МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

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

23–26 апреля 2024 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 1. Physics

Abstracts
XXI International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 23–26, 2024

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

ТГАСУ

ТУСУР TUSUR UNIVERSITY
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ТОМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Томск 2024

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 23–26 апреля 2024 г.) : в 7 томах. Том 1. Физика / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – 392 с.

ISBN 978-5-4387-1180-3 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1179-7

Сборник содержит труды участников XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Физика».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся в области физики конденсированного состояния, физики поверхности, физики ускорителей, водородной энергетики, геофизики, а также моделирования физических процессов.

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0

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

ISBN 978-5-4387-1180-3 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1179-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Окислительное поведение ламинированных композитов Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC при высоких температурах
А.В. Абдульменова 10

Изучение методом лазерной интерференционной микроскопии изменения морфометрических показателей раковых клеток на выделяемый препарат из кальций-фосфатных покрытий на титане
Е.Б. Акимова, Е.Г. Комарова 13

Структурные и фотоэлектрические свойства пленок композита In_2O_3–Ga_2O_3
Д.А. Алмаев 16

Исследование наклонной фазовой решетки для повышения эффективности ввода излучения в тонкоплёночную структуру $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$
В.А. Алтухов, А.С. Перин 19

Синтез и аттестация сплавов титан-железо с частичным замещением железа на марганец
Е.Д. Анжигатова, А.Е. Жданов 22

Влияние химической обработки порового пространства на структурные и механические свойства пористых СВС-материалов на основе никелида титана
С.Г. Аникеев, С.А. Пахолкина, Е.А. Большевич 25

Монослой тетраоксо[8]циркулена: DFT модель с поправками Бойса-Бернарди
Е.В. Аникина, Д.В. Бабайлова 28

Механические свойства покрытий на основе магний-замещенного гидроксиапатита
В. Анорин, М. Козадаева 31

Первопринципное моделирование межфазной границы гидроксиапатит / Ti-40 ат. % Nb
А.И. Апанасевич, В.И. Дурягин 34

Исследование структуры тонких нитей на основе никелида титана используемых для создания волокнистых материалов
Н.В. Артюхова, С.Г. Аникеев 37

Математическое моделирование процесса перехода к неустойчивому горению в нагретых микроканалах
Д.С. Астахов 40

Статистическое моделирование поглощенной дозы для стерилизатора на основе импульсно-периодического ускорителя СИНУС-320
Д.К. Афанасьев 43

Анализ неоднородности пластического деформирования приповерхностного слоя обрабатываемого материала при выглаживании
А.Ж. Ахметов 46

Влияние электрических параметров магнетронной распылительной системы на структурные и защитные свойства хромовых покрытий
Д.А. Ашихмин 49

Сверточные нейронные сети для реконструкции трехмерных моделей нейтронной томографии из неполных данных
Б.А. Бакиров, В.С. Смирнова 52

Разработка алгоритмов для обработки данных ультразвуковых измерений в программном пакете MATLAB
И.Д. Балданова 55

Формирование композита на основе гидрида магния и наноразмерного порошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводников
П.А. Баранов 58

Выбор оптимальных параметров спиральной мишени, как источника закрученного излучения, методами численного моделирования
Н.С. Бердников 61

Моделирование магнитной структуры компактного 14 ГГц ЭЦР источника многозарядных ионов
К.И. Берестов, Д.К. Пугачёв, Д.С. Подойников 64

Разработка метода синтеза электрокаталитических материалов на основе карбида кремния
С.А. Битенко, Д.С. Никитин, И.И. Шаненков 67

Влияние структуры на R-мартенситные превращения в нанокристаллическом сплаве Ti – 50.9 ат. % Ni
С.М. Биттер, С.Л. Гирсова, Т.М. Полетика …….. 70

Взаимодействие между атомами водорода в системе титан-водород: расчёты из первых принципов
И.В. Богданов …….. 73

Коэффициент сопротивления при движении капель в несмешивающейся жидкости
С. Богданов, Н.С. Евсеев, Р.А. Чуркин …….. 76

Ультразвуковое исследование микроструктуры изделий из титана ВТ6, полученных методом электронного лучевого сплавления
Я.А. Борисов ……. 79

Возможность измерения профилей пучка частиц проволочным методом с использованием ионизационных камер
Е.А. Бушмина, А.А. Булавская, А.А. Григорьева ……... 82

Особенности распределения водорода после наводораживания в наноразмерных металлических покрытиях Zr/Nb
Ч. Ван, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев ..……. 85

Особенности влияния изохронного отжига на дефектную структуру наноразмерных многослойных покрытий Zr/Nb после наводораживания
Ч. Ван, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев ……... 88

Симметрия потенциальных функций молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v})
А.Д. Войлошников ……. 91

Экспериментальное определение проницаемости полимерных материалов для устройств хранения водорода под высоким давлением
И.В. Волков, М.С. Соколов ..…… 94

Обработка изображений оптического переходного излучения и излучения Вавилова-Черенкова, полученных с ПЗС-матрицы
М.И. Волков ……. 97

Нелинейные оптические явления в прозрачных средах
Д.Н. Воронкевич ……. 100

Разработка SiC-Zr композитов на основе прекерамических бумаг
З.В. Воронцов ……. 103

Излучение тензорного медиатора темной материи в экспериментах с фиксированной мишенью
И.В. Ворончихин ..……. 106

Взаимодействие водорода с поверхностью Cr и границей раздела Cr/Zr: первопринципные расчёты
Д.Б. Врублевский ..…… 109

Исследование процесса напыления DLC покрытий с помощью импульсно-дугового испарителя
А.В. Гавриленко …….. 112

Исследование сорбции мышьяка на нанокомпозите Fe_3O_4/ВОГ в динамическом режиме
М.Р. Галстенкова, А. Прядко ..……... 115

Исследование абсолютных интенсивностей спектра поглощения сероводорода H_2MS (M = 32, 33, 34) в районе первой декады
Е.В. Гаппель ……... 118

Расчётный выход Tb-161 на циклотроне при наработке с использованием ядерной реакции Gd-160(d, n)Tb-161
П. Глумац, Ю.М. Черепенников ……..…… 121

Термическая стабильность зеренной структуры и микротвердости сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа термомеханической обработки
Б.В. Гомоля ……... 124

Первопринципное изучение особенностей диффузии железа в α-Ti
Н.Д. Горев, А.В. Бакулин …… 127

Влияние содержания Nb на структуру и функциональные свойства нового многокомпонентного сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co для применения в мембранах очистки и разделения водорода
К.С. Гусев, Ж.Г. Забанов ……... 130

Получение покрытий Ti-Al-Ta-N методом сильноточного импульсного магнетронного распыления
А.Ю. Дербин, Е.Д. Кузьминов, В.С. Улько 133

Люминесцентные керамические материалы с заданным распределением компонентов
Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин, И.Н. Шевченко 136

Моделирование температурной зависимости коэффициента Холла в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием и высокой плотностью носителей заряда
А.Х. Джантемиров 139

Эффект памяти формы и циклическая стабильность в [001]-монокристаллах сплава $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$
М.С. Дмитриенко, М.В. Жердева 142

Влияние структуры CaP покрытия на биоактивность поверхности NiTi
К.М. Дубовиков, В.Р. Балохонов, А.С. Гарин 145

Первопринципное исследование атомной и электронной структуры низкоиндексных поверхностей бета-сплава Ti-40 ат. % Nb
В.И. Дурягин, А.И. Апанасевич 148

Формирование поддержек Al_2O_3 из прекерамической бумаги методом ИПС
Ж.Г. Забанов, Е.П. Седанова 151

Динамика осаждения одиночной капли
Н.Н. Золоторев, К.Г. Перфильева, А.С. Усанина 154

Структура и фазовый состав поверхностных слоев сплава ВТ6, обработанного радиально-сходящимся сильноточным электронным пучком
Д.Р. Иргизцев 157

Локализация пластической деформации Al в интервале температур 170-350 К
П.В. Исхакова 160

Получение образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии
К.Д. Камелина 163

Структурно-фазовое состояние, морфология и распределение водорода в модуляторе реактивности на основе гидрида титана для высокопоточного импульсного реактора НЕПТУН
Е.С. Карпенко, М.В. Булавин 166

Повышение теплового КПД за счет изменения степени расширения в циклоидальном поршневом двигателе внутреннего сгорания
Д.В. Касаев 169

Влияние режимов гибридной модификации сталей на их коррозионные свойства
Э.О. Квасович 172

Влияние отжига на выделение дисперсных частиц, структуру и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали
А.В. Ким, С.А. Аккузин 175

Влияние концентрации угля в водоугольной суспензии на процессы их взаимодействия капель с твердыми частицами
А. Клименко, А.Г. Исламова, Н.Е. Шлегель 178

Структура и механические свойства алюминиевого сплава АА5056, модифицированного порошками железа и титана в процессе фрикционной перемешивающей обработки
Е.О. Княжев 181

Получение биметаллических изделий промышленного применения на основе меди и нержавеющей стали методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства
Е.О. Княжев 184

Исследование эволюции фазового состава при растяжении сплавов никелида титана с использованием синхротронного излучения
М.А. Ковалёва, А.В. Ветрова, К.А. Жеронкина 187

Получение диборида тантала электродуговым методом
У.С. Комкина, А.А. Свинухова, А.А. Кузнецова 190

Исследование магнитных свойств и поверхностного потенциала магнитострикционных и магнитоэлектрических наночастиц структуры ядро-оболочка на основе $MnFe_2O_4$ и $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$
Д.А. Копцев, Р.В. Чернозём, М.А. Сурменева 193

Исследование структуры и свойств образцов системы Cu-Ti_3AlC_2, полученных с применением экструзионной аддитивной технологии
Г.С. Копытов …… 196

Моделирование гибридного рентгеновского спектрометра в среде Geant4
А.С. Котляревская …… 200

Случайные резонансы в многоатомных молекулах: $H_2C=CD_2$, состояния (v_2=1, A1)/(v_7=2, A1)/(v_8=2, A1)
Д.А. Кузьминов, П.А. Глушков …… 203

Исследование влияния содержания Si на деформацию и разрушение покрытий Ti-Al-Ta-Si-N при одноосном растяжении
Е.Д. Кузьминов, В.С. Улько, А.Ю. Дербин …… 206

Формирование композита на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, полученного методом электрического взрыва проводников
Е.С. Леонова …… 209

Деформационное поведение и сверхэластичность проволок из сплава TiNi с поверхностными Ti-Ni-Ta сплавами при циклических нагружениях кручением
В.В. Лобань, Ф.А. Дьяченко …… 212

Влияние параметров электронно-лучевой аддитивной технологии на формирование структуры титановых сплавов
Т.А. Лобова …… 215

Определение влияния условий отбора проб радиоактивных выбросов на достоверность результатов измерения
М.А. Лозовский, Д.В. Орехов …… 218

Исследование углеродных порошков, полученных методом быстрого джоулева нагрева
Н.Н. Лоскин, А.Р. Прокопьев, Д.Н. Попов …… 221

Анализ микроструктуры и микротвердости интерметаллидного материала системы Ni-Cr-Al, полученного методом электронно-лучевого аддитивного производства
М.А. Лысунец, Е.А. Загибалова, Д.О. Астапов …… 224

Искровое плазменное спекание ламинированных композитов из фольг Ta и прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$
А.А. Ляхова, А.В. Абдульменова …… 227

Формирование и исследование микродуговых биопокрытий на основе волластонита и ZnO
В.В. Майер …… 230

Влияние спина углеродных частиц на переход плоского движения в пространственное
Д.В. Мамонтов, М.А. Бубенчиков, А.М. Бубенчиков …… 233

Исследование деформации слоистых композитов типа металл-интерметаллид методом конечно-элементного моделирования
Г.А. Мун, Я.Д. Липатникова, Л.А. Валуйская …… 236

Исследование космических лучей на астрофизическом комплексе TAIGA
Н.Р. Неволин …… 239

Особенности формирования структуры сплавов Ti6Al4V с разным содержанием железа при электронно-лучевом аддитивном производстве
А.В. Николаева …… 242

Исследование эффективности Pt/C каталитических слоев, осажденных методом магнетронного распыления
Д.Ю. Олейников, В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв …… 245

Исследование процесса сульфирования протонообменных мембран из радиационно-привитых пленок ПВДФ
Д.Ю. Олейников …… 248

Научно-исследовательская станция для томографических и радиографических исследований крупных объектов посредством нейтронного излучения
А.А. Павельева, Е.В. Алтынбаев, Д.Н. Трунов …… 251

Численное моделирование эксперимента на времяпролётной установке малоуглового рассеяния нейтронов
К.А Павлов, А.И. Иваньков …… 254

Особенности структуры и фазового состава композитов на основе алюминиевой бронзы, полученных электронно-лучевым аддитивным производством
А.О. Панфилов 257

Влияние продолжительности механической активации на структурно-фазовое состояние и микротвердость порошковой смеси 3Ti-1.15Al
В.Д. Пасько 260

Структурные особенности пористого материала на основе никелида титана с реакционной добавкой
С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова 263

Электронная и магнитная структура $TbIr_2Si_2$
Д.А Перминова 266

Экспериментальное исследование структуры факела распыла керосина с добавками поверхностно-активных веществ
К.Г. Перфильева, Н.Н. Золоторев 269

Исследование влияния добавки, содержащей карбидные частицы, на прочностные свойства цементных составов
П.О. Петров, Н.И. Кахидзе, А.А. Козулин 272

Влияние формы монокристаллов на закономерности локализации сдвиговой деформации
В.А. Печковский,Т.С. Куницына, Л.А. Теплякова 275

Расчеты и измерения магнитного поля многополюсных систем ЭЦР-источников ионов
Д.С. Подойников, Д.К. Пугачев, К.И. Берестов 278

Исследование резонансного поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона в среде со спиральной симметрией
Д.Е. Понамарев 281

Широкополосное подавление паразитных эффектов фабри-перо в ТГц спектральном диапазоне с использованием газовой ячейки с дополнительным внешним окном
Г.К. Распопин, В.В. Николаев, Д.Р. Макашев 284

Эволюция строения агломератов при механической активации титана и никеля
Л.В. Резникова 287

Элементно-фазовый состав YAG:Ce покрытий, полученных при высокоскоростном магнетронном осаждении
А.А. Рунц 290

Структура пористого сплава на основе никелида титана и методы исследования его коррозионной устойчивости
В.Г. Рыжакова, Е.А. Большевич, Н.В. Артюхова 293

Способы расчета светового режима в объеме полубесконечной диффузно рассеивающей среды методом Монте-Карло
И.А. Сайдазимов 296

Влияние геометрии металлогидридной системы хранения водорода на эффективность теплообмена и скорость зарядки
А.К. Саядян, Р.Р. Эльман 299

Структура ближнего порядка в Ti-Ni-Nb поверхностном сплаве, полученном электронно-пучковым способом на TiNi подложке
В.О. Семин 302

Закономерности формирования структуры и свойств высокопрочного алюминиевого сплава В95Т при фрикционной перемешивающей сварке с применением системы активного жидкостного охлаждения
Е.А. Сидоров 305

Новая модель эффективного дипольного момента молекул типа аксиальной симметрии C_{3v}: приложения к исследованию абсолютных интенсивностей в полосе ν6 молекулы $CH_3{}^{35}Cl$
С.С. Сидько 308

Использование клеточных автоматов для моделирования процесса образования нитевидных нанокристаллов в областях селективного травления
М.А. Тамошкин, М.А. Шипуля, Ю.Ю. Эрвье 311

Калибровка ионизационных мониторов с использованием проволочного профилометра на ускорителе У-400
К.Д. Тимошенко, С.В. Митрофанов, А. Исатов 314

Спектры переходного излучения, генерируемого электронными пучками, на различных ускорителях в России: моделирование
М.М. Токтаганова 317

Исследование влияния содержания кремния на стойкость к окислению покрытий Ti-Al-Ta-Si-N
В.С. Улько, Е.Д. Кузьминов, А.Ю. Дербин 320

Особенности аннигиляции позитронов в наноразмерных металлических слоях Zr/Nb после облучения протонами
Ц. Фань, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев 323

Функциональные свойства в среднеэнтропийных монокристаллах сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$
И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева, М.В. Жердева 326

Механические свойства композитов на основе Ti_3SiC_2, полученных искровым плазменным спеканием
М.С. Хорев, И.Е. Арлашкин 329

Исследование субмиллиметрового спектра высокого разрешения молекулы $CH_2{}^{35}Cl_2$
Ю.В. Худякова 332

Оценка точности геометрических измерений сферических объектов методом рентгеновской томографии
Линьюэ Цзи, А.В. Батранин 335

Особенности формирования пористой Al_2O_3-керамики из прекерамических бумаг
Юй Цзяжуй, Ж.Г. Забанов, Д.Г. Кроткевич, Е.Г. Смирнова, *Е.И. Симонова* 338

Применение позитронной аннигиляционной спектрометрии для изучения изменений в стали 40CrNiMoA после высокоскоростной резки
Цзян Цуй, Р.С. Лаптев 341

Ультразвуковое исследование образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методами аддитивного производства
М.М. Цыплаков 344

Методика моделирования сброса хладагента при тушении пожаров
Ю.М. Чадин, Л.Ю. Марунченко, Д.С. Петров 347

Испытания на трёхточечный изгиб образцов сплава TiNi до и после двухсторонних ионно- и электронно-пучковых обработок поверхности
Д.В. Чепелев, Ф.А. Дьяченко 350

Структурно-фазовые превращения в композитах БрАМц9-2/W, полученных методом фрикционной перемешивающей обработки
А.М. Черемнов 353

Структура, биодеградация и биосовместимость сплава Mg-Ca-Zn после микродугового оксидирования
А.А. Шишелова, А.П. Хрусталёв 356

Столкновения капель жидкостей с компонентами водомасляных суспензий
С.А. Шуляев 359

Влияние синтеза поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta на фазовый состав и уровень остаточных напряжений в сплаве ВТ6
С.И. Южакова, М.Г. Остапенко 362

Моделирование воздействия потока нейтронов высоких и тепловых энергий на полупроводниковые пленочные гетероструктуры
В.Р. Ямурзин 365

Electrochemical detection of lead based on laser reduced graphene oxide sensor in biological objects
SA. Aljasar, E.S. Marchenko, G.A. Baigonakov 368

Advancing material characterization through positron annihilation spectroscopy
I.I. Mahmoud, A. Ibrahim 371

Application of several time-frequency analysis methods to the spectral analysis of rock fracture signals
J. Luo, S.A. Dmitrieva 374

Denoising method of acoustic emission and electromagnetic signals of rocks
J. Luo, S. A. Dmitrieva 377

Prediction of minimum departure from nucleate boiling ratio in VVER-1200 reactor core using heat balance and direct substitution methods
C.J. Odii ……. 380

Aluminum coating performance enhancement: novel coating and characterization techniques
A.M. Salman ……... 383

Features of adsorption of silicon on TiN(111) compound in presence of substitution impurities Al and Ta: first principle calculations
S.O. Ognev ……. 386

Features of interaction of adsorbed Cr and O atoms with hydrogen on the magnesium hydride surface
D.V. Terenteva, V.N. Kudiiarov …… 389

УДК 666.3-13

Окислительное поведение ламинированных композитов Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC при высоких температурах

А.В. Абдульменова
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ava75@tpu.ru

The oxidation behavior of Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC laminated composites at high temperatures

A.V. Abdulmenova
Scientific Supervisor: Ph.D. E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ava75@tpu.ru

Abstract. *In the present study, the oxidation behavior of Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC laminated composites at high temperatures was investigated. Alternating layers of preceramic papers (~300 μm) with a powder filler based on the MAX phase $Ti_3Al_{0.75}Si_{0.25}C_2$ (TAC) and Nb foil (~100 μm) were synthesized by spark plasma sintering. The samples were oxidized in air at 800–1300 ° C for 2h. The Nb layers on the lateral surface have a significant effect on the oxidation resistance of the composite. A comprehensive analysis including SEM, XRD and weight gain analysis of the samples under high-temperature oxidation was performed.*
Key words*: composite materials, high-temperature oxidation, MAX-phase, Niobium.*

Введение

Исследование и получение материалов с определенными свойствами, устойчивых к высоким температурам и агрессивным средам, является актуальной задачей. Особый интерес представляют композиты на основе MAX-фаз, где в основном M – переходный металл, A – элемент IIIA–IVA подгруппы, X – углерод или азот [1]. Среди множества синтезированных MAX-фаз особенно устойчивыми к окислению являются алюминий содержащие, включая Ti_3AlC_2. Тем не менее, карбоалюминид титана имеет недостаточные механические характеристики при низких температурах. Для улучшения механических свойств при сохранении устойчивости к окислению используются различные методы, такие как добавки частиц (Al_2O_3, SiC), текстурирование, армирование волокнами (SiC). Другим способом является создание металлокерамических композитов. При использовании пластичных и тугоплавких металлов могут быть получены ламинированные композиты, стойкие к высоким температурам и с улучшенными механическими свойствами. Ранее было показано, что новые ламинированные композиты Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC демонстрируют хрупко-пластичный механизм разрушения вместо чисто хрупкого [2]. Однако до настоящего времени не проводились исследования по устойчивости данных материалов к высоким температурам. В настоящей работе исследуется окислительное поведение ламинированных композитов Nb/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC (Nb/TAC) при высокотемпературном окислении на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °C.

Экспериментальная часть

Исходный материал представляет собой «стек», состоящий из чередующихся слоев прекерамических бумаг толщиной около 300 мкм с порошковым наполнителем на основе MAX-фазы $Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$ (TAC) и металлических фольг ниобия толщиной около 100 мкм. Синтезирование образцов проводилось методом искрового плазменного спекания на установке SPS 10-4 при температуре 1250 °C, давлении 50 МПа и времени выдержки 5 мин.

Для высокотемпературных испытаний на окисление использовалась атмосферная печь STG-100-17. Образцы окислялись на воздухе в диапазоне температур 800–1300 °C в течение 2 ч со скоростью нагрева 8 °C/мин. Прирост массы при окислении измерялся с помощью аналитических весов CP124 S. Фазовый состав исследовался методом рентгенофазовой дифракции на XRD-7000S. Микроструктура и элементный состав исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Vega3 с детектором энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Результаты

Для оценки устойчивости композитов к окислению было проведено сравнение их удельных привесов с монолитной керамикой на основе TAC без добавления слоев ниобия (рис. 1). Керамические образцы показали более высокую стойкость к окислению при всех температурах. При увеличении температуры до 1300 °C удельный прирост массы увеличивается до примерно 2 мг/см^2. Добавление металлических слоев ниобия оказывает значительное влияние на устойчивость к окислению композитов Nb/TAC. Значения прироста массы увеличиваются от 7,6 до 23 мг/см^2 с ростом температуры окисления от 800 до 1300 °C, соответственно. Визуальный контроль и анализ микроструктуры окисленных образцов указывают на то, что основной вклад в увеличение прироста массы оказывает окисление ниобиевых слоев на боковой поверхности образцов.

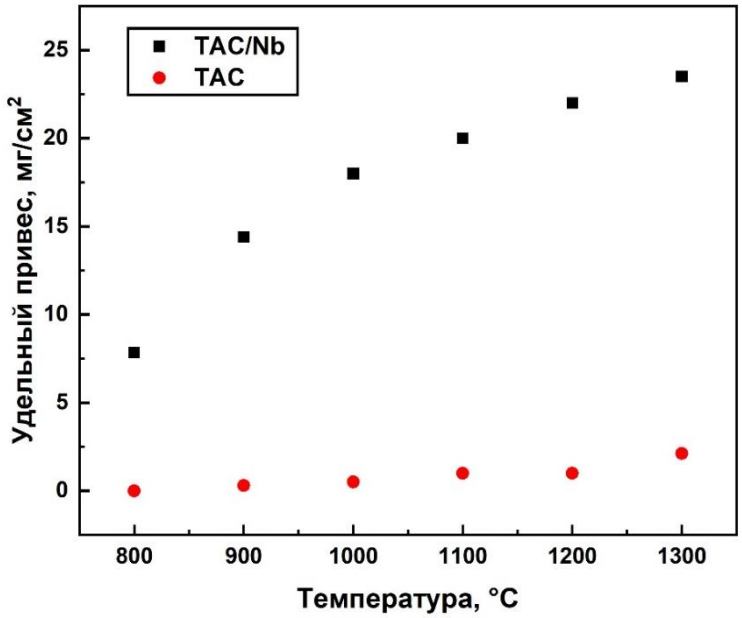


Рис. 1. Удельные привесы ламинированных металлокерамических композитов Nb/TAC и монолитной керамики TAC после окисления на воздухе в течение 2 ч при различных температурах

При окислении ламинированного композита Nb/TAC при 800 °C образуются оксидные фазы α-Al_2O_3 и r-TiO2 (рутил). При повышении температуры до 900 °C появляется оксидная фаза γ-Nb_2O_5 ромбической сингонии, что свидетельствует о частичном расслоении/разрушении образца. При дальнейшем увеличении температуры до 1000–1100 °C фазовый состав не изменяется, но при 1200 °C появляется оксидная фаза Al_2TiO_5 с ромбической структурой. Кроме того, на дифрактограммах при 800–1100 °C наблюдаются рефлексы от фаз $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC, которые не идентифицируются при дальнейшем повышении температуры, указывая на рост оксидной пленки.

При температурах до 1200 °C на поверхности ламинированного композита Nb/TAC образуются оксиды TiO_2/Al_2O_3. Толщина оксидных слоев увеличивается с 1,5 до 2,5 мкм при повышении температуры окисления с 800 до 1100 °C. Тонкий непрерывный защитный слой

обеспечивает хорошую стойкость к окислению верхних слоев TAC. При повышении температуры окисления до 1200 °C образуется сложная многослойная оксидная структура, включающая внешний TiO_2/Al_2TiO_5, прерывистый слой Al_2O_3 и пористый слой $TiO_2/SiO_2/Al_2TiO_5$. Средняя толщина оксидных слоев составляет 110 и 230 мкм для образцов, окисленных при 1200 и 1300 °C, соответственно.

При окислении ниобия в боковых частях металлокерамического композита образуется слой Nb_2O_5, как показано на рисунке 2. При высоких температурах происходит значительное объемное расширение ниобия из-за образования оксида. По мере увеличения толщины оксидного слоя Nb_2O_5 вглубь материала происходит его растрескивание при достижении определенных толщин. Дальнейшее окисление может привести к релаксации напряжений, создаваемых в керамических слоях путем расслоения композита и/или образования трещин в керамических слоях.

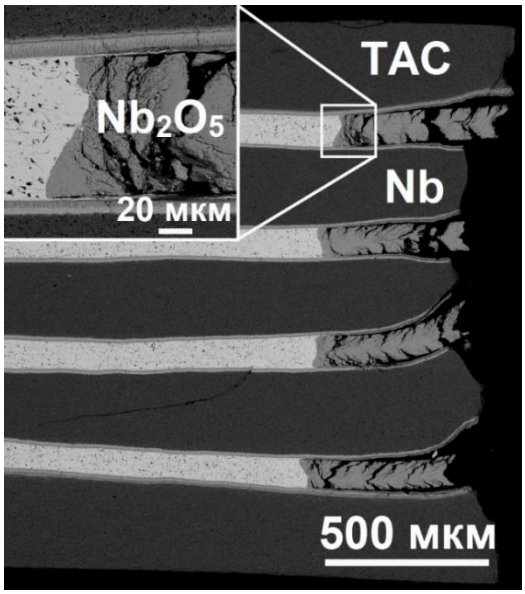


Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного сечения образца Nb/TAC после двухчасового окисления при 800 °C

Заключение

Окисление поверхностных керамических слоев в композитах $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC приводит к формированию тонкого оксидного слоя TiO_2/Al_2O_3 при температурах до 1100 °C. При более высоких температурах образуется многослойная оксидная структура, состоящая из фаз TiO_2, Al_2TiO_5, Al_2O_3 и SiO_2. Окисление боковых слоев Nb оказывает значительное объемное расширение из-за образования оксидного слоя Nb_2O_5 и существенно влияет на стойкость к окислению композитов. Нестабильное поведение, вызванное окислением Nb, может быть уменьшено путем добавления керамического слоя TAC на боковую поверхность композита $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-19-00109.

Список литературы

1. Barsoum M.W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Progress in solid state chemistry. – 2000. – Vol. 28, № 1–4. – P. 201–281.

2. Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Abdulmenova A.V., Ivashutenko A.S., Perevislov S.N., Lider A.M., Travitzky N. Spark plasma sintering of $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC laminated composites // Materialia. – 2023. – Vol. 27. – P. 101673.

УДК 538.9

Изучение методом лазерной интерференционной микроскопии изменения морфометрических показателей раковых клеток на выделяемый препарат из кальций-фосфатных покрытий на титане

Е.Б. Акимова, Е.Г. Комарова
Научный руководитель: к.т.н. Е.Г. Комарова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: akimovaeb@yandex.ru

Laser interference microscopy study of changes of morphometric parameters of cancer cells in response to drug released from calcium phosphate coatings on titanium

E.B. Akimova, E.G. Komarova
Scientific Supervisor: Ph.D. E.G. Komarova
Institute of Strength Physics and Materials Science,Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055
E-mail: akimovaeb@yandex.ru

Abstract. *In this work, morphometric parameters of MCF-7 cancer cells in the dynamics of interaction with calcium phosphate coatings on titanium modified with the antitumor drug 5-fluorouracil were studied by laser interference microscopy method.*
Key words*: drug carrier, MCF-7 cells, 5-fluorouracil (5-FU), laser interference microscopy*

Введение

Актуальным направлением в тканевой биоинженерии является создание новых материалов для замены и/или восстановления дефектов костной ткани, в том числе осложненных патологией (инфекция, опухоль, пороз и т.п.), способных также оказывать местное терапевтическое действие путем направленной доставки лекарственных препаратов, содержащихся в материале. Для контроля и управления эффективности действия загруженных препаратов на клетки необходимы исследования in situ морфологических характеристик клеток. Перспективным визуализационным методом исследования живых клеток является неинвазивный метод лазерной интерференционной микроскопии (ЛИМ), позволяющий in situ получать качественную и количественную информацию об оптических и геометрических свойствах клеток во временной динамике. Целью настоящей работы было изучение методом ЛИМ морфометрических показателей раковых клеток линии MCF-7 в динамике взаимодействия с кальций-фосфатными (КФ) покрытиями на титане, импрегнированными противоопухолевым препаратом 5-фторурацилом (5-ФУ).

Экспериментальная часть

Экспериментальные образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 в форме пластин 10×10×1 мм были подвержены предварительной обработке, включающей шлифовку и промывку. Нанесение КФ покрытий на образцы проводили методом МДО в стандартном электролите при режимах и условиях, описанных в [1]. Далее в часть образцов с покрытиями импрегнировали противоопухолевый препарат 5-ФУ посредством вымачивания образцов в 1 мл растворе 5-ФУ с концентрацией 50 мг/мл в течение 1 ч.

Биологические исследования in vitro проводили на примере клеточной линии карциномы молочной железы MCF-7 путем их сокультивирования в прямом контакте с образцами в культуральной среде DMEM-F-12 при 37 ºС в течение 24, 48 и 72 ч. Изучение in situ морфологии клеток MCF-7 после взаимодействия с образцами, импрегнированными препаратом, (5ФУ/КФ) и с образцами без лекарства (КФ – контроль) проводили на программно-аппаратном комплексе ЛИМ (ИФПМ СО РАН, Россия) с инфракрасным лазером

(λ = 655 нм) в оптическом и интерференционном (фазовом) режимах. Были получены оптические изображения линии клеток, а также фазовые (интерференционные) картины отдельных клеток, дающие количественную информацию о морфометрических показателях исследуемых живых объектов.

Результаты

Визуализация методом ЛИМ в оптическом режиме линии клеток MCF-7 во временной динамике 24–72 ч взаимодействия с образцами КФ и 5ФУ/КФ показала следующие изменения в морфологии клеток. В случае контакта клеточной линии с образцами без лекарства (КФ) MCF-7 хорошо адгезировали к поверхности, имели округлую и вытянутую форму, хорошо контактировали между собой. С увеличением времени контакта до 72 ч клетки активно пролиферировали, агрегировали, сливались в симпластоподобные структуры (рис. 1а), что указывает на высокие биосовместимые свойства образцов без лекарства в отношении к линии MCF-7. В то время как при взаимодействии клеток с образцами 5ФУ/КФ в течение 24 ч наблюдались преимущественно отдельно лежащие округлые клетки и клетки с признаками блеббинга цитоплазмы [2]. Увеличение времени контакта до 72 ч привело к значительному уменьшению количества наблюдаемых округлых клеток (рис. 1б), что указывает на высокое ингибирующее действие выделяемого из образцов препарата 5-ФУ на раковые клетки MCF-7.

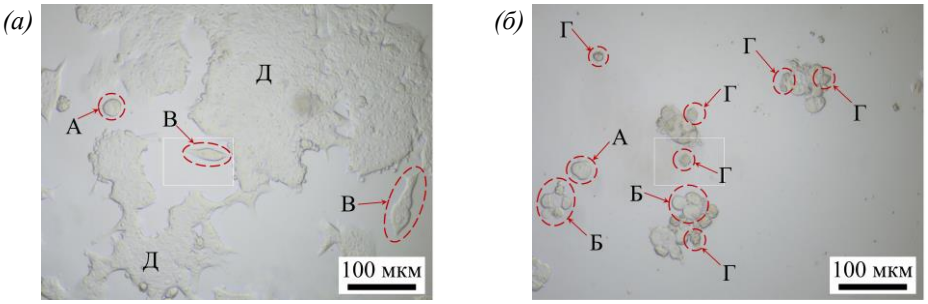


Рис. 1. Оптические изображения in situ клеток линии MCF-7 после прямого контакта с образцами КФ (а) и 5ФУ/КФ (б) в течение 72 часов. Клетки круглые отдельные (А) и контактирующие (Б); клетки неправильной формы (В), клетки с блеббингом (Г); симпластоподобные структуры (Д)

На рисунке 2 представлены 2D- и 3D-фазовые изображения поверхности здоровой клетки MCF-7 (рис. 2. а, б) и клетки с признаками апоптоза – дезорганизацией ядра (рис. 2. в, г) [2]. Известно, что существуют определенные морфологические признаки клеточной гибели, в том числе путем апоптоза, вызванные, например, реакцией на лекарственный препарат [2]. В работе была выполнена количественная оценка следующих морфометрических показателей живых клеток: максимальный и минимальный диаметры клетки (длина наибольшей и наименьшей секущих, проходящих через наивысшую точку ядра клетки); внутренний объем клетки; объемная доля клеток с дезорганизацией ядра (табл. 1). Установлено, что в динамике 24–72 ч взаимодействия клеток с образцами КФ их минимальный и максимальный диаметры практически не изменились и составили соответственно 13,5 и 19,7 мкм. При этом наблюдалось прямо пропорциональное увеличение внутреннего объема клеток от 32,7 до 48,5 мкм^3 и обратно пропорциональное снижение объемной доли клеток с дезорганизацией от 18 до 12 %. В свою очередь, при сокультивировании клеток с образцами 5ФУ/КФ в динамике 24–72 ч наблюдалась следующая тенденция: внутренний объем клеток уменьшился от 26,2 до 15,2 мкм^3, доля клеток с дезорганизацией ядра обратно увеличилась от 45 до 82 %, тогда как статического значимого изменения величин минимального и максимального диаметров клеток не наблюдалось, они варьировались в диапазоне 12,4–15,1 мкм и 16,0–18,7 мкм, соответственно (табл. 1).

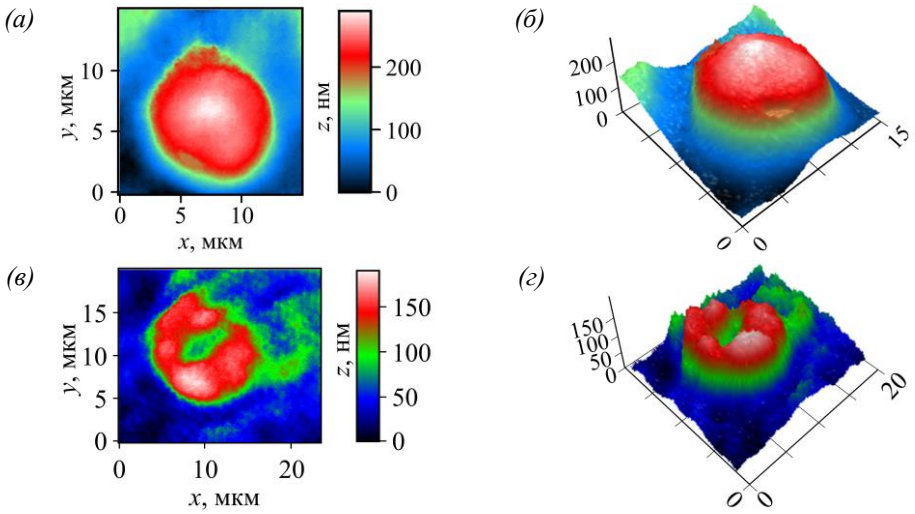


Рис. 2. 2D (а, в) и 3D (б, г) фазовые изображения in situ поверхности клеток MCF-7: а, б – изображения здоровой клетки: в, д – изображения клетки с дезорганизацией ядра путем фрагментации

Таблица 1

Морфометрические показатели клеток MCF-7 при их in vitro сокультивировании с образцами

Морфометрический показатель	Образец КФ			Образец 5ФУ/КФ		
	24 ч	48 ч	72 ч	24 ч	48 ч	72 ч
Минимальный диаметр клетки, мкм	13,6 (12,3–15,5) n = 36	12,9 (11,5–14,3) n = 23	14,1 (11,6–16,1) n = 25	15,1 (13,2–17,3) n = 26	13,4 (11,3–15,5) n = 50	12,4 (10,5–14,1) n = 27
Максимальный диаметр клетки, мкм	19,1 (17,1–22,3) n = 36	18,2 (16,0–20,7) n = 23	21,9 (17,1–26,2) n = 25	18,7 (15,5–21,6) n = 26	17,1 (15,7–19,7) n = 50	16,0 (14,3–17,8) n = 27
Объем клетки, мкм^3	32,7 (29,0–36,6) n = 31	34,2 (30,6–36,4) n = 21	48,5 (41,9–61,7) n = 22	26,2 (22,7–31,0) n = 24	24,3 (20,9–30,3) n = 43	15,2 (13,0–17,4) n = 26
Доля клеток с дезорганизацией ядра, %	18 n = 45	16 n = 30	12 n = 27	45 n = 38	71 n = 67	82 n = 34

Примечание: n – число обработанных изображений; центральная тенденция описывается *Me* и $(Q_1–Q_3)$.

Заключение

Установлено, что за счет выделения из носителей противоопухолевого препарата 5-ФУ инициировался процесс гибели раковых клеток MCF-7 преимущественно путем апоптоза, сопровождающегося уменьшением внутреннего объема клеток и фрагментацией ядра, тогда как при взаимодействии с КФ образцами клетки увеличивались в объеме, имели морфологию здоровой клетки без признаков апоптоза (дезорганизации ядра).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0007.

Список литературы

1. Prosolov K.A., Komarova E.G., Kazantseva E.A., Lozhkomoev A.S., Kazantsev S.O., Bakina O.V., Mishina M.V., Zima A.P., Krivoshchekov S.V., Khlusov I.A., Sharkeev Yu.P. UMAOH Calcium Phosphate Coatings Designed for Drug Delivery: Vancomycin, 5-Fluorouracil, Interferon α-2β Case // Materials. – 2022. – Vol. 15. – P. 4643(24).

2. Doonan F., Cotter T.G. Morphological assessment of apoptosis // Methods. – 2008. – Vol. 44. – P. 200–204.

УДК 621.315.592.4

Структурные и фотоэлектрические свойства пленок композита In_2O_3–Ga_2O_3

Д.А. Алмаев
Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.В. Алмаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: almaev001@mail.ru

Structural and photoelectrical properties of In_2O_3–Ga_2O_3 mixed compounds films

D.A. Almaev
Scientific Supervisor: PhD. A.V. Almaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: almaev001@mail.ru

Abstract. *The structural and photoelectrical properties of In_2O_3–Ga_2O_3 (IGO) mixed compounds films obtained by halide vapor phase epitaxy (HVPE) were studied. The studied films were a mixture of solid solution and cubic δ-Ga_2O_3, c-In_2O_3 phases. The obtained results for IGO mixed compounds, ε(κ)-Ga_2O_3 and c-In_2O_3 films grown at similar conditions were compared.*
Key words*: Gallium oxide, indium oxide, structural properties, photoelectrical characteristics.*

Введение

Ga_2O_3 является широкозонным полупроводником *n*-типа проводимости, который активно исследуется для различных направлений электроники, но наибольший интерес вызывают солнечно-слепые (длина волны λ = 200–280 нм) фотоприемники. Повышенная чувствительность к ультрафиолетовому (УФ) излучению вызвана самолокализацией дырок на структурных дефектах, что приводит к высокому коэффициенту внутреннего усиления [1, 2].

Возможность варьирования электрофизических свойств полупроводника путем изменения состава открывает перспективы для разработки новых функциональных материалов для фотосенсорики. Введение In в Ga_2O_3 приводит к повышению подвижности электронов и способствует большему поглощению света, особенно в УФ диапазоне [3].

Данная работа посвящена исследованию структурных свойств композитных пленок IGO с целью оценки их влияния на фотоэлектрические характеристики.

Экспериментальная часть

Пленки IGO были получены ООО «Совершенные кристаллы» методом HVPE на сапфировых подложках, используя газообразные $InCl_3$, GaCl и O_2 в качестве прекурсоров. Для сравнения структурных и фотоэлектрических свойств были подготовлены пленки In_2O_3 и Ga_2O_3, полученные в близких условиях. Толщина пленок определена по изображению скола с использованием сканирующего электронного микроскопа KYKY-EM6900 при ускоряющем напряжении 20 кВ и составила 3,5–3,7 мкм.

Фазовый состав образцов исследовался методом рентгенодифракционного анализа (РДА), с использованием дифрактометра высокого разрешения (ДРОН-6) с источником CuK_α излучения (λ = 1,5406 Å) в режиме θ–2θ сканирования. Исследование химического состава проводились при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). РФЭС проводилась с использованием спектрометра ESCALAB 250Xi и источником AlK_α (λ = 8,3412 Å) излучения. Измерение фотоэлектрических характеристик в диапазоне λ = 205–260 нм проведено с использованием дейтериевой лампы D-2000 Micropack, оптоволокна Ocean Optics, монохроматора MonoScan 2000 и источника-измерителя Keithley 2636A.

Результаты

На обзорном спектре РФЭС (рис. 1, a) присутствует множество пиков, соответствующих различным электронным состояниям атомов Ga, In и O. На исходном образце (до травления) наблюдался пик от C 1*s*, вызванный загрязнением поверхности углеводородами. Спектры РФЭС наиболее важных пиков от In 3*d*, O 1*s* и Ga 2*p* (рис. 1, b) были получены при высоком разрешении (0.1 эВ). Наиболее интенсивные пики от In $3d_{5/2}$ и Ga $2p_{3/2}$ соответствуют оксидам данных металлов. Пик от O 1*s* указывает на связь кислород–металл, где в качестве металла выступают атомы In и Ga. Пик от O 1*s* для исходного образца является более широким, что может указывать на наличие хемосорбированного кислорода на поверхности пленок [3]. По предварительным оценкам данные результаты свидетельствуют о формировании твердого раствора замещения, причем состав раствора изменяется в сторону больших x при увеличении глубины сканирования за счет травления поверхности в плазме аргона со средней энергией 3 эВ. Рост содержания In в растворе виден по относительному изменению интенсивности пиков.

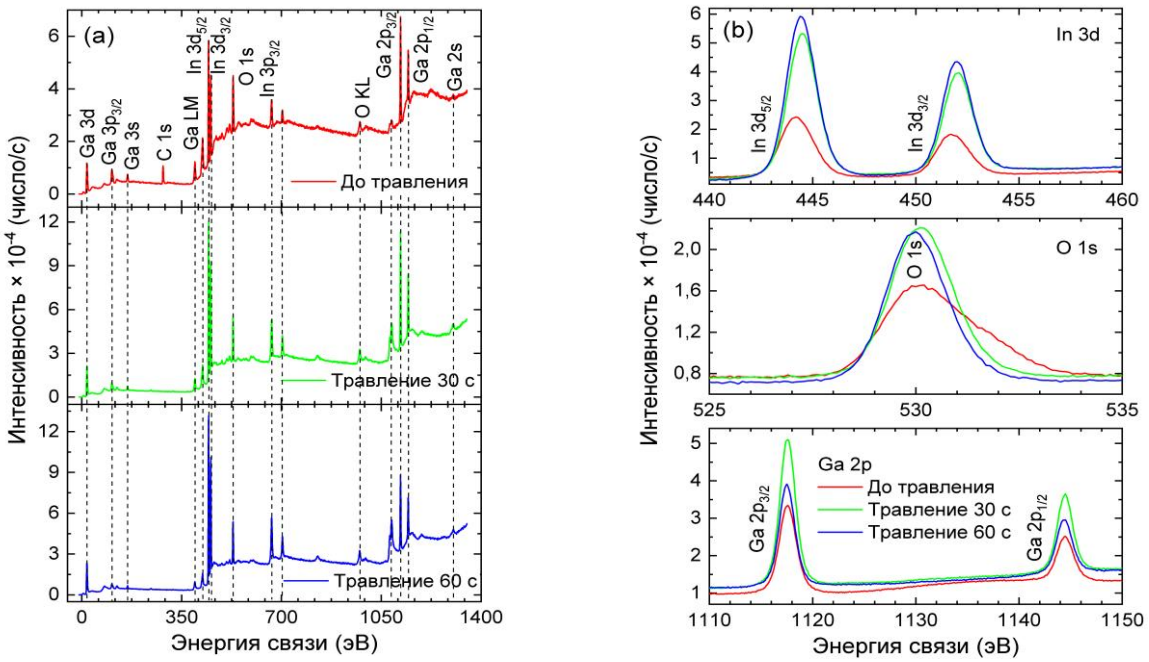


Рис. 1. Обзорный спектр РФЭС (a) и отдельно взятые пики In 3d, O 1s, Ga 2p (b) для пленок IGO

Из анализа спектра РДА (рис. 2) был определен фазовый состав пленок. При этом пики от c-In_2O_3 дублируются на дифрактограммах In_2O_3 и IGO, но с небольшим сдвигом для последнего, примерно на 0,3–0,5° в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении постоянной решетки. Диаметр атома Ga немного меньше In и эффект должен быть обратным, вероятно, формирование кристаллической структуры IGO сопровождается образованием большого числа дефектов [3], при этом атомы Ga не замещают In, а находятся в междоузлии, что приводит к росту параметров решетки. Пиков от твердого раствора обнаружено не было, но изменение положения пиков от c-In_2O_3 указывают на перестроение атомов в кристаллической решетке и формирование твердого раствора. А наличие новых пиков от δ-Ga_2O_3 и c-In_2O_3 можно связать с образованием отдельных областей данных полупроводников. В таком случае, пленки IGO представляет собой комбинацию твердого раствора $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ и отдельных областей бинарных соединений кубических фаз c-In_2O_3 и δ-Ga_2O_3. По результатам ЭДРС, значение *x* составляет 0,85–0,86.

Для представления о фоточувствительности данных структур были исследованы спектральные зависимости фотоэлектрических характеристик (рис 3): фоточувствительность

(R_λ), внешняя квантовая эффективность (EQE) и обнаружительная способность (D^*). На спектральных зависимостях R_λ и EQE для пленок ε(κ)-Ga_2O_3 и IGO наблюдается выраженный максимум при λ = 274 нм и 214 нм, соответственно. Пленки IGO демонстрируют заметно большую чувствительность к УФ излучению в широком спектральном диапазоне. При λ > 250 нм, нормированные значения EQE для пленок IGO составляют 0,15–0,17, что свидетельствует о слабой генерации носителей заряда, которая может быть связана с поглощением в областях твердого раствора и c-In_2O_3. По нормированным значениям EQE для пленок ε(κ)-Ga_2O_3 и IGO видно, что использование данных фотоприемников в совокупности позволяет перекрыть почти весь солнечно-слепой диапазон.

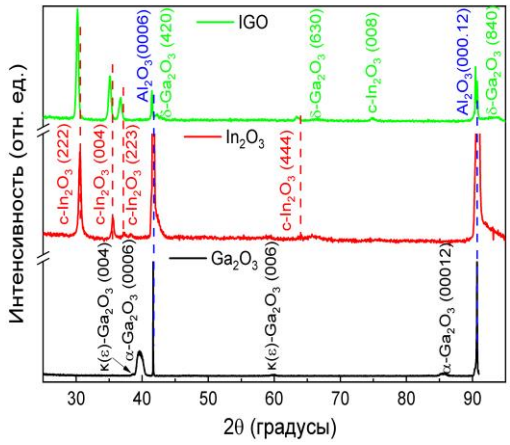


Рис. 2. Спектр РДА пленок IGO, In_2O_3 и Ga_2O_3

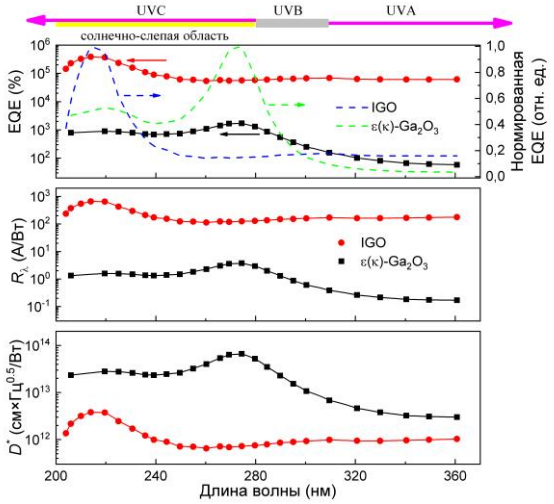


Рис. 3. Спектральные зависимости фотоэлектрических характеристик для пленок IGO и ε(κ)-Ga_2O_3

Заключение

В ходе работы были исследованы и проанализированы структурные и фотоэлектрические свойства пленок In_2O_3, Ga_2O_3 и IGO толщиной 3,5–3,7 мкм, полученных методом HVPE в близких условиях. Результаты структурных исследований показали, что осажденные пленки представляли собой композит твердого раствора $(In_xGa_{1-x})_2O_3$ (x = 0,85–0,86) и кубических фаз c-In_2O_3, δ-Ga_2O_3.

Проведено сравнение фотоэлектрических характеристик пленок IGO и κ(ε)-Ga_2O_3 в интервале длин волн от 205 нм до 360 нм. Пленки IGO обладают более высокой фоточувствительностью и более широким спектральным диапазоном. Предполагается, что механизм высокой фоточувствительности композитных пленок IGO основан на биполярной генерации носителей заряда преимущественно в сегрегированных областях фазы δ-Ga_2O_3.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10043 П).

Список литературы

1. Chein X., Ren F., Gu S., Ye J. Review of gallium-oxide-based solar-blind ultraviolet photodetectors // Photonics Research. – 2019. – Vol. 7, № 4. – P. 381–415.

2. Almaev A., Tsymbalov A., Kushnarev B., Nikolaev V., Pechnikov A., Scheglov M., Chikiryaka A., Korusenko P. High-speed performance self-powered short wave ultraviolet radiation detectors based on κ(ε)-Ga_2O_3 // Journal of Semiconductors. – 2024. – 7 p.

3. Wang B., Tang Z., Zheng H., Wang L., Wang Y., Wang R., Qiu Z., Zhu H. High performance solar-blind deep ultraviolet photodetectors via β-phase $(In_{0.09}Ga_{0.91})_2O_3$ single crystalline film // Chin. Phys. – 2023. – Vol. 32. – 7 p.

УДК 621.383

Исследование наклонной фазовой решетки для повышения эффективности ввода излучения в тонкоплёночную структуру $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$

В.А. Алтухов, А.С. Перин
Научный руководитель: доцент, к.т.н., А.С. Перин
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
E-mail: valeriyaltukhov7@gmail.com

Study of an inclined phase grating to increase the efficiency of radiation input into a $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$ thin-film structure

V.A. Altukhov, A.S. Perin
Scientific supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., A.S. Perin
Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
E-mail: valeriyaltukhov7@gmail.com

Abstract. *He results of the work present the results of a study of the efficiency of the phase grating for input connections in a $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$ thin-film structure with a Si_3N_4 layer thickness of 0.5 μm. To introduce the input into a thin film circuit using a phase grating, a method to improve the efficiency using a tilted grating structure was investigated. As a result of using a topology with an inclined phase grating, a model of the input signal in a thin-film configuration was obtained with an efficiency of 71.5 %.*

Key words: *phase grating, thin-film structure, Si_3N_4.*

Введение

Одной из главных проблем фотонных интегральных схем (ФИС) является ввод излучения в тонкопленочные структуры. Главной проблемой на сегодняшний день является низкая эффективность ввода излучения в тонкоплёночные структуры не превышающей 40–45 % [1]. С развитием интегральной фотоники все более актуально исследование способов повышения эффективности фазовых решеток. В данной работе проводится исследование наклонной фазовой решетки методом параметрической развёртки для повышения эффективности ввода излучения в тонкопленочные структуры.

Целью данной работы является исследование наклонной фазовой решетки для ввода излучения в тонкопленочную структуру $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$.

Экспериментальная часть

Благодаря появлению новой технологии травления, позволяющей получать наклонные структуры [2], появилась возможность исследования и создание образцов решетчатого элемента связи с фазовой наклонной решеткой из параллелограммов. Повышение эффективности ввода излучения в тонкопленочные структуры обусловлено уменьшением потерь от обратного отражения от поверхности фазовой решетки и рассеивание в буферный слой [3, 4].

Для моделирования процесса ввода излучения в тонкопленочные структуры использовался САПР (COMSOL Multiphysics) с функцией расчета и учета потерь при отражении и рассеивании.

Результаты

На основе известных выражений [5, 6], описывающих принцип работы фазовых решеток был рассчитан период фазовой решетки равный 1 мкм для излучения с длинной волны 1,55 мкм и углом ввода 5 °.

На рисунке 1 изображена общая модель ввода оптического излучения при помощи различных топологий фазовой решетки в тонкопленочную структуру $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$. Входное излучение наблюдается на входе оптического волокна (параметры соответствуют рек. G.652), наклоненного под углом 5 °, выходное оптическое излучение наблюдается на торце тонкопленочного волновода [2].

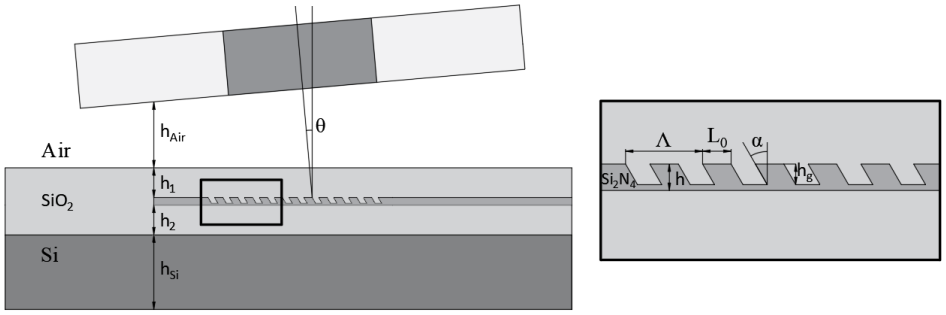


Рис. 1. Графическое изображение для модели фазовой симметричной прямоугольной решетки с отображением условных обозначений параметров

Первым делом проведем моделирование прямоугольной фазовой решетки для ввода излучения в тонкопленочные структуры. Для получения максимально возможной эффективности методом параметрической развертки изменялась глубина травления фазовой решетки с шагом 10 нм. На рисунке 2а изображена зависимость эффективности ввода излучения (K) от глубины травления (h_g). Как можем наблюдать, максимальная эффективность равна 45,3 % при глубине травления 0,38 мкм.

Для исследования наклонной фазовой решетки оставим глубину травления прежней, методом параметрической развертки будем изменять угол наклона фазовой решетки с шагом 5 °. На рисунке 2б изображена зависимость эффективности ввода излучения (K) от угла наклона фазовой решетки (α). Как можем наблюдать, максимальная эффективность равна 64,1 % при угле наклона фазовой решетки равным 59 °.

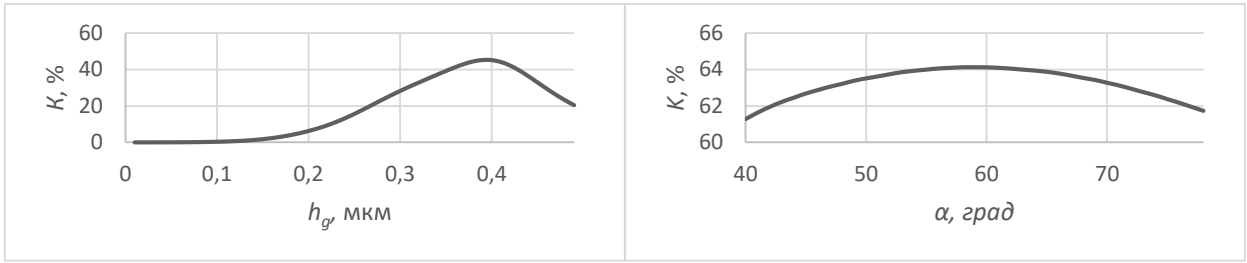


Рис. 2. Зависимость эффективности ввода излучения в тонкоплёночную структуру от а) глубины травления фазовой решетки, б) угла наклона фазовой решетки

На рис. 3 изображено распределение напряженности электрического поля при вводе оптического излучения с помощью прямоугольной фазовой решетки (рис. 3а) и наклонной фазовой решетки (рис. 3б).

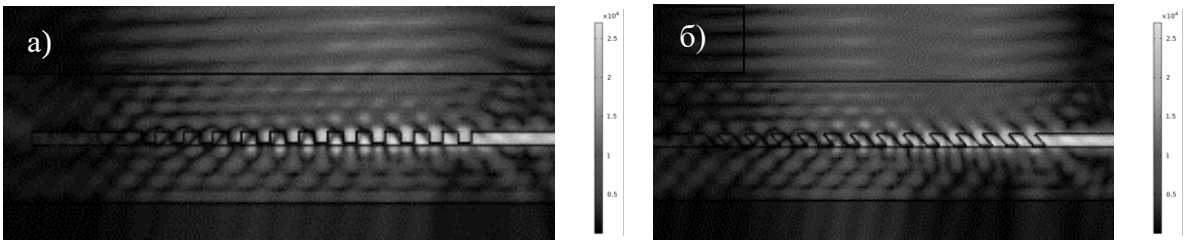


Рис. 3. Распределения напряженности электрического поля (В/м) структуры фазовой решетки с применением а) прямоугольной решетки, б) наклонной решетки

Заключение

Таким образом, в ходе исследования прямоугольной и наклонной фазовой решетки были получены следующие эффективности ввода излучения в тонкопленочную структуру $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$ равные 45,3 % и 64,1 %.

Как можно наблюдать из рис.2а и рис. 2б при неизменных параметрах моделей, за счет наклона фазовой решетки уменьшается угол отражения падающего излучения от элементов решетки, в следствии чего происходит уменьшение потерь на обратном отражении от поверхности фазовой решетки. Так как излучения попадает в волноводную структуру под углом близким к критическому углу отражения происходит уменьшения рассеивания в буферном слое, в следствии чего эффективность ввода излучения в тонкопленочную структуру увеличивается.

Обращаем внимание, что при дальнейшей оптимизации параметров наклонной фазовой решетки таких как глубина травления, коэффициент заполнения и позиция оптоволокна возможно добиться эффективности ввода излучения в тонкопленочную структуру, превышающей полученный в данной работе результат.

Полученные результаты возможно использовать для разработки высокоэффективного устройства на основе фазовых решеток ввода/вывода оптического излучения в тонкопленочные волноводные структуры.

Список литературы

1. Zhang Z., Shan X., Zhang Z., Huang B. Efficiency enhanced grating coupler for perfectly vertical fiber-to-chip coupling // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 12. – P. 2681.
2. Lee J., Lee S., Min J., Jang J. Oblique-Directional Plasma Etching of Si Using a Faraday // Journal of The Electrochemical Society. – 2009. – Vol. 156, № 7. – P. 222–225.
3. Schrauwen J. et. al. Focused-ion-beam fabrication of slanted grating couplers in silicon-on-insulator waveguides // IEEE Photonics Technology Letters. – 2007. – Vol. 19, № 11. – P. 816–818.
4. Wang B., Jiang J., Nordin G.P. Embedded slanted grating for vertical coupling between fibers and silicon-on-insulator planar waveguides // IEEE Photonics Technology Letters. – 2005. – Vol. 17. – P. 1884–1886.
5. Алтухов В.А., Кузнецов И.В., Кузнецов Д.В., Перин А.С. Моделирование решеточного элемента связи на основе структуры $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2/Si$ для ввода оптического излучения в гребенчатый волновод из тонкой пленки Si_3N_4 // Электронные средства и системы управления: материалы докладов XIX Международной научно-практической конференции (15–17 ноября 2023 г.) – Томск : В-Спектр, 2023. – С.159–162.
6. Бударагин Р.В., Майстренко В.К., Назаров А.В., Раевский С.Б. Интегральная оптика : учебник. – Н. Новгород, 2013. – 106 с.

УДК 536.24

Синтез и аттестация сплавов титан-железо с частичным замещением железа на марганец

Е.Д. Анжигатова, А.Е. Жданов
Научный руководитель: к.т.н., В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eda5@tpu.ru

Synthesis and certification of titanium-iron alloys with partial substitution of iron for manganese

E.D. Anzhigatova, A.E. Zhdanov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eda5@tpu.ru

Abstract. *This paper examines the effect of partial replacement of iron by manganese in a titanium-iron intermetallic compound obtained by electron arc melting. It was observed that the partial substitution of iron for manganese leads to a decrease in the thermohydrogen activation temperature.*
Key words*: hydrogen storage materials, AB-type alloys, hydrogen power engineering.*

Введение

Водород уже давно используется в качестве сырья в нефтеперерабатывающей (для удаления серы из получаемой нефти), химической (для производство аммиака), также водород можно использовать как альтернативное топливо для получения электроэнергии в стационарных установках [1]. Однако, для его эффективного использования, необходима высокая объемная плотность, которую можно достичь с помощью накопления водорода в интерметаллических соединениях (ИМС). Чтобы использовать ИМС в качестве материала-накопителя, необходимо чтобы выбранный сплав обладал хорошими кинетическими характеристиками (сорбцией и десорбцией водорода) и большей водородной емкостью. Одним из таких ИМС является тип AB, так как он способен обратимо поглощать и десорбировать водород в больших количествах (1,8 мас.%) даже при комнатной температуре [2]. Однако, данный сплав имеет недостатки, а именно: высокую температуру активации (около 400°C), загрязнение посторонними газами (кислород, азот и тд.), а также двойное плато гистерезиса. Эти недостатки можно устранить с помощью замещения атомов, одной из таких замен является марганец. Благодаря чему можно снизить давление сорбции водорода ИМС, снизить температуру активации и выровнять плато гистерезиса [3].

Экспериментальная часть

В качестве материала для синтеза соединений: TiFe, $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$, $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$, использовались порошки титана, железа и марганца чистотой 99,9 мас. % полученные с помощью шаровой мельницы и электродуговой печи (режимы спекания были получены экспериментальным путем и составляли 240А для TiFe и 200А для $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$, $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$). Для гомогенизации структуры был использован высокотемпературный отжиг в течении 48 часов при 1200 ℃. Для изучения поверхности, фазового анализа и водородосорбционных свойств использовались: сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), рентгеновская дифракция и автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC) соответственно.

Результаты

На рисунке 1 показаны микрофотографии поверхности сплавов TiFe и $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$ полученных при 240А и 200А соответственно.

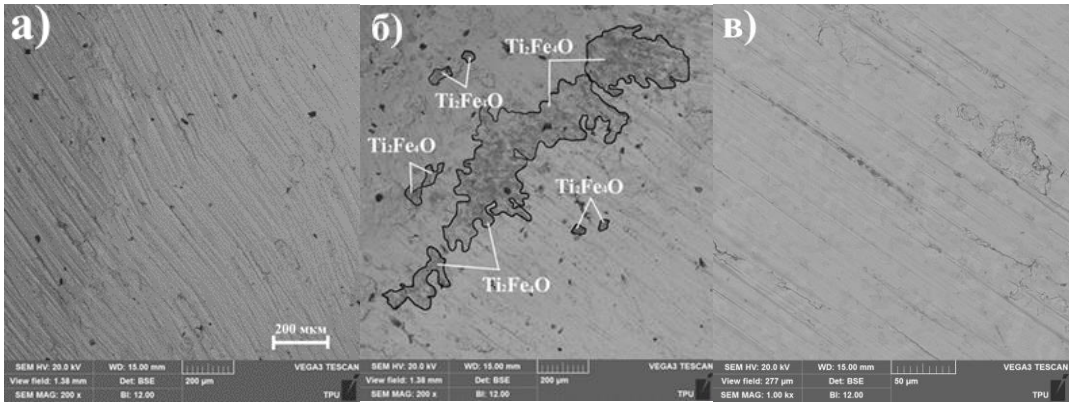


Рис. 1. Микроструктура сплавов до отжига: а) TiFe; б) $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$; в) $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$

На рис. 1 показаны микроструктуры сплавов TiFe, $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$, $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$. На каждом снимке можно заметить две области: с высоким содержанием титана (более темная область), и с высоким содержанием железа (более светлая область), также на поверхности всех образцов были обнаружены поверхностные дефекты полученные в результате шлифовки. На рис. 1б показаны островные оксидные области (составом Ti_4Fe_2O), что является следствием недостаточно высокого вакуума. Вследствие наличия оксидных фаз, был проведен высокотемпературный отжиг при температуре 1200 ℃ в течение 48 часов, микроструктура после отжига показана на рис. 2.

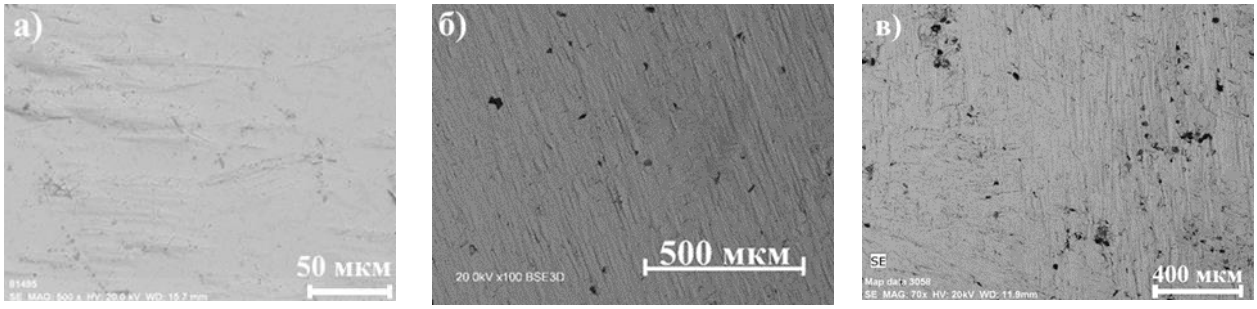


Рис. 2. Микроструктура сплавов после отжига: а) TiFe; б) $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$; в) $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$

Рис. 2. а, б, в демонстрируют равномерную структуру, без каких-либо выделяющихся фрагментов, что указывает на получение однородной фазы, также на поверхности определяются дефектные области, которые были получены в результате грубой шлифовки. Таким образом, на поверхности данных образцов не было обнаружено оксидных областей. Для получения фазового состава до и после отжига был проведен рентгеноструктурный анализ, дифрактограммы до и после отжига показаны на рис. 3.

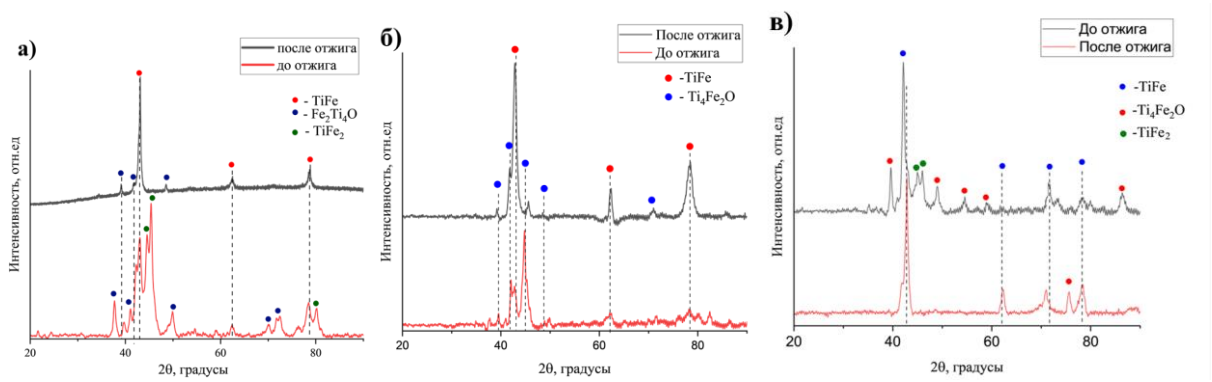


Рис. 3. Дифрактограмма сплавов: а) TiFe; б) $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$; в) $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$

Исходя из результатов рис. 3, можно сделать вывод о сохранении оксидной фазы Ti_4Fe_2O, однако её содержание значительно уменьшилось (таблица 1). Также после отжига удалось избавиться от фазы $TiFe_2$, наличие которой могло повлиять на водородную ёмкость образца, так как данная фаза инертна к водороду.

Таблица 1

Фазовый состав образцов до и после отжига

	До отжига, мас. %	После отжига мас. %
TiFe		
TiFe	35,1	80,3
Ti_4Fe_2O	31,9	19,7
$TiFe_2$	33	-//-
$TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$		
TiFe	46,7	87,3
Ti_4Fe_2O	53,3	12,7
$TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$		
TiFe	38,8	87,6
Ti_4Fe_2O	46,1	12,4
$TiFe_2$	15,1	-//-

Сравнивая все три образца, самым подходящим будет являться $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$, так как несмотря на наличие вторичных фаз, их количественное содержание заметно меньше, чем для остальных образцов.

Заключение

В данной работе были рассмотрены сплавы TiFe, $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$, $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$ синтезированные в электродуговой печи. До и после отжига наблюдается наличие оксида Ti_4Fe_2O (31,9 мас. % для TiFe, 53,3 мас. % для $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$ и 46,6 мас. % для $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$). После проведения высокотемпературного отжига количество оксидов уменьшилось до значений 19,7 мас. %, 12,7 мас. % т 12,4 мас. % для TiFe и $TiFe_{0,85}Mn_{0,05}$ и $TiFe_{0,9}Mn_{0,05}$ соответственно. Таким образом добавление марганца к сплаву TiFe способствует уменьшению оксидной фазы.

Список литературы

1. Ohi J. Hydrogen energy cycle: An overview // Journal of materials research. – 2005. – V. 20, № 12. – P. 3180–3187.
2. Zhang Y. et. al. Research progress of TiFe-based hydrogen storage alloys // Journal of Iron and Steel Research International. – 2022. – V. 29, № 4. – P. 537–551.
3. Dematteis E.M. et. al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // Materials Advances. – 2021. – V. 2, № 8. – P. 2524–2560.

УДК 538.9

Влияние химической обработки порового пространства на структурные и механические свойства пористых СВС-материалов на основе никелида титана

С.Г. Аникеев, С.А. Пахолкина, Е.А. Большевич
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: Anikeev_sergey@mail.ru

The influence of chemical treatment of the pore space on the structural and mechanical properties of porous SHS materials based on TiNi

S.G. Anikeev, S.A. Pakholkina, E.A. Bolshevich
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Anikeev_sergey@mail.ru

Abstract. *This work is devoted to studying the influence of chemical treatment of the pore space on the structural and mechanical properties of porous SHS materials based on TiNi. The structure of the metal matrix of the obtained samples was studied by optical and scanning electron microscopy. It is shown that the fractal dimension of the surface of the pore walls of a porous TiNi-based material reflects a complex of changes occurring in the macrostructure of the materials under study when the surface is modified by chemical etching. The most optimal composition of the etchant in terms of the ratio of the resulting porosity, the presence of micropores and the value of the fractal dimension is a mixture of nitric, hydrofluoric acids and water in the ratio (1:1:31), the etching time was 900 s.*
Key words: *TiNi alloys, self-propagation high-temperature synthesis, structure.*

Введение

Современные технологии использования пористо-проницаемого никелида титана в различных областях медицины требуют усовершенствование функциональных характеристик материала, которое возможно за счет модификации его структуры, в частности, формирования большого количества микропор на поверхности. Морфология поверхности, в том числе и внутрипоровой, является определяющей при использовании пористых материалов в травматологии, нейрохирургии, офтальмологии и других областях медицины. Формирование развитой структуры поверхности пор никелида титана значительно повысят его адгезивные свойства, поскольку микропористая мезоструктура поверхности стенок пор является предпочтительной для прикрепления клеток, формирования клеточного слоя и дальнейшей пролиферации. Использование методики химической обработки поверхности пористого никелида титана за счет оптимального выбора состава травителя, режима модификации порового пространства позволили разработать пористый материал с высокой степенью биохимической совместимости для его использования в области имплантологии.

Существующие способы описания структуры поверхности пористых материалов основаны на методах стереометрического микроанализа и включают в себя оценку среднего размера пор, дисперсию по размерам, среднего размера зерна, для чего применяют методы оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии, механической и лазерной профилометрии. Однако, эти методы оценки и описания морфологии пористых материалов позволяют провести количественную оценку отдельных параметров, но не описать структуру поверхности в целом. В данном случае оправданным является применение метода описания интегральных свойств поверхности на основе фрактального анализа, который позволяет количественно охарактеризовать структуру поверхности единым параметром – фрактальной размерностью D. Этот параметр, введенный математически, отражает развитость поверхностных структур и является обобщенной характеристикой строения поверхности

материала, независимой от пространственного масштаба и разрешающей способности измерительного прибора.

Таким образом, разработка оптимального метода модификации поверхности, изучение ее структурных особенностей, с целью обеспечения высокой биосовместимости пористого материала с тканями организма является актуальной задачей и современным направлением развития данной предметной области. Настоящая работа посвящена исследованию влияния химической обработки порового пространства на структурные и механические свойства пористых СВС-материалов на основе никелида титана.

Экспериментальная часть

Экспериментальные пористые образцы получены методом СВС при температуре начала синтеза 450 ºС, используя порошки Ti (ПТОМ) и Ni (ПНК-ОТ4). Перед проведением процесса СВС порошки Ti и Ni сушили в вакуумном шкафу при температуре от плюс 60 до плюс 70 ºС в течение 7 ч, затем смешивали в смесителе около 6 ч. Шихту засыпали в кварцевую колбу и уплотняли до пористости от 45 до 50 %. Далее кварцевую трубку с шихтой устанавливали горизонтально в реактор и подвергали предварительному нагреву до 450 ºС. Высокотемпературный синтез инициировали путем короткого замыкания электрической цепи на открытой стороне кварцевой трубки.

Структуру металлической матрицы полученных образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов Axiovert–40 MAT и Quanta 200 3D. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX ECON IV. Определение параметров макроструктуры пористых образцов проводили с помощью стереометрических методик.

Результаты

Морфологическое строение металлической матрицы никелида титана, полученного методом СВС, типично для высокопористых материалов, получаемых с участием жидкой фазы. Величина удельной поверхности составляет $S_{уд}$ = 30×10 мм^2/мм^3. Развитая поверхность обусловлена наличием системы открытых и взаимосвязанных пор, а также множеством углублений и выступов на поверхности стенок пор, которые формируют сложный рельеф металлической матрицы.

Образование поверхностного слоя в пористом материале диктуется неравновесными диффузионными процессами, происходящими в системе на стадии кристаллизации. Согласно диаграмме состояния, кристаллизация системы TiNi начинается при достижении температуры T = 1378 ºС с образованием обогащенной по никелю фазы $TiNi_3$. Далее температура кристаллизации вблизи эквиатомного соединения TiNi равна T = 1240 ºС и в последнюю очередь образуются фазы типа Ti_2Ni при T = 1015 ºС. Таким образом, в первую очередь кристаллизуются области, обогащенные по никелю. В процессе ликвации при кристаллизации таких областей образуются зерна TiNi с фазой $TiNi_3$ формирующейся как в теле, так и по границам зерен. При достижении T = 1015 ºС по границам и в теле уже сформированных зерен TiNi образуется фаза Ti_2Ni при кристаллизации перитектического расплава.

Установлено, что поверхностный слой металлической матрицы имеет переменную толщину и состоит из оксикарбонитридов со множеством включений различных частиц. Необходимо отметить, что поверхностный слой имеет собственную субструктуру, состоящую из прослоек карбонитридов и оксинитридов, что подтверждается данными рентгеноспектрального микроанализа. Предположение о слоистой структуре поверхностного оксикарбонитридного слоя сделано на основании данных о раздельной кристаллизации карбидов, нитридов и оксидов на основе фазы Ti2Ni, которые имеют различную энтальпию образования Ti_4Ni_2C > Ti_4Ni_2N > Ti_4Ni_2O. Более того, температуры их кристаллизации также различны. По-видимому, процесс кристаллизации начинается с тонкого поверхностного

карбонитридного слоя толщиной от 0,05–0,1 мкм. После этого кристаллизуется оксинитридный слой толщиной от 30–120 мкм.

Исследование макроструктуры полученных пористых образцов после химического травления показало, что пористость сплавов меняется в пределах от 61 % до 76,7 % в зависимости от состава травителя и режима травления. Наибольшие значения пористости характерны для сплава никелида титана после травления в растворе кислот HF + HNO_3 (1:3) в течение 10 с при температуре раствора 80 ºС, поскольку даже слабый раствор кислоты HF при повышении температуры раствора сильно увеличивает скорость химического травления фаз, содержащих титан. Диаметр ямок травления в зависимости от модифицирующего состава меняется в пределах от 0,44 до 1,15 мкм.

При взаимодействии фаз TiNi со смесью азотной и фтористоводородной кислот выделяется желто-коричневый газ (NO_2) и образуется раствор гексафтортитановой кислоты ($H_2[TiF_6]$) и зеленого $Ni(NO_3)_2$. В свою очередь $H_2[TiF_6]$ со временем гидролизуется, образуя белые нерастворимые осадки $TiO_2 \times H_2O$.

$$TiNi + 6HF + 8HNO_3 = 6NO_2\uparrow + 6\,H_2O + Ni(NO_3)_2 + H_2[TiF_6]$$
$$H_2[TiF_6] + H_2O = TiO_2 \times H_2O\downarrow + HF.$$

Сформированную путём химического травления мезопористую структуру стенок пор, содержащую много элементов (микропор), можно рассматривать как мультифрактал, составленный из конечного числа вложенных друг в друга самоподобных структур, а в качестве оценочного параметра – использовать фрактальную размерность (D). Этот параметр, введенный математически, отражает развитость поверхностных структур и является обобщенной характеристикой строения поверхности материала, независимой от пространственного масштаба и разрешающей способности измерительного прибора. Фрактальная размерность оценивается методом анализа цифровых изображений с помощью программы Gwyddion. Данная программа реализует различные виды фрактального анализа: метод подсчёта кубов, триангуляции, метод спектра мощности и вариационный.

Показано, что значения фрактальной размерности изменяются в достаточно узком интервале от 2,428 до 2,658. Эти зависимости коррелируют с ранее проведенными исследованиями структурных характеристик. Чем более развита поверхность стенок пор, тем выше величина фрактальной размерности. Значение фрактальной размерности равное 3 теоретически является предельным значением для поверхностной размерности. И характерно для максимально неровных и пористых как с внешней, так и с внутренней поверхностей образца. Значению фрактальной размерности от 1 до 2 соответствуют идеально гладкие поверхности.

Заключение

Дана оценка фрактальной размерности, отражающей развитость поверхностных структур. Показано, что фрактальная размерность поверхности стенок пор пористого материала на основе никелида титана отражает комплекс изменений, протекающих в макроструктуре исследуемых материалов при модификации поверхности методом химического травления. Наиболее оптимальным составом травителя по соотношению полученной пористости, наличию микропор и значению фрактальной размерности является смесь азотной, плавиковой кислот и воды в соотношении (1:1:31), время травления составило 900 с.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0007.

УДК 004.942-539.2

Монослой тетраоксо[8]циркулена: DFT модель с поправками Бойса-Бернарди

Е.В. Аникина, Д.В. Бабайлова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.П. Бескачко
Южно-Уральский государственный университет,
Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080
E-mail: anikinaev@susu.ru

Tetraoxa[8]circulene monolayer: DFT model with Boys–Bernardi corrections

E.V. Anikina, D.V. Babailova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.P. Beskachko
South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin str., 76, 454080
E-mail: anikinaev@susu.ru

Abstract. *We simulated Ca sorption on tetraoxa[8]circulene monolayer (TOC) using the SIESTA package, where an atomic-like (AO) basis set is implemented. Such a basis could give fast results even for simulation cells with a high vacuum volume, though it is susceptible to the basis set superposition error (BSSE), which uncorrected could influence the calculated binding energies. As a result, before the AO-basis optimization, Ca sorption characteristics were incorrect: we observed the Ca–TOC repulsion and zero total magnetic moment, which contradicts previous simulations. Therefore, to obtain sound AO results it is necessary to optimize the AO basis set and to consider the Boys–Bernardi corrections to BSSE.*
Key words*: density functional theory, pseudo-atomic orbitals, plane waves, basis set superposition error, low-dimensional carbon-based nanomaterials.*

Введение

На пути к широкому распространению квантовых технологий необходимо решить некоторые задачи, одна из которых – найти материал, подходящий для создания устойчивых квантовых битов. Низкоразмерные структуры, например, двухмерные углеродосодержащие материалы [1], нередко проявляют уникальные свойства благодаря своей предельно высокой удельной поверхности. В современных базах кристаллографических данных присутствует огромное количество подобных материалов, причем этот список непрерывно пополняется новыми кандидатами. Более того, поверхность таких структур можно модифицировать разными способами, например, декорируя атомами металлов или внося структурные дефекты. Соответственно, поиск материала с заданными свойствами будет достаточно трудоемким и дорогим. Поэтому на начальном этапе будет эффективным применение компьютерного моделирования, позволяющего относительно быстро протестировать множество вариантов и отобрать для экспериментального синтеза только те материалы, которые обладают наиболее подходящими характеристиками.

Как уже было показано в первопринципных расчетах [2], монослой тетраоксо[8]циркулена (TOC) имеет пористую структуру и термически устойчив. Эта структура относится к классу органических полупроводников и недавно была синтезирована [3]. Также в теоретических работах уже было показано, что, декорируя TOC кальцием, можно создать дуплетное спиновое состояние с большим временем жизни, что представляет интерес для приложений в квантовой обработке информации [4]. Цель нашей работы заключается в оценке свойств декорированного монослоя тетраоксо[8]циркулена как материала для квантовой информатики и в разработке методики того, как эту оценку сделать более надежной, используя только быстрые методы моделирования.

Экспериментальная часть

Спин-поляризованные расчеты в рамках теории функционала электронной плотности проводились в свободно распространяемом программном пакете SIESTA [5], где волновая функция системы представляется в базисе локализованных атомноподобных орбиталей (PAOs). Тетрагональная ячейка моделирования ТОС содержала 24 атома (20 – углерода, 4 – кислорода). Для декорирования добавлялся один атом кальция. Для всех элементов (C, O, Ca) использовался DZP базис, его оптимизация проводилась по процедуре, описанной в [6]. Использованные параметры орбиталей представлены в табл. 1. Для учета дисперсионных взаимодействий использовались полуэмпирические поправки Гримме 2 поколения [7]. Равновесный параметр трансляции l в плоскости монослоя составил 8,41 (8,40) Å для оптимизированного (дефолтного) базиса. Параметр разбиения прямого пространства MeshCutoff 400 Рб и разбиение обратного пространства на 9×9×1 k-точек обеспечили погрешность вычисления энергии связи атома металла в ~1 мэВ. При релаксации структуры порог сходимости по силе составлял 1,29 мэВ/Å.

Таблица 1

Использованные параметры PAOs (в скобках представлены значения для базиса по умолчанию)

Орбиталь	C^{2s}	C^{2p}	O^{2s}	O^{2p}	H^{1s}	Ca^{4s}
r, Å	3,75 (2,16)	3,48 (2,58)	3,70 (1,75)	4,30 (2,08)	3,20	4,13
r_m, Å	1,49 (1,77)	1,68 (1,84)	1,36 (1,33)	1,31 (1,33)	1,33	3,46

Результаты

Структура ТОС+Ca после оптимизации геометрии представлена на рис. 1. Энергия связи адатома кальция рассчитывалась по формуле $E_{\text{bind}} = E_{\text{TOC+Ca}} - E_{\text{TOC}} - E_{\text{Ca}} - E_{\text{CP}}$, где $E_{\text{TOC+Ca}}$ – полная энергия монослоя ТОС, декорированного атомом Ca; E_{TOC} и E_{Ca} – полная энергия изолированного монослоя или атома кальция, соответственно; E_{CP} – поправка Бойса–Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора (BSSE), рассчитанная как в [6]. Геометрические поправки к BSSE вносились по процедуре, аналогичной [7].

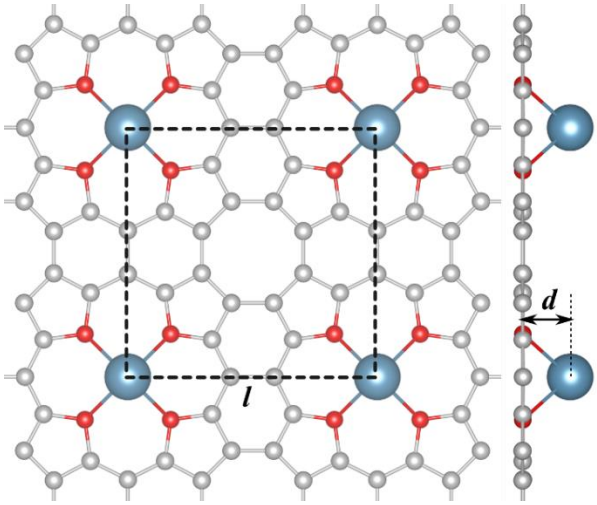


Рис. 1. Структура монослоя ТОС с атомом кальция. Атомы C, O и Ca обозначены серым, красным и синим цветом, соответственно. Границы ячейки моделирования обозначены черной пунктирной линией

После оптимизации с базисом атомноподобных орбиталей, используемых в пакете SIESTA по умолчанию, была получена структура с нулевым полным спином, что противоречит ранее полученным результатам [2]. Более того, после учета поправки к BSSE энергия связи кальция с монослоем оказалась положительной (62 мэВ), что говорит об отсутствии связи как таковой. Процедура оптимизации базиса, проведенная до моделирования

сорбции кальция, значительно улучшила полученные результаты: теперь после оптимизации геометрии системы полный спин структуры получился равным 0,97 *e*. Для проведения дальнейших расчетов с поправкой к BSSE в геометрию системы при использовании PAOs по умолчанию полный спин системы фиксировался на значении 0,97 *e*. Моделирование с геометрической поправкой проводилось по процедуре, представленной в [7]. Результаты расчетов, представленные в табл. 2, говорят о том, что базис по умолчанию дает слишком низкие оценки энергии связи Ca, за счет чего оказывается заметной и геометрическая поправка (~5 % относительно нескорректированного значения).

Таблица 2

Параметры сорбции кальция на монослое ТОС

До геометрической поправки к BSSE			После геометрической поправки к BSSE		
E_{bind}, мэВ	d, Å	$\|E_{CP}\|$, мэВ	E_{bind}, мэВ	d, Å	$\|E_{CP}\|$, мэВ
Базис по умолчанию					
-164	1,47	899	-172	1,54	882
Оптимизированный базис					
-855	1,60	214	-856	1,61	214

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что для получения адекватных энергетических и геометрических характеристик декорированного ТОС в базисе атомных орбиталей (АО), необходима оптимизация параметров АО-базиса, а также учет поправки Бойса–Бернарди к ошибке суперпозиции базисного набора при вычислении энергии связи металла. Использование слишком коротких орбиталей не позволяет корректно описать магнитные свойства материала, приводит к заниженному расстоянию между атомом Ca и ТОС, что в свою очередь дает ложную информацию о природе взаимодействия декорирующего металла и ТОС.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение № 075-15-2022-1116 от 01.07.2022 г.).

Список литературы

1. Wang Y., Yang P., Zheng L. et. al. Carbon nanomaterials with sp^2 or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review // Energy Storage Materials. – 2020. – V. 26. – P. 349–370.
2. Begunovich L.V., Kuklin A.V., Baryshnikov G.V. et. al. Single-layer polymeric tetraoxa[8]circulene modified by s-block metals: toward stable spin qubits and novel superconductor // Nanoscale. – 2021. – V. 13. – P. 4799–4811.
3. Fritz P.W., Chen T., Ashirov T. et. al. Fully conjugated tetraoxa[8]circulene-based porous semiconducting polymers // Angew. Chemie. – 2022. – V. 61, № 17. – P. e202116527.
4. Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G., Minaeva V. et. al. IR, UV-visible, NMR spectra and aromaticity of the covalent organic tetraoxa[8]circulene frameworks // Comput. Theor. Chem. – 2022. – V. 1217. – P. 113900.
5. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et. al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 2745–2779.
6. Anikina E.V., Beskachko V.P. Basis set superposition error: effects of atomic basis set optimization on value of counterpoise correction // Bull. South Ural State Univ. Ser. “Mathematics. Mech. Physics.” – 2020. – V. 12, № 1. – P.55–62.
7. Alantev K.V., Babailova D.V., Kaplun M.V. et. al. Basis set superposition error: effects of the Boys–Bernardi correction on the DFT modeling of hydrogen sorption on low-dimensional carbon nanomaterials // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. – 2023. – V. 87, № 11 – P. 1667–1674.

УДК 539.231

Механические свойства покрытий на основе магний-замещенного гидроксиапатита

В. Анорин, М. Козадаева
Научный руководитель: профессор, д. т. н., Р.А. Сурменев, доцент, к.ф.-м.н., М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Mechanical properties of coatings based on magnesium-substituted hydroxyapatite

V. Anorin, M. Kozadayeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev, Assoc. Prof., PhD., M.A. Surmeneva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 43, 634050
E-mail: vea7@tpu.ru

Abstract. *Hydroxyapatite (HA) is a common coating used for metal bone implants. In this work, small amount of magnesium was used as a doping agent to enhance HA osteoblast activity. The method of high-frequency magnetron sputtering is used to fabricate coatings from magnesium-substituted hydroxyapatite. In this study, the mechanical properties of magnesium-substituted hydroxyapatite coatings, such as hardness, Young's modulus and adhesion force, were investigated.*
Key words: *magnetron sputtering, hydroxyapatite coatings, hardness, Young's modulus.*

Введение

Определение параметров твердости H, модуля упругости E, а также отношения H^3/E^2 и силы адгезии для покрытий на основе гидроксиапатита является важной задачей. Механические свойства покрытия определяют долговечность и эффективность в системе «кость-имплантат». Так, твердость покрытия определяет его сопротивляемость долговременному разрушению при постоянных нагрузках, модуль упругости определяет способность покрытия сохранять свою форму после нагрузок, отношение H^3/E^2 определяет устойчивость покрытия к пластичным деформациям, а сила адгезии – прочность сцепления покрытия и подложки.

Катионные замещения в гидроксиапатите (ГА), встраиваясь в кристаллическую решетку, искажают ее форму, что приводит к изменению механических свойств покрытия. При этом, могут наблюдаться изменение размера зерен покрытия, увеличение числа дислокаций, вакансий, междоузельных атомов, образование новых фаз, появление преимущественной ориентации зерен и анизотропных свойств.

Таким образом, исследования механических свойств покрытий на основе замещенного гидроксиапатита имеет большое значение. В данной работе были рассмотрены механические свойства покрытий, сформированных методом высокочастотного магнетронного распыления мишени на основе магний-замещенного ГА (Mg-ГА).

Актуальность данной работы заключается в необходимости получения новых биоматериалов. Целью данной работы является исследование механических свойств покрытий из на основе Mg-ГА на сплаве титана и ниобия (TiNb56 %).

Экспериментальная часть

Синтез порошка, используемый для изготовления мишени, проводился механохимическим методом. Синтез проходил по реакции [3]:

$$5CaHPO4 + 4{,}5CaO + 0{,}5Mg(H2PO4)2 * 4H_2O \rightarrow Ca_{9{,}5}Mg_{0{,}5}(PO_4)_6(OH)_2 + 4{,}5H_2O$$

Мишень изготавливалась путем прессования порошка, смешанного с 10 вес. % поливинилого спирта на гидравлическом прессе с максимальным усилием 9,2 МПа. Затем

полученная после прессовки мишень подверглась отжигу при температуре 1100 °С со скоростью нагрева 5 град/мин и выдерживалась при данной температуре 1 час. Диаметр готовой мишени составил 220 мм. Напыление покрытий на подложки Ti-Nb сплава проводилось при мощности 500 Вт в течение пяти часов. В камере магнетронной распылительной системы устанавливалось давление $4 \cdot 10^{-2}$ Па. Исследования проведены на приборе Nanotriboindenter TI-950 (Hysitron Inc., USA). Для измерения твердости использовался индентор Берковича. Величина приложенной нагрузки варьировалась от 0,4 до 130 мН. На образцах с покрытиями индентирование проводили в центре образца. Отпечатки наносились в строчку сериями по 5 отпечатков, выполненных в одинаковых условиях нагружения с шагом от 50 мкм (для малых нагрузок) до 150 мкм (для больших нагрузок).

Исследование адгезионных свойств проводилось методом скретч-теста при помощи прибора Revetest® Scratch Tester. Использовался индентор Роквелла радиусом 200 мкм с прогрессирующей нагрузкой от 0,01 до 3 Н.

Результаты

На рисунке 1 представлена зависимость полученных значений твердости и модуля Юнга от глубины вдавливания для системы Mg-ГА покрытие-Ti-Nb подложка.

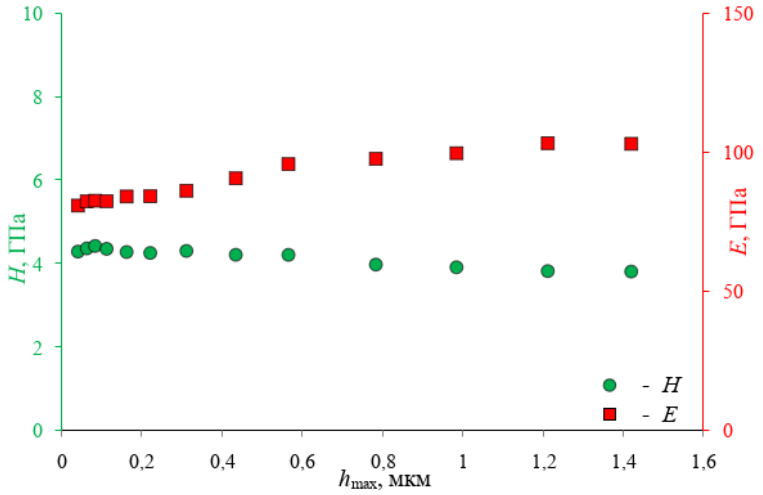


Рис. 1. Изменение твердости и модуля Юнга покрытия на основе Mg-ГА при увеличении глубины вдавливания

Твердость убывает при увеличении глубины вдавливания, а модулю Юнга возрастает. Это связано с влиянием отклика металлической подложки. Для корректной оценки механических свойств покрытий были взяты значения для глубины от 0 до 0,4 мкм.

Значения твердости и модуля Юнга для покрытий на основе Mg-ГА составили 4,5 ГПа и 82,8 ГПа, соответственно. Известно, что для тонких покрытий из гидроксиапатита типичные значение твердости и модуля Юнга составляют 4-4,5 ГПа и 120-150 ГПа, соответственно [4]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что легирование гидроксиапатита магнием снижает его модуль Юнга. Данное явление можно объяснить структурными и морфологическими изменениями, которые происходят в результате добавления допанта.

Отношение H^3/E^2 для исследуемых образцов составило 0,013 ГПа. Для покрытий из чистого ГА значение данного отношения составляет около 0,004 Гпа [4]. Исходя из того, что отношение H^3/E^2 исследуемых образцов более чем в 4 раза превышает аналогичное значение для чистого ГА, можно сделать вывод о том, что покрытие на основе Mg-ГА обладает большой устойчивостью к пластическим деформациям.

На рисунке 2 представлен график зависимости полученных значений силы трения и сигнала акустической эмиссии от координаты индентора для системы Mg-ГА покрытие-Ti-Nb подложка.

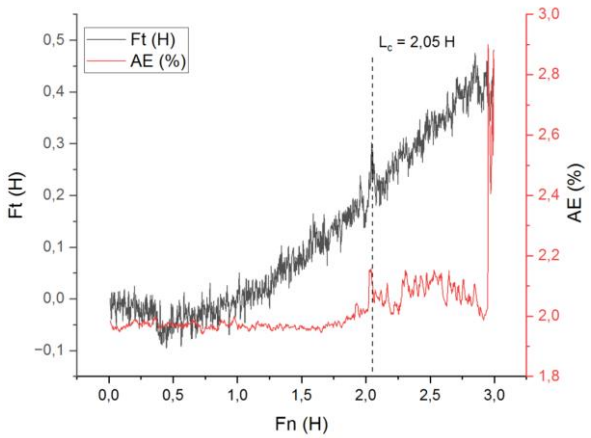


Рис. 2. Изменение силы трения и сигнала акустической эмиссии с ростом нагрузки в скретч-тесте для системы Mg-ГА покрытие-Ti-Nb подложка

Исходя из вида сигнала акустической эмиссии, можно сказать, что разрушение покрытия начинает наблюдаться в точке при нормальной нагрузке равной 2,05 Н. В этой же точке наблюдается скачок силы трения, обусловленный изменением коэффициента трения. Однако, при дальнейшем росте нагрузки сила трения снова падает и равномерно нарастает. Сигналы акустической эмиссии при этом остается в прежнем диапазоне значений. Вероятно, при нагрузке 2,05 Н начинает происходить растрескивание покрытия, однако не происходит полного его отслоения, что говорит о когезионном характере разрушения.

Заключение

В ходе данной работы было проведено исследование механических покрытий на основе магний-замещенного гидроксиапатита, осажденных методом высокочастотного магнетронного распыления на подложке из титан-ниобиевого сплава. Значения твердости данного покрытия составило 4,5 ГПа, значение модуля Юнга – 82,8 ГПа. Отношение H3/E2 составило 0,013 ГПа. Тест на адгезионную прочность показал, что покрытие начинает растрескиваться и разрушаться по когезионному механизму при нормальной нагрузке 2,05 Н.

Данное исследование выполнено в рамках гранта РНФ 20-43-04430.

Список литературы

1. Wang L. et. al. Influence of the mechanical properties of biomaterials on degradability, cell behaviors and signaling pathways: current progress and challenges // Biomaterials science. – 2020. – Vol. 8, № 10. – P. 2714–2733.
2. Landi E. et. al. Biomimetic Mg-substituted hydroxyapatite: From synthesis to in vivo behaviour // J Mater Sci Mater Med. – 2008. – Vol. 19, № 1. – P. 239–247.
3. Ivanova A.A. et. al. Correlation between structural and mechanical properties of RF magnetron sputter deposited hydroxyapatite coating // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 142. – P. 261–269.
4. Nelea V. et. al. Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering // Surface and Coatings technology. – 2003. – Vol. 173, № 2–3. – P. 315–322.

УДК 538.955

Первопринципное моделирование межфазной границы гидроксиапатит / Ti-40 ат. % Nb

А.И. Апанасевич, В.И. Дурягин
Научный руководитель: к.ф.-м.н., И.Ю. Грубова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aia22@tpu.ru

First-principles modeling of the interface between the hydroxyapatite and Ti-40 at. % Nb

A.I. Apanasevich, V.I. Duryagin
Scientific Supervisor: Dr. I.Yu. Grubova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aia22@tpu.ru

Abstract. *First-principles approach allow us to describe processes that are difficult or impossible to evaluate experimentally. According to the calculated energies, this work identified the optimal geometry of the interface between the surface (111) of Ti-40 at.% Nb (substrate) and amorphous calcium-phosphate (coating).*
Key words*: ab initio, hydroxyapatite coating, titanium implants, work of adhesion, interface.*

Введение

В современной медицине важной задачей является разработка новых композиционных материалов с заранее заданными свойствами. Известно, что сплавы на основе β-титана, легированные ниобием обладают высокой прочностью, низкой плотностью, хорошей коррозионной стойкостью и относительно низким модулем Юнга [1]. Одним из самых перспективных способов придания поверхности металлического имплантата биоактивных свойств является формирование биосовместимого покрытия с заданными структурно-морфологическими и физико-химическими параметрами, динамически реагирующими на внешнее воздействие и механические нагрузки при практическом их применении. В настоящее время всего лишь несколько видов покрытий соответствуют вышеупомянутым требованиям, и только кальций-фосфатная биокерамика, произведенная с применением метода плазменного напыления, получила клиническое одобрение для использования в ортопедических покрытиях [2]. Такие отрасли, как стоматология, ортопедия и травматология на протяжении уже более 30 лет используют керамику на основе гидроксиапатита (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ в качестве покрытия металлических имплантатов, что придает последним остеоиндуктивные свойства, стимулирующие репаративный процесс, что в свою очередь позволяет ускорить реабилитацию пациента и снизить риск развития осложнений. Важной задачей при разработке такого композитного импланта является обеспечение необходимой прочности сцепления между покрытием и металлической основой, с тем чтобы избежать отслоения и, как следствие, предотвратить возможные случаи отторжения. Склерометрия – основной метод оценки адгезии тонких керамических покрытий на основе фосфатов кальция, однако данный метод имеет ряд недостатков, одним из основных которых является нежелательные поверхностные изменения и деформации в материале. Другие методы, такие как вдавливание различных инденторов по методам Виккерса и Роквелла, часто не приводят к скалыванию покрытий, устойчивых к нормальным нагрузкам. Метод отрыва не дает количественных результатов из-за сильной адгезии к подложке. В связи с этим теоретические исследования, позволяющие на атомарном уровне исследовать механизмы влияния различных замещений в структуре покрытия и подложки, на межатомное взаимодействие импланта и покрытия, влияющее на прочность сцепления и стабильность имплантата, являются актуальными задачами современной физики конденсированного состояния и физики

поверхности. Современные технологии при помощи техники и методов решения больших систем уравнений позволяют рассчитать свойства веществ из первых принципов. Такие методы достаточно точно предсказывают, межатомное взаимодействие на исследуемой границе раздела.

Цель данной работы заключается в проведении комплексного первопринципного исследования атомной структуры, фазовой и поверхностной стабильности ГА покрытия и подложки из Ti-40 ат. % Nb (Ti-40Nb) для построения оптимального и механически стабильного ГА/Ti-40Nb интерфейса.

Экспериментальная часть

Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного пакета VASP (GGA, PBE, PAW). В данной работе была использована ОЦК-решетка β-Ti, содержащая 2 атома, пространственная группа $Im\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки a = 3,2516 Å. В результате сечения кристаллической решетки ОЦК титана в плоскости были построены атомные ячейки поверхностей (110) и (111), далее проводилась трансляция оптимизированных ячеек для генерации их поверхностей. Оптимизация изучаемых структур проводилась при E_{cutoff} = 520 эВ, ISMEAR = 1, ISIF = 2 и значениях Gamma k-points: 5×4×1, EDIFFG = 10^{-3} эВ. Для замещения атомов Ti атомами Nb был использован программный пакет Vaspkit. Всего было сгенерировано три поверхности Ti-40Nb со случайным расположением атомов ниобия в структуре плоскостей чистого титана (111), (110) и (100). Построение и оптимизация поверхности (001) аморфного кальций фосфата (аГА) были ранее подробно описаны в работе [3]. При формировании интерфейса период решётки аГА был изменен в соответствии с периодом решётки Ti-40Nb.

Результаты

Оптимизация поверхностей (определение равновесной геометрии, которая показывает минимальное значение полной энергии структуры) была необходима для построения оптимальных конфигураций изучаемого интерфейса. С этой целью также были рассчитаны значения (Таблица 1) энергии когезии (E_{coh}) по формуле 1 и поверхностные энергии (γ) по формуле 2:

$$\gamma = \frac{E_{slab} - NE_{bulk}}{2A}, \quad (1)$$

где E_{slab} - полная энергия поверхностного слоя; N – число атомов в слое; E_{bulk} – энергия одного атома в элементарной ячейке; A – площадь поверхности;

$$E_{coh} = \frac{E_{tot} - \sum_N E_{iso}}{N}, \quad (2)$$

где E_{tot} – полная энергия структуры; E_{iso} – энергия изолированного атома; N – число атомов в ячейке.

Таблица 1

Рассчитанные значения энергии когезии и поверхностной энергии

Поверхность	E_{coh}, эВ/атом	γ, Дж/м^2
Ti (100)	-5,038	1,644
Ti-40Nb ат. % (100)	-5,736	1,737
Ti (110)	-4,995	1,835
Ti-40Nb ат. % (110)	-5,699	1,877
Ti (111)	-4,994	1,956
Ti-40Nb ат. % (111)	-5,685	2,082
аГА (001)	-5,684	0,841

Анализ рассчитанных значений энергий когезии показал, что при замещении атомов титана ниобием происходит увеличение энергии когезии по модулю для каждой из плоскостей в следующем ряду (111) < (110) < (100). Таким образом, замещение приводит к улучшению фазовой стабильными, так как ниобий является известным стабилизатором бета фазы титана. Стоит отметить, что самой высокой фазовой стабильностью (E_{coh} = -5,736 эВ/атом) обладает поверхность с ориентацией (100). Поверхностная энергия напрямую определяет энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз. При замещении атомов титана ниобием отмечается повышение поверхностной энергии, которое свидетельствует о потенциальной возможности ниобия стимулировать реакции на поверхности материала, включая окислительные и восстановительные процессы, улучшающие коррозийную устойчивость таких сплавов. Кроме того, увеличение поверхностной энергии может способствовать улучшению кинетики данных реакций и обеспечить более эффективный доступ к активным центрам, что имеет значение для эффективности катализаторов и других химических процессов, протекающих на поверхности, например, в процессе напыления ГА покрытия. Плоскость с ориентацией (111) показала наибольшее значение поверхностной энергии (γ = 2,082 Дж/м^2), что объясняется значением планарной упаковки для данной плоскости. Таким образом, далее для построения стабильного интерфейса в работе была выбрана поверхность Ti-40Nb (111), показавшая наибольшее значение поверхностной энергии, которая позволит обеспечить наилучшую адгезию Ti-40Nb сплава к аГА покрытию. Поиск оптимального расстояния между двумя изучаемыми структурами был определен равным – 2,4 Å. Схематическое изображение изучаемого интерфейса до оптимизации приведено на рис. 1.

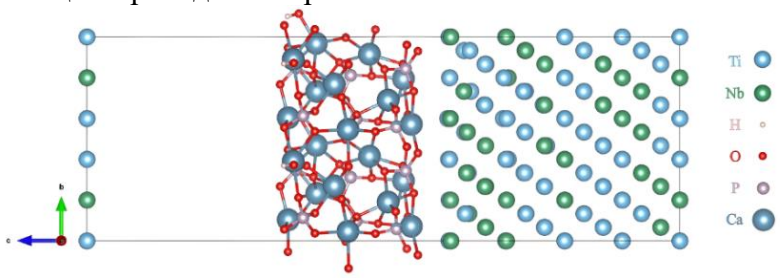


Рис. 1. Интерфейс между плоскостью (111) Ti-40Nb ат.% и аГА (001) с расстоянием между структурами 2,4 Å

Заключение. На основе первопринципных расчетов выполнена оптимизация построенных поверхностей и определены значения поверхностных энергий и энергий когезии. Замещение ниобием привело к улучшению стабильности ОЦК структуры и повышению химической активности Ti-40Nb поверхности. Расчет оптимального расстояния на интерфейсе между изучаемыми структурами с наибольшим значением поверхностных энергий: аГА (001) и Ti-40Nb (111) – показал, что значение расстояния между изучаемыми структурами равное 2,4 Å соответствует более высокой работе адгезии, что свидетельствует о механической стабильности исследуемого интерфейса. Далее в работе будет проведены оптимизация атомных позиций изучаемого интерфейса и анализ его электронных свойств.

Список литературы

1. Vishnu D.S. M. et al. Electrochemical synthesis of porous Ti-Nb alloys for biomedical applications // Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 96. – P. 466–478.
2. Arcos D., Vallet-Regí M. Substituted hydroxyapatite coatings of bone implants // Journal of Materials Chemistry B. – 2020. – Vol. 8, № 9. – P. 1781–1800.
3. Grubova I.Y. et al. Density functional theory study of interface interactions in hydroxyapatite/rutile composites for biomedical applications // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121, № 29. – P. 15687–15695.

УДК 538.9

Исследование структуры тонких нитей на основе никелида титана используемых для создания волокнистых материалов

Н.В. Артюхова, С.Г. Аникеев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: artyukhova_nad@mail.ru

Study of the structure of thin threads based on TiNi used to create fibrous materials

N.V. Artyukhova, S.G. Anikeev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: artyukhova_nad@mail.ru

Abstract. *The work is aimed at studying the characteristics of thin wires based on TiNi. Experimental samples of thin wires were obtained by drawing. Structural features were studied using optical, scanning, and transmission electron microscopy. It has been established that the main difference in the microstructure of thin wires of different chemical compositions is the different volume fraction of twin structures. However, despite the differences, they have a common compositional macrostructure, consisting of an oxide layer of TiO_2 and a matrix part - the TiNi phase.*
Key words: *TiNi alloys, thin thread, twin structures, structure.*

Введение

Внедрение имплантируемых волокнистых конструкций на основе тонких нитей никелида титана (TiNi) в лечебную практику, показывает высокий потенциал данного материала для решения сложных функциональных задач в области хирургии мягких тканей организма человека. Материал на основе TiNi является эталоном качества благодаря уникальному комплексу конструкционных и высоким функциональным характеристикам за счет реализации в них фазовых мартенситных превращений. Только сплавы на основе никелида титана, проявляя термоупругие мартенситные превращения, имеют гистерезисный характер формоизменения под нагрузкой, при этом, особенно важно отметить, сохраняется целостность поверхностного оксидного слоя, который имеет аморфную и нанокристаллическую субструктуру на основе оксикарбонитридных наноразмерных слоев. Данный слой гармонично деформируется совместно с массивным материалом на величину до 6–8 %, не растрескивается и не отслаивается в процессе знакопеременных нагрузок в высоко-агрессивной коррозионной среде физиологических жидкостей организма [1]. В традиционных титановых сплавах (имеется ввиду – не испытывающих мартенситных превращений под действием изменения температуры или нагрузки) при этом обратимая деформация ограничивается только незначительной упругой деформацией согласно закону Гука до точки предела упругости. Превышение этих значений сопровождается пластическим течением и изменением формы имплантата, что в циклическом формате работы нашего организма нарушает его дальнейшее функционирование. Именно поэтому традиционные титановые материалы имеют массивную структуру с высокими прочностными свойствами, но, к сожалению, неудовлетворительными деформационными.

Однако в некоторых случаях в отдаленные сроки может наблюдаться прорезывание имплантатом биологических мягких. Такие ситуации связаны с усиленным деформационным воздействием и изменения анатомических особенностей в области хирургического вмешательства. Это может являться следствием перенесенных заболеваний, структурных изменений тканей в области имплантации, общих изменений функциональных свойств композитной структуры имплантируемой конструкции с окружающими мягкими тканями. В процессе работы устройства происходит накопление дефектов в структуре материалов под

действием постоянной знакопеременной нагрузки, что выражается в нарушении параметров биомеханической совместимости. В основе данной проблемы лежит разность модуля упругости имплантируемого материала и биологических тканей.

Решением данной проблемы может выступить модификация функциональных свойств тонких нитей TiNi за счет стабилизация мартенситной фазы в процессе криогенного воздействия. Важным при этом является состояние структуры исходного материала, тонких нитей TiNi. Целью данной работы является исследование структуры тонких нитей на основе TiNi различного химического состава.

Экспериментальная часть

Для получения тонких нитей с различным исходным состоянием - различного состава ТН-10 (Ti–50,5Ni), ТН-20 (Ti–49,35Ni), применяемых в волокнистых конструкциях, использованы цилиндрические слитки диаметром 20 мм и длиной 300–350 мм на основе никелида титана. Последние получены методом индукционной плавки с использованием титановой губки и пластин электролитического никеля в атмосфере аргона. Методом волочения получены экспериментальные образцы тонких нитей диаметром 60 мкм по традиционной технологии. Пробоподготовка металлографических шлифов полученных образцов тонких нитей была выполнена с использованием оборудования марки «Struers». Макро- и микроструктура тонких нитей в различных состояниях изучена методом растровой электронной микроскопии на сканирующих электронных микроскопах SEM 515 (Philips, Нидерланды) и Quanta 200 3D (FEI Company, США) при ускоряющих напряжениях от 20 до 30 кВ и размере пучка 5–20 нм в режиме вторичных и обратно-отраженных электронов. Исследования интегрального химического состава экспериментальных образцов были проведены методом энергодисперсионного микроанализа (EDX). Исследование методом просвечивающей микроскопии выполнено с помощью микроскопа Hitachi HT7700. Предварительную пробоподготовку ламелей выполнили с помощью системы с фокусированным ионным пучком Hitachi FB-2100.

Результаты

Методом РЭМ установлено, что структура тонких нитей с различным химическим составом представляет собой композитную структуру на основе оксидного слоя TiO_2 и матрицы TiNi (рис. 1). Особые биоинтеграционные свойства имплантатов на основе TiNi обеспечивает его оксидный слой TiO_2, который образуется в процессе волочения при многократных промежуточных отжигах. Известно, что при термообработке титан сегрегирует на свободные поверхности никелида титана, в результате чего формируется оксидная пленка. Установлено, что размер оксидного слоя уменьшается с уменьшением диаметра проволоки. Для образцов диаметром 1мм толщина слоя составляет 15–25 мкм, для 60 мкм нитей толщина слоя равна 2–3 мкм.

Оксидная пленка материала имеет продольно-текстурированное строение. Ее поверхность отличается ячеистой микропористой структурой. Шероховатая структура поверхности ярко выражена на нитях диаметра 90 мкм. С уменьшением диаметра нитей морфология поверхностного слоя изменяется, поверхность сглаживается. Данная структура является следствием многократных значительных деформаций и промежуточных термообработок при волочении проволоки.

Анализ энергодисперсионных спектров с поверхности проволочных материалов показал, что с уменьшением диаметра проволоки уменьшается доля кислорода в поверхностном слое. Это связано с особенностями получения проволочных материалов разного размера. При волочении нитей меньшего диаметра происходит утонение оксидной пленки и промежуточные отжиги проводятся при меньших температурах, что естественно снижает активность титана к кислороду.

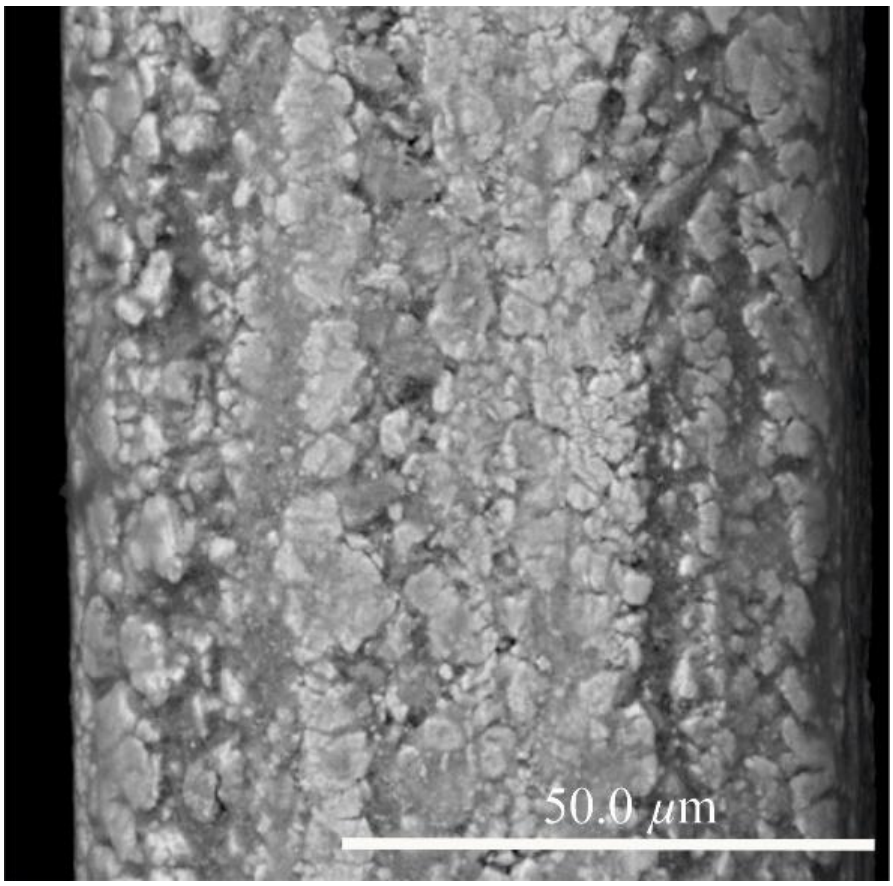


Рис. 1. Общий вид поверхностного оксидного слоя TiO_2 тонкой нити на основе никелида титана

Установлено, что для сплава ТН-20 характерны многочисленные двойниковые структуры, для ТН-10 такие области являются малочисленными. Двойниковые структуры образуются на границах зерен и имеют высокое значение для реализации эффекта стабилизации мартенситной фазы в сплавах на основе никелида титана.

Заключение

В ходе исследования обнаружено сходство макроструктуры тонких нитей на основе никелида титана заключающиеся в их композиционной структуре: оксидный слой TiO_2 + матрицы TiNi. На ряду со сходствами обнаружены отличия которые касаются объёмного содержания двойниковые структуры. – их объёмное содержание различно в зависимости от состава сплава. Данные структуры на наш взгляд имеют высокое значение для реализации эффекта стабилизации мартенситной фазы в сплавах на основе никелида титана.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00735.

Список литературы

1. Гюнтер В.Э. Термодинамические закономерности и особенности деформационного поведения биологических тканей и металлических материалов: методическое пособие. – Томск : Изд-во МИЦ, 2017. – 50 с.

УДК 536.464

Математическое моделирование процесса перехода к неустойчивому горению в нагретых микроканалах

Д.С. Астахов
Научный руководитель: профессор, к.ф.-м.н., И.А. Яковлев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Daniil.S.Astakhov@yandex.ru

Numerical simulation of the transition to unstable combustion in heated microchannels

D.S. Astakhov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Yakovlev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Daniil.S.Astakhov@yandex.ru

Abstract. *The combustion process in microburners takes place under conditions of heat recirculation and increased temperature of the adjacent walls. To study the combustion phenomenon on a small scale, a basic simplified model consisting of a narrow channel with external heating and a controlled wall temperature profile is used. Combustion in such a system is characterized by steady and unsteady modes. At present, there is no complete understanding of the nature of transient combustion in such systems, as there are conflicting conclusions regarding the nature of the unsteady transition. In this paper, different combustion modes and their transitions are considered in a flat channel with an external temperature gradient of different diameters. The main conclusions of the work are a detailed description of the transition process between stable and unstable combustion modes, as well as the features arising in such transitions.*
Key words*: FREI, oscillating flame, microchannel, unstable combustion*

Введение

Разработка микрогенераторов на основе термофотовольтаики с использованием небольшой камеры сгорания является хорошей заменой традиционным системам генерации энергии и химическим батареям [1]. В таких микрогенераторах размер камеры сгорания сопоставим с толщиной пламени. Это приводит к большому соотношению между поверхностью теплопотерь и объемом тепловыделения, что оказывает негативное влияние на диапазон стабилизации пламени и эффективности конверсии топлива [2]. Поэтому разработка технологий устойчивого горения для микромасштабных горелок имеет большое значение.

Эффективным способом улучшения микромасштабного горения является рекуперация тепла. Данные способы хорошо реализуются при теплообмене со стенками микрогорелки или с пористыми материалами [3]. Однако при приближении к пределу воспломеняемости возникают разного рода неустойчивости в поведении пламени.

Для изучения эффекта неустойчивости горения была предложена упрощенная модель, представляющая собой плоский канал с внешним нагревом. Изучая горение в такой системе Марута [4] выделил три характерных режима горения: при достаточной скорости потока реализуется нормальное устойчивое горение, постепенное снижение скорости потока приводит к возникновению неустойчивости пламени, с циклическим гашением и воспламенением, которое вновь стабилизируется в виде слабого пламени при крайне низких скоростях потока. Авторы охарактеризовали цикл колебаний пламени следующими стадиями: (1) распространение пламени навстречу холодному потоку; (2) гашение пламени в условиях повышенных теплопотерь; (3) заполнение канала свежей смесью до момента поджига; (4) поджиг свежей смеси в месте, где температура стенки достаточно высока. Этот механизм

нашел отражение в названии явления – пламя с повторяющимся гашением и воспламенением (в англоязычной литературе используется аббревиатура FREI).

Обзор литературы показал, что характер перехода между режимами горения разными авторами интерпретируется и как сверхкритическая бифуркация, т. е. плавный и непрерывный переход к неустойчивости, и как докритическая бифуркация, т. е. скачкообразный переход между стабильным режимом горения и FREI. В этой работе проведено систематическое исследование перехода между стабильным режимом горения и FREI в узких каналах различной ширины.

Экспериментальная часть

В данном исследовании оценивается сжигание бедной метановоздушной смеси (φ = 0,6) в плоском канале различной ширины (h = 0,85 - 2,00 мм). На стенке канала задавался линейный профиль температуры от 300 до 1500К на участке в 27 мм. Задача решалась в нестационарной постановке. Основные допущения в модели: поток является ламинарным, число Льюиса равно единице, число Прандтля равно 0,7, излучением пренебрегаем.

В области моделирования решались основные уравнения сохранения массы, импульса, массовой доли для каждого компонента смеси и энергии. Химическая реакция моделировалась двухступенчатым глобальным механизмом на основе уравнения Аррениуса. Плотность газа рассчитывалась из уравнение состояния несжимаемого идеального газа. Исходная сетка состоит из ячеек размером 70 мкм. В области химической реакции сетка адаптивно измельчалась до 17.5 мкм. Временной шаг составил 4 мкс.

Результаты

Для того, чтобы проиллюстрировать формирование неустойчивых режимов, при снижении скорости потока, были построены бифуркационные диаграммы, где показаны диапазоны изменения максимальной теплоты реакции, для различных значений средней скорости входного потока смеси (Рис. 1). Расчеты проводились постепенно, изменяя скорость среднюю входную скорость на постоянную величину. Таким образом расчет проводился в двух направлениях: от стабильного горения к неустойчивого и в обратном направлении.

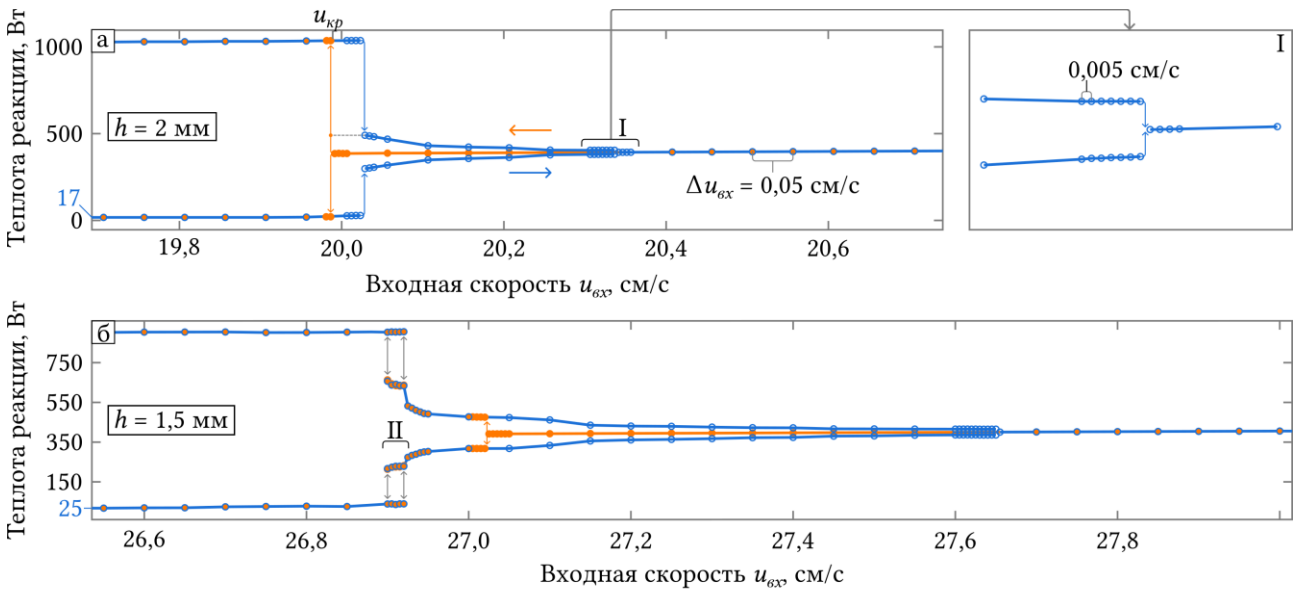


Рис.1. Бифуркационная диаграмма, демонстрирующая максимальную теплоту реакции в канале, в зависимости от средней входной скорости $u_{вх}$ для ширины канала h = 2 мм (а) и h = 1,5 мм (б). Оранжевым и синими цветами показаны различные направления последовательного счета

Рассмотрим поведение пламени в канале шириной 2 мм в направлении от устойчивого режима к FREI (Рис.1а). До входной скорости $u_{кр}$ = 19,98 см/с наблюдается стабильное устойчивое поведение пламени, однако время релаксации пламени к устойчивому состоянию, при приближении к критической входной скорости, увеличивается. В конечном счете при $_{кр}$ = $u_{кр}$ неустойчивое состояние пламени не стремиться к стабильному режиму, а активно развивается до режима FREI. Отсюда видна жесткая потеря устойчивости.

Теперь рассмотрим переход в направлении, от режима FREI до стабильного. Как видно из диаграммы, для некоторых значений скорости выше $u_{кр}$, наблюдается диапазон скоростей, при котором еще сохраняется FREI режим, что свидетельствует о бифуркационной природе поведения пламени. Далее, увеличивая скорость, FREI режим скачкообразно переходит в устойчивые осцилляции, которые отличаются от FREI малой амплитудой и отсутствием угасания и воспламенения самого пламени. Дальнейшее увеличение входной скорости пламени приводит к плавному уменьшению амплитуды осцилляций, но не к их затуханию. Однако при определенном значении выходной скорости режим горения резко становится стабильным. Этот переход выделен диапазоном I на Рис.1а. Для более точного рассмотрения процесса перехода, шаг по скоростям был уменьшен на порядок. В результате также наблюдается докритическая бифуркация в поведении пламени.

Теперь сравним полученные наблюдения с диаграммой, полученной для аналогичного канала, но с меньшей высотой (h = 1,5 мм; рис.1б). Поведение пламени при смене режимов для канала с меньшей высотой, в целом, подобно поведению для канала с h = 2 мм, но имея два существенных отличия. Первое отличие заключаться в возникновении осциллирующего режима при переходе от стабильного режима к FREI. Но и в таком случае наблюдается жесткая потеря устойчивости. Второе отличие заключается в возникновении смешанного режима, отмеченный диапазоном II (рис.1б). Смешанный режим характеризуется наличием колебаний с затуханием/воспламенением (FREI) и осцилляциями, имеющие значительно меньшую амплитуду, при одном и том же значении входной скорости.

Заключение

Данное исследование посвящено переходу от устойчивого пламени к осциллирующему в узких каналах с внешним нагревом. В результате исследования процесса перехода между режимами при горении бедной метано-воздушной смеси в плоских каналах разной высоты с внешним нагревом были установлены следующие особенности. Переход от обычного стабильного пламени к осциллирующему происходит через пульсирующий режим, который отличается от режима FREI тем, что в течение цикла отсутствует гашение. Формирование колебательной неустойчивости в канале с градиентом температуры имеет докритический характер. Во всех рассмотренных случаях наблюдалось явление гистерезиса. В каналах шириной менее 2 мм мы наблюдали комбинированный режим в виде чередования пульсирующих циклов и циклов с периодическим гашением и воспламенением.

Список литературы

1. Cai L. et. al. A comprehensive review on combustion stabilization technologies of micro/meso-scale combustors for micro thermophotovoltaic systems: Thermal, emission, and energy conversion // Fuel. – 2023. – V. 335. – P. 126660.
2. Ju Y., Maruta K. Microscale combustion: Technology development and fundamental research // Progress in Energy and Combustion Science. – 2011. – V. 37, № 6. – P. 669–715.
3. Peng Q. et. al. Experimental investigation on premixed hydrogen/air combustion in varied size combustors inserted with porous medium for thermophotovoltaic system applications // Energy Conversion and Management. – 2019. – V. 200. – P. 112086.
4. Maruta K. et. al. Characteristics of combustion in a narrow channel with a temperature gradient // Proceedings of the Combustion Institute. – 2005. – V. 30, № 2. – P. 2429–2436.

УДК 539.16

Статистическое моделирование поглощенной дозы для стерилизатора на основе импульсно-периодического ускорителя СИНУС-320

Д.К. Афанасьев
Научный руководитель: д.ф-м.н., В.В. Гаузштейн
Институт Сильноточной Электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: afanasiev@lfe.hcei.tsc.ru

Statistical simulation of absorbed dose distribution for a sterilizer based on pulse-periodic accelerator SINUS-320

D.K. Afanasiev
Scientific Supervisor: Ph.D., V.V. Gauzshtein
Institute of High Current Electronics, Russia, Tomsk, Academical str., 2/3, 634055
E-mail: afanasiev@lfe.hcei.tsc.ru

Abstract. *In the work, the possibility of using pulse-periodic electron accelerator SINUS-320 for sterilization of food products is studied. The research was carried out by the method of statistical modelling using the GEANT4 package. The results are presented in the form of dependence of the absorbed irradiation dose on the exposure depth. The initial data for the study were the accelerating voltage (350 kV, 400 kV, 450 kV and 500 kV) and the thickness of the irradiated product.*
Key words*: pulse-periodic electron accelerator, GEANT4, irradiation dose*

Введение

Облучение ионизирующим излучением различной продукции применяется уже более 50 лет. Наиболее активно такой вид обработки применяется в медицинской и пищевой продукции. В зависимости от цели и необходимости используются как разные типы излучения, так и различные энергетические диапазоны. Также по типу применяемых источников можно выделить радиоактивные препараты и ускорители заряженных частиц. Несомненным плюсом радиоактивных препаратов, таких как Co^{60} и Sr^{90} является их низкая стоимость. Однако интенсивность облучения таких источников на несколько порядков слабее, чем у ускорителей заряженных частиц, таких как, например, линейный ускоритель электронов. Действительно, для получения дозы более 1 кГр радиоактивные препараты не могут быть использованы. И наоборот, в ситуациях, где необходимо облучить какой-либо объем дозой несколько мкЗв, используются радиоактивные препараты. Для стерилизации пищевой продукции, как правило, необходима поглощенная доза более 1 кГр. Подробные обзоры применимости ускорителей электронов, а также источников гамма-излучения для облучения пищевой продукции приведены в работах [1, 2].

Цель данной работы – провести исследование возможности применения сильноточного импульсно-периодического ускорителя электронов СИНУС-320 в качестве стерилизатора пищевой продукции. Главная особенность ускорителя СИНУС-320 – высокий ток пучка (до 5 кА) и относительно низкая энергия ускоренных электронов (до 500 кэВ). В соответствии с упомянутыми особенностями ускорителя становится очевидной область применения: сыпучие или текучие продукты с низкой плотностью (до 1 г/см^3). Высокий ток пучка дает возможность значительно ускорить процесс получения необходимой поглощенной дозы.

Экспериментальная часть

Исследования были проведены методом статистического моделирования с применением пакета GEANT4. В основе модели лежит геометрия предполагаемого стерилизатора и начальные параметры ускоренных электронов. Отметим, что разработанный в CERN пакет GEANT4 хорошо зарекомендовал себя ранее при моделировании вторичного тормозного излучения для ускорителя СИНУС-350 [3, 4].

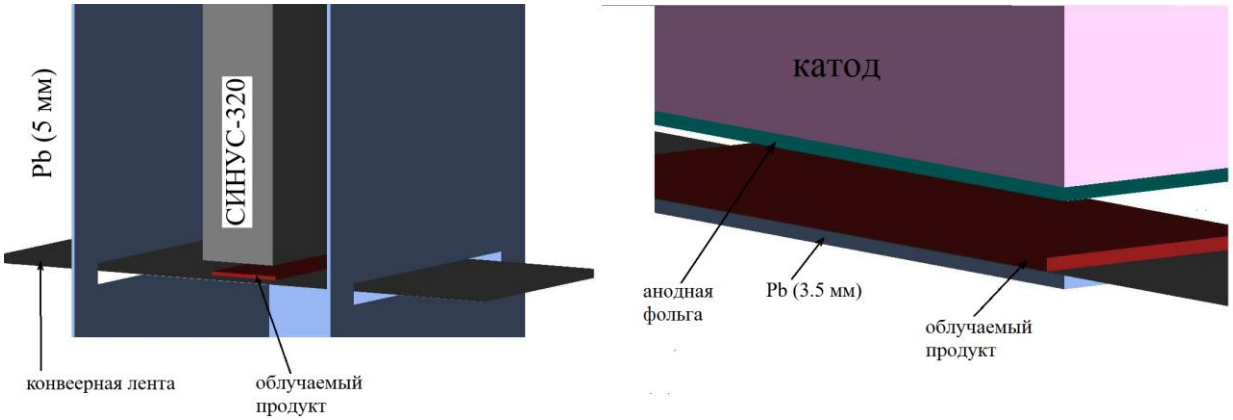


Рис. 1. Слева - общий вид стерилизатора. Справа детально показано место стерилизации

На рисунке 1 показана схема стерилизатора. Как видно, ускоритель расположен вертикально над конвейерной лентой. В качестве выходного окна ускорителя используется анодная фольга из алюминия, толщиной 50 мкм. Источником ускоренных электронов является катод. Пробивая анодную фольгу, электроны проходят 7 см воздуха и далее попадают в облучаемый продукт.

В зависимости от цели, ускоритель может работать в режиме ускорения электронов до 500 кВ и частотой импульсов до 200 Гц. Длительность импульса при этом лежит в пределах (10-15) нс. Более детальная информация о сильноточном импульсно-периодическом ускорителе электронов СИНУС-320 приведена в работе [5]. В данной работе исследования проведены для ускоряющего напряжения 350, 400, 450 и 500 кВ. Длительность импульса – 13 нс. В качестве облучаемого продукта был использован картофельный крахмал.

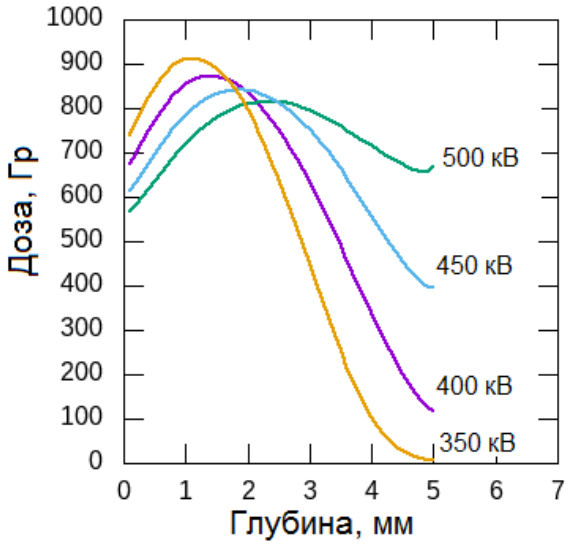


Рис. 2. Зависимость поглощенной дозы от глубины проникновения на примере картофельного крахмала для разных ускоряющих напряжений. Результаты получены для одного импульса

Результаты

На рисунке 2 приведены результаты зависимости поглощенной дозы от глубины проникновения для разных ускоряющих напряжений. Результаты приведены для одного импульса. Длительность импульса – 13.5 нс, ток пучка при этом – 4.5 кА. Видно, что с увеличением ускоряющего напряжения увеличивается глубина облучения. Основная цель работы – показать возможность равномерного облучения по глубине. Как видно, для напряжения 500 кВ разброс поглощенной дозы для глубины 5 мм не превышает 30 % (от 580 Гр до 800 Гр). Такой разброс вполне приемлем для стерилизации таких продуктов, как пшеничная мука, какао-порошок, сыпучие специи. Вопрос увеличения поглощенной дозы решается увеличением количества импульсов. Очевидно, что в предполагаемом подходе поглощенная доза будет кратна значению, получаемому при одном импульсе. Данный вывод вполне удовлетворяет целям стерилизации.

Заключение

В работе методом статистического моделирования было проведено предварительное исследование применения генератора СИНУС-320 для стерилизации пищевых продуктов на примере картофельного крахмала. Показано, что ускоритель СИНУС-320 позволяет эффективно стерилизовать крахмал толщиной слоя 5 мм при ускоряющем напряжении 500 кВ. Очевидно, что описанный метод подходит к стерилизации продуктов, близких по плотности и элементному составу к крахмалу, таких как мука, кофе и т.д.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00077, https://rscf.ru/project/24-29-00077/.

Список литературы

1. Ic E and Cetinkaya N. Food Safety and Irradiation Related Sanitary and Phytosanitary Approaches – Chinese Perspective // Radiation Physics and Chemistry – 2021. – Vol. 181, article number 109324.
2. Findlay D., Parsons T., Sene M. Experimental Electron Beam Irradiation of Food and the Induction of Radioactivity // International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes – 1992. – Vol. 43, № 2. – P. 567–575.
3. Afanasiev K.V. et al. GEANT4 simulation of parasitic X-ray radiation for backward wave oscillator SINUS-350 // Radiation Physics and Chemistry – 2022. – Vol. 195, article number 110059.
4. Afanasiev K.V. et al. Radiation dose simulation for high-current repetitively pulsed electron accelerator // Radiation Physics and Chemistry – 2023. – Vol. 204, article number 110713.
5. Totmeninov E. and Rostov V. Generation of a Sequence of Powerful Ultrashort Microwave Pulses Based on the Effect of Superradiance of a Relativistic Backward-Wave Oscillator with Reflectors at the Ends of the Interaction Space // Technical Physics Letters. – 2021. – Vol. 47, № 5. – P. 46–51.

УДК 531/534, 621.7, 621.785.5

Анализ неоднородности пластического деформирования приповерхностного слоя обрабатываемого материала при выглаживании

А.Ж. Ахметов
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: akhmetov.a.zh@ispms.ru

Analysis of plastic deformation inhomogeneity of processed material surface layer during burnishing

A.Zh. Akhmetov
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii, str., 2/4, 634055
E-mail: akhmetov.a.zh@ispms.ru

Abstract. *This article is devoted to the study of the inhomogeneity of plastic deformation of the surface layer of steel during burnishing. The burnishing of steel parts is used to create a nanostructured state of the material in the surface layers. To achieve this, it is important to realize a specific state of strain and stress. In this respect, numerical simulation is important. Here we have simulated burnishing using the finite element method implemented in the ABAQUS code. The influence of friction coefficient on changing plastic strain and displacement of surface layers is analyzed.*
Key words*: plastic strain inhomogeneity, burnishing, numerical modeling.*

Введение

В современных технологиях по обработке изделий из металлов и сплавов широко применяются различные методы поверхностного пластического деформирования [1]. Использование современных многофункциональных обрабатывающих центров позволяет проводить несколько операций за один цикл работы, что способствует дальнейшему развитию методов обработки материалов [2, 3]. Компьютерное моделирование физико-механических аспектов данных технологических процессов связано с решением связанных задач термомеханики [2]. Кроме контактного взаимодействия обрабатывающего инструмента с поверхностными слоями металла, для детального описания напряженно-деформированного состояния поверхностных слоев обрабатываемых деталей необходимо учитывать и другие сопровождающие процессы [3]. К ним, в первую очередь, относится генерация и распространение тепла как при трении в области контакта, так и при пластическом деформировании материала, а также отвод тепла от свободных поверхностей [1, 2]. Учет данных процессов позволяет более корректно определять локальные значения температуры в поверхностных слоях материала в процессе обработки, и, как следствие, соответствующие изменения характеристик материала и возможные изменения его структурно-фазового состояния.

Целью работы является учет указанных аспектов и коэффициента трения на неоднородность пластического деформирования поверхностных слоев стали ШХ15СГ при выглаживании методом компьютерного моделирования.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является обрабатываемый выглаживанием приповерхностный слой стали ШХ15СГ. Выглаживающий инструмент представляет собой цилиндрический индентор [1]. Рассмотрена задача контактного взаимодействия обрабатываемого материала и индентора, движущегося со скоростью V=25 м/мин под действием прижимающей силы F, равной 250 Н. Угол наклона индентора равен 2 градусам (рис. 1).

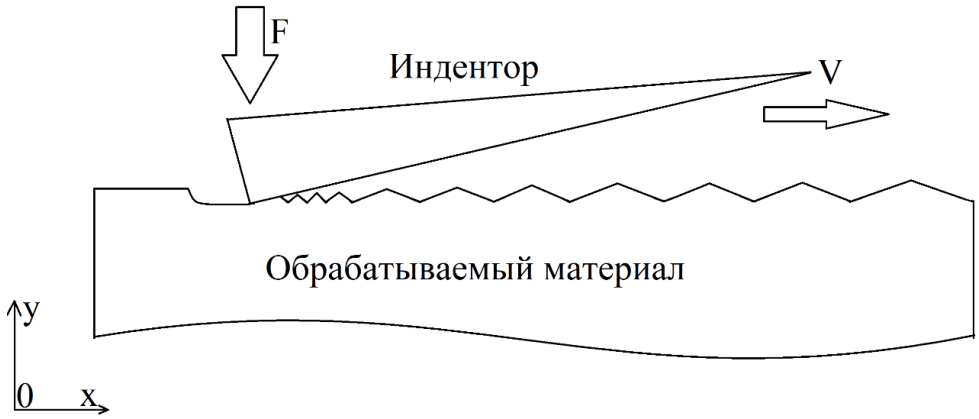


Рис. 1. Схема процесса выглаживания

Для более детального описания напряженно-деформированного состояния в зоне контакта использована двумерная связанная постановка задачи термомеханики в условиях плоской деформации. Для численного решения поставленной задачи использован компьютерный код ABAQUS/Explicit, в котором реализован метод конечных элементов. Одной из наиболее распространенных моделей материалов для описания упругопластического деформирования при механической обработке металлических материалов является модель Джонсона-Кука. Данная модель позволяет учитывать не только деформационное упрочнение, но и зависимость напряжения течения от скорости деформации и термического разупрочнение при повышении температуры.

Результаты

В ходе выполнения компьютерного моделирования процесса выглаживания были получены все параметры напряженно-деформированного состояния приповерхностного слоя материала. На рисунке 2 представлено распределение интенсивности пластической деформации в зоне контакта исследуемого материала и индентора при выглаживании.

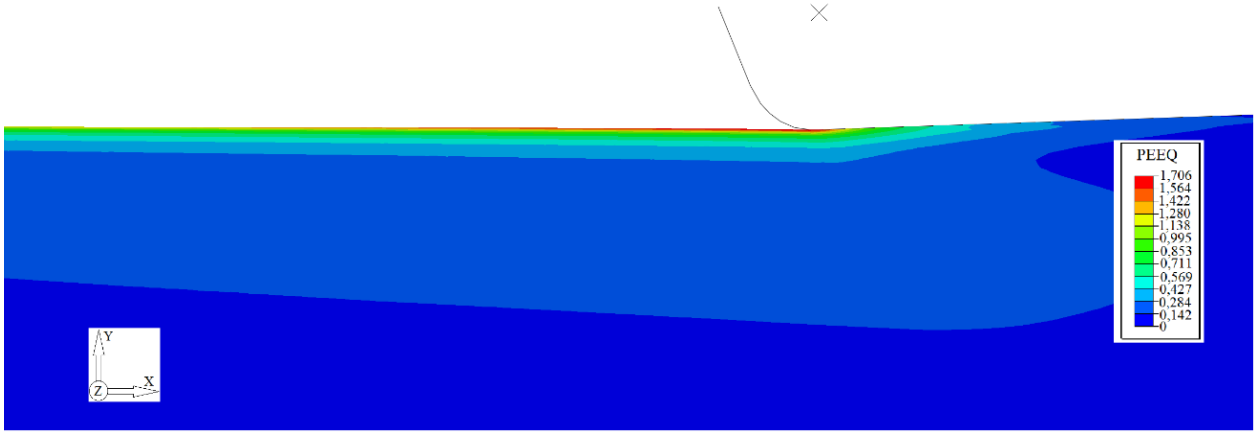


Рис. 2. Распределение пластической деформации в зоне контакта

Характер локализации пластической деформации обусловлен контактным взаимодействием и характеризуется неравномерным распределением величин деформации вглубь материала от его поверхности. Для более детального анализа неравномерности деформированного состояния приповерхностного слоя обрабатываемого материала были проанализированы графики изменения с глубиной горизонтальных смещений в зависимости от коэффициента трения между обрабатываемым материалом и индентором (рис. 3). Видно, что увеличение коэффициента трения привело к нелинейному увеличению смещений, а

именно при коэффициентах трения 0,15; 0,25; 0,35 разница между смещениями составляет порядка 5–6 мкм, однако при значении 0,4 изменение смещения по оси *X* увеличилось в 3 раза и составило 15 мкм.

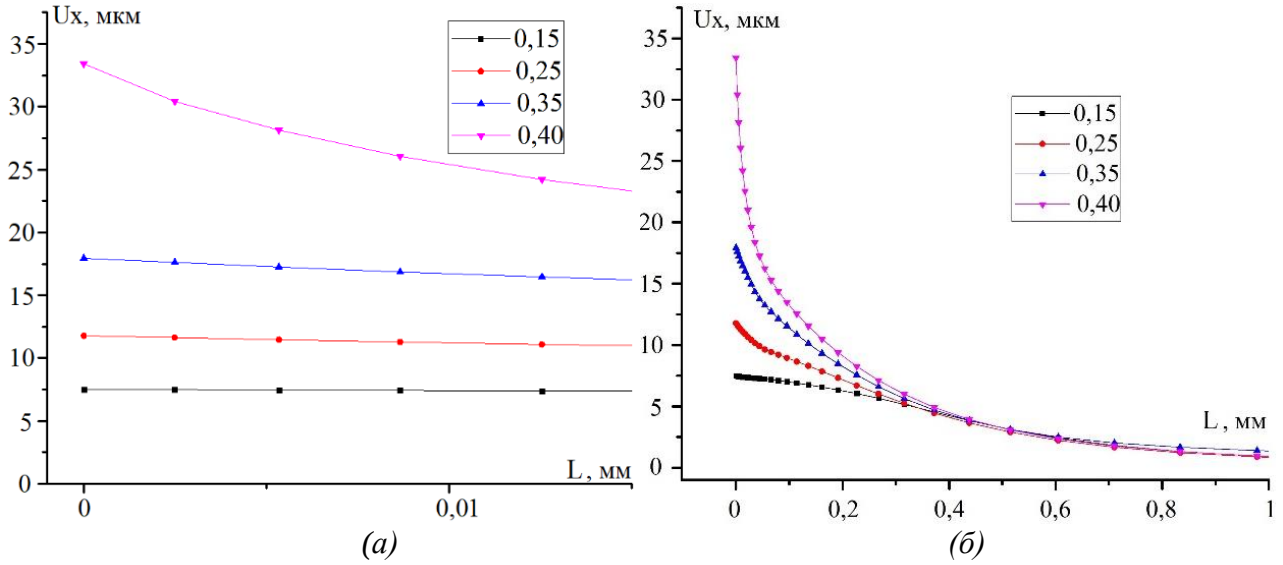


Рис. 3. Горизонтальные смещения приповерхностного слоя обрабатываемого материала толщиной 0,015 мм (а), 1 мм (б) при разных значениях коэффициента трения

Заключение

Проведенный анализ неоднородности деформации приповерхностного слоя стали ШХ15СГ при выглаживании на основе численного моделирования важен с точки зрения оценки условий для формирования нанокристаллической структуры. Полученные графики изменения горизонтальных смещений по глубине могут быть полезны для сравнения с экспериментальными данными и выявления достоверности результатов моделирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2022-0003

Список литературы

1. Kuznetsov V., Smolin I., Skorobogatov A., Akhmetov A. Finite element simulation and experimental investigation of nanostructuring burnishing AISI 52100 steel using an inclined flat cylindrical tool // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, Iss. 9, Art. num. 5324. – P. 1–21. DOI 10.3390/app13095324.

2. Кузнецов В.П., Скоробогатов А.С., Колубаев Е.А., Дмитриев А.И., Смолин И.Ю., Воропаев В.В., Воронцов И.А. Влияние траектории движения инструмента на равномерность упрочнения кольцевого участка стали 20Х13 поверхностной закалкой в процессе обработки трением с перемешиванием // Физическая мезомеханика. – 2023. – Т. 26, № 4. – С. 5 – 25. DOI: 10.55652/1683-805X_2023_26_4_5.

3. Valiev R., Estrin Y., Horita Z., Langdon T., Zechetbauer M., Zhu Y. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation // JOM. – 2006 – Vol. 58 – P. 33–39. DOI:10.1007/s11837-006-0213-7.

УДК 538.975

Влияние электрических параметров магнетронной распылительной системы на структурные и защитные свойства хромовых покрытий

Д.А. Ашихмин
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: daa39@tpu.ru

Influence of electrical parameters of magnetron sputtering system on structural and protective properties of chromium coatings

D.A. Ashikhmin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. D.V. Sidelev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: daa39@tpu.ru

Abstract. *In this work was obtained 3 types of the E110 alloy samples with Cr coatings, which was deposited by magnetron sputtering under different pulse frequency and duty cycle. The structural and protective properties of Cr coatings were investigated in relation of electrical parameters of power source of magnetron diode.*
Key words*: magnetron sputtering, pulse frequency, duty cycle, chromium coatings.*

Введение

В настоящее время одним из эффективных способов повышения безопасности эксплуатации тепловыделяющих сборок российских водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР) является нанесение защитных покрытий на внешнюю поверхность оболочек топлива. Согласно имеющимся данным в литературе, хорошие результаты по коррозионной стойкости показывают хромовые покрытия [1], нанесённые с помощью различных методов (дуговое испарение, плазменное напыление, магнетронное распыление и пр.). Их осаждение на поверхность элементов, выполненных из циркониевых сплавов, позволяет улучшить стойкость к высокотемпературному окислению, повысить износостойкость, снизить поглощение водорода [2]. Помимо этого, циркониевый сплав с Cr покрытием обладают приемлемыми механическими свойствами и высокой пластичностью согласно требованиям, предъявляемым к топливным оболочкам [3]. Установлено, что наиболее высоким защитными свойствами обладают Cr покрытия, нанесённые с помощью магнетронного распыления. Следует отметить, что осаждение Cr покрытий может быть выполнено при разных параметрах, что впоследствии оказывает влияние на их структурные и, как следствие, защитные свойства. Получаемая структура зависит от плотности потока и энергии осаждаемых частиц в процессе конденсации покрытия. Эти величины можно изменять, варьируя давление рабочего газа в камере, потенциал смещения на образцы, их температуру и др. Роль перечисленных параметров осаждения на свойства металлических покрытий уже хорошо описана в литературе, определены основные закономерности их влияния [4, 5]. Однако, в последнее время очень интенсивно развивается направление, связанное с разработкой электрических схем питания. Разработаны новые источники питания магнетронных распылительных систем с широкой вариацией импульсных параметров. Поэтому требуется рассмотреть влияние параметров источника питания магнетронной распылительной системы на свойства получаемых покрытий. Таким образом, настоящая работа направлена на установление закономерностей влияния электрических параметров источника питания магнетронной распылительной системы на структурные и защитные свойства хромовых покрытий.

Экспериментальная часть

Проведены 3 серии экспериментов по нанесению Cr покрытий на образцы из циркониевого сплава Э110. Для осаждения была применена схема, изображённая на рис. 1. Параметры осаждения покрытий представлены в таблице 1.

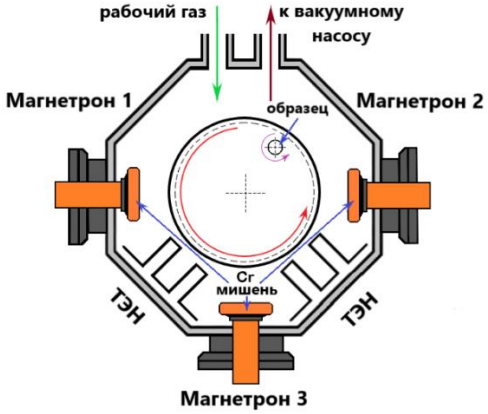


Рис. 1. Схема эксперимента по осаждению хромовых покрытий на циркоенивый сплав Э110

Таблица 1

Параметры осаждения Cr покрытий

Общие параметры						Изменяемые параметры	
№	P (Па)	Q_t (Вт/см^2)	U_b (В)	j_s (мА/см^2)	t (мин)	f (кГц)	d (%)
1	0,21	31	-100	8,02	110	40	80
2	0,19			4,93	121	40	50
3	0,22			4,32	102	10	50
Примечание: P – рабочее давление; Q_t – плотность мощности разряда; U_b – потенциал смещения; j_s – плотность ионного тока; t – время напыления; f – рабочая частота; d - коэффициент заполнения импульсов.							

Для исследования кристаллической структуры и микроструктуры полученных покрытий использовались методы рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Выполнено два вида испытаний коррозионной стойкости:

– высокотемпературное окисление образцов в атмосфере (1100 °C);

– высокотемпературное окисление образцов в водяном паре (1200 °C).

Результаты и

На рис. 2 приведены рентгеновские спектры образцов и рассчитанные текстурные коэффициенты.

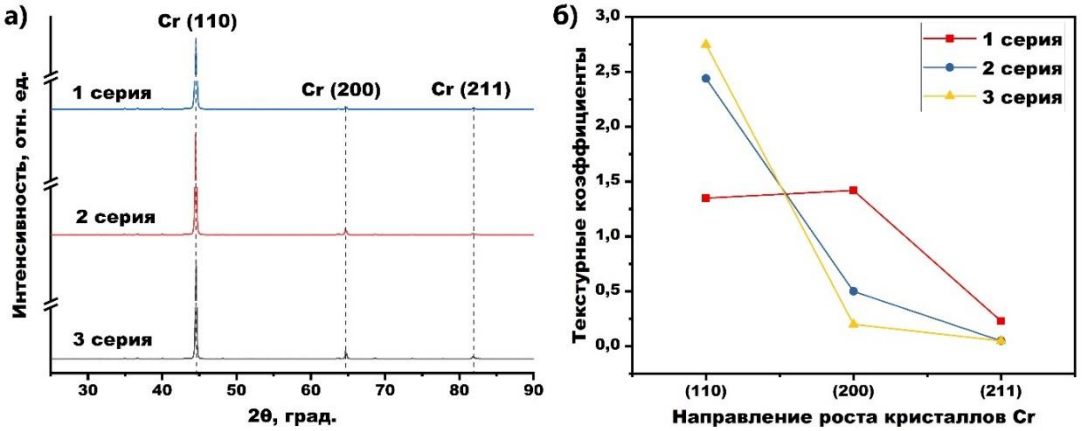


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с Cr покрытием (а) и значения текстурных коэффициентов (б)

Рост кристаллов Cr проходил в направлениях (110), (200) и (211). Однако для образцов из 1 серии направления (110) и (200) были выражены более ярко. Вероятно, это связано с наличием дополнительной энергии, которая и является причиной роста кристаллов в другом направлении. Источником этой энергии могут служить ускоренные ионы рабочего газа, которые бомбардируют подложку в процессе осаждения. В случае режима 1 на подложку поступает большее количество ионов, достигнуто более высокое значение ионного тока: 8,02, 4,93 и 4,32 мА/см^2 для серий 1, 2 и 3, соответственно.

Анализ коррозионной стойкости образцов выполнялся путём расчёта их удельного привеса после испытаний (рис. 3).

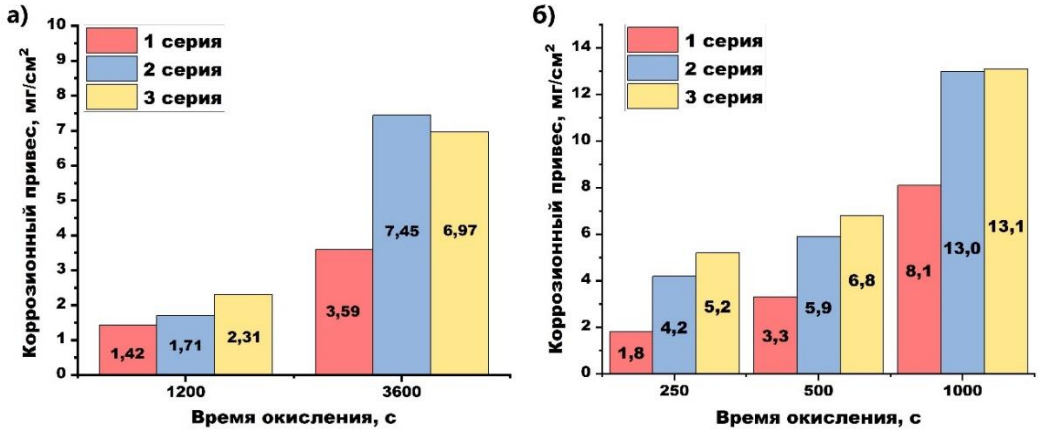


Рис. 3. Диаграммы привеса образцов в зависимости от времени изотермической выдержки при окислении в атмосфере (а) и водяном паре (б)

Из полученных зависимостей видно, что наиболее коррозионностойкими оказались образцы из 1 серии, т.к. они обладали самыми низкими значениями привеса, что говорит о меньшем количестве проникающего вглубь образцов кислорода.

Заключение

В результате проведённых исследований выявлена закономерность влияния электрических параметров источника питания магнетронной распылительной системы на структурные и защитные свойства хромовых покрытий.

Исследование выполнено в рамках выполнения гранта Президента РФ (проект № МК-3570.2022.4).

Список литературы

1. Bae J.H. et al. Effect of chromium coated zircaloy cladding of accident tolerant fuel on the best estimate LOCA methodology // Progress in Nuclear Energy. – 2022. – V. 151. – P. 104330.
2. Yan Y. et al. Oxidation, and Ductility Evaluation of Cr-Coated Zircaloy-4 Tubing // Metals. – 2022. – V. 12, № 12. – P. 1998.
3. Ma X. et al. Elastoplastic Deformation and Fracture Behavior of Cr-Coated Zr-4 Alloys for Accident Tolerant Fuel Claddings // Frontiers in Energy Research. – 2021. – V. 9. – P. 655176.
4. Kashkarov E.B. et al. Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 389. – P. 125618.
5. Sidelev D.V. et al. A comparative study on high-temperature air oxidation of Cr-coated E110 zirconium alloy deposited by magnetron sputtering and electroplating // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 433. – P. 128134.

УДК 538.97

Сверточные нейронные сети для реконструкции трехмерных моделей нейтронной томографии из неполных данных

Б.А. Бакиров, В.С. Смирнова
Научный руководитель: д.т.н. С.Е. Кичанов
Объединенный институт ядерных исследований,
Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980
E-mail: bulatbakirov@jinr.ru

Convolutional neural networks for reconstruction of 3D neutron tomography models from incomplete data

B.A. Bakirov, V.S. Smirnova
Scientific Supervisor: Dr. S.E. Kichanov
Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980
E-mail: bulatbakirov@jinr.ru

Abstract. *In the present study, we developed a new algorithm for reconstructing three-dimensional neutron tomography models from an incomplete data set. Our proposed method based on a convolutional neural network (CNN) demonstrated a higher quality of reconstruction using less than 72 projections compared to conventional algorithms. The use of the new algorithm will significantly save time for conducting a single tomographic experiment.*
Key words*: convolutional neural network, neutron tomography*

Введение

Метод нейтронной томографии получил широкое распространение в таких областях как материаловедение, геология, палеонтология, археология. Благодаря большой глубине проникновения, чувствительности к легким элементам и хорошему контрасту для элементов с близкими атомными номерами нейтронная томография позволяет получать информацию о внутренней структуре массивных образцов без предварительной пробоподготовки. Это позволяет проводить неразрушающие исследования конструкционных материалов, метеоритов, горных пород, археологических находок [1–3]. Однако существенным недостатком метода нейтронной томографии является большая длительность эксперимента. Это накладывает ограничение на исследование больших серий образцов, а также не позволяет изучать особо ценные археологические артефакты из-за большой радиационной нагрузки. Таким образом существует необходимость развития метода нейтронной томографии [4], в том числе с помощью новых алгоритмов обработки данных, которые позволят сократить необходимое количество данных для качественной реконструкции [5–7]. Наиболее перспективными среди них являются алгоритмы на основе сверточных нейронных сетей. Благодаря им появляется возможность проводить томографическую реконструкцию из небольшого набора угловых радиографических проекций, что значительно сокращает время на проведение эксперимента. Тем не менее остается открытым вопрос определения минимально необходимого числа радиографических проекций для получения качественной реконструкции [8]. Данная статья посвящена качественной и количественной оценке эффективности алгоритма томографической реконструкции с применением сверточных нейронных сетей при работе с 9, 18, 36, 72, 144 и 216 радиографическими проекциями.

Экспериментальная часть

Эксперименты по нейтронной томографии проводились на трех установках: станция нейтронной радиографии и томографии НРТ на 14 канале реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна), станция нейтронной томографии ДРАКОН на восьмом горизонтальном экспериментальном

канале реактора ИР-8 (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва), установка нейтронной радиографии и томографии ТИТАН на 1-ом канале исследовательского реактора ВВР-К (ИЯФ МЭ РК, Алмата). Время экспозиции для получения одного радиографического изображения с разрешением 2048×2048 пикселей варьировалось от 20 до 60 секунд. Для каждого исследуемого объекта снималось 360 проекций с угловым шагом 0.5 °. Полученные в результате нейтронные радиографические проекции исследуемых объектов корректировались с учетом темнового тока камеры и нормировались на падающий пучок в программном пакете ImageJ. Далее наборы радиографических проекций конвертировались в синограммы. Всего для обучения сверточной нейронной сети были использованы результаты 28 экспериментов, что соответствует 35605 изображениям в обучающем наборе данных и 3050 изображениям для валидации.

Результаты

Для реконструкции трехмерных моделей объектов исследования из неполного набора нейтронных радиографических проекций была разработана и обучена сверточная нейронная сеть с архитектурой U-net [9]. На вход нейронной сети поступает неполный набор радиографических проекций, снятых с угловым шагом больше, чем 0.5 °. Из этих проекций формируются синограммы: изображения, каждое из которых содержит информацию об одном слое трехмерной модели. Полученные синограммы восстанавливаются нейронной сетью до размера, соответствующего полному набору данных (360 проекций с шагом 0.5 °), а затем реконструируются алгоритмом обратного проецирования (filtred back projection, FBP) в трехмерную модель. Для оценки эффективности разработанного алгоритма выполнялась реконструкция фантомного изображения из неполного набора радиографических проекций стандартным методом и с применением нейронной сети (Рис. 1). Количественная оценка качества реконструкции выполнялась с помощью индекса структурного сходства (structural similarity index measure, SSIM).

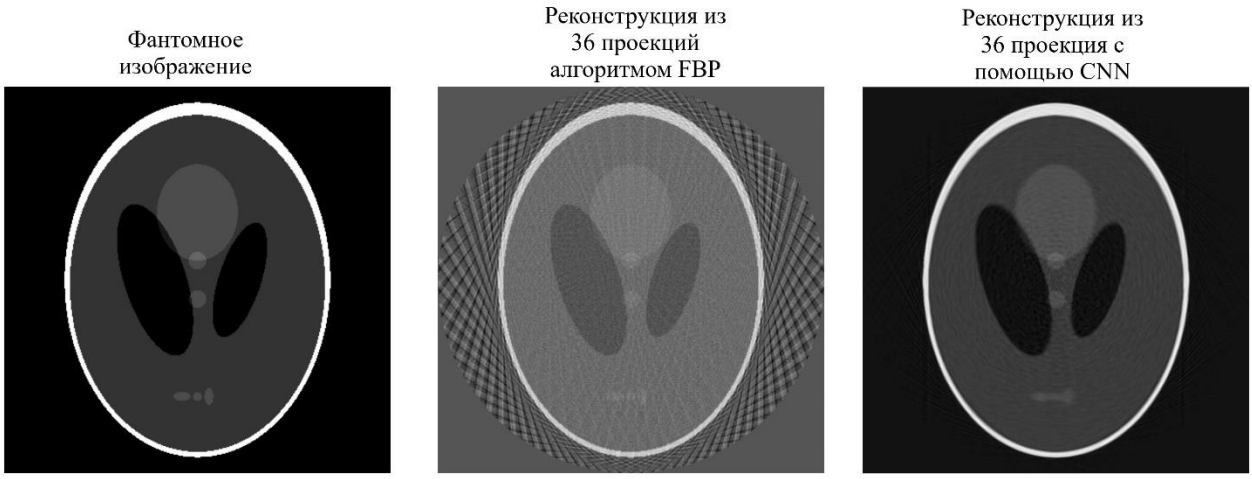


Рис. 1. Качественная оценка эффективности работы сверточной нейронной сети на примере реконструкции фантомного изображения из 36 радиографических проекций

Для определения минимально необходимого числа нейтронных радиографических проекций для качественной реконструкции нейронная сеть U-net была обучена на шести наборах данных, соответствующих 2,5 %, 5 %, 10 %, 20 %, 40 % и 60 % данных. Далее точность реконструкции с помощью нейронной сети сравнивалась со стандартными алгоритмами обратного проецирования и алгебраической реконструкции (simultaneous algebraic reconstruction technique, SART). Было показано, что при использовании 2,5 %, 5 %, 10 % и 20 % радиографических проекций алгоритм с применением CNN дает более высокое качество реконструкции (Рис. 2). По графику видно, что на данный момент оптимальной является

реконструкция из 72 проекций. Таким образом применение алгоритма на основе сверточной нейронной сети позволит экономить 80% времени на проведение нейтронного томографического эксперимента.

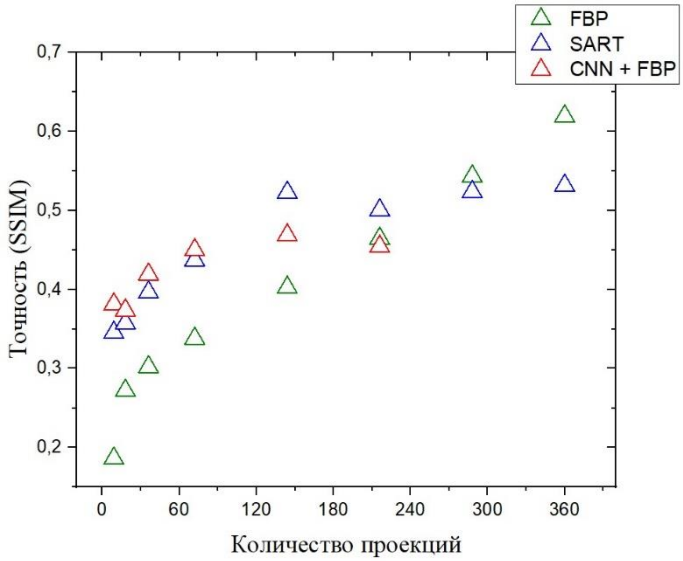


Рис. 2. Зависимость точности реконструкции от количества используемых радиографических проекций для различных алгоритмов реконструкции

Заключение

В результате работы был разработан и применен новый алгоритм томографической реконструкции нейтронных данных на основе сверточной нейронной сети из неполного набора радиографических проекций. Была показана эффективность нового алгоритма при реконструкции из 72 проекций и меньше. Применение разработанного алгоритма дает возможность существенно сократить время проведения нейтронных томографических экспериментов.

Список литературы

1. Podurets K.M. et al. Modern Methods of Neutron Radiography and Tomography in Studies of the Internal Structure of Objects // Crystallography Reports. Pleiades journals. – 2021. – Vol. 66, № 2. – P. 254–266.
2. Bakirov B. et. al. Phase Composition and Its Spatial Distribution in Antique Copper Coins: Neutron Tomography and Diffraction Studies // Journal of Imaging. – 2021. – Vol. 7, № 8. – P. 1-10.
3. Kichanov S.E. et al. A structural insight into the Chelyabinsk meteorite: neutron diffraction, tomography and Raman spectroscopy study // SN Appl Sci. – 2019. – Vol. 1, № 12. – P. 1563.
4. Schulz M., Lehmann E., Losko A. Neutron imaging // Non-Destructive Material Characterization Methods. Elsevier. – 2024. – P. 205–247.
5. Dong J., Fu J., He Z. A deep learning reconstruction framework for X-ray computed tomography with incomplete data // PLoS One. Public Library of Science. – 2019. – Vol. 14, № 11. – P. 1-17.
6. Scatigno C., Festa G. Neutron Imaging and Learning Algorithms: New Perspectives in Cultural Heritage Applications // Journal of Imaging. – 2022. – Vol. 8, № 10. – P. 1-11.
7. Dong H. et al. A scalable neural network architecture for self-supervised tomographic image reconstruction // Digital Discovery. – 2023. – Vol. 2, № 4. – P. 967–980.
8. Micieli D. et. al. Accelerating Neutron Tomography experiments through Artificial Neural Network based reconstruction // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 1–12.
9. Ronneberger O., Fischer P., Brox T. U-net: Convolutional networks for biomedical image segmentation // Lecture Notes in Computer Science. – 2015. – Vol. 9351. – P. 234–241.

УДК 538.9

Разработка алгоритмов для обработки данных ультразвуковых измерений в программном пакете MATLAB

И.Д. Балданова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Г.В. Гаранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: idb6@tpu.ru

Development of algorithms for ultrasonic measurements data processing in MATLAB software package

I.D. Baldanova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., G.V. Garanin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str.,30, 634050
E-mail: idb6@tpu.ru

Abstract. *The object of research was non-destructive ultrasonic control data obtained at the ultrasonic solid state analysis unit. The purpose of the work is to develop functions in MATLAB package for automation of processing and comparison of measurement results obtained at the ultrasonic solid state analysis unit. The results of the work will be included in the package of functions for further use in the processing of data obtained at the ultrasonic solid state analysis unit.*
Key words: *ultrasonic methods of nondestructive testing, coefficient of longitudinal wave attenuation coefficient, longitudinal wave velocity*

Введение

В данной работе рассматривается акустический метод неразрушающего контроля. Данный метод основан на анализе процесса распространения ультразвуковых колебаний в контролируемых объектах, с помощью которого можно определить такие характеристики материала объекта, как коэффициент затухания и скорость продольной волны. Одним из ограничений ультразвукового контроля является, что при измерении данных наличие шумов, нечетких границ материала, искажение данных на границах образца, не равномерное распределение значений в некоторых участках массива данных, а также возникновение систематической ошибки, которая заключается в боковом рассеянии ультразвуковой волны при отражении на верхней и нижней поверхностях контролируемых образцов, что оказывают влияние на результат контроля и затрудняет его интерпретацию. Решением данной проблемы является создание программного обеспечения, которое сможет автоматизировать операции обработки результатов измерений [1–3]. Целью данной работы является разработка функций в пакете MATLAB, которые позволяет автоматизировать операции обработки и сравнения результатов измерений, полученных на установке ультразвукового анализа твердого тела.

Экспериментальная часть

В данной работе полученные результаты контроля были измерены с помощью иммерсионного ультразвукового дефектоскопа. Определение скорости продольной волны производилось времяпролетным методом TOF. Функция TOF использует отражение ультразвуковых волн от границраздела для определения скорости звука, или размеров и положения дефектовв объекте контроля. Ультразвуковая волна распространяется по объекту контроля, когда встречается дефект, он вызывает отраженную волну и дифрагированную волны. Датчик одновременно принимает отраженные волны и дифрагированные волны. Путем измерения времени распространения отраженной или дифрагированной волны, можно определить размер и расположение дефекта, определить размер объекта контроля при

известной скорости ультразвуковой волны, или определить скорость ультразвуковой волны при известных размерах объекта контроля. Определение коэффициента затухания продольной волны в образцах производилось импульсным методом DECAY. Где функция DECAY – использует отражение ультразвуковых волн от поверхностей образца. Путем измерения коэффициента затухания распространения отраженной волны, и зная толщину образца можно определить скорость затухания амплитуд эхо-сигналов. Были даны ранее измеренные результаты контроля скорости и коэффициента затухания продольной волны в плоских образцах (рис. 1). Данные обрабатываются в пакете MATLAB. Данные коэффициента затухания и скорости продольной волны были получены с помощью импульсного метода DECAY и времяпролетного метода TOF соответственно. Данные из файлов были считаны с помощью готовых алгоритмов функций DECAY и TOF.

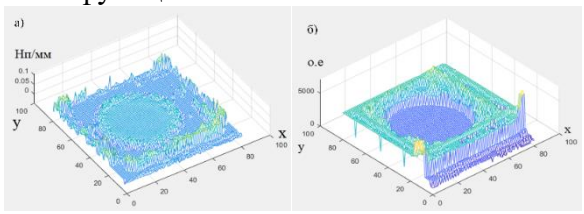


Рис. 1. Входные данные: а) массива функции DECAY; б) массива функции TOF

Результаты

Массив данных, полученный с помощью функцией DECAY (далее функция DECAY), содержит значения коэффициента затухания ультразвуковой волны. Обработка данного массива значений заключается в нахождении границ материала (создание маски), сглаживании массива, вычислении среднего значения коэффициента затухания. На рисунке 2 представлен массив коэффициента затухания до и после наложения маски.

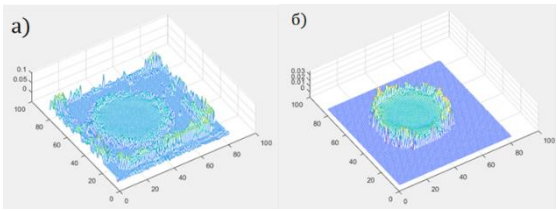


Рис. 2. Массив коэффициента затухания до и после наложения маски:
а) начальные данные коэффициента затухания; б) данные коэффициента затухания с наложенной маской

На рисунке 3 можно увидеть массив значений коэффициента затухания до и после сглаживания.

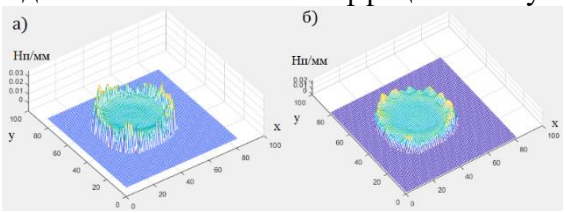


Рис. 3. Массив коэффициента затухания до и после сглаживания:
а) исходные данные коэффициента затухания с маской; б) сглаженные данные коэффициента затухания

Массив данных, полученный с помощью функции TOF (далее функция TOF), содержит данные для скорости ультразвуковой волны. Обработка данного массива значений заключается в нахождении коэффициента корректировки, который заключается в угловом отклонении продольной волны в образце. То есть при прохождении волны через поверхности образца вектор нормали в точке поверхностей образца, где прошла волна, отклоняется на некоторый угол относительно перпендикуляра к поверхности образца. Так как значение скорости продольной волны не изменяется сильно, датчик ультразвукового дефектоскопа может принять сигнал, который отразился от верхней и нижней поверхностей образца, поэтому можно вычислить

коэффициент корректировки. При умножении данного коэффициента на массив значений коэффициента затухания функции DECAY можно вычислить значения коэффициента затухания, которые более приближены к достоверным данным.

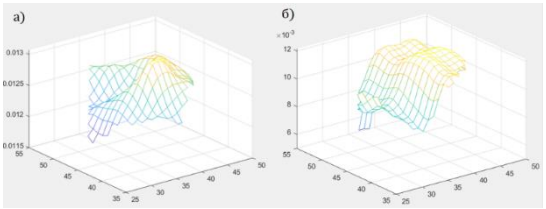


Рис. 4. Данные массива коэффициента затухания DECAY:
а) исходные обработанные; б) обработанные с учетом коэффициента корректировки

Были вычислены среднее значение коэффициента затухания (0,0108 Нп/мм) и квадратичное отклонение ($1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Нп/мм) массива с учетом коэффициента корректировки. Среднее значение коэффициента затухания (0,0225 Нп/мм) и квадратичное отклонение ($5{,}7 \cdot 10^{-4}$ Нп/мм) массива без учета коэффициента корректировки. Если посмотреть на рисунок 4, то после корректировки поверхность массива данных функции DECAY становится более равномерной и сглаженной. Также при сравнении средних значений коэффициента затухания до и после корректировки, данная величина уменьшается после проделанной операции, что значит систематическая ошибка, которая заключается в угловом отклонении продольной волны, устраняется. Можно сказать, что после проделанной работы, массив значений функции DECAY является более приближенным к реальному.

Заключение

В работе представлена разработка алгоритмов и реализация их в виде функций в пакете программ MATLAB, которые осуществляет следующие операции обработки данных ультразвуковых измерений: создание, наложение маски на массив данных коэффициента затухания и скорости продольной волны, и их сглаживание; расчет коэффициента корректировки, который характеризует угловое отклонение акустической волны; расчет среднего значения коэффициента затухания без учета и с учетом углового отклонения.

В рамках апробации разработанных функций были обработаны ранее полученные данные ультразвуковых измерений для нескольких образцов. Разработанные алгоритмы дают следующие результаты: распределение данных становится более сглаженным, устраняются физически необъяснимые вариации определяемых параметров; среднее значение коэффициента затухания с учетом коэффициента корректировки относительно среднего значения до корректировки уменьшается, что удовлетворяет ожиданиям. Можно сделать вывод, что систематическая ошибка, которая характеризует угол отклонения волны от поверхностей образца, с помощью коэффициента корректировки была минимизирована.

Список литературы

1. Аиша Х., Газанфар А., Тарик Майрадж Р.Х., Мухаммад И., Салман Н., Акил Ш., Абид Ш. Контроль и определение параметров сварной низкоуглеродистой стали Е 6013 с помощью ультразвукового контроля и преобразования Гильберта-Хуанга // Дефектоскопия. – 2021. – № 5. – С. 64–70.

2. Григорьева А.В., Максименко М.В. Метод обработки данных акустико-эмиссионного контроля для определения скорости и локации каждого сигнала // Компьютерные исследования и моделирование. – 2022. – Т. 14, № 5. – С. 1029–1040.

3. Долматов Д.О. Седнев Д.А., Булавинов А.Н., Пинчук Р.В. Применение алгоритма расчета в частотной области для ультразвуковой томографии слоисто неоднородных сред с использованием матричных антенных решеток // Дефектоскопия. – 2019. – № 7. – С. 12–19.

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

Формирование композита на основе гидрида магния и наноразмерного порошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводников

П.А. Баранова
Научный руководитель: доцент, к.т.н., В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 364050
E-mail: pab13@tpu.ru

Formation of the composite based on magnesium hydride and nano-sized aluminum powder obtained by electrical explosion of wires

P.A. Baranova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: pab13@tpu.ru

Abstract. *In this work, a composite based on magnesium hydride and nanoscale aluminum powder obtained by the method of electrical explosion of conductors was synthesized. Scanning electron microscopy was used to determine the average particle size of the composite depending on the diameter of the grinding balls. It is shown that with a decrease in diameter from 10 to 3 mm, the average particle size decreases from 2,7 to 2,2 microns. Diffractograms of the samples made it possible to calculate the values of microstresses for composites. The average value of the micro-voltage varies in the range of 0,004–0,006.*

Key words: *magnesium hydride, mechanical synthesis, nanoscale aluminum powder, electrical explosion of wires technology, structural and phase states, diameter of the grinding balls.*

Введение

Важными направлением водородной энергетики является получение, хранение, транспортировка и безопасное использование водорода [1–4]. Водород, за счет своего крайне небольшого размера и массы, может накапливаться в кристаллической решетке металлов с образованием гидридов. В связи с этим чаще всего в качестве материала для хранения водорода используются гидриды металлов. Одним из подходящих материалов-накопителей водорода является магний [5–8]. Но данный материал имеет существенный недостаток – высокая температура сорбции и десорбции. Существует необходимость разработки метода по устранению этого недостатка.

Добавление порошка алюминия, полученного электровзрывом проводника (ЭВП), позволит снизить температуры сорбции и десорбции водорода.

Метод ЭВП представляет собой процесс взрывного разрушения проволоки под действием тока, высокой плотности ($>10^{10}$ А/м^2). Материал проволоки трансформируется в наночастицы при условии, что плотность вводимой энергии достаточно высокая, чтобы качественно диспергировать металлическую проволоку на наночастицы. Характеристиками метода ЭВП являются длительность импульса тока и мощность взрыва [9–13]. Ранее, изучение влияния добавление порошка ЭВП-алюминия на свойства гидрида магния никем не проводилось. Также та температуру сорбции и десорбции может влиять размер частиц полученного композита. Важно определить параметры механосинтеза, при которых размер будет изменяться.

Из этого следует цель работы – изучение влияния диаметра размольных шаров при механосинтезе на свойства композита на основе гидрида магния и наноразмерного порошка алюминия, полученного методом электровзрыва проводника.

Результаты

Композиты MgH2-EEWAl 10 масс. % с разным параметром синтеза – размер шаров в мельнице (3 мм, 6 мм, 10 мм) синтезировались в планетарной шаровой мельнице YXQM-1L 3 часа с частотой вращения барабанов 900 об/мин. Микроструктура композитов и гистограммы распределения частиц композита, результаты анализа элементного состава представлены на рисунке 1.

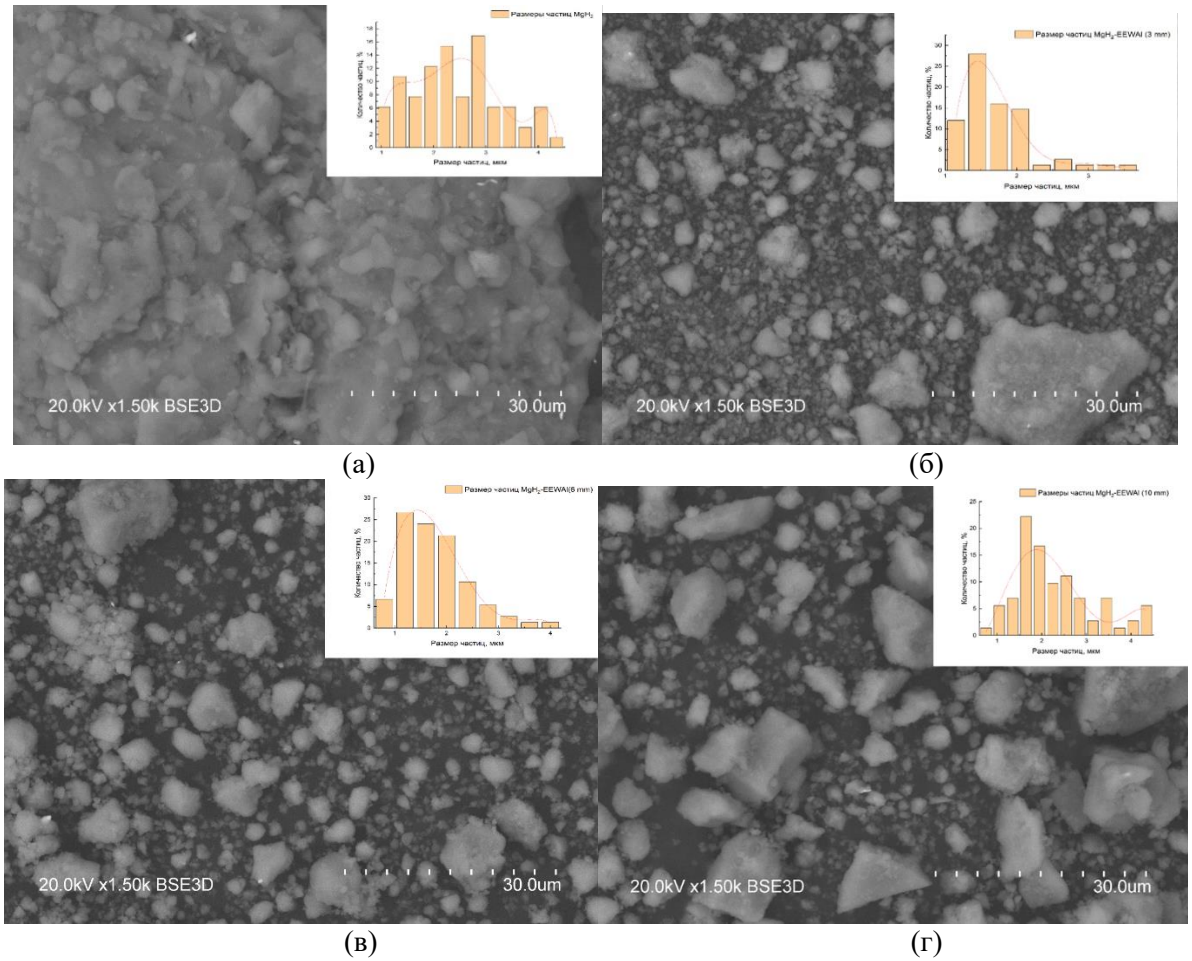


Рис. 1. СЭМ изображение композитов и гистограммы распределения размера частиц: а – MgH_2; б – MgH_2 EEWAl 10 масс % (3 мм); в – MgH_2 EEWAl 10 масс % (6 мм); г – MgH_2 EEWAl 10 масс % (10 мм)

Анализ кристаллической структуры композитов проведен методом дифракции рентгеновских лучей, используя дифрактометр XRD-7000S. На рисунке 2 представлен результат анализа фазового состава – присутствуют необходимые фазы.

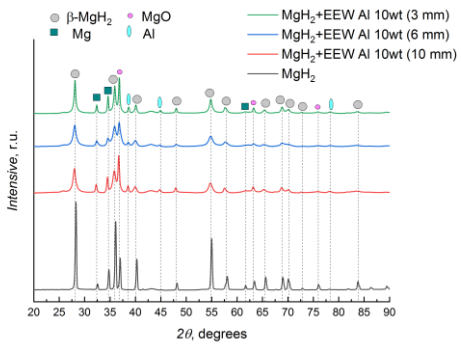


Рис. 2. Дифрактограммы гидрида магния и композитов с содержанием наноалюминия

Предположительно, чем выше значение микронапряжения, тем температура десорбции должна становиться меньше.

Заключение

В работе был синтезирован композит на основе гидрида магния и нанопорошка алюминия, полученного методом ЭВП. При синтезировании варьировался диаметр размольных шаров от 3 до 10 мм. Зависимость между диаметром шаров и средним размером частиц – с уменьшением диаметра шаров средний размер частиц уменьшается.

Список литературы

1. Котельникова С.А. Водородная энергетика: хранение водорода // Энергетические установки и технологии – 2022. – Т. 8, № 4. – С. 64–70.
2. Kudiiarov V.N. et al. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH2/MIL-101 (Cr) composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 976. – P. 173093.
3. Lyu J. et al. Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 22. – P. 8126.
4. Nazarenko O., Gromov A., Il'in A., Pautova J., Tikhonov D. Electroexplosive nanometals // Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications. – 2014. – P. 67–69.
5. Коник П.А. и др. Влияние механической активации интерметаллического соединения LaNi 2.5 Co 2.4 Mn 0.1 на абсорбцию водорода // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 784–788.
6. Mostovshchikov A.V., Goldenberg B.G., Nazarenko O.B. Effect of synchrotron radiation on thermochemical properties of aluminum micro- and nanopowders // Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol. 285. – P. 1–7.
7. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Коршунов А.В., Роот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов : учебное пособие – 2-е изд. – Томск : ТПУ, 2017. – 212 с. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: https://e.lanbook.com/book/106760 (дата обращения: 10.08.2024).
8. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках // Энергоатомиздат. – 1990. – 289 с.
9. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материала для аккумулирования водорода // Российский химический журнал им. Д.И. Менделеева – 2006. – № 6. – С. 49–55.
10. Надольский Д.С., Зиннатуллина Л.Р., Медведева Н.А. Водородоуккумулирующие материалы // Вестник Пермского университета. Серия «Химия» – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 106–125.
11. Константчук И.Г., Герасимов К.Б. Механохимические подходы к созданию материалов для аккумулирования водорода на основе гидридов металлов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22, № 1. – С. 1–9.
12. Sun Z., Lu X., Nyahuma F.M., Yan N., Xiao J., Su S., Zhang L. Enhancing Hydrogen Storage Properties of MgH_2 by Transition Metals and Carbon Materials: A Brief Review // Frontiers in Chemistry. – 2020. – Vol. 8. – P. 552.
13. Лукашев Р.В. Водород-аккумулирующие и водород-генерирующие системы MgH_2-C и AlH_3-C //Альтернативная энергетика и экология. – 2008. – № 2. – С. 39–46.

УДК 004.942

Выбор оптимальных параметров спиральной мишени, как источника закрученного излучения, методами численного моделирования

Н.С. Бердников
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nsb20@tpu.ru

Selection of optimal parameters of a spiral target as a source of twisted radiation using numerical modeling methods

N.S. Berdnikov
Scientific Supervisor: Ph.D., D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nsb20@tpu.ru

Abstract. *In this paper, we present the results of modeling diffraction emission from ring and spiral targets by numerical simulation methods. In the future, the results of this work will be useful for fabricating a spiral target and conducting an experiment on the generation of twisted radiation at the TPU microtron.*
Key words*: Diffraction radiation, twisted radiation, spiral target, numerical modeling.*

Введение

Недавние исследования свидетельствуют о том, что излучение со спиральным волновым фронтом, также известное как «закрученное», может стать новым инструментом в научных исследованиях. Закрученные частицы обеспечивают новую степень свободы – орбитальный угловой момент – и, таким образом, могут предоставить ценную дополнительную информацию о взаимодействиях фотонов, электронов и нейтронов с материалами [1]. В ТПУ на микротроне ведётся подготовка к исследованиям по генерации «закрученного» излучения в ГГц диапазоне с использованием спиральной мишени [2]. Важным этапом подготовки к исследованию является выбор параметров спиральной мишени.

Экспериментальная часть

Моделирование проводилось на основе имеющегося кода, написанном на языке Wolfram Language (14 версия), в который были внесены корректировки в части построения мишени. Была улучшена точность построения мишени. Теперь площадь геликоида, рассчитанная численно, совпадает с рассчитанной аналитически с точностью до 0.012 % (R_2 = 150 мм, R_1 = 10 мм, h = 114 мм). По результатам прошлых работ оптимальные значения внутреннего и внешнего радиусов спиральной мишени (геликоида) составили 10 и 200 мм, соответственно, для попадания максимума спектра излучения в область чувствительности детектора (~10 ГГц и выше) (см. [3] и ссылки в ней). Однако, в связи с уточнением параметров электронного пучка и ограничениями в изготовлении спиральной мишени, полученные результаты необходимо подвергнуть пересмотру и уточнению. В настоящей работе для численного интегрирования применялся метод Монте-Карло. В ходе моделирования производились расчёты угловых распределений интенсивности дифракционного излучения (ДИ) в двух сечениях, в максимуме которых рассчитывались спектральные распределения интенсивности ДИ.

Результаты

На рис. 1 приведены спектрально-угловые распределения ДИ от кольца и геликоида с различными внешними радиусами (R_2) и шагами спирали (h) с правосторонней закруткой и

разрывом вдоль оси OY в нижней полуплоскости для горизонтальной (W_x) и вертикальной (W_y) компоненты поля излучения при частоте 10.52 ГГц, что соответствует 4-ому порядку гармоники высокочастотного поля ускорителя. Энергия электрона составляет 5.7 МэВ. Расстояние от центра мишени до наблюдательной плоскости составляет 10 м по направлению движения частицы. Отсутствие асимметрии пиков на рис. 1 а и 1 б объясняется полной симметрией геометрии взаимодействия кольца с электронами. Сравнивая результаты для разных компонент поля излучения от кольца вдоль осей OX и OY видно, что излучение является поляризованным, как и следует из аналитической теории. Увеличение внешнего радиуса кольца приводит к смещению пиков интенсивности ДИ в сторону центра распределения.

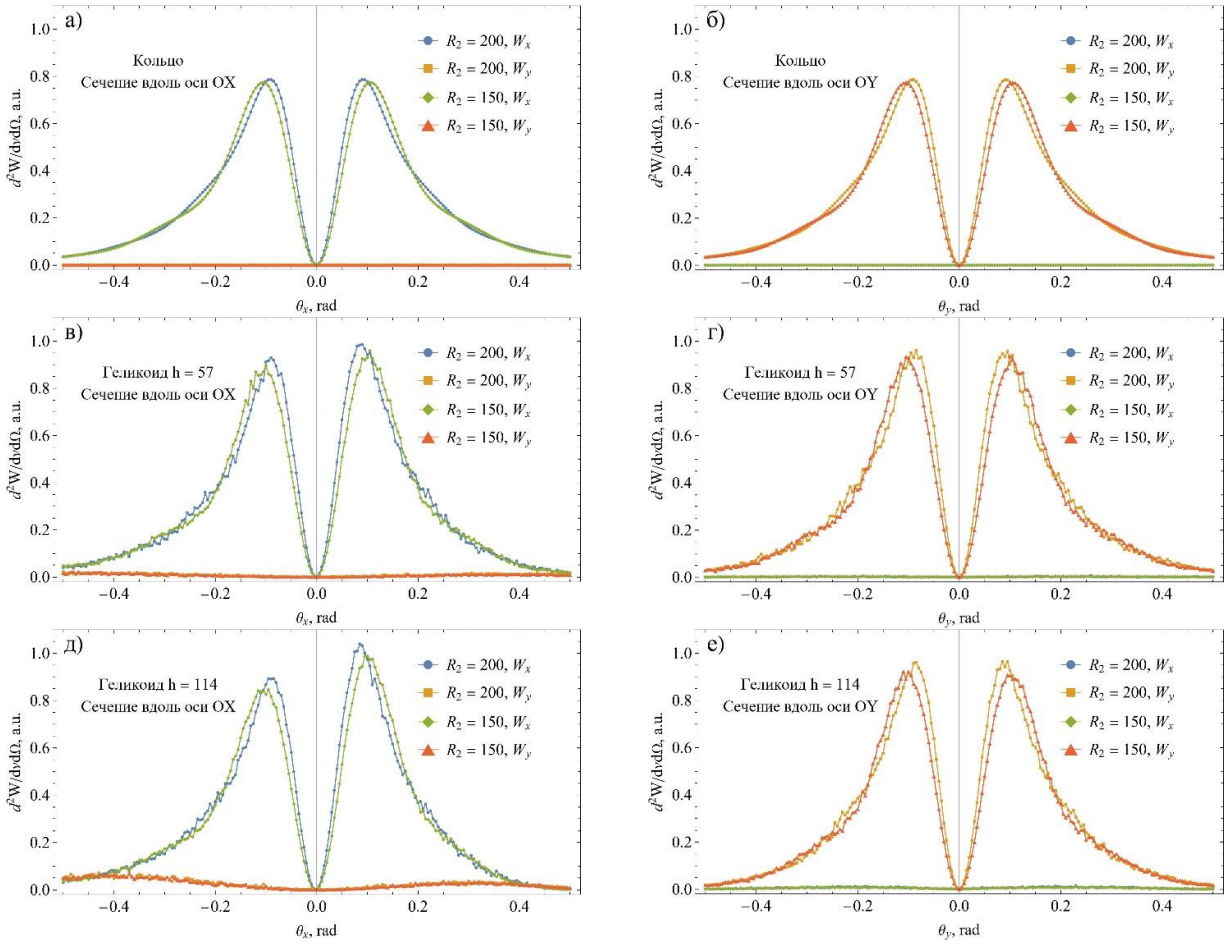


Рис. 1. Спектрально-угловые распределения ДИ от кольца (а, б) и геликоидов с шагом 57 мм (в, г) и 114 мм (д, е) вдоль оси OX (а, в, д) и вдоль оси OY (б, г, е)

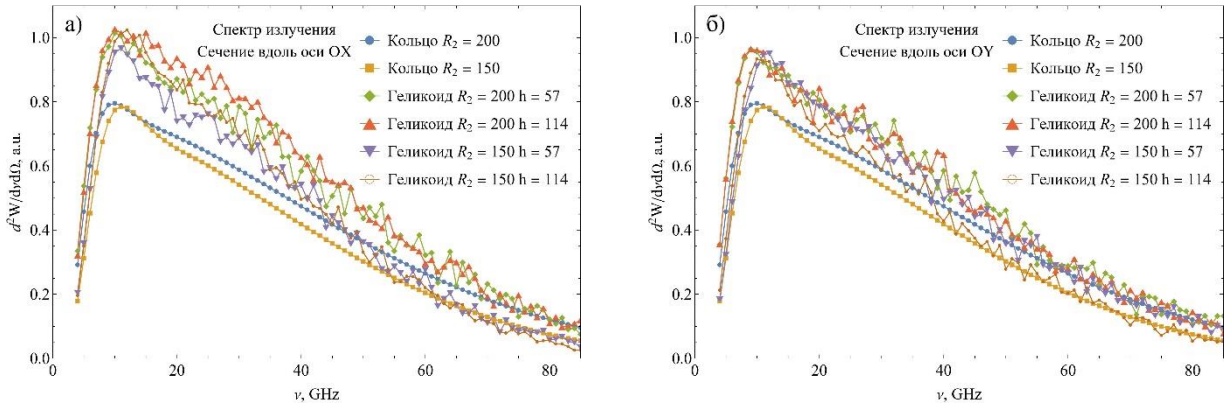


Рис. 2. Спектр от кольца и геликоида с разным внешним радиусом и шагом спирали вдоль оси OX (а) и OY (б)

Для ДИ от геликоида (рис. 1в-1е) характерна асимметрия пиков для углового распределения вдоль оси OX (для геликоида с шагом h = 57 мм асимметрия пиков составляет 5.68 % при R_2 = 200 мм и 6.67 % при R_2 = 150 мм) и симметрия для распределения вдоль оси OY, что обусловлено большей асимметричностью левой и правой части мишени, чем верхней и нижней части. Причем при увеличении шага спирали геликоида до h = 114 мм растёт асимметрия пиков интенсивности ДИ вдоль оси OX (до 14% для R_2 = 200 мм и до 14.3 % для R_2 = 150 мм). Характер изменения положения пиков при увеличении внешнего радиуса геликоида совпадает с результатами для кольца. На рис. 2а и 2б представлены спектры от колец и геликоидов с различными R_2 и h для компонент поля W_x и W_y, соответственно. Каждый спектр рассчитан для правых максимумов распределений на рис. 1. Для всех мишеней поведение спектров качественно идентичны. Максимум интенсивности ДИ на уровне 90 % (см. табл. 1) для всех мишеней попадает в диапазон чувствительности детектора, который предполагается использовать в измерениях. При уменьшении внешнего радиуса мишени происходит смещение пиков в сторону более высоких частот. При этом при увеличении шага спирали пики интенсивности ДИ смещаются в сторону меньших частот.

Таблица 1

Диапазон максимума интенсивности ДИ на уровне 90% для определенного вида мишени

Мишень	Диапазон максимума интенсивности ДИ
Кольцо, R_2 = 150 мм	9–16 ГГц
Геликоид, R_2 = 150 мм, h = 57 мм	9–14 ГГц
Геликоид, R_2 = 150 мм, h = 114 мм	10–15 ГГц
Кольцо, R_2 = 200 мм	8–17 ГГц
Геликоид, R_2 = 200 мм, h = 57 мм	9–16 ГГц
Геликоид, R_2 = 200 мм, h = 114 мм	8–17 ГГц

Заключение

В ходе проведенной работы было проведено моделирование свойств дифракционного излучения от кольцевой и спиральной мишени методами численного моделирования для выбора оптимальных параметров мишени. Результаты моделирования показали, что выбранные в предыдущих работах параметры мишеней при обновленных характеристиках электронного пучка и оптимизации численного кода остаются оптимальными для проведения эксперимента на микротроне ТПУ. Однако по технологическим причинам, связанными с изготовлением спиральной мишени, внешний радиус следует ограничить диапазоном 150–175 мм, и спектр излучения при этом по-прежнему будет попадать в диапазон чувствительности детектора.

Список литературы

1. Сербо В. Закрученные фотоны, электроны и нейтроны как новые инструменты исследований в физике [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://nuclphys.sinp.msu.ru/nseminar/сербо.pdf (дата обращения: 11.03.2024).

2. Бердников Н.С., Шкитов Д.А., Шевелев М.В. Подготовка к эксперименту по исследованию закрученного излучения на микротроне ТПУ // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Сборник тезисов докладов XI Международной научно-практической конференции, г. Томск, 07-09 сентября 2022 г. – Томск: Ветер, 2022. – С. 82–83.

3. Дышеков А.А. Моделирование свойств "закрученного" излучения, генерируемого электронами от спиральной мишени / А. А. Дышеков; науч. рук. Д. А. Шкитов // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, 17–20 февраля 2020 г., г. Томск. – Томск: ТПУ, 2020. – С. 35–36.

УДК 621.3.038.612

Моделирование магнитной структуры компактного 14 ГГц ЭЦР источника многозарядных ионов

К.И. Берестов, Д.К. Пугачёв, Д.С. Подойников
Научный руководитель: к.т.н. С.Л. Богомолов
Объединенный институт ядерных исследований,
Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980
E-mail: kib5@jinr.ru

Simulation of magnetic structure 14 GHz compact ECR Ion Source of multiply charged ions

K.I. Berestov, D.K. Pugachev, D.S. Podoynikov
Scientific Supervisor: Ph.D., S.L. Bogomolov
Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980
E-mail: kib5@jinr.ru

Abstract. *Multiple charged ion beams are of special interest in the fields of atomic and nuclear physics, material science and other applications. Electron cyclotron resonance (ECR) ion source can produce high intensity ion beams of high charge state in cw or pulse mode. All permanent magnet ECR ion sources have many advantages over traditional ECR ion sources composed of several axial room temperature solenoids and one permanent hexapole magnet, which make them suitable for heavy ion facilities based on high voltage platforms and Van de Graaff Accelerators. The article presents the results of simulations of the magnetic structure of the compact 14 GHz ECR Ion source based on permanent magnets for the production of multiply charged ion beams. The magnetic system consists of 7 permanent magnet rings (NdFeB) and hexapole. For different plasma chamber diameter, the optimal configuration of the magnetic system has been determined to obtain the Binj, Bext and Bmin values in the required range. The optimal position of UHF power input at which power reflection is minimal was determined.*
Key words: *ECR Ion source, plasma, magnetic fields, UHF.*

Введение

Ионные источники на основе электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР) нашли широкое применение во многих лабораториях мира для получения пучков ускоренных ионов, используемых в фундаментальных и прикладных исследованиях в области ядерной физики, физике твердого тела и др.

Результаты исследований [1] показали, что магнитное поле, создаваемое суперпозицией аксиального и радиального полей для удержания плазмы в ЭЦР-источнике и эффективного образования многозарядных ионов, должно удовлетворять следующим соотношениям магнитной индукции (B_{rad} – радиальное магнитное поле, B_{inj} – магнитное поле в области инжекции, B_{ext} – магнитное поле в области экстракции, B_{min} – минимальное магнитное поле на оси источника, B_{ECR} – резонансное магнитное поле):

$$B_{rad} = 2 \div 2.2\, B_{ECR};$$
$$B_{inj} = 3 \div 4\, B_{ECR};$$
$$B_{ext} \geq B_{rad};$$
$$B_{min} = 0.3 \div 0.45\, B_{rad}.$$

В университете IFUNAM (Мексика) на 5.5 MB ускорителе Ван де Граафа планируется проведение исследований в области низкоэнергетической ядерной физики и изучении свойств материалов. Для выполнения этих задач необходимо разработать ЭЦР-источник ионов, способный получать пучки многозарядных ионов. В связи с тем, что ЭЦР-источник будет

расположен на высоковольтном терминале ускорителя, габариты которого ограничены, то он должен быть компактным, и иметь низкое энергопотребление, так как доступная на терминале мощность ограничена 1 кВт. Источник будет находиться в объеме, находящимся под высоким давлением и напряжением, что делает трудным работы по его техническому обслуживанию, поэтому он должен иметь длительный, непрерывный ресурс работы (не менее 2000 ч.).

Целью работы является определение конфигурации магнитной системы для получения требуемого распределения магнитного поля, и определение оптимального положения ввода СВЧ с целью максимального поглощения мощности в резонансной зоне ЭЦР источника ионов.

Экспериментальная часть

Рабочая частота источника выбрана 14 ГГц, что позволяет выполнить магнитную систему полностью из постоянных магнитов. При выборе материала магнитов нужно учитывать критическое поле размагничивания, магнитную индукцию насыщения, коэрцитивную силу и температуру размагничивания. Для расчета выбран материал NdFeB (N48SH) [2]. Схематическое изображение магнитной системы показано на рисунке 1, а распределение магнитного поля на оси системы показано на рисунке 2.

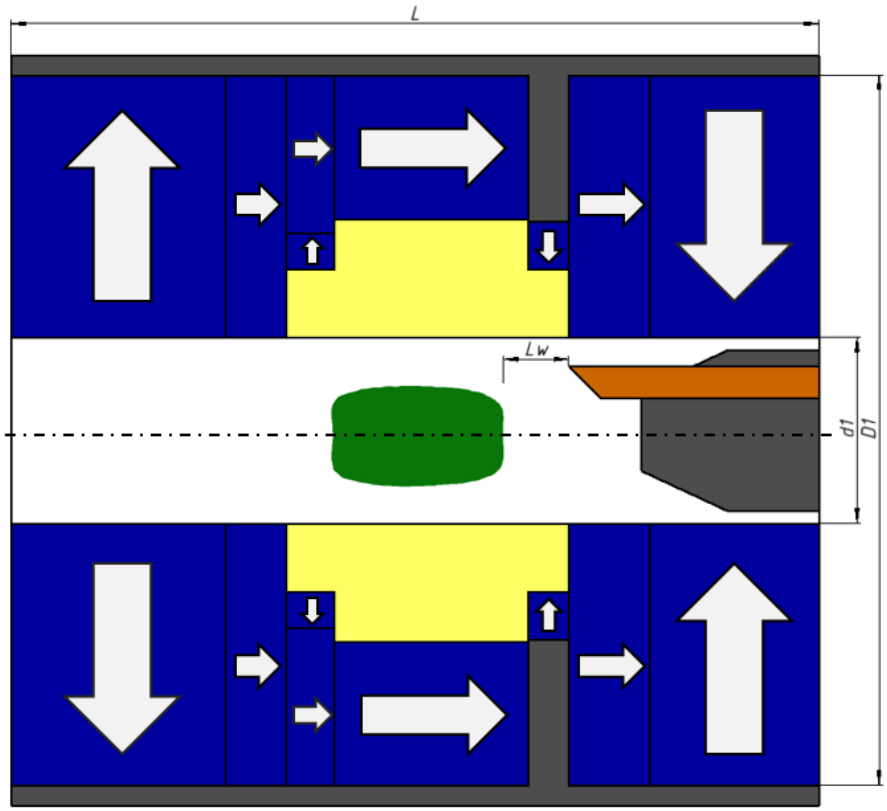


Рис. 1. Магнитная система источника. Синий – кольца для создания аксиального поля; Желтый – гексаполь; Серый – Сталь 10; Оранжевый – СВЧ ввод; Зеленый – область ЭЦР; Стрелки – Вектор намагниченности

Определено оптимальное положение ввода СВЧ, при котором значение отраженной мощности минимально. Значение напряженности электрического поля в области ЭЦР составило 52 кВ/м при уровне вводимой мощности 100 Вт.

Численное моделирование проводилось с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics [3].

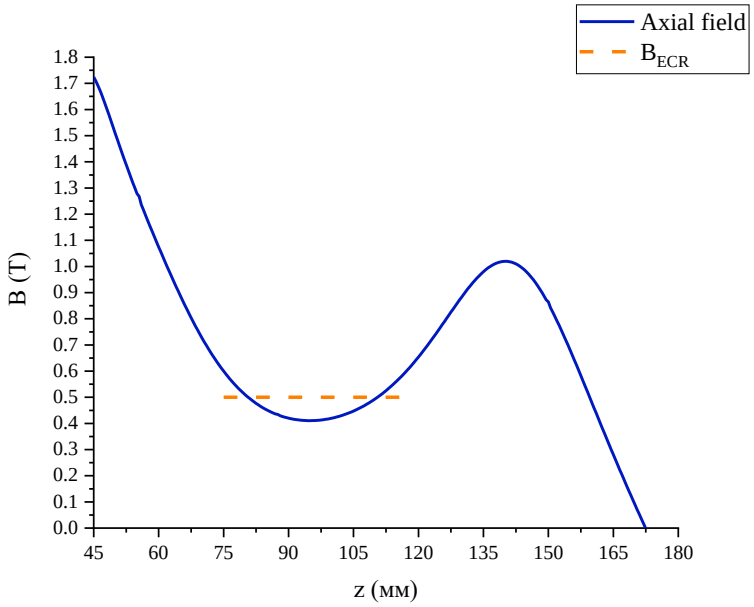


Рис. 2. Распределение магнитного поля на оси источника

Результаты

В таблице 1 представлены параметры магнитной системы, полученные в ходе моделирования, а также положение СВЧ ввода, при котором получается минимальное отражение мощности (L – длина магнитной системы, D_1 – диаметр магнитной системы, d_1 – диаметр камеры источника, m – масса магнитной системы, L_w – расстояние от ЭЦР зоны до волновода, r_w – положение волновода относительно оси камеры, P – падающая мощность, P_{ref} – коэффициент отраженной мощности).

Таблица 1

Параметры магнитной системы компактного 14 ГГц ЭЦР-источника ионов

L, мм	D_1, мм	d_1, *мм*	B_{inj}, Т	B_{ext}, Т	B_{min}, Т	B_{rad}, Т	m, кг	L_w, мм	r_w, мм	P, Вт	P_{ref}, %
200	176	46	1.74	1	0.4	1.13	38.47	20	11	100	2.51

Заключение

В результате проведенных исследований смоделирована магнитная система для 14 ГГц ЭЦР источника ионов. Магнитная система удовлетворяет условиям эффективного получения многозарядных ионов. Определено оптимальное положение ввода СВЧ, с минимальным коэффициентом отраженной мощности. Полученная конфигурация компактного 14 ГГц ЭЦР-источника ионов полностью удовлетворяет требованиям, необходимым для его размещения в ускорителе Ван де Граафа.

Список литературы

1. Gammino Santo. Production of intense beams of highly-charged ions // AIP Conference Proceedings. – Upton, New York (USA). – 2001. – Vol. 572, № 1. – P. 272–281.

2. ARNOLD MAGNETIC TECHNOLOGIES. Neodymium Iron Boron Magnet Catalog. – Текст: электронный // 2021. – №. Rev. 210607. – URL: https://www.arnoldmagnetics.com/wp-content/uploads/2019/06/Arnold-Neo-Catalog.pdf (дата обращения: 29.02.2024).

3. COMSOL - Software for Multiphysics Simulation // COMSOL: сайт. – URL: www.comsol.com (дата обращения: 29.02.2024).

УДК 661.68

Разработка метода синтеза электрокаталитических материалов на основе карбида кремния

С.А. Битенко, Д.С. Никитин, И.И. Шаненков
Научный руководитель: к.т.н. Ю.Л. Шаненкова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sab51@tpu.ru

Development of a method for the synthesis of electrocatalytic materials based on silicon carbide

S.A. Bitenko, D.S. Nikitin, I.I. Shanenkov
Scientific Supervisor: Ph.D. Yu.L. Shanenkova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sab51@tpu.ru

Abstract. *As a result of the research, a nano-sized product containing silicon carbide was obtained through carbonization and plasma dynamic synthesis from rice husk. The product, when modified with 5% platinum, is able to reach the electrocatalytic activity comparable to the commercial sample.*
Key words*: silicon carbide, plasma dynamic synthesis, electrocatalytic activity.*

Введение

Карбид кремния (SiC) известен науке как материал, который обладает множеством полезных свойств, таких как высокая твердость и износостойкость, высокая температура плавления и теплопроводность, а также низкая плотность [1]. Кроме того, наноструктуры карбида кремния обладают значительным прикладным потенциалом. Благодаря своей большой площади поверхности нано-SiC может использоваться в качестве вспомогательного материала для электрокаталитических реакций. Он способен демонстрировать более высокую проводимость, чем монокристаллический SiC. К сожалению, нано карбид кремния не обладает достаточной электропроводимостью для его прямого применения в чистом виде в топливных элементах [2].

В настоящий момент процесс синтеза нано-SiC по-прежнему остается достаточно сложным. Это соединение получают в электрических печах при восстановлении кварцевого песка углеродом. Помимо этого существует множество методов получения наноструктур карбида кремния, таких как высокоэнергетическая шаровая мельница, синтез горением [3], лазерная абляция, карботермическое восстановление, химическое травление, золь-гель процесс, CVD. В частности, некоторые из них могут использовать в качестве исходных веществ различные виды отходов, в том числе, отходы сельского хозяйства с высоким содержанием кремния [4].

Таким образом, одной из фундаментальных научных задач современного материаловедения является разработка новых методик получения наноструктур карбида кремния. В то же время, такой прекурсор как биомасса решает и проблему утилизации отходов, и получения соединения SiC. В настоящей работе предлагается осуществлять синтез наноструктурированного карбида кремния путем плазмодинамического синтеза.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для получения карбида кремния использовались сельскохозяйственные отходы в виде рисовой шелухи. Измельченная шелуха подвергалась термической обработке путем окислительной карбонизации при пониженной температуре в 460 градусов Цельсия.

Карбонизированный материал, обогащенный кремнием, смешивали с углеродом до достижения стехиометрического соотношения и использовали в качестве прекурсора в процессе плазмодинамического синтеза. Полученная смесь биочара с углеродом помещались в канал формирования плазменной структуры коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами. При электропитании ускорителя от емкостного накопителя энергии с зарядными параметрами (при максимальной энергии заряда W = 360 кДж, максимальной емкости C = 28,8мФ и максимальном зарядном напряжении U = 5кВ) происходило формирование дугового разряда с сопутствующей возгонкой исходной порошкообразной смеси до жидкофазного состояния. Полученная плазменная структура ускоряется и в головном скачке уплотнения реализуются экстремальные условия, необходимые для синтеза карбида кремния. Благодаря высокой скорости охлаждения синтезированный материал формируется в наноразмерном состоянии в виде порошка на стенках камеры-реактора. Рис. 1 отображает достижение необходимых энергетических условий для синтеза нано карбида кремния.

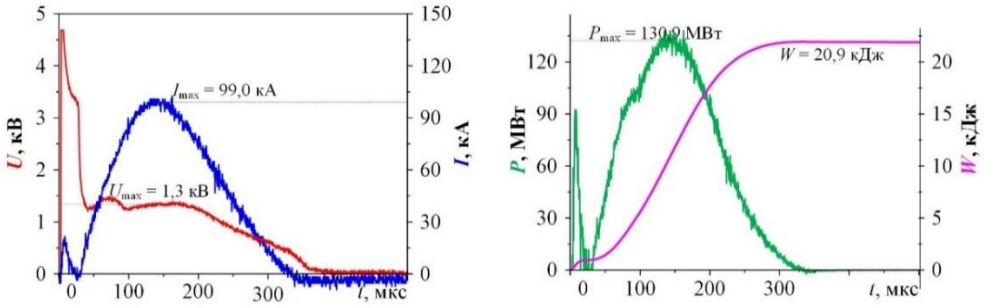


Рис. 1. Типичные осциллограммы тока и напряжения на электродах ускорителя, кривые мощности разряда и выделяемой энергии

С целью изучения микроструктуры исходных материалов, биочара и продуктов синтеза использовались методы сканирующей электронной микроскопии (микроскоп TM-3000 и Apreo S LoVac). Элементный анализ образцов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (последовательный спектрометр XRF-1800). Фазовый состав биоуглей изучали методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD-7000).

После плазмодинамического синтеза были исследованы электрокаталитические свойства методом трехэлектродной ячейки (электрохимический анализатор Potentiostat CHI604e). Данная процедура заключается в следующем: нанопорошок карбида кремния добавляли к раствору дистиллированной воды и водного раствора Nafion, далее диспергировали полученную смесь и наносили ее на поверхность рабочего электрона.

После высыхания капли проверяли каталитическую активность материала в трехэлектродной ячейке. Для получения финального заключения это свойство нано карбида кремния оценивали путем сравнения таких основных характеристик, как перенапряжение и наклон Тафеля. Синтезированные порошки были улучшены платиной методом мокрой пропитки.

Результаты

Для анализа полученного продукта производились аналитические исследования исходных материалов. За основу были взяты такие сельскохозяйственные отходы, как рисовая шелуха. Согласно CHNS-O анализу, химический состав исходной рисовой шелухи следующий: C–51,6 %, H–6,8 %, N–0,1 %, O–41,5 %. В дальнейшем рисовая шелуха обрабатывалась в процессе карбонизации для получения золы, которая выделяется высоким содержанием кремния. Полученный биочар частично сохраняет микроструктуру исходного органического сырья, и, благодаря высокой доле кремния, возможен процесс синтеза карбида

кремния при добавлении углеродного прекурсора, в качестве которого был использован материал сибунит. В результате плазмодинамического синтеза формируется нанодисперсный порошок, содержащий карбид кремния с кристаллической структурой гексагональной фазы с возможностью появления кубической. На рисунке 2 представлены микроснимки синтезированного порошка, по которому очевидно формирования наноразмерной структуры.

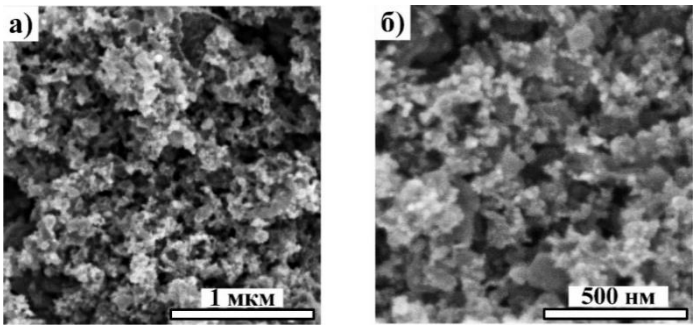


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии продуктов плазмодинамического синтеза

В таблице 1 приведены результаты испытаний полученных материалов в качестве электрокатализаторов. Представлены данные по испытанию продукта в исходном виде (SiC) и модифицированном платиной (5Pt/SiC). В сравнении с коммерческим материалом на основе платины (Pt/C, Hispec 3000), продукт синтеза в чистом виде отличается невысокой каталитической активностью, судя по величине η_{10}, однако даже после добавления малого количества платины (5 %) становится сравним по своим характеристикам с коммерческим образцом.

Таблица 1

Результаты испытаний каталитической активности

Образец	η_1, мВ	η_{10}, мВ	η_{100}, мВ	b, мВ/дек
SiC	351±26	494±14	652±31	125±30
5Pt/SiC	-	24±4	93±5	34±2
Pt/C (Hispec 3000)	-	21±3	118±5	30±2

Заключение

В результате проведенных исследований получен наноразмерный продукт, содержащий карбид кремния, путем последовательных карбонизаций и плазмодинамического синтеза из рисовой шелухи. Продукт при модификации 5 % платины способен проявлять электрокаталитическую активность, сравнимую с коммерческим образцом.

Исследование выполнено при поддержке Государственного задания № FEWZ -2024-0013.

Список литературы

1. Papanasam E., Prashanth K.B., Chanthini B., Manikandan E., Agarwal L. A comprehensive review of recent progress, prospect and challenges of silicon carbide and its applications // Silicon. – 2022. – Vol. 14. – P. 12887–12900.

2. Fang L., Huang X.P., Vidal-Iglesias F.J., Liu Y.P., Wang X.L. Preparation, characterization and catalytic performance of a novel Pt/SiC // Electrochem. Commun. – 2011. – Vol. 13. – P. 1309–1312.

3. Li F., Cui W., Tian Z., Zhang J., Du S., Chen Z., Zhang S., Chen K., Liu G. Controlled preparation of core-shell SiC/graphene powders by combustion synthesis // Mater. Today Commun. – 2022. – Vol. 33, Article 104610.

4. Wang Y., Dong S., Li X., Hong C., Zhang X. Synthesis, properties, and multifarious applications of SiC nanoparticles: a review // Ceram. Int. – 2022. –Vol. 48. – P. 8882–8913.

УДК 69.018.620.187

Влияние структуры на R-мартенситные превращения в нанокристаллическом сплаве Ti – 50.9 ат. % Ni

С.М. Биттер, С.Л. Гирсова, Т.М. Полетика
Научный руководитель: д.ф.-м.н., Т.М. Полетика
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: bitter_sm@ispms.ru

Effect of the structure on R-martensitic transformations in nanocrystalline Ti – 50.9 at.% Ni alloy

S.M. Bitter, S.L. Girsova, T.M. Poletika
Scientific Supervisor: Dr., T.M. Poletika
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: bitter_sm@ispms.ru

Abstract. *The effect of the structure of the nanocrystalline Ti-50.9 at.% Ni alloy after various heat treatments on the B2→R transformation and morphology of the R-phase has been studied. It is shown that the morphology of the R-phase in the alloy depends on the type of precipitation of coherent Ti_3Ni_4 particles during aging and varies from nanodomain in low-temperature aging (at 300 °C) to lamellar self-accomodation in conditions of intensive particle precipitation (at 400 °C).*
Key words: *nanocrystalline structure, martensitic transformations, R-phase morphology, aging heat treatment.*

Введение

Сплавы на основе TiNi обладают уникальными механическими свойствами, высокой биосовместимостью и коррозионной устойчивостью, что делает их наиболее предпочтительным материалом для использования в медицине и технике. Важнейшими свойствами TiNi являются эффекты памяти формы и сверхэластичности, в основе которых лежат термоупругие мартенситные превращения. Большое внимание привлекают нанокристаллические (НК) сплавы TiNi с избытком никеля (50.6-50.9 ат. %), полученные путем интенсивной деформационной обработки. Эти сплавы подвержены старению с образованием когерентных частиц фазы Ti_3Ni_4, выделение которых приводит к смене цепочки мартенситных превращений с B2↔B19′ на B2↔R↔B19′ через переходную R-мартенситную фазу. Механизмы R-превращений в НК TiNi, в отличие от превращения B2→B19,′ изучены недостаточно, мало накоплено информации о микроскопических механизмах R превращений и переориентаций. Это связано со сложностью исследования наноструктуры сплавов TiNi, которая наряду с когерентными частицами Ti_3Ni_4 содержит высокую плотность дислокаций и границ различного типа. Целью настоящей работы является изучение влияния эволюции структуры материала и системы выделяющихся когерентных частиц Ti_3Ni_4 на образование, стабилизацию и морфологию R-фазы в нанокристаллическом сплаве Ti – 50.9 ат. % Ni [1].

Экспериментальная часть

В качестве материала исследований использовали коммерческий нанокристаллический сплав Ti−50.9 ат. % Ni. Образцы вырезали из микротрубок, предназначенных для изготовления медицинских стентов. Термообработки проводили в соляной ванне с выдержкой 1 ч при 300 °C и 400 °C. В исходном состоянии сплав имел неоднородную зеренно/субзеренную структуру со средним размером структурных элементов 80 нм. После отжигов в структуре

наблюдали когерентные частицыTi_3Ni_4, а также повышенная плотность дислокаций. Температуры превращений B2↔R↔B19′ определяли методом измерения электросопротивления (Таблица 1). Видно, что после отжигов в интервале температур 300–450 °C сплав находится в B2+R состоянии. Микроструктуру образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Тонкие фольги готовили ионным утонением на установке JEOL EM 09100IS.

Таблица 1

Критические температуры прямых и обратных мартенситных превращений

Т отжига	T_R, °C	M_s, °C	M_f, °C	A_s, °C	A_f, °C
исходное	7	-67	-134	-35	-14
300°C	34	-42	-127	-14	3
400°C	41	-29	-78	6	27

Результаты

Установлено, что эволюция системы частиц Ti_3Ni_4 с изменением температуры старения оказывает существенное влияние на структуру и мартенситные превращения в нанокристаллическом сплаве TiNi (рис. 1).

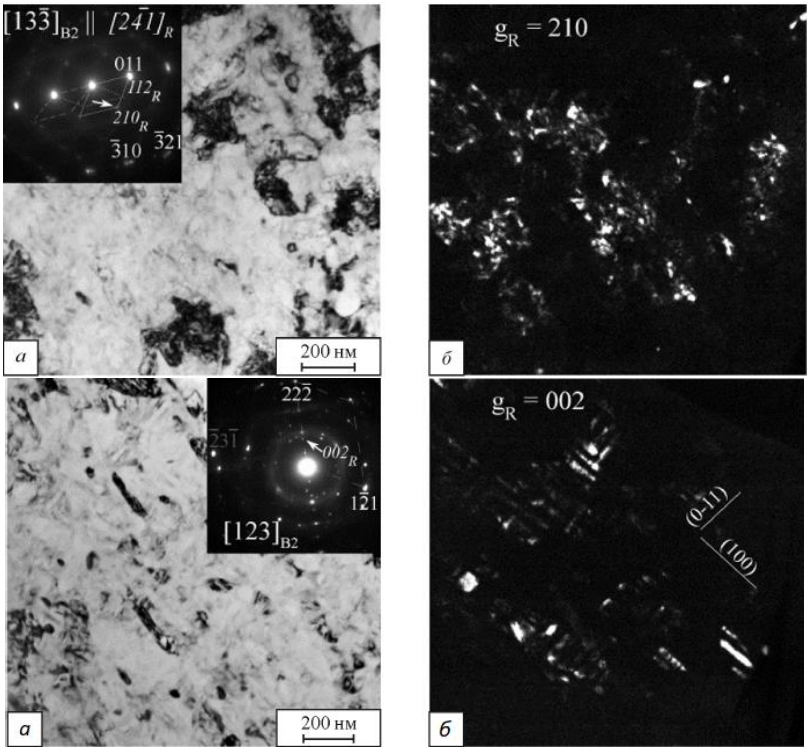


Рис. 1. Морфология R-фазы после отжигов при 300 ℃ (а, б) и 400 ℃ (в, г); а, в – светлопольные изображения с дифракцией во вставке, б, г – темнопольные изображения

После низкотемпературного старения при 300 °C наблюдается выделение когерентных частиц Ti_3Ni_4 на дислокациях преимущественно в субструктуре. В процессе отжига при 400 °C наряду со снижением плотности дислокаций происходит изменение пространственного распределения и морфологии частиц Ti_3Ni_4 от расположения сферических частиц размером до 10 нм на дислокациях до выделения линзовидных частиц длиной до 30 нм преимущественно на дислокационных границах.

На рис. 1 а, в показаны светлопольные изображения зеренно/субзеренной структуры для сплава после старения при 300 °C и 400 °C. На темнопольном изображении на рис. 1 б видно, что

после низкотемпературного старения при 300 °C R фаза имеет преимущественно нанодоменную морфологию. Нанодомены имеют близкую к сферической форму, размеры до 20 нм и расположены в зёрнах/субзёрнах, содержащих повышенную плотность дислокаций и когерентные выделения Ti_3Ni_4. Основной причиной формирования нанодоменной структуры R фазы в B2 матрице в НК сплаве TiNi является сильное ограничение пространства для развития B2→R превращений при наличии в нанокристаллитах как высокой плотности дефектов, так и когерентных наночастиц Ti_3Ni_4. При этом распределение нанодоменов R-фазы в объеме неоднородной зеренно/субзеренной структуры происходит равномерно, что обусловлено однородным пространственным распределением когерентных выделений фазы Ti_3Ni_4 на дислокациях. Группы нанодоменов имеют двойниково-связанные ориентации, что иллюстрирует дифракционная картина во вставке на рис. 1, а, где линиями выделены три варианта ячейки сечения обратной решетки R фазы в двойниковых соотношениях (ось зоны $Z_R = [2\bar{4}1]$).

Установлено, что после отжига в условиях интенсивного выделения частиц Ti_3Ni_4 наблюдается пластинчатая морфология R-фазы (рис. 1, г). Подобная самоаккомодированная пластинчатая морфология R фазы характерна для R-мартенситных превращений в бездефектной и крупнозернистой матрице. На темнопольном изображении в рефлексах R фазы (рис. 1, г) видна самоаккомодированная структура в виде пластин с толщиной 20–30 нм. Вследствие освобождения субзерен от дислокаций и «ухода» частиц фазы Ti_3Ni_4 из объема субзерен на субграницы, пластины могут свободно занимать как отдельные субзерна так и их группы. На темнопольных изображениях (рис. 1 г) отмечены следы, соответствующие габитусным плоскостям R фазы преимущественно в двух ориентациях $[1\bar{1}0]_{B2}$ и $[00\bar{1}]_{B2}$.

Можно полагать, что градиент концентрации Ni в B2-матрице, создаваемый выделениями Ti_3Ni_4, значительно изменяет общий характер мартенситных превращений, в то время как внутренние поля напряжений, связанных преимущественно с частицами Ti_3Ni_4, играют доминирующую роль в формировании морфологии R-мартенсита.

Заключение

Показано, что эволюция системы частиц Ti_3Ni_4 с изменением температуры старения оказывает существенное влияние на структуру и R-мартенситные мартенситные превращения в НК сплаве TiNi. Установлена взаимосвязь между особенностями выделения в процессе старения в наноструктуре когерентных частиц Ti_3Ni_4 с зарождением, стабилизацией и изменением морфологии R-фазы в процессе B2→R превращений.

Показано, что при изменении пространственного распределения частиц Ti_3Ni_4 в зёренно-субзёренной структуре от их расположения на дислокациях при низкотемпературном старении до выделения на дислокационных границах в условиях интенсивного старения происходит изменение морфологии R фазы от нанодоменной до самоаккомодированной пластинчатой структуры, что свидетельствует о доминирующей роли внутренних напряжений в формировании структуры R фазы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0004.

Список литературы

1. Girsova S.L., Poletika T.M., Bitter S.M., Lotkov A.I. Effect Of Aging Treatment On R Transformation In Nanocrystalline Ti–50.9 At. % Ni Alloy // Russian Physics Journal. –2023. – Vol. 65, № 10. – P. 1775.

УДК 538.91:538.97

Взаимодействие между атомами водорода в системе титан-водород: расчёты из первых принципов

И.В. Богданов
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ivb34@tpu.ru

Interaction between hydrogen atoms in the titanium-hydrogen system: first-principle calculations

I.V. Bogdanov
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ivb34@tpu.ru

Abstract. *An ab initio study of the reaction of the hydrogen subsystem in the Ti-H system on the local impact modeled by shifting the hydrogen atom from the octahedral site was conducted. The excess energy of the system with displaced hydrogen atom and forces acting on displaced and nearest atoms. It was shown that during the displacement of a hydrogen atom the forces on the nearest H atoms appeared and characterized with values that are less by order of magnitude than the force acting on the nearest Ti atoms. The difference between the forces on hydrogen and titanium atoms tends to decrease as the displacement of one hydrogen atom increases.*
Key words: *titanium, hydrogen, first-principle calculations, hydrogen subsystem.*

Введение

Благодаря таким свойствам как высокая прочность и коррозионная стойкость титан и его сплавы нашли широкое применение в таких немаловажных отраслях как аэрокосмическая промышленность, медицина и автомобилестроение. Однако, как и остальные металлы, титан подвержен водородному охрупчиванию, выражающемуся в резком падении пластичности, что в итоге может привести к разрушению титанового изделия. В ходе исследования [1] было выявлено, что при электрическом нагреве для образцов из никеля и палладия температура выхода H на 250 ºC и 205 °C ниже, чем при линейном тепловом нагреве. В том же исследовании показано, что в случае наводороженного титанового образца такой эффект наблюдается в гораздо меньшей мере. Однако при воздействии электронного пучка для титана при линейном нагреве так же, как и для других металлов, наблюдается значительный сдвиг максимальной интенсивности десорбции водорода из образца в сторону более низких температур. Приведённые экспериментальные данные могут указывать на то, что для возбуждение водородной подсистемы в системе Ti-H необходимо больше энергии, чем в случае никеля или палладия. Причина отсутствия возбуждения водородной подсистемы в Ti-H при сообщении ей небольших значений энергии может быть изучена с помощью первопринципных методов расчета электронного строения системы титан-водород. Смещая атома водорода из равновесного положения в октаэдрическом междоузлии, можно промоделировать результат локального воздействия, вызванных взаимодействием атома с электронами или электромагнитными полями, и выявить роль распределения электронной плотности в процессах возбуждения водородной подсистемы. Целью данной работы является первопринципное исследование особенностей взаимодействия H-H и H-Ti при отклонении одного из атомов водорода относительно равновесного положения в междоузлии в ГЦК решетке титана.

Материалы и методы исследования

Расчеты из первых принципов были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта, реализованного в программе ABINIT. Для описания обменно-корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Бурке и Эрнцерхофа [2]. Расчётная ячейка представляла собой блок 2×5×1 ГЦК ячеек титана с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях одной из плоскостей (001) решётки. Эффект от столкновения электрона с атомом водорода моделировался в виде смещения одного из атомов водорода (H1 на рисунке 1) из равновесной позиции. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек 5×2×10 всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн составила 820 эВ.

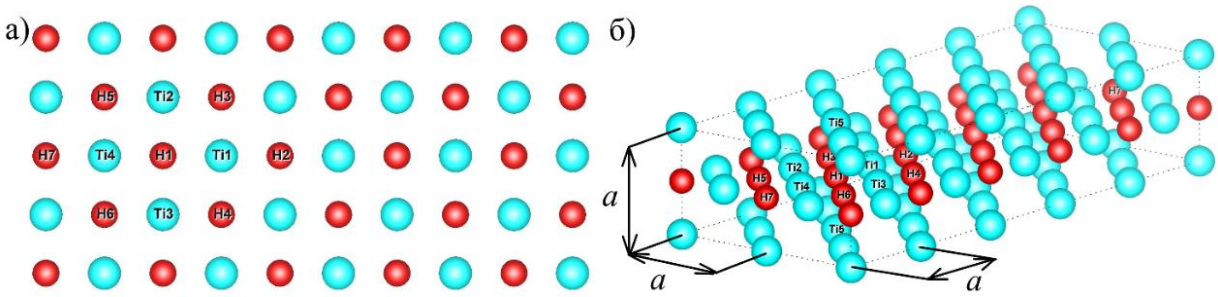


Рис. 1. Плоскость (001) ГЦК решетки титана с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях (а); расчётная суперячейка системы $Ti_{40}H_{20}$ (б)

Результаты и обсуждение

Смещение атома водорода осуществлялось в двух направлениях: в сторону ближайшего атома титана Т1 и в сторону ближайшего водорода Н2 (оранжевая и красная стрелки на рисунке 1 (а). В обоих случаях в потенциальной яме, в которой находится смещаемый атом водорода, наблюдается почти плоское дно (рисунок 2), радиус которого составляет ~ 2 % параметра решётки. Для значений отклонения, не превышающих 4 % параметра решётки, в обоих рассмотренных направлениях смещения наблюдаются почти одинаковые зависимости полной энергии системы от величины смещения атома водорода, в то время как при больших смещениях водороду энергетически выгоднее смещаться к ближайшему атому водорода.

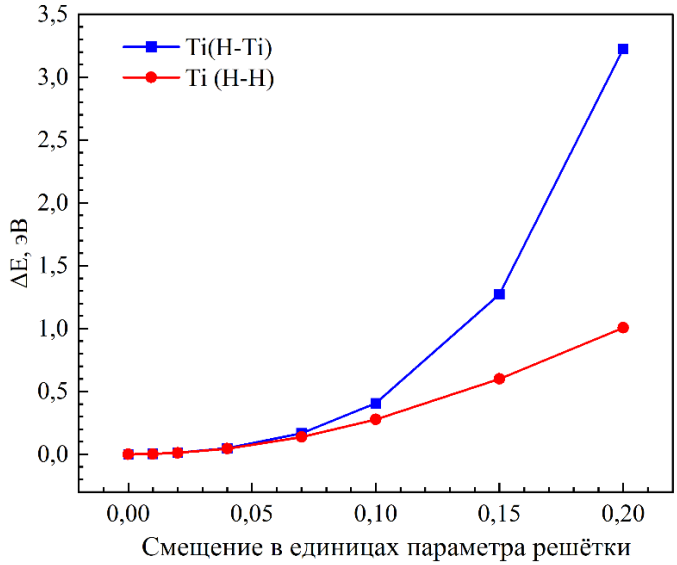


Рис. 2. Зависимость полной энергии системы от величины смещения атома водорода из центра октаэдрического междоузлия

Вследствие перераспределения электронной плотности на близлежащие атомы водорода и титана действуют силы (рисунок 3), стремящиеся вернуть систему в основное состояние и увеличивающиеся при росте отклонения водорода из равновесного положения. При небольших смещениях водорода H1 в обоих случаях силы, появляющиеся на атомах водорода, ближайших к атому H1, в несколько раз меньше, чем силы, действующие на атомы титана. Относительно малые значения сил, приложенных к несмещённым атомам водорода, свидетельствуют о том, что смещение атома водорода из положения равновесия до 0,1 параметра решетки титана не будет приводить к заметному возбуждению водородной подсистемы. Поскольку с ростом величины смещения отличие в силах, действующих на атомы водорода и титана, уменьшается, то при высокоэнергетических воздействиях на систему Ti-H, при которых возможны смещения атома водорода относительно равновесного положения в октаэдрическом междоузлии на расстояния больше, чем 0,1 параметра решётки титана, может наблюдаться значительное возбуждение водородной подсистемы.

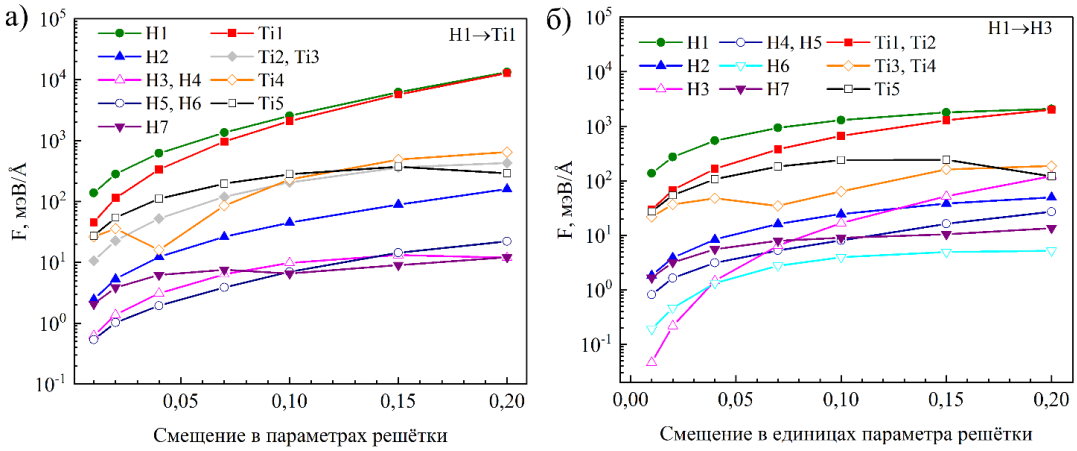


Рис. 3. Зависимость значения сил, действующих на ближайшие к смещённому атому H1 атомы титана и водорода от величины смещения а) к ближайшему атому титана, б) к ближайшему атому водорода

Заключение

В работе в рамках теории функционала электронной плотности методом оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербильта были рассчитаны полные энергии ГЦК решетки гидрида титана с атомами водорода, внедрённым в октаэдрические междоузлия в плоскости (001) и силы, действующие на атомы системы, в зависимости от величины смещения одного из атомов водорода. Результаты расчётов свидетельствуют о том, что атом водорода в октаэдрическом междоузлии находится в потенциальной яме, характеризующейся пологим дном. Силы, действующие на атомы водородной подсистемы, заметно меньше, чем силы, приложенные к атомам Ti, при смещении одного из атомов водорода на 0,1 параметра решётки титана. С ростом величины смещения отличие в силах, действующих на атомы H и Ti уменьшается. Таким образом, значительное возбуждение водородной подсистемы в ГЦК решетке титана возможно лишь при высокоэнергетических воздействиях на нее.

Список литературы

1. Tyurin Yu.I., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N., Hongru Zhang, Chernov I.P. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 20223–20238.

2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.

УДК 532.613.5

Коэффициент сопротивления при движении капель в несмешивающейся жидкости

С. Богданов, Н.С. Евсеев, Р.А. Чуркин
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. А.С. Усанина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: usaninaanna@mail.ru

Drag coefficient at the motion of drops in immiscible liquid

S. Bogdanov, N.S. Evseev, R.A. Churkin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., A.S. Usanina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: usaninaanna@mail.ru

Abstract. *This paper presents the results of an experimental study of the process of motion of a single liquid drop and a group of liquid drops in another immiscible liquid. The effect of a surfactant on the velocity and drag coefficient of a single drop and a group of liquid drops is analyzed.*
Key words*: drop, drop group, drag coefficient, surfactant, experimental study*

Введение

Одним из ключевых параметров, определяющих динамику деформируемых дисперсных частиц (капель и пузырьков) в потоке, является сила сопротивления (коэффициент сопротивления) внешней среды. В настоящее время проведено большое количество экспериментальных и расчетно-теоретических исследований, посвященных динамики движения одиночных деформируемых и твердых частиц в стационарном потоке и получены эмпирические, численные и аналитические выражения для скорости и коэффициента сопротивления частиц [1–6].

Одним из эффектов, влияющих на динамику движения деформируемых частиц дисперсной фазы, является наличие градиента поверхностного натяжения вдоль межфазной границы, возникающего, в частности, при введении в жидкость поверхностно-активного вещества (ПАВ) [2, 6]. При введении ПАВ в жидкость на поверхности раздела частицы возникают дополнительные тангенциальные силы, направленные от мест с большим поверхностным натяжением к местам с меньшим поверхностным натяжением. Эта сила стремится затормозить движение поверхности раздела. В результате изменяется гидродинамический режим движения частицы, что приводит к уменьшению скорости движения и, следовательно, увеличению коэффициента сопротивления.

При исследовании движения двухфазного потока с концентрацией частиц дисперсной фазы, большей некоторого критического значения, в потоке следует учитывать, что известные формулы для коэффициента сопротивления одиночных частиц неприменимы для случая движения группы частиц. При движении группы частиц могут наблюдаться процессы динамического взаимодействия между ними (коагуляция, столкновение) и несущим потоком, что приводит к тому, что скорость группы частиц отличается от скорости одиночной частицы, входящей в группу.

Целью настоявшей работы является экспериментальное исследование коэффициента сопротивления одиночной капли и группы капель жидкости, всплывающих в другой несмешивающейся жидкости в присутствии и в отсутствие ПАВ.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований движения одиночной капли и группы капель жидкости в другой несмешивающейся жидкости разработана экспериментальная

установка (рис. 1), включающая прозрачный сосуд с плоскопараллельными стенками размером 30×30×90 см, устройство для получения одиночной капли и группы капель заданного размера, а также систему визуализации изучаемого процесса. Способ для получения группы капель основывается на создании в начальный момент одинакового уровня жидкости в выходных раструбах и использовании контролируемого электропневмоклапана на входе устройства с жидкостью для формирования требуемого давления при создании капель жидкости.

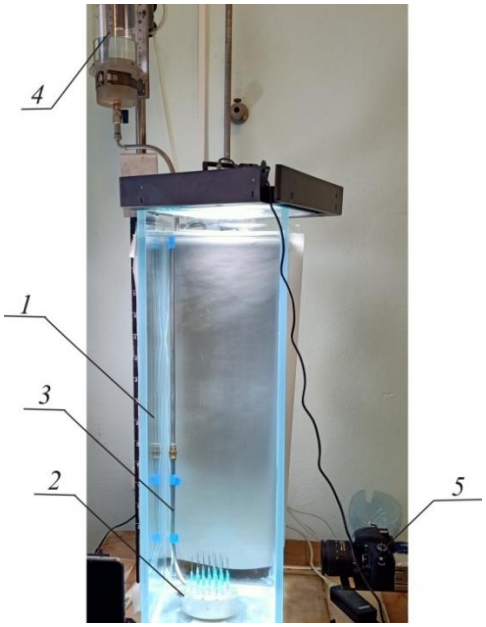


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования движения группы капель жидкости в другой несмешивающейся жидкости: 1 – сосуд с дистиллированной водой; 2 – устройство для получения капель; 3 – полая металлическая трубка; 4 – емкость с маслом; 5 – видеокамера

Экспериментальные исследования проводились для капель изопарафинового масла, всплывающих в дистиллированной воде. В качестве ПАВ использовался додецилсульфат натрия (SDS). Поверхностно-активное вещество вводилось во внешнюю среду – дистиллированную воду. Начальный диаметр одиночной капли и капель, входящих в группу, в экспериментах составлял D = 3.7 мм. Массовая концентрация SDS в экспериментах составляла C = 0.03 г/л. Диаметр используемого выходного раструба составлял 0.61 мм. Количество капель в группе составляло N = 30. В процессе движения наблюдалось изменение формы и размера облака капель. В процессе движения форма облака капель приближалась к сферической, эквивалентный диаметр которой в экспериментах составлял 12 см.

Результаты

Математическая обработка и анализ экспериментальных данных показал, что при введении додецилсульфат натрия в дистиллированную воду наблюдается уменьшение размера одиночной капли и, соответственно, снижение скорости ее движения (таблица 1).

Экспериментальное значение коэффициента сопротивления одиночной капли, приведенное в таблице 1, рассчитывалось по формуле

$$C_D = 4gD(\rho - \rho_p)/3\rho u^2,$$

где ρ – плотность среды; ρ_p – плотность капли; g – ускорение свободного падения; u – скорость капли.

Проведено сравнение полученного экспериментального значения коэффициента сопротивления одиночной частицы с известными выражениями для C_D, как функциями от числа Рейнольдса $\mathrm{Re} = \rho u D/\mu$ (где μ – коэффициент динамической вязкости воды): формулами Стокса, Адамара-Рыбчинского, Мура, Чао и Клячко [5, 6]. Экспериментальное

значение коэффициента сопротивления одиночной капли близко совпало со значением C_D, рассчитанным по формуле Клячко, полученной для случая движения одиночной твердой сферической частицы.

Таблица 1

Результаты экспериментов для одиночной капли

в отсутствии ПАВ			в присутствии ПАВ		
D, мм	u, см/с	C_D	D, мм	u, см/с	C_D
3.7	11,6	0.63	3.5	11.1	0.65

Анализ экспериментальных данных по скорости и коэффициенту сопротивления группы капель диаметром $D = 3.7$ мм, движущихся в дистиллированной воде и растворе вода-SDS, показал, что наличие ПАВ в воде не влияет на зависимость коэффициента сопротивления группы капель от числа Рейнольдса.

Заключение

В результате проведенных исследований получены новые экспериментальные данные по скорости движения и коэффициенту сопротивления одиночной капли изопарафинового масла, движущейся в дистиллированной воде и растворе ПАВ (вода-додецилсульфат натрия). Получены новые результаты экспериментов по движению группы капель изопарафинового масла в чистой (в отсутствие ПАВ) дистиллированной воде и в присутствии додецилсульфат натрия. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение SDS в воду не влияет на зависимость коэффициента сопротивления от числа Рейнольдса, как для одиночной капли, так и для группы капель масел.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10028. https://rscf.ru/project/22-79-10028/.

Список литературы

1. Taylor T.D. On the deformation and drag of a falling viscous drop at low Reynolds number / T.D. Taylor, A. Acrivos // Journal of Fluid Mechanics. – 1964. – № 18. – P. 466–476.
2. Edge R.M. The motion of drops in water contaminated with a surface-active agent / R.M. Edge, C.D. Grant // Chemical Engineering Science. – 1972. – V. 27. – P. 1709–1721.
3. Tomiyama A., Kataoka I., Zun I., Sakaguchi T. Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions // JSME International Journal. – 1998. – V. 41, № 2. – P. 472–479.
4. Myint W., Hosokawa S., Tomiyama A. Terminal velocity of single drops in stagnant liquids // Journal of fluid science and technology. – 2006. – V.1, № 2. – P. 72–81.
5. Келбалиев Г.И. Коэффициенты сопротивления твёрдых частиц, капель и пузырей различной формы // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45, № 3. – С. 264–284.
6. Kurimoto R., Hayashi R., Tomiyama A. Terminal velocities of clean and fully-contaminated drops in vertical pipes // International Journal of Multiphase Flow. – 2013. – № 49. – P. 8–23.

УДК 669.295

Ультразвуковое исследование микроструктуры изделий из титана ВТ6, полученных методом электронного лучевого сплавления

Я.А. Борисов
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Г.В. Гаранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: yab19@tpu.ru

Ultrasonic study of the microstructure of VT6 titanium products obtained by electron beam fusion

I.A. Borisov
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., G.V. Garanin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: yab19@tpu.ru

Abstract. *Additive manufacturing, also known as 3D printing, has emerged as a promising method for producing complex and customized titanium products. However, ensuring the quality and integrity of these products is crucial for their successful application in various industries. In this study, ultrasonic examination was conducted on VT6 titanium products produced using the electron beam fusion additive manufacturing method. The research aimed to determination of the dependence determination of the dependence of the grain size on the attenuation values and the speed of propagation of the ultrasonic wave. The results showed that along the growth axis of the sample there is a dependence of the attenuation on the level from which the sample was cut, which corresponds to the theory that the closer to the base of the sample, the smaller the grain size, the greater the attenuation.*

Key words*: ultrasonic non-destructive testing, titanium, grain size, additive technologies.*

Введение

На сегодняшний день метод неразрушающего контроля ультразвуком востребован во многих отраслях промышленности – машиностроение, авиастроение, ЖД промышленность и др. Связано это с тем, что зачастую на предприятиях при проведении контроля изделий используют несколько методов.

Ультразвук используется при обнаружении дефектов в основном из-за высокой чувствительности метода как к присутствию дефекта, так и к его форме. Связано это с явлением импеданса – волна разделяется на отраженную и прошедшую при контакте с границей двух разных сред. Однако ультразвук практически не используется при исследовании микроструктуры материалов из-за высокой длины волны современных пьезопреобразователей, что не позволяет ультразвуку различать микроскопическую морфологию изделий. Гипотеза заключается в том, что, измерив затухание и скорость в изделии можно рассчитать средний размер зерен некоторого сплава вдоль направления распространения волны.

В работе представлены результаты измерения скорости продольной волны и затухания ультразвука в образцах титана ВТ6 (Ti-6Al-4V) полученных методом аддитивного производства электронно-лучевое сплавление. Образцы вырезаны из цельного образца вдоль выращивания самого образца, чтобы исследовать влияние различных размеров зерен в образцах [1].

Экспериментальная часть

Образцы титана ВТ6 получены методом электронного лучевого сплавления. Из полученного изделия были вырезаны электроэрозией 10 кубиков образцов вдоль направления выращивания как показано на рисунке 1.

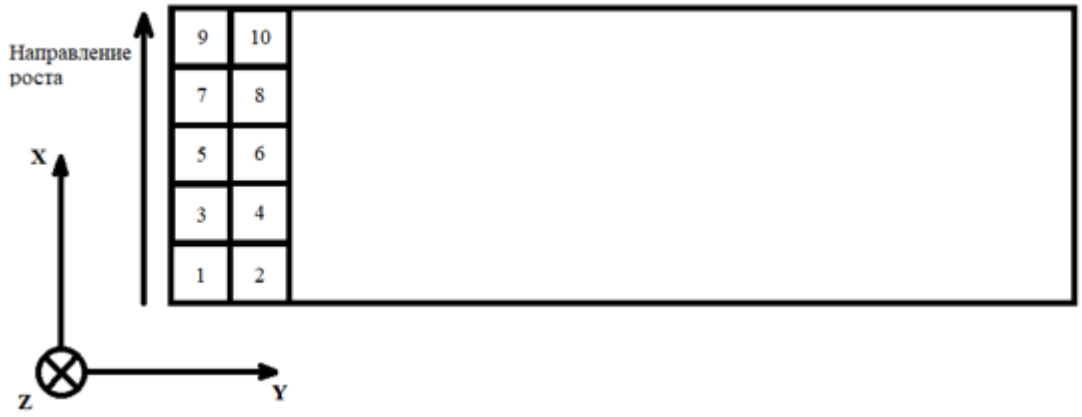


Рис. 1. Направление печати и схема нарезки образцов из продукта аддитивного производства

Образцы были отшлифованы и отполированы шлифовальной бумагой вплоть до 14–20 мкм. Эксперимент проводился в иммерсионной среде (вода), что позволяло контролировать весь образец, получая массив данных по всей его площади. Ультразвук возбуждался пьезопреобразователем с частотой 10 МГц. Контроль проводился в эхо-импульсном режиме. Полученные результаты были обработаны в ПО MATLAB. Диаграммы результатов были построены в среде OriginPro. Схема эксперимента и вид А-скана представлен на рисунке 2.

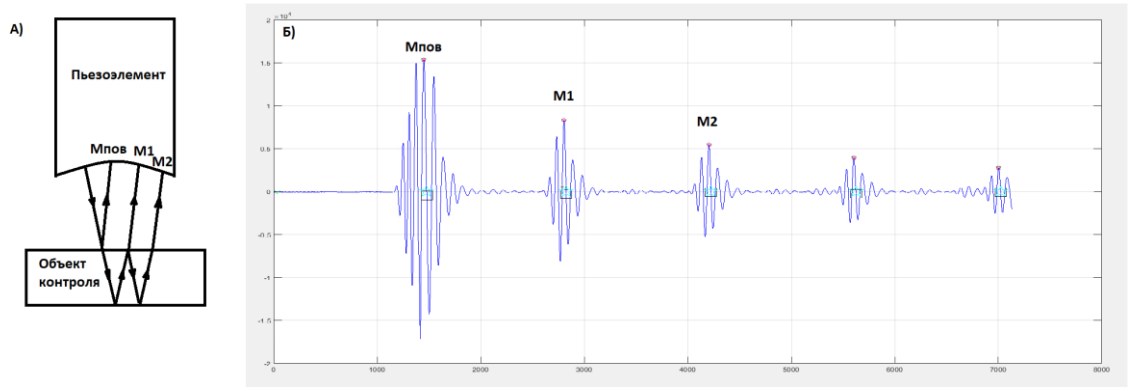


Рис. 2. Схема организации ультразвукового исследования: А) Процесс сканирования и приема сигналов, Б) временная развертка сигнала (А-скан)

Результаты

Интерес представляют результаты измерения затухания четного ряда образцов вдоль оси выращивания. Средние значения затухания тем выше, чем ближе они расположены к основанию выращиваемого изделия, что соответствует теории о том, что увеличение числа зерен увеличивает затухание ультразвука в образце. Однако специфика измерения затухания дает достаточно большую погрешность, поэтому более предметно на эту тему можно будет говорить в следующих работах после проведения металлографии.

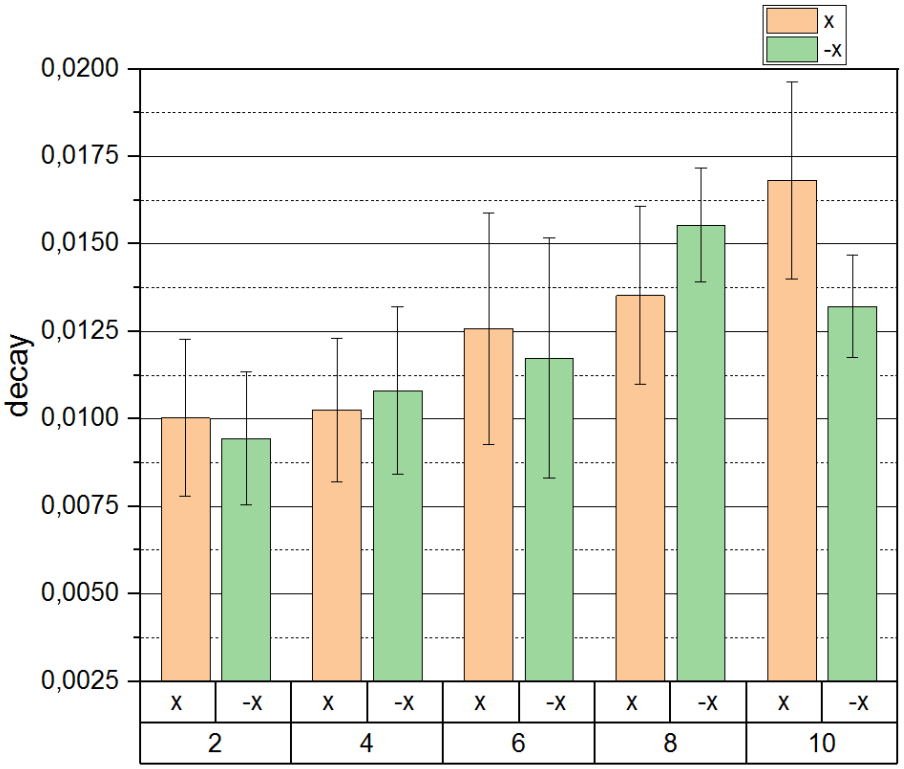


Рис. 3. Диаграмма значений коэффициентов затухания вдоль оси X для четного ряда

Заключение

В результате проведенных исследований была подтверждена зависимость значения размера зерен от затухания. Результаты говорят о том, что при увеличении числа зерен увеличивается и затухание. Более предметно говорить об этом мешает отсутствие металлографических исследований. В будущем планируется провести металлографию образцов и сравнить полученные результаты измерения ультразвуком и оптическим методом.

Список литературы

1. Antonysamy A.A., Meyer J., Prangnell P.B. Effect of build geometry on the β-grain structure and texture in additive manufacture of Ti6Al4V by selective electron beam melting // Materials characterization. – 2013. – V. 84. – P. 153–168.

УДК 539.1.074

Возможность измерения профилей пучка частиц проволочным методом с использованием ионизационных камер

Е.А. Бушмина[1,2], А.А. Булавская[2], А.А. Григорьева[2]
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., С.Г. Стучебров
[1]Объединенный институт ядерных исследований,
Россия, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: bushmina@jinr.ru

The wire method possibility measurement of particle beam profiles using ionization chambers

E.A. Bushmina[1,2], A.A. Bulavskaya[2], A.A. Grigorieva[2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., S.G. Stuchebrov
[1]Organization Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: bushmina@jinr.ru

Abstract. *For high-quality operation of modern accelerator technology, a necessary condition is to ensure the specified characteristics of the extracted beam. The position of the particle beam in space and its transverse intensity distribution are determined using wire scanning method. To implement this method, when the detecting device moves linearly in a plane perpendicular to the beam propagation axis, the authors of the work propose to study ionization chamber as a detector. Ionization chambers have significant advantages, such as high radiation resistance, sensitivity to radiation with low currents, ease of use and the ability to measure data in real time. As a result, an ionization chamber was developed and tested. The profilometer prototype was tested on the Microtron MT-25 installation at an electron energy of 7 MeV. As a result of experimental studies on an electron beam, it was shown that the ionization chamber makes it possible to determine the position of the beam and measure its size with high resolution (no worse than 1 mm), which means that such a device is applicable as a profilometer detector.*
Key words*: ionization chamber, beam profile, wire scanning method, beam position diagnostic, electron beam.*

Введение

Для качественной работы современной ускорительной техники необходимым условием является обеспечение заданных характеристик пучка, выводимого ускорителем: энергию пучка, ток пучка, частоту генерируемого излучения, длину импульса, и других [1]. Постоянство воспроизводимости параметров генерируемого пучка позволяет убедиться в стабильности работы ускорителя и его составляющих, обеспечивать достоверность получаемых результатов, а также сопоставлять полученные в разное время экспериментальные данные.

Помимо этого, немаловажно знать положение выведенного пучка при заданных характеристиках и его угловое распределение [2], поскольку это влияет на эффективность при проведении различных экспериментов. Определение поперечного распределения пучка излучения по интенсивности на различных расстояниях от выводного окна дает исследователям понимание о том, как распространяется пучок на воздухе или внутри вакуумной камеры. Соответственно, измерение положения пучка частиц и его поперечного распределения по интенсивности является необходимой процедурой во время пуско-наладочных работ ускорителя и при его использовании.

Известно, что положение пучка частиц и его поперечное распределение определяется при помощи профилометров на многих установках, так как это простой и действенный способ диагностики [1, 3]. В качестве детекторов профилометров используются различные устройства в зависимости от метода получения профиля: сцинтилляторы, металлические проволоки, зеркала и кристаллы [1, 3]. Для реализации метода проволочного сканирования, когда детектирующее устройство линейно перемещается в плоскости, перпендикулярной оси распространения пучка, используются металлические проволоки и сцинтилляторы [3, 4]. Авторами работы предлагается исследовать возможность применения ионизационных камер в качестве детекторов для измерения профиля электронного пучка методом проволочного сканирования. Использование ионизационных камер в качестве детекторов излучения является востребованным, так как такие детекторы обладают существенными преимуществами, такими как высокая радиационная стойкость, чувствительность к излучению с малыми токами, простота в использовании и возможность измерять данные в режиме реального времени. Помимо этого, с помощью ионизационной камеры одного типа можно измерять излучение различного вида (например, фотоны и электроны). В соответствии с вышесказанным, целью данной работы стало исследование возможности использования ионизационных камер в качестве детекторов для измерения профиля электронного пучка методом проволочного сканирования.

Экспериментальная часть

Эксперимент был проведен на установке «Микротрон МТ-25», расположенной в Объединенном институте ядерных исследований (г. Дубна) [5]. Микротрон позволяет получать энергии выводимого пучка электронов в диапазоне от 4 до 23 МэВ, диапазон изменения частоты импульсов от 50 до 400 Гц. В данном эксперименте энергия электронов составляла 7 МэВ, частота – 380 Гц.

Детектирующая система состоит из тонкой ионизационной камеры и устройства линейного перемещения. Ионизационная камера была разработана в Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ). Диапазон чувствительности камеры варьируется от десятков пА до сотен нА, размер чувствительной (рабочей) области камеры равен 2.8 мм. Для оцифровки сигнала использовался токометр до 1 мкА, разработанный ЛЯР ОИЯИ. Для осуществления поступательного движения детектора в плоскости, перпендикулярной оси распространения пучка, был использован моторизованный линейный транслятор фирмы Standa, модель 8MT175-100 [6].

Схема эксперимента представлена на рисунке 1.

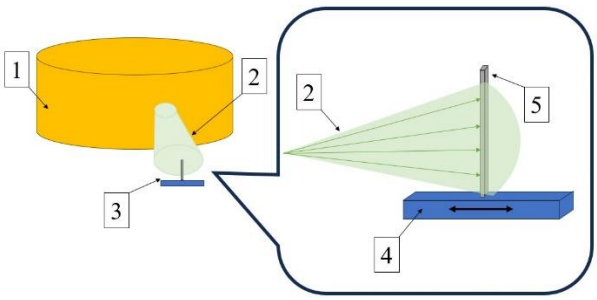


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – микротрон МТ-25, 2 – пучок электронов, 3 – прототип профилометра, 4 – линейный транслятор, 5 – детектор

Прототип профилометра располагался по центральной оси распространения пучка электронов на расстояниях 125 мм и 320 мм от выходного окна. Ток электронного пучка составлял около 0,5 мкА. Длина линейного смещения составляла от 25 до 90 мм в зависимости от расстояния между детектором и выходным окном ускорителя с шагом 1 мм.

Результаты

Были получены профили пучка электронов энергией 7 МэВ на различных расстояниях от выходного окна. На рисунке 2 представлены профили, полученные на расстояниях 125 мм и 320 мм от выходного окна.

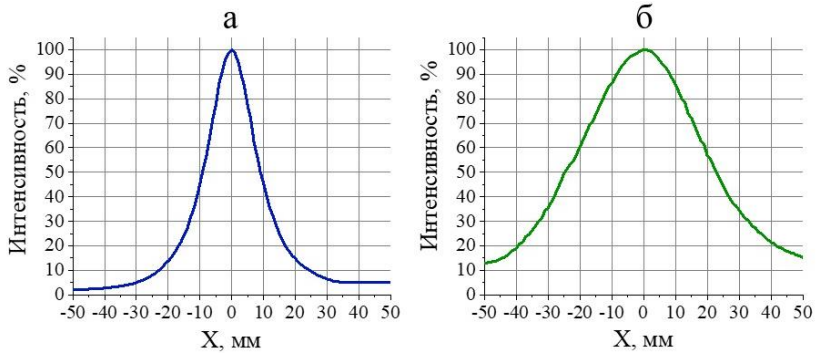


Рис. 2. Профили электронного пучка на различных расстояниях от выходного окна: а – на расстоянии 125 мм, б – на расстоянии 320 мм

Профили пучка позволяют определить положение пучка в пространстве, а также его размер. Основной характеристикой для определения размера пучка является ширина пучка на полувысоте. Для полученных профилей была рассчитана данная характеристика, которая составила 18 мм и 48 мм на расстояниях 125 и 320 мм, соответственно.

По полученным данным видно, что пучок расходится значительно с увеличением расстояния от выходного окна.

Таким образом, было показано, что ионизационная камера позволяет измерить профиль пучка с разрешением не хуже 1 мм.

Заключение

В результате был разработан и апробирован профилометр на основе проволочного метода с использованием ионизационной камеры. В результате проведенных экспериментальных исследований на пучке электронов было показано, что ионизационная камера позволяет с высоким разрешением определить положение пучка и измерить его размер, а значит такое устройство применимо в качестве детектора профилометра.

Список литературы

1. Koziol H. Beam diagnostics for accelerators // CERN – PS DIVISION. – 2001. – № CERN-PS-2001-012-DR. – 44 p.

2. Булавская А.А., Бушмина Е.А., Григорьева А.А. и др. Разработка методики определения оптимального количества проекций при реализации метода многоуглового сканирования пучка ионизирующего излучения // Приборы и техника эксперимента. – 2023. – № 4. – С. 101-107. – DOI 10.31857/S0032816223030187.

3. Raich U. Beam diagnostics // CERN, Geneva, Switzerland. – 2006. – 21 p.

4. Непомнящих В.А. Измерение плотности тока пучка электронов, генерируемого электронной пушкой с плазменным катодом // МНСК-2022: материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–20 апреля 2022 года. – Новосибирск: Изд-во ННИГУ, 2022. – С. 286.

5. MT-25 Microtron // FLEROV LABORATORY of NUCLEAR REACTIONS: сайт. – URL: http://flerovlab.jinr.ru/mt-25-microtron/ (дата обращения: 29.02.2024).

6. 7T175-100, 7T175-150 - Translation Stages // Standa: сайт. – URL: https://www.standa.lt/products/catalog/translation_rotation?item=38 (дата обращения: 29.02.2024).

УДК 538.975

Особенности распределения водорода после наводораживания в наноразмерных металлических покрытиях Zr/Nb

Ч. Ван, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев
Научный руководитель: доцент, к.т.н., Р.С. Лаптев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vc01@tpu.ru

Hydrogen distribution characteristics after hydrogenation in nanoscale metal coatings Zr/Nb

Zh. Wang, A.D. Lomygin, R.S. Laptev
Scientific Supervisor: Assoc.Prof., PhD., R.S. Laptev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vc01@tpu.ru

Abstract. *Nanoscale multilayer coatings (NMCs) have many advantages such as resistance to corrosion, scratches and radiation. They also have high strength and toughness, which makes them useful in industry. However, nanoscale multilayer coatings can be exposed to hydrogen, which can lead to embrittlement and changes in their structure. To better utilize these materials, it is necessary to study their structural changes after exposure to hydrogen. Hydrogen can lead to the formation of complexes with material atoms and cause defect formation. Interfaces can also be sites of hydrogen concentration. Zirconium and niobium, the nanoscale multilayer coatings used in this work, have different characteristics. Zirconium suffers from hydrogen embrittlement, while niobium can induce deformation by hydrogen accumulation. Therefore, it is necessary to investigate the structural changes in such systems after hydrogenation. The hydrogenation pressure and time are factors affecting the hydrogen concentration and distribution as well as the microstructure of the coatings. The layer-by-layer analysis of structural defects was carried out by the Doppler broadening spectroscopy (DBS) method using a variable energy positron beam.*

Key words: *nanoscale multilayer coatings; hydrogenation; positron annihilation; hydrogen-induced defects*

Введение

Наноразмерные многослойные покрытия (НМП), используемые в ядерной и космической технике, могут подвергаться наводораживанию, которое изменяет их микроструктуру и приводит к охрупчиванию [1]. Согласно термодинамической модели Видура и др., водород преимущественно накапливается в β-Zr фазе цирконий-ниобиевых сплавов, что приводит к распаду субстабильной β-Zr фазы и перераспределению водорода в соседние Zr и Nb интерфейсы [2]. Следует отметить, что для покрытий со значительной толщиной одного слоя (50–100 нм) структурное распределение покрытия остается неизменным даже при прямом воздействии протонов на поверхность. В покрытиях с тонкой монослойной толщиной 10–25 нм протоны разрушают границу раздела покрытий, сохраняя водород. Протонное излучение не вызывает серьезных повреждений материала и не изменяет структуру покрытия. Покрытие становится более пластичным и менее хрупким за счет накопления комплексов водород-вакансия, что снижает его твердость. Эти результаты позволяют предположить, что НМП Zr/Nb являются возможным материалом, устойчивым к воздействию водорода [3]. Дальнейшее изучение микроструктурных изменений после накопления водорода имеет решающее значение для совершенствования процесса производства покрытий и улучшения свойств материала.

Целью данной работы является исследование зависимости различных параметров наводораживания на дефектную структуру НМП Zr/Nb.

Экспериментальная часть

Образцы наноразмерных многослойных покрытий (НМП) с чередующимися слоями Zr и Nb были изготовлены методом магнетронного распыления на специализированной установке, разработанной в Исследовательском центре им Б.П. Вайнберга Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). Подложки монокристаллического кремния с ориентацией (111) закреплялись в экспериментальной камере с помощью системы осевого вращения. Была подготовлена серия образцов НМП Zr/Nb с толщиной отдельных чередующихся слоев 50 нм (Zr50/Nb50). Общая толщина покрытия для всех образцов составила 1.1 ± 0.2 мкм. Насыщение водородом осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB фирмы Advanced Materials Corporation по методу Сивертса. В качестве источника водорода использовался генератор водорода HyGen 200 фирмы Proton. Чистота генерируемого водорода составила> 99,9995 %. Наводороживание происходило в автоматическом режиме при температуре 350 °C (скорость нагрева 6 °C/мин.). Охлаждение осуществлялось в среде водорода со скоростью 5 °C/мин. Значения давления, температуры и количество поглощенного водорода записывались на ПК с заданной периодичностью. Различное распределение водорода в образцах задавалось давлением, которое варьировалось от 2 до 20 атм. при трехчасовой выдержке с содержанием водорода 150 ± 15 ppm. Содержание водорода определялось временем наводороживания (от 1 до 7 часов) при максимальном давлении 20 атм с содержанием водорода от 165±10 ppm до 370 ± 15 ppm. Послойный анализ структурных дефектов проводился методом доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием позитронного пучка переменной энергии в ОИЯИ, г. Дубна, Россия. Использовался моноэнергетический позитронный пучок диаметром 5 мм и интенсивностью 10^6 $с^{-1}$. Диапазон энергий имплантируемых позитронов составлял от 0,1 кэВ до 22 кэВ.

Результаты

Результаты послойного анализа ДУАЛ в НМП Zr/Nb наводороженных при различном давлении и времени представлены на рисунке 1.

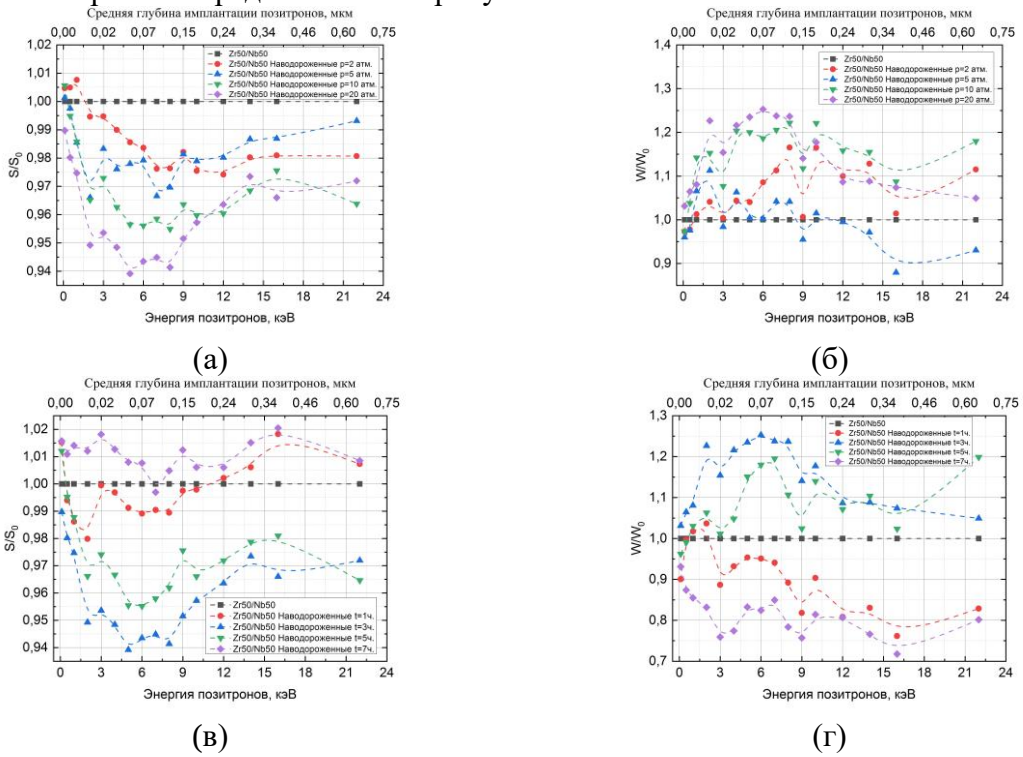


Рис. 1. Зависимости S/S_0 и W/W_0 позитронов переменной энергии в наводороженных НМП Zr50/Nb50 с различным давлением (а, б) и временем (в, г) наводораживания

Увеличение давления приводит с существенному изменению профилей S/S_0 и W/W_0, при этом не наблюдается рост значений S выше исходных значений, что нехарактерно для высокотемпературного наводороживания металлических материалов. Накопление водород-индуцированных дефектов, а также структурно-фазовые превращения сопровождаются изменением импульсного распределения, что в основном приводит к росту значений S, поскольку увеличивается свободный объем, зондируемый позитронами. При высокотемпературном наводороживании металлических материалов, вакансионные комплексы (mV), простые (V-nH) и сложные (mV-nH) водород-вакансионные комплексы, формируются последовательно в зависимости от содержания водорода и фазовых переходов, определяемых условиями наводороживания, причем переход от простых комплексов к сложным осуществляется вблизи границы фазовых переходов. Вероятно, снижение параметров S/S_0 ($W/W_0\uparrow$) в НМП Zr/Nb после наводороживания происходит за счет накопления водорода в решетках металлов и образованием водород-вакансионных комплексов и гидридов.

Заключение

Показано, что увеличение давления приводит к более равномерному распределению водорода в объеме НМП Zr/Nb, содержание при этом не изменяется и составляет 150 ± 15 ppm. Наблюдается тенденция избыточного накопления водорода в слоях циркония. Увеличение времени наводороживания от 1 до 7 часов приводит в росту концентрации водорода от 165 ± 10 до 370 ± 15 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-79-10343.

Список литературы

1. Bertolino G., Meyer G., Ipina J.P. Degradation of the mechanical properties of Zircaloy-4 due to hydrogen embrittlement // Journal of alloys and compounds. – 2002. – Vol. 330. – P. 408–413.
2. Tuli V., Claisse A., Burr P.A. Hydrogen solubility in Zr–Nb alloys // Scripta Materialia. – 2022. – Vol. 214. – P. 114652.
3. Laptev R. et al. Effect of Proton Irradiation on Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structure and Properties // Metals. – 2023. – Vol. 13., № 5. – P. 903.

УДК 538.975

Особенности влияния изохронного отжига на дефектную структуру наноразмерных многослойных покрытий Zr/Nb после наводораживания

Ч. Ван, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев
Научный руководитель: доцент, к.т.н., Р.С. Лаптев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vc01@tpu.ru

Characteristics of the influence of isochronous annealing on the defect structure of nanoscale multilayer coatings Zr/Nb after hydrogenation

Zh. Wang, A.D. Lomygin, R.S. Laptev
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD., R.S. Laptev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vc01@tpu.ru

Abstract. *The development of radiation-resistant materials is an important challenge to improve safety and extend the lifetime of structures. Researchers propose the use of nanoscale multilayer coatings (NMCs) that are resistant to radiation damage and have the ability to repair defects across interfaces. Multilayer barriers such as Cu/V, Al/Nb, Cu/Mo and Fe/W effectively retain defect clusters and reduce radiation damage. HCP/BCC Zr/Nb interfaces can prevent defect formation when exposed to proton radiation. However, hydrogen embrittlement of Zr alloys is a problem. To increase the lifetime of nuclear reactors, the problem of reducing hydrogen embrittlement of zirconium components of reactor cores must be addressed. However, most of the works on irradiation of multilayer structures have only considered the structure after interaction with helium ions and proton beams. The aim of this work is to investigate the effect of isochronous annealing on the defect structure of nanoscale Zr/Nb multilayer coatings after hydrogenation.*
Key words: *nanoscale multilayer coatings; hydrogenation; positron annihilation; isochronous annealing*

Введение

Наноразмерные многослойные материалы улучшают физические и химические свойства материалов, такие как устойчивость к коррозии, царапинам, излучению и электропроводности. Кроме того, они улучшают прочность на разрыв, вязкость и другие важные характеристики, что делает их весьма универсальными в различных отраслях промышленности. После облучения легкими ионами в результате ядерных столкновений в металлах может увеличиться соотношение точечных дефектов, таких как вакансии и включения, и скоплений дефектов, таких как пузырьки He [1]. Для решения проблемы быстрого радиационного охрупчивания конструкционных материалов исследователи предложили использовать наноразмерные многослойные материалы толщиной от нескольких до десятков нм [2]. В исследовании Мисры и др. [3] было обнаружено, что межслойные контакты Cu/Nb препятствуют возникновению и распространению пузырьков He. В нашем предыдущем исследовании [4] было показано, что некогерентные интерфейсы, которые, естественно, являются нечеткими, имеют лучшие коэффициенты рекомбинации и более высокую эффективность поглощения. Как было показано ранее, интерфейсы HCP/BCC Zr/Nb могут предотвращать образование дефектов даже при воздействии протонного излучения. Однако протонное облучение может вызвать водородное охрупчивание сплавов Zr, что представляет собой серьезную проблему [5]. Однако в большинстве работ по облучению многослойных конструкций для защиты активной зоны ионами гелия и протонными пучками рассматривается структура после взаимодействия с ними. Наноразмерные многослойные покрытия (НМП), используемые в ядерной и космической технике, могут подвергаться индуцированным водородом процессам, которые

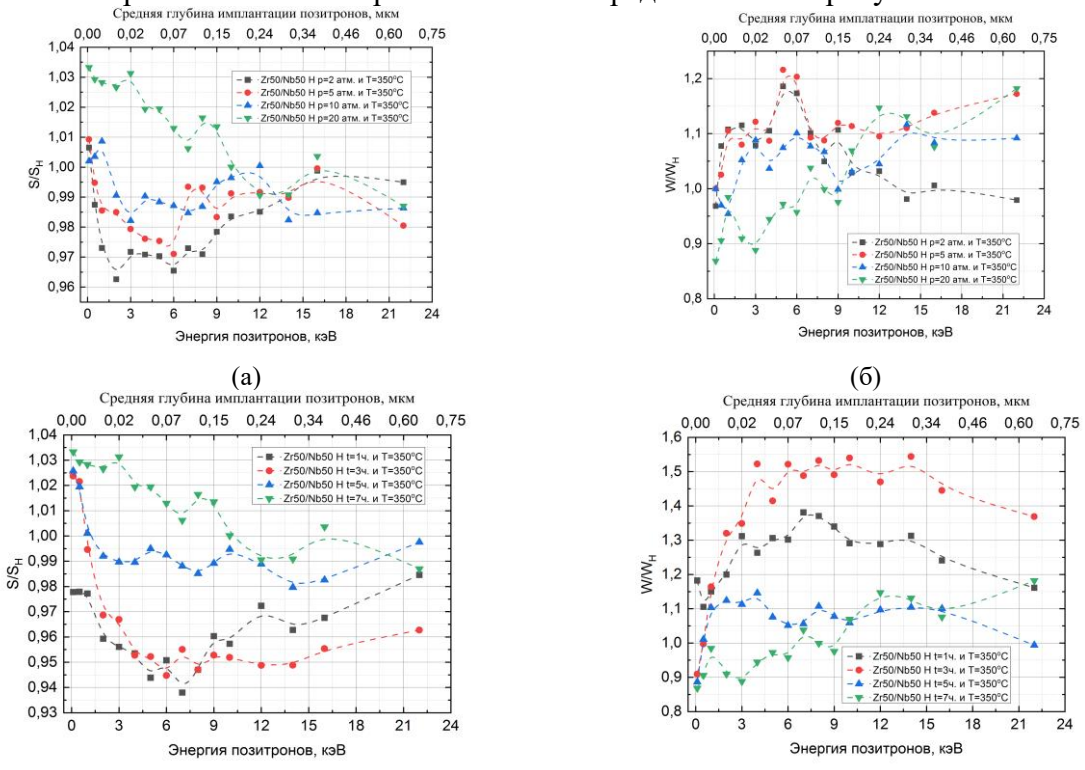
изменяют их микроструктуру и вызывают охрупчивание. Чтобы смягчить воздействие водорода на наноразмерные многослойные структуры, необходим внутренний структурный анализ после наводороживания. В ряде работ было показано положительное влияние отжига на структуру материала [6]. Целью данной работы является исследование влияния отжига на дефектную структуру наноразмерных многослойных покрытий Zr/Nb после наводораживания.

Экспериментальная часть

Образцы наноразмерных многослойных покрытий (НМП) с чередующимися слоями Zr и Nb были изготовлены методом магнетронного распыления на специализированной установке, разработанной в Исследовательском центре им Б.П. Вайнберга Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). Подложки монокристаллического кремния с ориентацией (111) закреплялись в экспериментальной камере с помощью системы осевого вращения. Была подготовлена серия образцов НМП Zr/Nb с толщиной отдельных чередующихся слоев 50 нм (Zr50/Nb50). Общая толщина покрытия для всех образцов составила 1.1 ± 0.2 мкм. Термический отжиг образцов осуществлялся на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller. Образцы помещались в реакционную камеру, камера вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-4}$ Па и нагревалась до заданной температуры со скоростью 6 °С/мин. Температуры отжига равнялась температуре наводораживания и составляла 350 °С. Послойный анализ структурных дефектов проводился методом доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием позитронного пучка переменной энергии в ОИЯИ, г. Дубна, Россия. Использовался моноэнергетический позитронный пучок диаметром 5 мм и интенсивностью 10^6 $с^{-1}$. Диапазон энергий имплантируемых позитронов составлял от 0,1 кэВ до 22 кэВ.

Результаты

Результаты послойного анализа ДУАЛ в НМП Zr/Nb наводороженных при различном давлении и времени после изохронного отжига представлены на рисунке 1.



(а) (б)

(в) (г)

Рис. 1. Зависимости S/S_H и W/W_H позитронов переменной энергии в наводороженных НМП Zr50/Nb50 с различным давлением (а, б) и временем (в, г) наводораживания после изохронного отжига

Отжиг НМП Zr/Nb после насыщения водородом при давлении 20 атм. приводит к росту значений S/S_H выше начального (наводороженного) уровня, но при этом относительные изменения меньше исходного (до наводороживания). Схожие зависимости наблюдаются после отжига в наводороженных НМС Zr/Nb с различной концентрацией водорода. Для НМП Zr/Nb наводороженных до концентрации 180±10 и 370±15 ppm характерно повышение значений S/S_H, что свидетельствует об увеличении свободного объема, вероятно за счет формирования и накопления дефектов, связанных с водородом.

Заключение

Наводороживание до концентрации 370±15 ppm и последующий отжиг сопровождается повышением значений S/S_0 выше начального уровня, что свидетельствует о накоплении водород-индуцированных изменений. Отжиг при температуре 350 °C НМП Zr/Nb 50 нм наводороженных при различном давлении не приводит к восстановлению исходных профилей S и W, наблюдается дальнейшее снижение S/S_H ($W/W_H\uparrow$), однако с ростом давления от 2 до 10 атм. данные изменения становятся менее выраженными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-79-10343.

Список литературы

1. Zinkle S.J., Was G.S. Materials challenges in nuclear energy // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, № 3. – P. 735–758.
2. Wang M. et al. Defect-interface interactions in irradiated Cu/Ag nanocomposites // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 160. – P. 211–223.
3. Misra A. et al. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites // Jom. – 2007. – Vol. 59. – P. 62–65.
4. Laptev R. et al. The Microstructure of Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings Irradiated with Helium Ions // Coatings. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 193.
5. Ivanova S.V. Effect of hydrogen on serviceability of zirconium items in VVER and RBMK-type reactors fuel assemblies //International Journal of Hydrogen Energy. – 2002. – Vol. 27, № 7–8. – P. 819–824.
6. Luo Y. et al. In-situ TEM investigation of defect evolution in FeCrAl during post-irradiation annealing //Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 27. – P. 2953–2963.

УДК 539.2

Симметрия потенциальных функций молекул XY_3Z (C_{3v}) и XY_2Z_2 (C_{2v})

А.Д. Войлошников
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., О.Н. Уленеков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: adv10@tpu.ru

Symmetry of potential functions of molecules XY_3Z (C_{3v}) and XY_2Z_2 (C_{2v})

A.D. Voyloshnikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr., O.N. Ulenekov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: adv10@tpu.ru

Abstract. *In this paper, we solved the "redundancy" problem for XY_3Z (C_{3v}) and XY_2Z_2 (C_{2v}) molecules, thereby obtaining a set of expressions that establish dependencies between redundant natural vibrational coordinates. The basis is determined in natural vibrational and symmetric coordinates, in this basis the potential function for each molecule is decomposed into a Taylor series expancions The force parameters of the potential functions of both molecules were determined up to the 4th orders of vibrational coordinates.*
Key words: *C_{3v}, C_{2v}, Potential Function.*

Введение

Проблема определения колебательной структуры многоатомных молекул является одной из наиболее актуальных проблем, поскольку такая информация является чрезвычайно востребованной для решения различных задач физики молекул и физической химии. Для разрешения отмеченной проблемы в физике молекул традиционно используются, как минимум, два типа колебательных координат. Это нормальные координаты, которые, как известно, являются массово-взвешенными, то есть различаются даже для различных изотопологов одной и той же молекулы (однако, они наиболее удобны при расчетах колебательных состояний молекулы). С другой стороны, традиционно используются так называемые «естественные» координаты (или же близко с ними связанные координаты симметрии), которые не зависят от масс атомов и являются универсальными для всех изотопологов молекулы. При этом, при решении реальных задач весьма важным является вопрос о корректной связи между всеми тремя типами координат.

В принципе координаты симметрии и естественные координаты легко могут быть определены для любой многоатомной молекулы. Однако, существует по меньшей мере один класс молекул, для которых определение координат симметрии и естественных координат является нетривиальной задачей. Это молекулы пространственной конфигурации XY_4 (T_d), XY_3Z (C_{3v}), XY_2Z_2 (C_{2v}) и молекулы подобного типа более низкой симметрии. Всех их объединяет так называемая проблема *«redundancy»*, которая является следствием того факта, что число вводимых симметричных/естественных колебательных координат оказывается больше числа возможных независимых колебательных координат в молекуле. То есть естественные координаты/координаты симметрии оказываются зависимыми, а это в свою очередь проявляется в некорректности описания колебательной структуры молекул с использованием таких координат.

Экспериментальная часть

Данная проблема может быть решена путём установления связей между зависимыми координатами, и она была решена применительно к молекулам тетраэдрической симметрии XY_4 в работе [1]. В данном исследовании проблема *«redundancy»* рассматривается применительно к

молекулам более низкой симметрии – *XY_3Z (C3v)* и *XY_2Z_2 (C2v)*. Ключевым аспектом в установлении таких связей является использование так называемого условия *«redundancy»* [1]:

$$\begin{bmatrix} 1 & \cos\alpha_{12} & \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{14} \\ \cos\alpha_{12} & 1 & \cos\alpha_{23} & \cos\alpha_{23} \\ \cos\alpha_{13} & \cos\alpha_{23} & 1 & \cos\alpha_{34} \\ \cos\alpha_{14} & \cos\alpha_{24} & \cos\alpha_{34} & 1 \end{bmatrix} = 0,$$

где α_{ij} – это углы между межатомными связями i и j. Результатом преобразования левой части условия является набор условий (уравнений) для молекул *XY_3Z (C3v)* и *XY_2Z_2 (C2v)*, зависящих от изменений угловых координат $\theta_{ij} = \alpha_{ij} - \alpha_{ij}^e$ (α_{ij}^e – значение угла между связями для равновесной конфигурации). Полученный набор разделен на степени величины θ_{ij} и в полной мере раскрывает связи между угловыми колебательными координатами в молекуле. Однако сам по себе этот набор не так полезен, как колебательная структура с его использованием.

Потому следующей задачей в работе становится построение потенциальной функции [2] для молекул *XY_3Z (C_{3v})* и *XY_2Z_2 (C_{2v})* в естественных колебательных координатах и координатах симметрии. Для этого был определен базис в обеих системах координат для молекул обоих типов симметрии. Далее на этом базисе разложена в ряд Тейлора часть гамильтониана молекулы, отвечающая за её потенциальную энергию – потенциальная функция. Для естественных колебательных координат группировка различных комбинаций проводилась на основании представлений о природе тех межатомных связей, с которыми они связаны. В случае координат симметрии в первую очередь был определён набор всевозможных полносимметричных комбинаций координат, поскольку лишь структуры симметрии A_1 возможны в гамильтониане реальной молекулы. Далее на этом наборе уже сконструирована потенциальная функция. Потенциальная функция молекулы в двух системах координат, связь между этими системами и условие *«redundancy»* позволяют согласовать количество параметров в потенциальной функции для обеих систем координат, что в конечно итоге даёт набор выражений, которые определяют связь параметров «симметричной» потенциальной функции и «естественной». Этот набор позволяет свободно работать с колебательной структурой молекулы.

Результаты

Результатами работы являются 2 набора выражений, связывающих «симметризованные» и «естественные» параметры потенциальной функции молекул XY_3Z (C3v) и XY_2Z_2 (C2v), соответственно. Наборы представлены в группах по степеням координат и оформлены в виде таблиц, где каждая строка является равенством f_{abc} и линейной комбинации F_{efg}. Здесь f_{abc} – «естественные» параметры потенциальной функции молекулы, а F_{efg} – «симметризованные» параметры для системы симметризованных координат. Для общего представления о характере полученных результатов далее приведена одна из таблиц (таблица 1) набора полученных соотношений для молекулы XY_3Z (C3v):

Таблица 1

Связь симметричных и силовых параметров $V_{str\text{-}bend(R^2\alpha)}^{(3)}$

Естественные силовые параметры	Симметричные силовые параметры
$f_{rr\alpha}$	F_{113}
$f_{Rr\alpha}$	F_{123}
$F_{R2\alpha}$	$F_{223} + 4F_{344} + 8F_{445} + 4F_{245} - 2\frac{A_1}{A_2}F_{246} - 4\frac{A_1}{A_2}F_{446}$
$F_{RR'\alpha}$	$F_{223} + 4F_{344} - 4F_{445} - 2F_{245} - 2\frac{A_1}{A_2}F_{246} - 4\frac{A_1}{A_2}F_{446}$
$F_{RR'\alpha'}$	$2F_{223} - 4F_{344} - 8F_{445} + 2F_{245} + 2\frac{A_1}{A_2}F_{246} - 8\frac{A_1}{A_2}F_{446}$
$F_{RR'\alpha''}$	$2F_{223} - 4F_{344} + 16F_{445} - 4F_{245} + 2\frac{A_1}{A_2}F_{246} - 8\frac{A_1}{A_2}F_{446}$
$F_{R2\beta}$	$6F_{246} + 12F_{446}$
$F_{RR'\beta}$	$-6F_{246} + 24F_{446}$

Заключение

В данной работе мы решили проблему «redundancy» для молекул XY_3Z *(C3v)* и XY_2Z_2 *(C2v),* получив тем самым набор соотношений, устанавливающий зависимости между избыточными естественными колебательными координатами. Определён базис в естественных колебательных и симметричных координатах, в этом базисе разложена в ряд Тейлора потенциальная функция для каждой молекулы, согласованы силовые параметры потенциальных функций обеих молекул вплоть до четвертых степеней колебательных координат.

Список литературы

1. Halonen, L. Internal coordinate Hamiltonian model for Fermi resonances and local modes in methane // Journal of chemical physics. – 1997. – Vol. 106, № 3. – P. 831–845.

2. Макушкин Ю.С., Уленеков О.Н., Чеглоков А.Е, Симметрия и её применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. / Под ред. В.С. Смирнова : в 2 ч. монография. – Томск : ТГУ, 1990.

УДК: 539.219.3

Экспериментальное определение проницаемости полимерных материалов для устройств хранения водорода под высоким давлением

И.В. Волков, М.С. Соколов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.М. Лидер
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ivv30@tpu.ru

Experimental investigation of the permeability of polymer materials for high-pressure hydrogen storage systems

I.V. Volkov, M.S. Sokolov
Scientific Supervisor: Prof., Dr., A.M. Lider
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ivv30@tpu.ru

Abstract. *Polymers have become a widely used material in the field of hydrogen energy, serving as the internal, impermeable component in devices (storage tanks) designed for high-pressure storage (70 MPa). When designing such devices, it is essential to take into account the precise values of gas permeability and diffusion under operating pressure conditions. A device design has been developed to accurately determine the permeability and diffusion coefficient of polymer materials under high-pressure conditions. This design allows for a more precise understanding of the behavior of polymers in their environments, which is crucial for the safe and efficient operation of hydrogen storage systems.*

Key words*: high-pressure hydrogen permeation, gas permeability, gas diffusion, storage tanks.*

Введение

Водород является чистым и эффективным способом хранения энергии, так как в процессе использования не образует парниковых газов и обладает высокой энергетической плотностью, что дает ему серьезные конкурентные преимущества при использовании в транспортных средствах на фоне ископаемых видов топлива [1]. Водород транспортируется посредством магистральных труб, в стационарных и транспортных криогенных контейнерах, а также в баллонах под высоким давлением (от 35 до 70 МПа).

Баллоны для хранения водорода могут иметь различные формы и размеры, но имеется четкая регламентация их конструкции, и в РФ она регулируется в ГОСТе Р 55891—2013: “Водород газообразный и водородные смеси”:

Тип 1: металлические баллоны;

Тип 2: композитные баллоны с металлическим лейнером и кольцевой обмоткой;

Тип 3: композитные баллоны с металлическим лейнером и полной обмоткой;

Тип 4: композитные баллоны с полной обмоткой с полимерным лейнером.

В настоящее время на рынок выходит новое поколение баллонов высокого давления 4 типа с полимерным лейнером (внутренняя газонепроницаемая часть баллона), у которого из-за уменьшения доли металлических компонент, увеличено соотношение количества запасаемого водорода к массе баллона, по сравнению с предыдущими поколениями баллонов [2]. Важно заметить, что водород-воздушная смесь становится взрывоопасной уже при концентрациях водорода в диапазоне 4–75 % [3], из этого следует, что нужно уделить особое внимание проникновению газа через стенки сосуда для обеспечения безопасности, так как способность полимерных материалов удерживать водород при высоких давлениях мало изучена.

Таким образом, целью настоящего исследования является оценка количественных показателей проницаемости и диффузии полимерных материалов в условиях высокого давления для баллонов, предназначенных для хранения водорода. Оценка данных количественных

показателей производится методом диффузии [4–7], который заключается в анализе проникновения газа через материал, в котором создается градиент концентраций водорода.

Для оценки пригодности различных полимерных материалов в условиях эксплуатационного давления, то есть количественного определения газопроницаемости и коэффициента диффузии, требуется создание испытательного стенда высокого давления.

Экспериментальная часть и результаты

На рисунке 1 представлена схема установки.

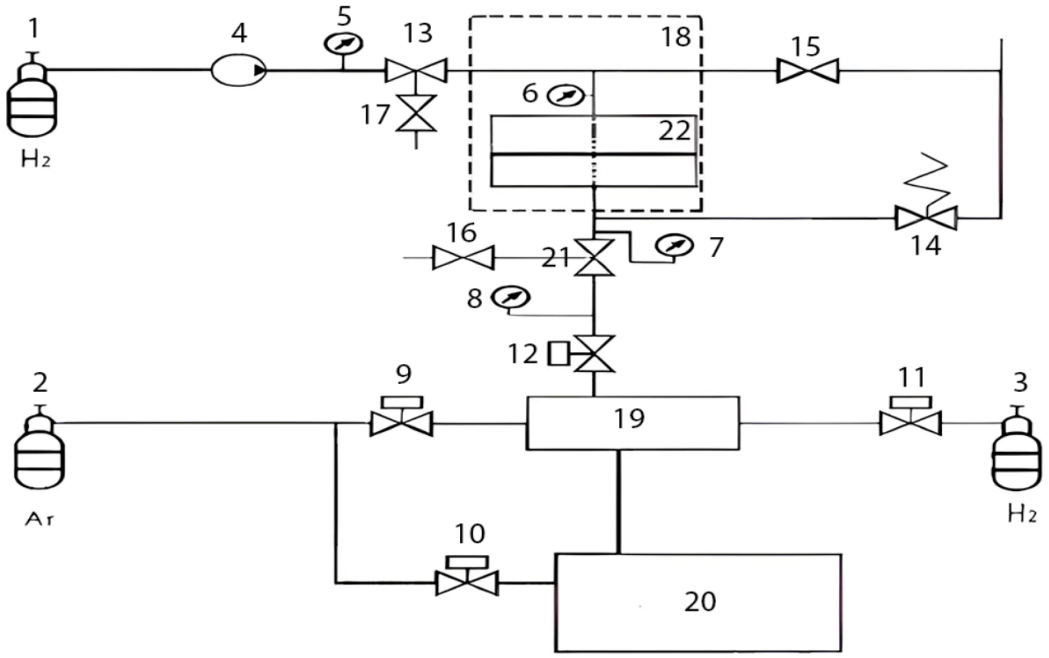


Рис 1. Структурная схема установки.
Обозначения: 1 – баллон с водородом; 2 – баллон с газом-носителем(аргон); 3 – баллон с калибрующей смесью; 13, 21 – мембранные клапаны, управляемые с помощью пневматических клапанов – 16,17; 5, 6, 7, 8 – датчики давления; 9, 10, 11, 12 – электромагнитные клапаны; 14 – предохранительный клапан;15 – клапан сброса; 18 – жидкостный термостат; 19 – газораспределительный блок; 20 – газовый хроматограф; 22 – ячейка высокого давления

Водород, подающийся из баллона, с помощью компрессора, нагнетается до нужного давления, после чего подается при помощи мембранного клапана в ячейку высокого давления – конструкционного изделия, состоящего из двух фланцев, между которыми помещен образец, делящий её на стороны низкого и высокого давления. Для герметичности камеры, по обе стороны образца располагаются эластомерные прокладки. Для равномерного распределения газа по образцу, со стороны высокого давления, а также недопущения его разрушения, со стороны низкого давления, располагаются спеченные металлические фильтры. Постоянная температура в ячейке поддерживается с помощью термостата.

Также в части схемы, отвечающей за высокое давление, размещён клапан сброса. Его функция – стабилизировать уровень давления в канале высокого давления, обеспечивая тем самым безопасность при последующем демонтаже канала.

При проведении измерения водород диффундирует через материал со стороны высокого давления на сторону низкого давления, где производится отбор пробы с помощью двух последовательно соединённых клапанов. Далее, водород попадает в газораспределительный блок, который представляет собой место схождения нескольких газовых каналов для перераспределения потока по нескольким направлениям.

На схеме присутствует калибровочная часть, с помощью которой градуируется хроматограф. После градуировки происходит анализ исследуемого газа с помощью детектора

теплопроводности хроматографа. Детектор теплопроводности состоит из двух линий, на которых находятся нити накаливания. Одна линия предназначена для подачи чистого аргона, а вторая для подачи аргона с пробой газа. При постоянной подаче аргона, сопротивление нитей остаётся постоянным, а при введении пробы сопротивление одной из нити меняется, полученная разница фиксируется и преобразуется в сигнал на хроматограмме.

Аргон высокого давления в схеме подаётся для введения пробы водорода в хроматограф с помощью 6-канального дозатора и непосредственно на линию сравнения детектора теплопроводности.

При достижении газом состояния постоянного потока по всей площади проникновения, которое характеризуется временем задержки (θ), вычисляется коэффициент диффузии D:

$$D = \frac{l^2}{6*\theta}, \quad (1)$$

где l – толщина образца.

Значение газопроницаемости рассчитывается с помощью формулы:

$$P = \frac{V*l*273.15}{(A*\Delta p * T)*0.027}, \quad (2)$$

где V – количество проникшего газа (м^3), Δp – разница давлений (Па), T – температура (К), l – толщина образца(м), A – зона проникновения (м^2).

Заключение

На текущем этапе исследования была разработана схема для подачи смеси метан-водород в хроматограф, что позволит осуществить его калибровку и последующий анализ, ячейка высокого давления и газораспределительный блок. На настоящий момент конструируется автоматический блок управления клапанами, программное обеспечение для управления измерительной системой в целом.

Список литературы

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология: монография Киев: Наукова думка, 2002. – С. 6–46.
2. Su Y., Lv H., Zhou W., & Zhang C. Review of the Hydrogen Permeability of the Liner Material of Type IV On-Board Hydrogen Storage Tank // World Electric Vehicle Journal. – 2021. – Vol. 12 (3). – P. 130.
3. Utgikar, Vivek P; Thiesen, Todd. Safety of compressed hydrogen fuel tanks: Leakage from stationary vehicles // Technology in Society. – 2005. – Vol. 27, № 3. – P. 315–320.
4. Brubaker D.W., Kammermeyer K. Flow of Gases through Plastic Membranes // Indus Eng Chem. – 1953. – Vol. 45, № 5. – P. 1148–1152.
5. Van Amerongen, G.J. The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility. // J. Appl. Phys. – 1946. – Vol. 17. – P. 972–985.
6. Barrer, R.M. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers // Trans Faraday Soc. – 1939. – Vol. 35. – P. 628-643.
7. Fujiwara H., Ono H., Onoue K., & Nishimura S. High-pressure gaseous hydrogen permeation test method - property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, № 53. – P. 1–13.

УДК 621.384.663

Обработка изображений оптического переходного излучения и излучения Вавилова-Черенкова, полученных с ПЗС-матрицы

М.И. Волков
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: miv5@tpu.ru

Image processing of optical transition radiation and Vavilov-Cherenkov radiation obtained from a CCD matrix

M.I. Volkov
Scientific Supervisor: Ph.D., D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: miv5@tpu.ru

Abstract. *This paper presents the features of a program implementation for processing images obtained using a CCD-camera during the generation of Vavilov-Cherenkov radiation and transition radiation in the optical wavelength range. This program is written in Python.*
Key words*: Image processing, Vavilov-Cherenkov radiation, optical transition radiation.*

Введение

В настоящее время планируется строительство новых электронных ускорителей в России, не говоря о строящейся в настоящее время установке СКИФ. Например, обновление источника синхротронного излучения КИСИ в Москве, строительство источника синхротронного излучения СИЛА в Подмосковье и РИФ во Владивостоке, источника комптоновского излучения в Сарове. В связи с этим потребуется использование методов и средств диагностики параметров пучков заряженных частиц, которые ранее в России практически не были востребованы. В том числе методы, основанные на оптической диагностике с помощью механизмом переходного излучения (ПИ) и излучения Вавилова-Черенкова (ИВЧ) [1]. Целью данной работы является разработка программы на языке Python, которая производит обработку изображения, полученного с ПЗС-матрицы оптической камеры.

Экспериментальная часть

Для реализации метода диагностики на пути пролета электронного пучка устанавливается мишень. Пучок электронов взаимодействует с материалом мишени в результате чего образуются различные виды излучений: переходное, ИВЧ, флюоресценция и т.д. ПИ возникает при взаимодействии заряженных частиц с различными мишенями на границе раздела сред (вакуум-металл, воздух-металл, и др.). ИВЧ возникает при движении заряженной частицы со скоростью, которая превышает фазовую скорость света в данной среде. Образующееся излучение, которое лежит в оптическом диапазоне, как правило, отражается от зеркала, фокусируется, и попадает на детектирующую систему, которая представляет из себя нейтральный фильтр, объектив и CCD-камеру. В нашем случае в качестве детектора выступает оптическая камера Apogee Alta U30-MB [2] с ПЗС-матрицей, дающей чёрно-белые изображения. В качестве исходных данных для обработки выбраны результаты, полученные нами при измерении свойств ИВЧ от пластины корунда на линейном ускорителе электронов ЛИНАК-200 (ОИЯИ, Дубна). Обработка включает в себя нахождение центра масс изображения, фильтрацию (нахождение выбросов и их замену) и аппроксимацию данных двумерным гауссовым распределением с целью определения базовых параметров сечений (положение максимума, ширина на полувысоте, амплитуда). Созданная программа позволяет

обрабатывать изображения в TIFF формате, полученные оптической камерой при детектировании оптического ИВЧ и ПИ. Однако отметим, что механизм излучения потенциально может быть любой, для проведения обработки оптического изображения созданной программой это не играет роли. Выбросы в данных определяются как точки, значения которых лежали вне диапазона $[-3.5\sigma; 3.5\sigma]$, где σ - среднеквадратичное отклонение. После обнаружения выбросов они заменяются на значения, которые получаются при аппроксимации данных формулой двумерного нормального распределения, которая выглядит следующим образом:

$$f(x,y) = B + A \cdot \exp^{-\frac{(x-\mu_x)^2}{\sigma_x^2} - \frac{(y-\mu_y)^2}{\sigma_y^2}},$$

где B – значение фона, A – амплитуда сигнала, μ_x и μ_y – средние значения по осям x и y, σ_x и σ_y – среднеквадратические отклонения по осям x и y, соответственно. Двумерная аппроксимация проводится функцией curve_fit библиотеки SciPy [3], которая использует нелинейный метод наименьших квадратов для аппроксимации данных к заданной аналитической функции. После работы функция возвращает оптимальные значения для параметров функции исследуемых параметров и их дисперсию. После обнаружения и замены выбросов для аппроксимации программа использует все ту же функцию curve_fit. Для определения основных характеристик сечений в центре масс изображения программа использует функцию center_of_mass библиотеки SciPy.

Результаты

Результаты работы программы для обработки экспериментальных результатов представлены на рис. 1.

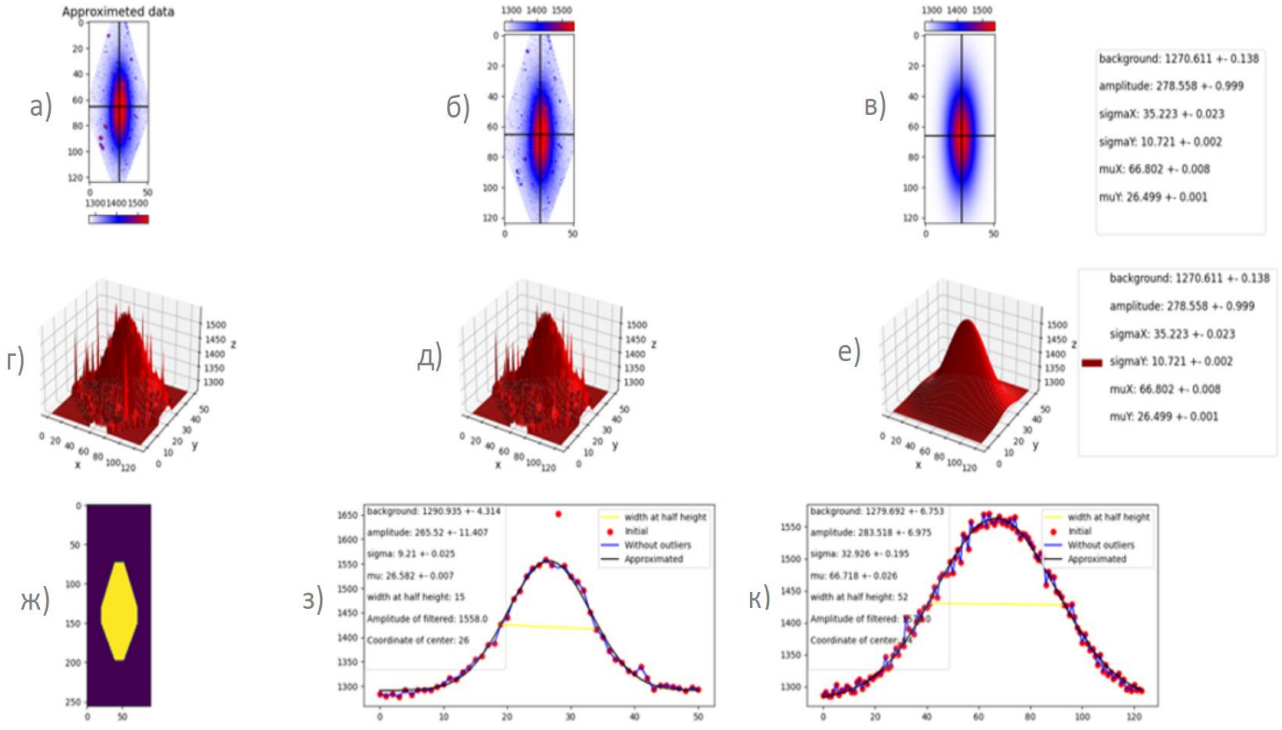


Рис. 1. Результаты работы программы (а, г – полученные 2Д и 3Д распределения после действия обрезки маской; ж – маска для обрезки изображения; б, д – распределения после фильтрации; в, е – распределения после аппроксимации; з, к – сечения в центре масс распределений)

Реализованная программа написана на языке Python. В качестве инструмента для построения графиков использована стандартная библиотека matplotlib языка Python. На вход

программе подавалось 16-битное черно-белое изображение в формате TIFF. На данный момент программа позволяет обрабатывать только черно-белые изображения. Перед фильтрацией и аппроксимацией распределений программа обрезает полученное изображение таким образом, чтобы оставить только центральную часть изображения пластины из корунда, где проходил пучок электронов. Для этого вручную необходимо подобрать точки (координаты пикселей), которые далее с помощью программы будут последовательно соединены, образую замкнутую фигуру. Далее происходит обрезка изображения: всё, что находится вне этой фигуры – обрезается. Поступая так, мы избавляемся от влияния излучения от торцов пластины, которое может негативно повлиять на обработку интересуемого излучения. Маска, использованная в этой работе, представлена на рис. 1ж. Полученное изображение после действия обрезки маской представлено на рис. 1а. После удаления и замены выбросов программа производит аппроксимацию полученного распределения. На выходе программа выдает экспериментальные (а), отфильтрованные (б) и аппроксимированные (в) двумерным гауссовым распределением «тепловые карты» (1 ряд сверху) и их трёхмерные распределения (2 ряд). Помимо этого, программа строит двумерные распределения по горизонтальной (з) и вертикальной (к) осям в точке центра масс изображения. После аппроксимации программа выдает значение фона, амплитуду сигнала, средние значения и среднеквадратические отклонения (по осям x и y). Для двумерных распределений помимо этих величин программа выдает значение амплитуды отфильтрованного распределения, координату, в которой была найдена эта амплитуда, и ширину на полувысоте. Реализация программы позволяет строить такие двумерные распределения в произвольно выбранных точках. Координаты центра масс представлены на рис. 1 пересечением черных линий. Нахождение ширины на полувысоте (жёлтая линия на графиках в 3 ряду) пока сделано в нулевом приближении, и этот функционал не отлажен в программе.

Заключение

В результате проделанной работы реализована программа по нахождению основных поперечных характеристик электронного пучка из изображений, которые могут быть получены при проведении экспериментов по регистрации оптического переходного излучения и излучения Вавилова-Черенкова. В дальнейшем планируется использование более продвинутых алгоритмов по фильтрации (медианный и средний фильтры, Non-locals mean, BM3D). Помимо этого, рассматривается возможность использования нейросетей для фильтрации выбросов. Выбор метода фильтрации будет осуществляться в реальном времени при работе программы. Планируется добавление отрисовки графиков с использованием программного пакета seaborn. Также планируется доработка программы, чтобы она учитывала особенности форматов сохранения файлов изображений с других оптических камер, в том числе обработку не только чёрно-белых, но и цветных изображений.

Список литературы

1. Науменко Г.А., Потылицын А.П., Калинин Б.Н. [и др.]. Диагностика электронных пучков низких энергий на основе оптического переходного излучения // Известия ТПУ. – 2004. – Т. 307, № 2. – С. 15–19.

2. High Performance Cooled CCD Camera System ALTA U42. – Текст : электронный // ALTA. – 2010. – URL: https://neurophysics.ucsd.edu/Manuals/Apogee/ALTA%20U42%20Specifications.pdf (дата обращения: 02.03.2024).

3. Scipy.optimize.curve_fit // SciPy v1.11.4 Manual: сайт. – 2024. – URL: https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/generated/scipy.optimize.curve_fit.html.

УДК 621.373.8

Нелинейные оптические явления в прозрачных средах

Д.Н. Воронкевич
Научный руководитель: м.н.с., Д.М. Лубенко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30. 634050,
e-mail: dnv4@tpu.ru

Nonlinear optical phenomena in transparent media

D.N. Voronkevich
Scientific Supervisor: D.M. Lubenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
e-mail: dnv4@tpu.ru

Abstract: *experimentally studied the broadening of the spectrum in the post-filamentation channel of femtosecond laser pulses with a central wavelength of 940 nm. Preliminary estimates and experiments show that the main process leading to the broadening of the spectrum was four-wave mixing of the original pulse components. The process of phase self-modulation was also considered. The spectrum width in the experiment was 400–1000 nm. The possibility of creating a white supercontinuum source for atmospheric sounding has been demonstrated.*
Key words*: femtosecond laser, laser filament, supercontinuum, spectrum broadening.*

Введение

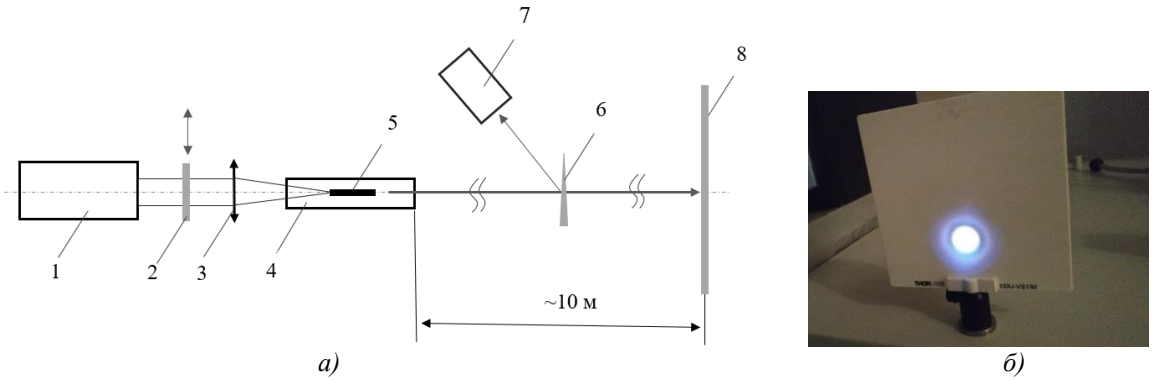
На сегодняшний день, нелинейные процессы, происходящие при распространении мощного фемтосекундного излучения в различных средах, привлекают внимание как своей физикой, так и широкими возможностями для применений. Фемтосекундные лазеры обеспечивают высокую плотность мощности излучения, которая приводит к различным нелинейным эффектам, среди которых стоит отметить такие как филаментация излучения как в твердых или жидких средах, так и на открытом воздухе, а также генерацию широкополосного (белого) суперконтинуума (СК), зачастую сопровождающего этот процесс [1].

Источники белого СК находят применение для задач спектроскопии. Так, например, промышленностью выпускаются компактные лабораторные источники суперконтинуума с диапазоном 400–4000 нм (Leukos, Франция). Однако существует задача определения примесей в атмосфере, в том числе и вредных, для этих целей требуются генераторы СК, способные прозондировать протяженные атмосферные трассы. Возможности такого зондирования показаны в работах [2, 3]. Группа проекта Teramobile с помощью мощного фемтосекундного лазера создавала протяженные филаменты белого свечения в атмосфере [4].

Механизмы создания такого белого СК могут быть различны. Наиболее часто в литературе рассматриваются фазовая самомодуляция (ФСМ) и четырехволновое параметрическое преобразования (ЧПП) [1, 5, 6]. Анализ литературных данных показывает, что при филаментации фемтосекундного импульса в газовых средах возможно получить оба механизма преобразования, однако наибольшей эффективностью будет обладать процесс четырехволнового смешения. В работе [7] авторы искажали спектр фемтосекундного лазера таким образом, чтобы получить 2 интенсивных пика, способствующих запуску каскадного ЧПП. Отдельно стоит отметить работу [8] демонстрирующую более интенсивную генерацию СК при использовании излучения с круговой поляризацией. Таким образом целью данной работы было определено создание эффективного источника белого СК для зондирования атмосферы. Отдельные эффекты, позволяющие создать такой источник уже описаны в литературе, однако готовых решений нигде не приводится, а наиболее близкий вариант – установка Teramobile слишком дорог и сложен.

Методы и методы исследования

Эксперименты проводились на фемтосекундном комплексе «Старт-480М» (Авеста-проект, Россия). Комплекс состоит из задающего генератора на Ti:Sapphire лазере, стретчера, регенеративного и двух многопроходовых усилителей и компрессора на дифракционных решетках. Выходные параметры излучения комплекса, следующие: длина волны $\lambda = 940$ нм, длительность импульса $\tau = 60 \pm 10$ фс, энергия одного импульса $E = 5–10$ мДж. Энергетические параметры пучка регистрировались при помощи измерителя мощности и энергии Gentec Maestro (Gentec, Канада) с измерительной головкой QE50LP-H-MB-D0. Длительность лазерных импульсов определялась при помощи автокоррелятора Avesta ASF-20 (Авеста-проект, Россия). Для исследования спектральных параметров использовался спектрометр Ocean Optics HR 4000 (Ocean Optics, США) с разрешением 0,75 нм и диапазоном 200–1100 нм. Схема эксперимента приведена на рис. 1а.



а) *б)*

Рис. 1. Схема эксперимента (а). Цифрами показаны: 1 – фемтосекундный лазерный комплекс, 2 –четвертьволновая пластинка, 3 – фокусирующая линза, 4 – кювета с газом, 5 – лазерный филамент, 6 –оптический клин, 7 – спектрометр, 8 – экран. б) фотография пучка белого СК

Излучение лазерного комплекса на выходе имело линейную поляризацию. Для создания циркулярной поляризации использовалась четвертьволновая пластинка. Далее излучение фокусировалось линзой ($F = 750$мм) в кювете с газом таким образом, чтобы получить филамент длиной 4–6 см. Режим работы установки, фокусное расстояние линзы и давление газа подбирались таким образом, чтобы на выходе из кюветы получить белый широкополосный суперконтинуум с минимальной расходимостью излучения. Перед началом эксперимента было подтверждено, что изменение длительности лазерного импульса при прохождении окон кюветы незначительно, а сами стекла не вносят искажений в спектральный состав импульса и не способствуют генерации суперконтинуума.

Результаты

Основываясь на результатах [7] и [8], был поставлен эксперимент по созданию СК в плазме филамента. Для более интенсивной генерации поляризация пучка менялась с линейной на круговую, а лазерная система была настроена таким образом, чтобы обеспечивалась 3–4 высокоинтенсивных пика в спектре выходного излучения. Однако для создания СК при фокусировке на открытом воздухе энергии в 10 мДж оказалось недостаточно. Ожидаемый результат был получен при фокусировке в кювете, заполненной чистым азотом под давлением 3 атм. Эффективность преобразования по предварительным оценкам составила 12 %. При изменении давления в диапазоне 2,5–3,5 атм. зависимость порога генерации белого СК от энергии импульса была близка к квадратичной. Такое поведение согласуется с формулой, описанной в [5]:

$$I_{FWRM} = \frac{9\omega_{AS}^2 N^2}{(2c)^4 \varepsilon_0 2 n_{AS} n_S n_L^2} \cdot \left|\chi_{FWRM}^{(3)}\right|^2 \cdot l^2 \cdot I_S I_L^2 \sin c^2\left(\frac{\Delta k l}{2}\right),$$

где N – плотность рамановской среды, n_S, n_{AS} и n_L – показатели преломления среды на частотах первого стокса, первого антистокса и основного пучка соответственно, ε_0 – диэлектрическая проницаемость для вакуума, $\chi^{(3)}$ – нелинейная восприимчивость, которая включает не резонансные вклады и разности частоты, Δk – фазовая расстройка. Интенсивность первого антистоксова пика пропорциональна I_S и I_L. Концентрация частиц рамановской среды N определяется известным соотношением:

$$N = \frac{pV}{kT},$$

где p – давление газа, V – объем, k – постоянная Больцмана, T – температура газа. Такие зависимости позволяют сделать вывод о экспериментальной реализации каскадного ЧПП. Полученный при этом спектр генерации составил 350–1100нм. Расходимость наблюдаемого СК на расстоянии 12 м (рис. 1б) составила 2φ = 2 мрад. Так как атмосфера преимущественно состоит из азота (~78 %), то можно оценить, что для генерации белого СК на открытом воздухе для используемой установки потребуется энергия в импульсе 15–20 мДж.

Заключение

В ходе работы экспериментально продемонстрирована возможность создания источника узконаправленного белого суперконтинуума в среде, содержащий азот. Проведенные оценки показывают, что генерация суперконтинуума осуществляется с высоким КПД, что соответствует четырехволновому параметрическому преобразованию в среде. Полученные результаты демонстрируют возможность создания такого источника и на открытом воздухе.

Список литературы

1. Кандидов В.П., Голубцов И.С., Косарева О.Г. Источники суперконтинуума в мощном фемтосекундном лазерном импульсе при распространении в жидкости и газе // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34, № 4. – С. 348–354.
2. Букин О.А. и др. Лидарное зондирование атмосферы с использованием гигаваттных лазерных импульсов фемтосекундной длительности //Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44, № 6. – С. 563–569.
3. Голик С.С. и др. Разработка методов лидарного зондирования атмосферы фемтосекундными импульсами // Международный научно-исследовательский журнал. – 2018. – № 9 (75). – Ч. 1. – С. 12–16.
4. Kasparian J. et al. White-light filaments for atmospheric analysis // Science. – 2003. – V. 301, № 5629. – P. 61–64.
5. Kawano H., Hirakawa Y., Imasaka T. Generation of high-order rotational lines in hydrogen by four-wave Raman mixing in the femtosecond regime // IEEE journal of quantum electronics. – 1998. – V. 34, № 2. – P. 260–268.
6. Théberge F. et al. Ultrabroadband continuum generated in air (down to 230 nm) using ultrashort and intense laser pulses // Applied Physics B. – 2005. – V. 80. – P. 221–225.
7. Théberge F. et al. Efficient spectral-step expansion of a filamenting laser pulse // Optics Letters. – 2013. – V. 38, № 9. – P. 1576–1578.
8. Shi Z. et al. The dependence of external focusing geometries and polarization in generation of supercontinuum by femtosecond laser pulse in air // Optik. – 2018. – Vol. 164. – P. 390–394.

УДК 666.3-127.7; 54.057

Разработка SiC-Zr композитов на основе прекерамических бумаг

З.В. Воронцов
Научный руководитель: ассистент, к.т.н. Е.П. Седанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zvv2@tpu.ru

Preparation of SiC-Zr composites based on preceramic papers

Z.V. Vorontsov
Scientific Supervisor: Ph.D., E.P. Sedanova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zvv2@tpu.ru

Abstract. *In this study, laminated SiC-Zr composites were prepared at sintering temperatures of 1800 and 1900 °C. From the microstructure of these samples, three layers can be distinguished: 1 – metallic zirconium, 2 – reacted layer and 3 – porous SiC ceramics. From the EDS analysis it was revealed that the first layer is zirconium oxide, the second is a compound of the Zr-C-O system, and the third is unreacted silicon carbide.*
Key words*: SiC, Zr, composites, spark plasma sintering.*

Введение

Опыт аварии на АЭС Фукусима показал, какую опасность представляет возникновение паро-цирконевой реакции в активной зоне реактора, тем самым подчеркнув риск от использования цирконий-ниобиевых сплавов в качестве материалов оболочек топливных элементов. Среди основных направлений разработок по предотвращению подобных аварий важную роль занимает создание оболочечных труб твэлов из керамических композитов на основе карбида кремния (SiC) [1, 2]. Высокие эксплуатационные характеристики демонстрируют ламинированные композиты SiC-Zr [3]. Комбинируя два материала в слоистые композиты, возможно достичь оптимального сочетания их свойств.

В данной работе рассмотрен новый подход к формированию ламинированных композитов SiC-Zr с использованием прекерамических бумаг. Прекерамические бумаги – это композиты, состоящие из целлюлозной матрицы и заключенного в нее порошкового наполнителя. Применение таких материалов позволяет создавать многослойные композиции для спекания, контролируя состав, форму и толщину каждого слоя [4]. Таким образом при чередовании слоев бумаги на основе порошка SiC с фольгой Zr и варьировании условий спекания станет возможным создание композитов с требуемыми структурой и свойствами.

Целью данной работы являлось установление влияния температуры спекания на формирование микроструктуры ламинированных композитов SiC-Zr, полученных из прекерамических бумаг на основе SiC и фольги Zr.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

– получение ламинированных композитов SiC-Zr путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе SiC и фольги Zr;

– анализ микроструктуры полученных композитов.

Материалы и методы исследования

Для создания ламинированных композитов использовались высоконаполненные (90 масс. %) прекерамические бумаги, состоящие из целлюлозной матрицы и порошкового наполнителя SiC (ESK-SiC, Германия) с фракцией 4,0–5,5 мкм. Также использовалась циркониевая фольга (Россия) толщиной 40 мкм. Для получения композитов был использован

подход, основанный на формировании многоуровневых структур, состоящих из слоев прекерамической бумаги и фольги, с их последующим спеканием.

Синтез композитов осуществлялся по технологии искрового плазменного спекания на установке SPS 10–4 (GT Advanced Technologies, США). Образцы спекались в вакууме (~ 10 Па) при давлении 60 МПа в течении 10 минут. Первая серия образцов спекалась при температуре 1800 °C, а вторая при 1900 °C. Бумажные диски SiC и диски из циркониевой фольги, полученные в результате механической обработки просечкой диаметром 20 мм, были уложены в стопку и помещены в прессформу из высокопрочного графита в определенной последовательности: 6 слоев SiC – 1 слой Zr – 6 слоев SiC (рис. 1).

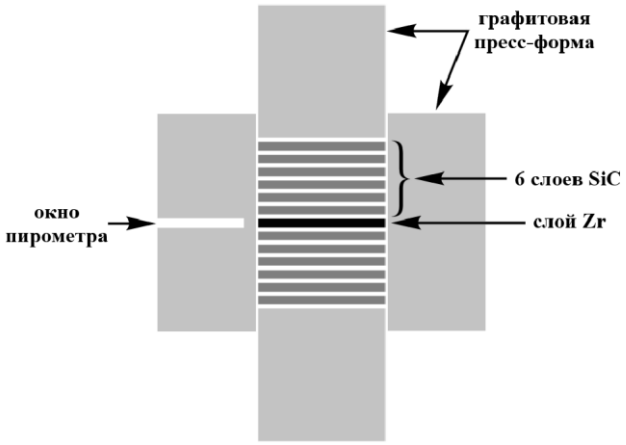


Рис. 1. Схема собранной прессформы с архитектурой образцов

Полученные после спекания прекерамической бумаги образцы керамики представляют собой плотные диски диаметром ~ 20 мм и высотой 2,0–2,5 мм без видимых расслоений и трещин. Поверхность образцов покрыта графитовой оболочкой. Оболочка из графитовой фольги, образованная при спекании материала, была удалена с поверхности образцов при механическом шлифовании алмазным диском и карбидокремниевыми бумагами.

Исследование микроструктуры синтезированных материалов проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN, Чехия), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС, Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты

На рисунках 2 и 3 представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов композитов SiC-Zr, спеченных при температурах 1800 °C и 1900 °C соответственно.

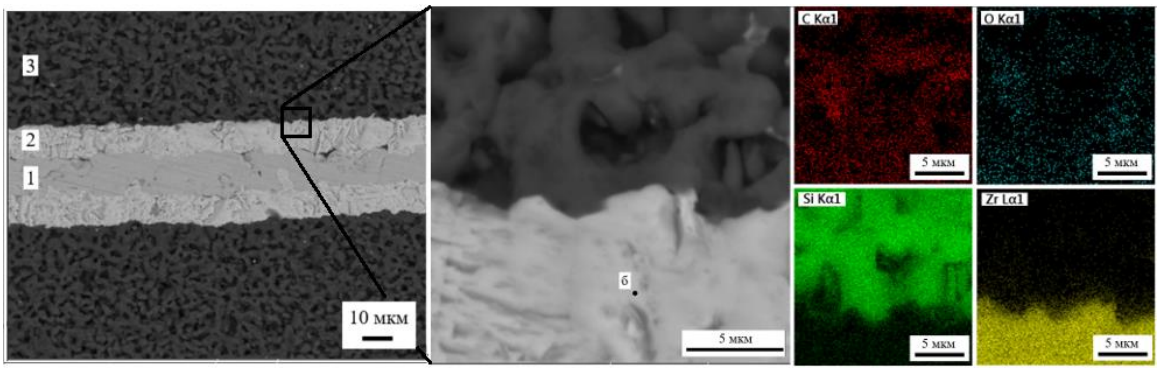


Рис. 2. Микроструктура и карты распределения элементов образца, спеченного при температуре 1800 °C

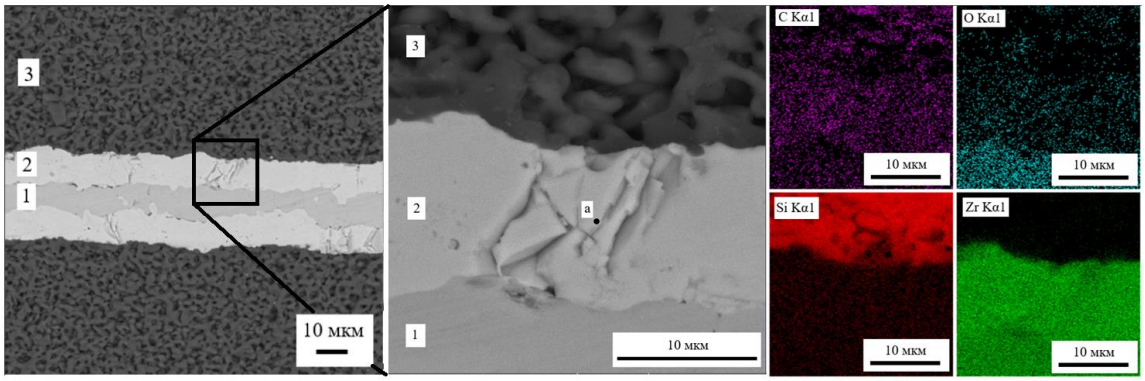


Рис. 3. Микроструктура и карты распределения элементов образца, спеченного при температуре 1900 °C

По микрографиям можно выделить три вида слоев в структуре материала. Слой 1 по своему расположению соответствует металлическому Zr. Область 2 по своей структуре соответствует участку взаимодействия между слоями 1 и 3. Можно отметить, что при увеличении температуры спекания с 1800 °C до 1900 °C, толщина 2 слоя осталась не прежней ~15 мкм. Слой 3 однозначно определяется, как пористая SiC керамика, полученная при ИПС прекерамических бумаг. Частицы порошка карбида кремния соединены перешейками, также отмечается наличие агломератов из частиц порошка. Поры имеют неправильную форму и связаны между собой. Можно отметить, что для температуры 1800 °C размер пор соответствует значениям (3–10) мкм, а при 1900°C не превышают 5 мкм. Это говорит о большей плотности слоя SiC.

Из результатов ЭДС анализа выявлено, что реакционный первый слой представляет собой оксид циркония с некоторыми включениями углерода, слой 2 представляет соединение системы Zr-C-O, а третий слой непрореагировавший карбид кремния.

Заключение

В рамках проделанной работы были получены ламинированные SiC–Zr композиты из прекерамических бумаг на основе SiC и фольги Zr при разных температурах спекания 1800 °C и 1900 °C.

Установлено, что повышение температуры изотермической выдержки при ИПС с 1800 °C до 1900 °C ведет к уменьшению размера пор в структуре SiC слоя и, следовательно, к увеличению плотности. При этом влияния температуры ИПС на элементный состав и толщину слоев композита не было выявлено. Методом энергодисперсионной спектроскопии определен элементный состав каждого из слоев полученного композита. Первый слой представлен непрореагировавшим цирконием, второй слой – слой карбида циркония, и третий слой – пористой SiC-керамики.

Список литературы

1. Qiu B., Wang J., Deng Y., Wang M., Wu Y., Qiu S. Z. A review on thermohydraulic and mechanical-physical properties of SiC, FeCrAl and Ti3SiC2 for ATF cladding // Nuclear Engineering and Technology. – 2020. – Vol. 52, № 1. – P. 1–13.

2. Макаров Ф. Создание труб-оболочек твэлов из композиционных материалов на основе карбида кремния // Наноиндустрия. – 2017. – № 3. – С. 60–67.

3. Naslain R.R. SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol. 2, № 2. – С. 75–84.

4. Windsheimer H., Travitzky N., Hofenauer A., Greil P. Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites // Advanced Materials. –2007. – Vol. 19, № 24. – P. 4515–4519.

УДК 530.1:539.1:524.8

Излучение тензорного медиатора темной материи в экспериментах с фиксированной мишенью

И.В. Ворончихин
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Д.В. Кирпичников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ivv15@tpu.ru

Radiation of tensor dark matter mediator in fixed-target experiments

I.V. Voronchikhin
Scientific Supervisor: PhD., D.V. Kirpichnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ivv15@tpu.ru

Abstract. *The hidden spin-2 massive mediator can connect Standard Model (SM) and dark matter (DM) particles and lead to the existence of light thermal DM. In the present paper we consider the simplified model with the charged lepton sector of SM and Dirac fermions or scalar DM particles in the invisible mode. Also, we study in detail missing-energy signatures of spin-2 boson in cases of lepton fixed-target facilities, such as NA64e, LDMX, NA64$_\mu$ and M^3. Moreover, we briefly discuss the impact of atomic form-factor parametrizations in the differential cross-section for the experimental reach of the fixed-fixed target facilities.*

Key words*: weakly interacting massive particles, form-factors, thermal dark matter, phenomenology.*

Введение

Идея темной материи используется для решения проблемы несоответствия астрофизических наблюдений и теоретических предсказаний для обычной материи во Вселенной. Еще в 1933 году это несоответствие было обнаружено Фриц Цвикки на основе измеренной скорости в галактике и теореме о вириале. Однако, проблема этого несоответствия стала острой только после опубликования результата анализа вращательных свойств спиральных галактик в 1980 году Кентом Фордом и Верой Рубин. Поведение ротационных кривых показало явное противоречие с теоретическим предсказаниями на основе ньютоновской механики для видимой материи. Объяснить этого несоответствие в наблюдаемых гравитационных эффектах можно используя модифицированную ньютоновскую механику или предполагая существование дополнительной невидимой материи. Однако, эффект слабого гравитационного линзирования в кластере Пуля показывает, что место с наибольшей концентрацией видимой материи и гравитационные центры скоплений не совпадают. Следовательно, полученное наблюдение затрудняет объяснение на основе модификации ньютоновской механики. В итоге, на текущий момент модель дополнительной материи является доминирующей [1].

Темная материя с массами выше $O(1)$ ГэВ практически исключена, что мотивирует рассмотрение частиц темного сектора в области термальной легкой темной материи. В случае термальной легкой темной материи ее реликтовая плотность противоречит экспериментальным наблюдениям. Однако, понизить реликтовую плотность до наблюдаемой позволяет введение медиатора темной материи, который осуществляет взаимодействие видимого и темного сектора и после момента отщепления термальной темной материи в ранние моменты эволюции Вселенной. Поиск медиатора темной матери в области от $O(1)$ МэВ до $O(1)$ ГэВ хорошо мотивирован для экспериментов с фиксированной мишенью из-за комбинирования преимуществ высоких интенсивности и энергии налетающего на мишень пучка [2].

Экспериментальная часть

Взаимодействие поля тензорного медиатора $h^{\mu\nu}$ с материей описывается следующим эффективным лагранжианом [3]:

$$\mathcal{L}_{eff}^{G} = g_{ll}^{\mathrm{G}}\left(\frac{1}{4}\eta_{\mu\nu}F_{\lambda\rho}F^{\lambda\rho} - F_{\mu\lambda}F_{\nu}^{\lambda}\right) - \frac{ig_{ll}^{\mathrm{G}}}{2}\left(\bar{l}\left(\gamma_{\mu}\overrightarrow{D}_{\nu} + \gamma_{\nu}\overrightarrow{D}_{\mu}\right)l - \eta_{\mu\nu}\bar{l}\gamma_{\rho}\overrightarrow{D}^{\rho}l\right) - g_{DM}^{\mathrm{G}}h^{\mu\nu}T_{\mu\nu}^{DM},$$

где g_{ll}^{G}, g_{DM}^{G} – константы связи тензорного медиатора с лептоном Стандартной модели и с темным сектором, соответственно; l – лептон Стандартной модели; γ_{μ} – гамма-матрицы Дирака; $\eta_{\mu\nu}$ – метрический тензор Минковского; $F_{\lambda\rho}$ – тензор напряженности для поля фотона A_{μ}; $\overrightarrow{D}_{\nu} = \partial_{\mu} - ieA_{\mu}$ – ковариантная производная; e – заряд электрона и выражение для симметризованных тензоров энергии-импульса для скалярной $T_{\mu\nu}^{\mathrm{S}}$ и диаковской $T_{\mu\nu}^{\psi}$ и векторной $T_{\mu\nu}^{\mathrm{V}}$ могут быть найдены в источнике [3].

Далее, двойное дифференциальное сечение излучения медиатора темной материи на ядре в приближении Вайцзеккера-Вильямса принимает вид [4]:

$$\left.\frac{d\sigma\left(p + P_i \to p' + P_f + k\right)}{dx\,d\cos(\theta_{\mathrm{MED}})}\right|_{\mathrm{WW}} = \frac{\alpha\chi}{\pi}\frac{E_l^2 x\beta_{\mathrm{MED}}}{1-x}\left.\frac{d\sigma(p+q\to k+p')}{d(pk)}\right|_{t=t_{\min}}, \quad (1)$$

где α – постоянная тонкой структуры; β_{MED} – типичная скорость медиатора; $k = (E_{MED}, \boldsymbol{k})$, $p = (E_l, \boldsymbol{p})$, $p' = (E_l', \boldsymbol{p'})$ – импульсы медиатора, входящего и выходящего лептона, соответственно; $P_i = (M, 0), P_f = \left(P_f^0, \boldsymbol{P}_f\right)$ – импульсы ядра в начальном и в конечном состоянии, соответственно; $x = E_{\mathrm{MED}}/E_l$ – доля энергии медиатора; θ_{MED} – угол между начальным направлением лептона и импульсом медиатора; $q = P_i - P_f$ – переданный импульс; A – атомный номер ядре мишени; Z - заряд ядра; $t \equiv -q^2$ – виртуальность и поток виртуальных фотонов χ выраженный через упругий форм-фактор $F(t)$ следующим образом:

$$\chi = Z^2\int_{t_{\min}}^{t_{\max}}\frac{t - t_{\min}}{t^2}F^2(t)dt,$$

В качестве форм-факторов используются следующие выражения [5]:

$$F_{\mathrm{TS}}(t) = F_{\mathrm{scr}}(t)\frac{1}{(1 + t/t_{\mathrm{d}})}, F_{\mathrm{H}}(t) = F_{\mathrm{scr}}(t)\frac{3j_1\left(\sqrt{t}R_{\mathrm{H}}\right)}{\sqrt{t}R_{\mathrm{H}}}e^{-s_{\mathrm{H}}^2 t/2}, F_{\mathrm{E}}(t) = F_{\mathrm{scr}}(t)\exp\left(-tR_{\mathrm{exp}}^2/6\right),$$

где $F_{\mathrm{TS}}(t)$, $F_{\mathrm{H}}(t)$, $F_{\mathrm{E}}(t)$ – форм-факторы Тсаи-Шиффа, Хельма и экспоненциальный, соответственно; $F_{\mathrm{scr}}(t) = t/(t_{\mathrm{a}} + t)$ – форм-фактор, учитывающий экранирование атомными электронами [4, 6]; t_{a} – типичный импульс, связанный с экранированием ядра; t_{d}– типичный импульс, связанный с размером ядра; R_{H} – эффективные радиус ядра и толщина ядерной оболочки в модели Хельма и R_{exp} – эффективный радиус ядра в модели экспоненциального форм-фактора. Матричный элемент для дифференциального сечения соответствующего комптоновского процесса в формуле Вайцзеккера-Вильямса (1) может быть найден в источнике [5].

Для производства частиц с независимой и постоянной интенсивностью справедливо распределение Пуассона. Используя байесовскую статистику и фиксировав степень достоверности в 90 %, получим условие $N_{\mathrm{MED}}^{brem.} > 2.3$. В результате, число событий $N_{\mathrm{MED}}^{brem.}$ излучения медиатора темной материи в экспериментах с фиксированной мишенью может быть записано как [2]:

$$N_{\mathrm{MED}}^{brem.} = \mathrm{LOT}\frac{\rho N_A}{A}L_T\int_{x_{min}}^{x_{max}}dx\frac{d\sigma_{2\to3}}{dx}\eta_{\mathrm{MED}}^{brem.},$$

где LOT – число лептонов, упавших на мишень; ρ – плотность; N_A – число Авогадро; L_T – эффективная длина взаимодействия лептона в мишени $d\sigma_{2\to3}/dx$- проинтегрированное по углу сечение Вайцзеккера-Вильямса.

Результаты

Для получения ограничений использовалось отсутствие сигнала в текущих экспериментах NA64e и NA64μ в Европейском центре ядерных исследований и планируемых экспериментах LDMX и M^3 в Фермилабе [2]. В итоге, для различных экспериментов с фиксированной мишенью и форм-факторов на рисунке 1 показаны ограничения на константу смешивания соответствующего лептона и тензорного медиатора.

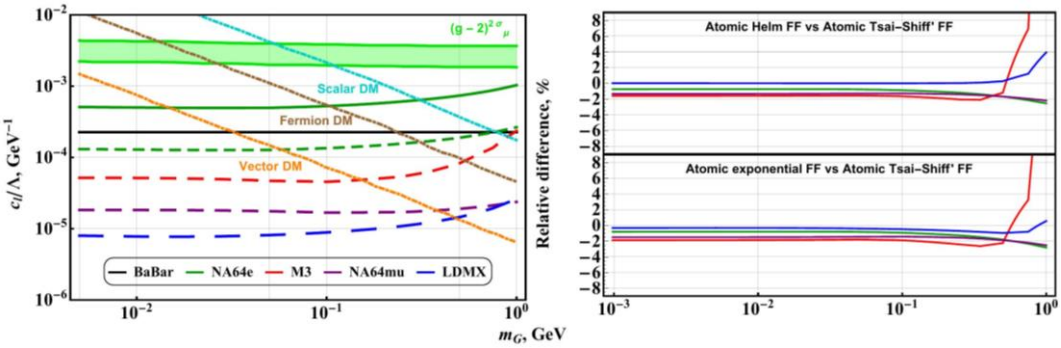


Рис. 1. На левом графике расположены ограничения на константу смешивания гравитона с лептоном на основе отсутствия сигнала в экспериментах с фиксированной мишенью. Реликтовые плотности в случае $g^G_{DM} = 1$ ГэВ$^{-1}$ и $m_{DM}/m_{MED} = 1/2$ для скалярной, дираковской фермионной и векторной темной материей изображены бирюзовой, коричневой оранжевой пунктирной линией, соответственно [3]. Черной непрерывной линией изображено ограничение на основе эксперимента BaBar в реакции асимметричной электрон-позитронной аннигиляции [3]. Зеленой непрерывной линией показаны ограничения эксперимента NA64e на основе текущей статистики с 3.22×10^{11} накопленных электронов электронов. Красной и фиолетовой пунктирной линией показаны ограничения для экспериментов с планируемой статистикой как NA64μ с 5×10^{13} и M^3 с 1×10^{13} мюонов, соответственно. Зеленой и синей пунктирной линией показаны ограничения для экспериментов с планируемой статистикой как NA64e с 5×10^{12} и LDMX с 1×10^{16} электронов, соответственно. Зеленной область показана регион для g-2 аномалии. На правом графике расположена относительная разница ограничений на константу смешивания в случае различных форм-факторов

Заключение

Полученные результаты для ограничений на константу смешивания массивного тензорного медиатора и лептонов показывают. Во-первых, использование других параметризаций форм-факторов оказывают малое влияние на ограничения. В частности, $< 2\,\%$ для масс меньше 100 МэВ и $< O(1)\,\%$ для масс $O(1)$ ГэВ. Во-вторых, ожидаемые результаты экспериментов исключают дираковскую темную материю для электрона и мюона. Дополнительно, результаты экспериментов исключают векторную темную материю для масс меньше 500 МэВ для электрона и для масс меньше 350 МэВ в случае мюонного пучка.

Список литературы

1. Bertone G., Hooper D. History of dark matter // Reviews of Modern Physics. – 2018. – Vol. 90, № 4. – P. 045002.
2. Гниненко С.Н., Красников Н.В., Матвеев В.А. Поиск лёгкой тёмной материи в эксперименте NA64 // Успехи физических наук. – 2021. – Т. 191, № 12. – С. 1361–1386.
3. Kang Y.J., Lee H.M. Lightening gravity-mediated dark matter // The European Physical Journal C. – 2020. – Vol. 80, № 7. – P. 1–23.
4. Kim K.J., Tsai Y.S. Improved Weizsäcker-Williams method and its application to lepton and W-boson pair production // Physical Review D. – 1973. – Vol. 8, № 9. – P. 3109.
5. Voronchikhin I.V., Kirpichnikov D.V. Probing hidden spin-2 mediator of dark matter with NA 64 e, LDMX, NA 64 μ, and M 3 // Physical Review D. – 2022. – Vol. 106, № 11. – P. 115041.
6. Schiff L.I. Energy-angle distribution of thin target bremsstrahlung // Physical review. – 1951. – Vol. 83, № 2. – P. 252.

УДК 538.91:54-165.3

Взаимодействие водорода с поверхностью Cr и границей раздела Cr/Zr: первопринципные расчёты

Д.Б. Врублевский
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dbv2@tpu.ru

Hydrogen interaction with the Cr surface and the Cr/Zr interface: first-principles studies

D.B. Vrublevskii
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D, L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dbv2@tpu.ru

Abstract. *We performed an ab initio study of the interaction of hydrogen atoms with the Cr surface and the Cr/Zr interface. Hydrogen binding energy and lattice parameters were calculated by the pseudopotential method performed in ABINIT package. The presence of strong hydrogen-metal bonding was shown based on the positive value of binding energy. The hydrogen barrier properties of Cr layers were proved through the comparison of hydrogen binding energy values in the bulk and at the surface/interface.*
Key words*: zirconium, chromium, hydrogen, first-principles calculation*

Введение

Сплавы на основе циркония являются одними из основных конструкционных материалов, применяемых для построения функциональных частей активной зоны реакторов с водяным охлаждением, благодаря уникальному сочетанию подходящих эксплуатационных параметров циркония с низким сечением захвата тепловых нейтронов. Коррозия материалов вследствие окисления в воде активной зоны и наводораживание приводят к деградации циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов – влияние этих факторов настолько значительно, что именно оно приводит к фатальным последствиям в ходе аварии ядерного реактора с потерей теплоносителя или аварии вследствие внезапного увеличения реактивности. Перспективное решение в области защиты изделий из циркония от окисления и наводораживания – хромовые покрытия, следовательно, требуется всестороннее исследование взаимодействия водорода с хромом и цирконием [1]. Целью настоящей работы является первопринципное изучение особенностей взаимодействия атомов водорода с поверхностью Cr и границей раздела фаз Cr/Zr.

Экспериментальная часть

Для выполнения расчётов был применён аппарат теории функционала электронной плотности, реализованный в пакете программ ABINIT [2]. Для описания обменно-корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [3]. Расчетная суперячейка состояла из шестислойной плёнки Zr(002) из 42 атомов и двенадцатислойной плёнки Cr(111) из 48 атомов, а также слоя вакуума размером ~ 10 Å для предотвращения взаимодействия атомов соседних расчётных ячеек, её параметры a_{cell} и c_{cell} составляют 8,205 Å и 34,197 Å соответственно. Релаксация атомов металлов проводилась в трех атомных слоях на поверхности Cr и в ближайших к границе раздела трех атомных слоях Zr и Cr; атом H занимал либо октаэдрическое (O), либо

тетраэдрическое (Т) междоузлие. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 5 мэВ/Å.

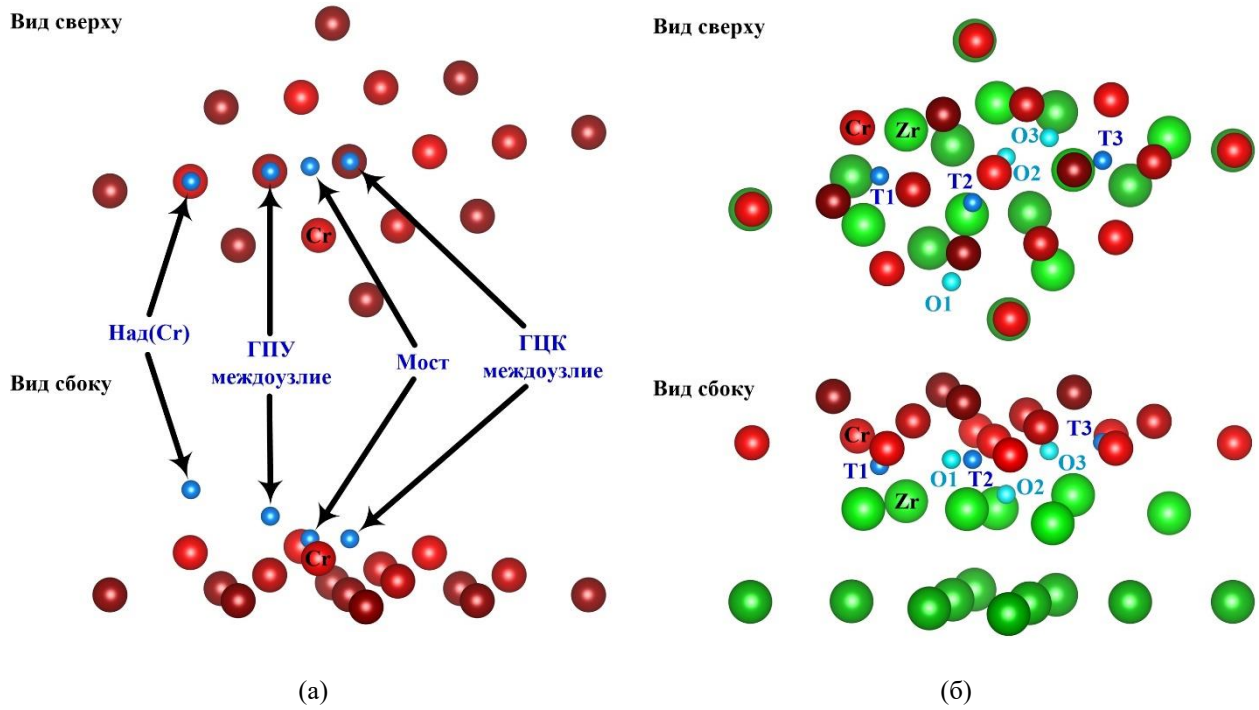
Энергия связи водорода на поверхности Cr и на границе раздела Cr/Zr в системе $Zr_{42}Cr_{48}$ рассчитывалась по формуле:

$$E_b = E_{Me_nH} - \frac{1}{2} \cdot E_{H_2} - E_{Me_n},$$

где E_{Me_nH} – полная энергия пленки $Zr_{42}Cr_{48}H$, твердого раствора Zr_nH или Cr_nH; E_{H_2} – полная энергия молекулы водорода; E_{Me_n} – полная энергии пленки $Zr_{42}Cr_{48}$, чистого Zr или Cr.

Результаты

Для изучения взаимодействия адсорбированного атома водорода с поверхностью Cr было рассмотрено четыре неэквивалентных положения адсорбции атома водорода на поверхности Cr (Рисунок 1а): положение Над(Cr) над поверхностным атомом хрома; положение Мост между атомами поверхности; ГПУ и ГЦК междоузлия. Для исследования взаимодействия водорода с металлами на границе раздела Cr/Zr было рассмотрено шесть неэквивалентных положений атома водорода на границе раздела Cr/Zr (Рисунок 1б), которые соответствуют либо октаэдрическим (О), либо тетраэдрическим (Т) междоузлиям решеток Zr или Cr.



(а) (б)

Рис. 1. (а) Неэквивалентные положения адсорбции атома водорода на поверхности Cr (вид сверху и сбоку) и (б) рассмотренные в работе неэквивалентные положения атома водорода на границе раздела Cr/Zr (вид сверху и сбоку). Красные шарики – атомы Cr; зеленые шарики – атомы Zr; голубые и синие шарики – атомы H. Для наглядности атомы Cr и Zr в разных атомных слоях обозначены разными оттенками красного и зеленого цвета соответственно

На рисунке 1б положения водорода, кроме Т2 и О3, показаны после релаксации решетки, так как положения Т2 и О3 неустойчивы: в результате релаксации водород смещается в ближайшие к ним положения Т1 и Т3 соответственно; установлено, что положение адсорбции Над(Cr) также неустойчиво: атом водорода смещается в результате релаксации в положение Мост. Для каждого из рассмотренных положений водорода была вычислена его энергия связи с металлами (Таблица 1).

Таблица 1

Энергия связи водорода на поверхности Cr и на границе раздела фаз Cr/Zr

Поверхность Cr		Граница раздела Cr/Zr	
Положение атома H	Энергия связи, эВ	Положение атома H	Энергия связи, эВ
Мост	0,705	T1	0,867
ГПУ междоузлие	0,417	T3	0,012
ГЦК междоузлие	0,294	O1	0,280
		O2	0,206

Энергия связи водорода положительна как на поверхности Cr, так и на границе раздела Cr/Zr, это указывает на формирование прочных связей водород-металл. Кроме того, энергия связи водорода в положениях Мост значительно превышает энергию его связи в твердом растворе Zr_nH, как показано нами ранее, составляющую 0,395–0,442 эВ [4]. Энергия связи водорода на границе раздела для рассмотренных междоузлий варьируется в широком диапазоне (от 0,012 до 0,867 эВ) – несмотря на то, что на границе раздела Cr/Zr есть междоузлия T1 с энергией связи водорода с металлами значительно большей, чем в твердых растворах Zr_nH, в большинстве рассмотренных случаев связь водорода на границе раздела слабее, чем в твердых растворах. Поскольку ранее нами было получено, что водород в объеме Cr имеет отрицательную энергию связи [4], то можно сделать вывод, что водород будет скапливаться на поверхности хромового покрытия, а объем хрома будет служить барьером, препятствующим проникновению водорода к границе раздела Cr/Zr.

Заключение

Проведено первопринципное исследование взаимодействия атомов водорода с поверхностью Cr и границей раздела фаз Cr/Zr. Выявлено, что энергия связи водорода положительна как на поверхности, так и на границе раздела, что свидетельствует об образовании связей водород-металл. Сравнение полученных значений с энергией связи водорода в объёмах Cr и Zr позволяет заключить, что водород будет скапливаться на поверхности покрытия, а объём Cr выступает барьером, препятствующим проникновению водорода к границе раздела Cr/Zr.

Список литературы

1. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – № 501. – P. 13–30.

2. Gonze X. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments / X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius et al. // Comput. Phys. Commun. – 2020. – Vol. 248. – P. 107042(1–25).

3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77., № 18. – P. 3865–3868.

4. Врублевский Д.Б., Терентьева Д.В. Влияние концентрации водорода на связь водород-металл в твёрдых растворах Zr-H и Cr-H // Сборник научных трудов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 25–28 апреля 2023 года. Том 1. – Томск : Изд-во ТПУ, 2023. – С. 117–119.

УДК 539.231

Исследование процесса напыления DLC покрытий с помощью импульсно-дугового испарителя

А.В. Гавриленко
Научный руководитель: к.т.н., Ю.Н. Юрьев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634034
E-mail: avg87@tpu.ru

Investigation of the process of spraying DLC coatings using a pulsed arc evaporator

A.V. Gavrilenko
Scientific Supervisor: Ph.D., Y.N. Yuriev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634034
E-mail: avg87@tpu.ru

Abstract. *The article discusses the process of applying a DLC coating using a pulsed arc evaporator, as well as the effect of the electrical characteristics of the pulsed arc on the properties of the resulting DLC coatings. It is shown that, with an increase in the storage voltage, the current strength increases. However, the pulse frequency has little effect on the current strength and shape of the graph. After a series of depositions of DLC coatings under different operating conditions, it was found that a coating obtained at 200V storage voltage and 2Hz pulse frequency had greater hardness and flexibility, respectively: 68.8 ± 8.1GPa and 511 ± 66GPa.*
Key words: *DLC, pulsed arc evaporator, hardness, flexibility.*

Введение

Исследование процесса напыления алмазоподобных покрытий (DLC – diamond-like carbon) с помощью импульсно-дугового испарителя представляет собой важную тему в области поверхностной модификации материалов. DLC покрытие является полезным благодаря своей твёрдости, химической инертности и износостойкости. Применение DLC покрытий распространено в различных отраслях, включая машиностроение, авиацию, медицинскую технику и электронику, где требуется защита от износа и коррозии, а также высокая твёрдость[1]. Импульсно-дуговой испаритель является эффективным методом нанесения DLC покрытий, позволяющим достичь высокой адгезии и однородности покрытия. Этот процесс основан на испарении углеродной мишени и последующем осаждении атомов углерода на подложку, что способствует образованию покрытия с желаемыми свойствами[2]. Исследование данного процесса позволяет лучше понять процесс получения DLC покрытий, оптимизировать процесс напыления для повышения качества и прочности DLC покрытия.

Целью настоящей работы является исследование процесса напыления DLC покрытий с помощью импульсно-дугового испарителя.

Экспериментальная часть и результаты

Вся работа проводилась на установке оснащённой ионным источником, импульсно-дуговым испарителем с углеродной мишенью, дуговым испарителем с титановой мишенью, а также паромасляным диффузионным насосом и пластинчато-роторным насосом. Сначала были изучены электрические характеристики импульсно-дугового испарителя в разных режимах работы, а именно напряжение накопителя и сила тока. Результаты будут представлены далее.

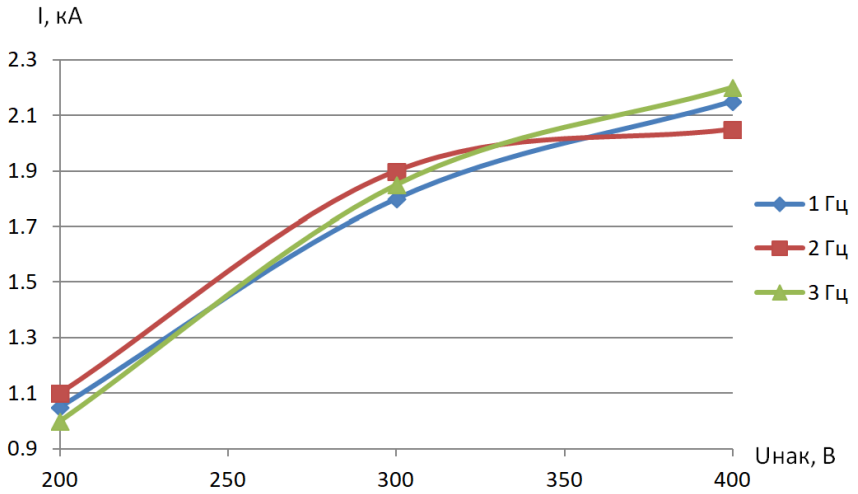


Рис. 1. Зависимость силы тока от напряжения накопителя и частоты импульсов

На данном графике видно, что при увеличении напряжения накопителя, увеличивается сила тока, при этом частота импульса имеет малое значение для силы тока и формы графика. Зависимость близка к линейной, но таковой не является. Форма импульса одинакова во всех режимах работы, как и длительность жизни импульса – 0,45 мс. Далее проводилось исследование зависимости характеристик, полученных DLC покрытий от напряжения накопителя и частоты импульсов. Выбраны были следующие режимы работы:

Таблица 1

Режимы работы напыления DLC покрытий

№	Напряжение, В	Частота импульсов, Гц
1	200	1
2	200	2
3	200	3
4	300	1
5	300	2
6	300	3
7	400	1
8	400	2
9	400	3

Цикл получения покрытия был следующим: Получение вакуума до $2 \cdot 10^{-3}$ Па, чистка ионизирующим излучением, чистка дуговым испарителем с титановой мишенью, напыление подслоя титана, напыление DLC покрытия. Стальные подложки были закреплены на подложкодержателе на орбитальной карусели для равномерной обработки и модификации поверхности. Было получено 9 DLC покрытий в разных режимах работы, определены их значения твёрдости и упругости. Результаты будут представлены в виде таблицы далее.

Таблица 2

Значения твёрдости и упругости полученных DLC покрытий

№	Твёрдость, ГПа	Упругость, ГПа
1	53,5±6,8	394±49
2	52,9±7,4	391±48
3	51,1±6,2	386±41
4	63±8,7	467±73
5	65±8,1	470±60
6	62,9±10,0	486±83
7	63±7,7	468±55
8	68,8±8,1	511±66
9	61,7+-8,4	446+-51

Самой низкой твёрдостью и упругостью обладают DLC покрытия, полученные при напряжении накопителя в 200 В. Самой высокой твёрдостью и упругостью, обладает покрытие, полученное при частоте импульсов в 2 Гц и напряжении накопителя в 400 В.

В дальнейшем планируется измерение энергии налетающих атомов углерода на подложку и нахождение зависимости с характеристиками полученных DLC покрытий. Предполагается, что самыми важными факторами является энергия налетающих атомов углерода и электрические характеристики импульсно-дугового испарителя.

Заключение

В результате данной работы были исследованы электрические характеристики импульсно-дугового испарителя, а также проведён ряд осаждений DLC покрытий при разных режимах работы. Получены значения твёрдости и упругости полученных покрытий, наибольшей твёрдостью и упругостью обладает покрытие, полученное при напряжении накопителя в 400 В и частоте импульсов в 2 Гц. Наименьшей твёрдостью и упругостью обладают покрытия, полученные при напряжении накопителя в 200 В. Данные результаты, говорят о прямой зависимости характеристик DLC покрытий от электрических характеристик импульсно-дугового испарителя. Данное исследование позволит прогнозировать характеристики DLC покрытий, вследствие чего и регулирование характеристик DLC покрытий [3].

Список литературы

1. Diamond-Like Carbon Coatings. – Текст: электронный // www.acreetech.com: сайт. – URL: https://acreetech.com/dlc-coatings/ (дата обращения: 02.04.2024).

2. Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction. – Текст: электронный // www.nature.com: сайт. – URL: https://www.nature.com/articles/srep46394 (дата обращения: 02.04.2024).

3. Rajak, D.K.; Kumar, A.; Ajit, B.; Menezes, P.L. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classifications, Properties, and Applications // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 4445. https://doi.org/10.3390/app11104445

УДК 620.22

Исследование сорбции мышьяка на нанокомпозите Fe_3O_4/ВОГ в динамическом режиме

М.Р. Галстенкова, А. Прядко
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mrg3@tpu.ru

FIXED-BED STUDY OF ARSENIC ADSORPTION ON NANOCOMPOSITE Fe_3O_4/rGO

M.R. Galstenkova, A. Pryadko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mrg3@tpu.ru

Abstract. *New composite materials have the ability to combine a number of useful properties, making it possible for the same material to be used in a variety of applications. One such material is a nanocomposite based on magnetite nanoparticles and reduced graphene oxide. This material has great potential for application in many industries, including purification of water from heavy metals, dyes, fluorine and other harmful substances. The problem of water purification from arsenic is an important one because arsenic causes serious damage when it enters the body. The aim of this work is to prepare and investigate a nanocomposite with a high sorption capacity in dynamic mode.*
Key words: *nanocomposite, magnetite nanoparticles, reduced graphene oxide, arsenic adsorption.*

Введение

Нанокомпозит на основе магнетита и восстановленного оксида графена (ВОГ) позволяет объединять в себе ряд полезных свойств, что делает возможным использование одного и того же материала в различных областях жизнедеятельности. Один из таких материалов – нанокомпозит на основе наночастиц магнетита и восстановленного оксида графена. Этот материал имеет большой потенциал для применения во многих отраслях, включая очистку воды от тяжелых металлов, красителей, фтора и других вредных веществ [1]. Нанокомпозит на основе магнетита и ВОГ за счет магнитных свойств магнетита позволяет исключить многоступенчатые этапы подготовки адсорбента, упрощая их до магнитной сепарации. И именно магнетит выступает адсорбентом мышьяка. Восстановленный оксид графена в свою очередь выступает в качестве подложки для наночастиц магнетита, предупреждая их агломерацию. Мышьяк распространен в грунтовых водах, является токсичным элементом и его попадание в организм приводит к серьезным проблемам со здоровьем. Как показано в исследовании, нанокомпозит Fe_3O_4/ВОГ обладает высокой скоростью адсорбции в условиях статической сорбции, что делает его пригодным для использования в полевых условиях. Однако, возможность его применения в бытовых фильтрах не была исследована. По этой причине целью данной работы является получение нанокомпозита с высокой сорбционной ёмкостью, и исследование его сорбционных свойств в динамическом режиме.

Экспериментальная часть

Нанокомпозит Fe_3O_4/ВОГ был получен путем соосаждения Fe^{2+} из соли железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, на поверхность оксида графена, полученного по усовершенствованной методике Хаммера [2]. За счет перехода двухвалентного железа в трехвалентное, и образованием наночастиц магнетита, происходит одновременное восстановление оксида графена. Далее нанокомпозит был лиофильно высушен. Для последующих сорбционных исследований к

нанокомпозиту был добавлен кварцевый песок для улучшения гидродинамических свойств материала. Кварцевый песок предварительно был промыт раствором HCl для удаления примесей. Масса нанокомпозита составила 0,04 от массы кварцевого песка. В качестве адсорбата был выбран трехвалентный мышьяк, концентрация которого составляла 0,1 мг/л. Нанокомпозит был загружен в колонку высотой 18 см, скорость подачи мышьяка составляла 1,25 мл/мин. Пробы отбирались с шагом в 100 мл. Анализ мышьяка в отобранных пробах осуществлялся по методике МУ №31 – 09/04 [3].

Основным инструментом исследования сорбции в динамическом режиме является построение математической модели. Для данного эксперимента была выбрана математическая модель Томаса. Модель, которая позволяет описать основные характеристики процесса сорбции [4]. В основе модели лежит положение, что сорбция происходит на однородной поверхности адсорбента, и что молекулы адсорбата взаимодействуют с адсорбентом только в одной точке. Эта модель хорошо работает для систем с низкой концентрацией адсорбата и когда процесс сорбции происходит быстро.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}-1\right)=k_{\text{Томаса}}\frac{q\cdot m}{Q}-k_{\text{Томаса}}\cdot C_0\cdot t,$$

где C_0 – исходная концентрация загрязнителя, C – концентрация загрязнителя на выходе из колонки, $k_{Томаса}$ – константа скорости адсорбции Томаса, m – масса адсорбента в колонке, Q – объемная скорость потока очищаемого раствора, q – сорбционная емкость.

Построение и расчеты математической модели Томаса производились с использованием программы OriginLab.

Результаты

В результате исследования были определены сорбционные характеристики для двух образцов: нанокомпозит Fe_3O_4/ВОГ и нанокомпозит смешанный с песком Fe_3O_4/ВОГ/песок. В таблице 1 представлены сорбционные характеристики, определенные из эксперимента. Расчет сорбционной емкости для Fe_3O_4/ВОГ не является достоверным, поскольку уплотнение материала привело к преждевременному завершению эксперимента, до того, как материал перестал адсорбировать мышьяк (рисунок 1). По причине уплотнения материала, для обеспечения необходимой гидродинамики к нему добавлялся кварцевый песок, согласно процедуре, описанной в экспериментальной части.

Таблица 1

Сорбционные характеристики Fe_3O_4/ВОГ и Fe_3O_4/ВОГ/песок

Образец	Fe_3O_4/ВОГ	Fe_3O_4/ВОГ/песок
Q, мл/мин	1,25	1,25
m, г	5	1
C_0, мг/л	0,1	0,1
$k_{Томаса} \cdot 10^3$, мл/мг·мин	0,236	0,229
$k_{Томаса} \cdot C_0$	$-2{,}36 \cdot 10^{-4}$	$-2{,}29 \cdot 10^{-4}$
$-(k_{Томаса} \cdot q \cdot m)/Q$	1,90718	1,44191
q, мг/г	–	7,873

По результатам динамической сорбции мышьяка нанокомпозитом был проведен сравнительный анализ с литературой, который позволил установить преимущество полученного материала, относительно других железосодержащих материалов. Материал имеет существенно более высокую сорбционную емкость, чем в других сорбционных исследованиях [1, 5].

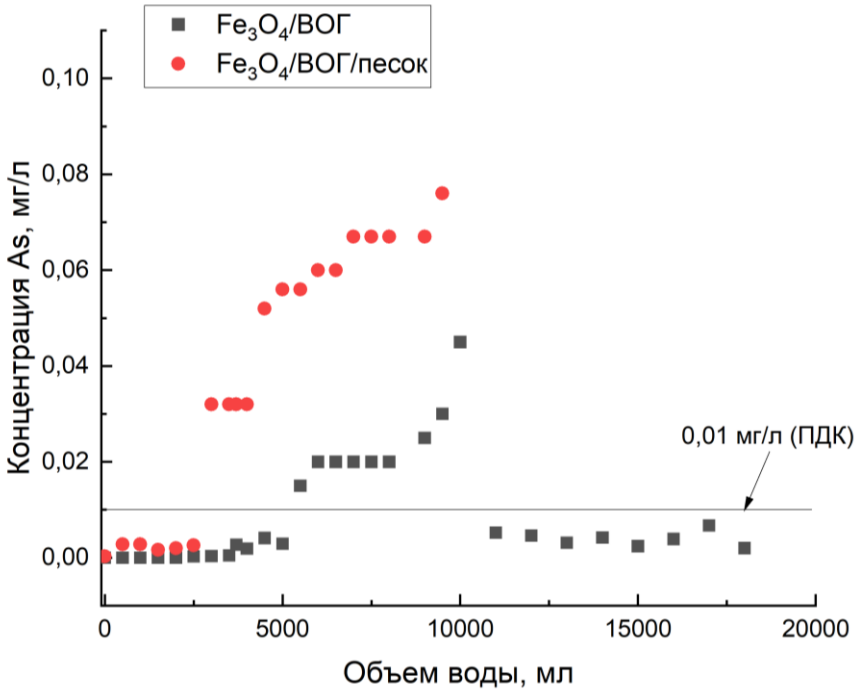


Рис. 1. Кривые прорыва образцов Fe_3O_4/ВОГ и Fe_3O_4/ВОГ/песок

Заключение

В результате проведенных исследований был получен нанокомпозит на основе наночастиц магнетита, синтезированных на поверхности оксида графена. Исследование адсорбционной способности материала в динамическом режиме показало существенно более высокий результат сорбционной емкости (7,87 мг/г), по сравнению с другими исследованиями железосодержащих материалов.

Исследование проводится при поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 22-13-20043 https://www.rscf.ru/project/22-13-20043/ и при финансовой поддержке Администрации Томской области.

Список литературы

1. Suo L. et al. Silica-coated magnetic graphene oxide nanocomposite based magnetic solid phase extraction of trace amounts of heavy metals in water samples prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // Microchemical Journal. – 2019. – Vol. 149. – P. 104039.
2. Pryadko A. et al. A comprehensive study on in situ synthesis of a magnetic nanocomposite of magnetite and reduced graphene oxide and its effectiveness at removing arsenic from water //Nano-Structures & Nano-Objects. – 2023. – Vol. 36. – P. 101028.
3. МУ 31-09/04 Определение мышьяка в воде. – Электронный ресурс // Томьаналит: сайт. – 2024. – URL: https://tomanalyt.ru/ru/methods/536-mu31-09-04-opredelenie-myshyaka-v-vode/ (дата обращения: 20.02.2024)
4. Carneiro M.A. et al. Efficient removal of arsenic from aqueous solution by continuous adsorption onto iron-coated cork granulates //Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 432. – P. 128657.
5. Ghasemabadi S. M. et al. Investigation of continuous adsorption of Pb (II), As (III), Cd (II), and Cr (VI) using a mixture of magnetic graphite oxide and sand as a medium in a fixed-bed column // Journal of environmental chemical engineering. – 2018. – Vol. 6, № 4. – P. 4840–4849.

УДК 543.422

Исследование абсолютных интенсивностей спектра поглощения сероводорода $H_2{}^MS$ (M = 32, 33, 34) в районе первой декады

Е.В. Гаппель
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: evg37@tpu.ru

Study of the absolute intensities of hydrogen sulfide $H_2{}^MS$ (M = 32, 33, 34) in the region of first decade

E.V. Gappel
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: evg37@tpu.ru

Abstract. *High-resolution Fourier transform infrared spectrum of H_2S was recorded and analyzed in the region of the $\nu = v_1 + v_2 / 2 + v_3 = 3$ polyad. Experimental transitions were assigned to the $3v_1$, $2v_1 + v_3$, $v_1 + 2v_3$, $3v_3$, $2v_1 + 2v_2$, $v_1 + 2v_2 + v_3$ bands with maximum value of quantum number J equals to 20. Line intensities analyzed with the Hartmann-Tran profile.*

Key words: *absolute intensities, the Hartmann-Tran profile, hydrogen sulfide.*

Введение

Молекула H_2S представляет большой интерес для спектроскопических исследований, поскольку сероводород является одной из важных компонент Земной атмосферы. Он был обнаружен также в атмосферах других планет Солнечной системы и в межзвездном пространстве. Сера является ключевым элементом в химии некоторых планет-гигантов, поскольку предполагается, что газообразные соединения серы вступают в реакцию с NH_3 и конденсируются в виде кристаллов NH_4SH, которые образуют тропосферные облака этих планет [1, 2]. Например, сероводород обнаружен в атмосферах Урана и Юпитера. Кроме того, молекула сероводорода, возможно, является индикатором биологической жизни [3].

Спектроскопические исследования молекулы H_2S, как и молекулы воды, проводятся активно уже много десятков лет. К настоящему времени, в литературе имеется много информации о поглощении сероводородом в микроволновом, инфракрасном и видимом диапазонах. Однако, имеется существенный недостаток в информации об абсолютных интенсивностях отдельных линий поглощения как в основной модификации сероводорода, так и в различных его изотопозамещенных разновидностях в высоковозбужденных колебательных состояниях.

В данной работе выполнен анализ спектра высокого разрешения H_2S в диапазоне полиады V = 3, называемой первой декадой и найдены значения абсолютных интенсивностей всех зарегистрированных переходов на основе контура Артмана-Тран.

В общем случае интенсивность колебательно-вращательной линии, обусловленная переходами из состояния $|A\rangle$ в состояние $|B\rangle$, определяется выражением:

$$S_{\nu_0} = \frac{8\pi^3\tilde{\nu}_0}{4\pi\epsilon_0 3hc}\left[1 - \exp(-\frac{hc\nu_0}{k_B T})\right] N \frac{g_A}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \mathcal{R}_A^B$$

где $\nu_0 = (E_B - E_A)/hc$ – волновое число перехода; E_A и E_B – верхняя и нижняя энергии колебательно-вращательного перехода; g_A – статистический вес состояния, обусловленный спинами ядер

H молекулы; N − количество поглощающих молекул на единицу объема; Z(T) – статистическая сумма; T − температура; $\mathcal{R}_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} = |\langle A|\mu_z'|B\rangle|^2$ − квадрат матричного элемента оператора дипольного момента, где

$$\mu_z' = G^+\mu_z G = G^+\left[\sum_\alpha k_{z\alpha}\left(\mu_\alpha^e + \sum_\lambda \mu_\alpha^\lambda q_\lambda + \sum_{\lambda,v\geq\lambda}\mu_\alpha^{\lambda v} q_\lambda q_v + \cdots\right)\right]G,$$

μ_z – z-компонента оператора дипольного момента в пространственно- фиксированной системе координат; G – унитарный оператор, известный из теории эффективных операторов; $k_{z\alpha}$ – элементы матрицы направляющих косинусов; $\mu_\alpha^e, \mu_\alpha^\lambda, \mu_\alpha^{\lambda v}$ и q_λ, q_v – параметры и нормальные координаты для конкретных изотопологов молекулы, соответственно.

В данной работе был использован контур Артмана- Тран. В этом контуре учтены не только лоренцевское и доплеровское уширения спектральных линий, но также и влияние изменения скорости молекул при столкновениях. Функция профиля Артмана-Тран основана на модели бинарных столкновений и имеет следующий вид:

$$F_{HTP}(v) = \frac{1}{\pi} Re\left\{\frac{A(v)}{1 - \left[v_{vc} - \eta\left(C_0 - \frac{3C_2}{2}\right)\right]A(v) + \left(\frac{\eta C_2}{v_{a0}^2}\right)B(v)}\right\}$$

Экспериментальная часть

Экспериментальные спектры поглощения молекулы были зарегистрированы в Техническом университете Брауншвейга в широком спектральном диапазоне 3400-10400 $см^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker 125HR (прототип ZP2001 IFS120 HR) при комнатной температуре 294 K, оптической длине пути 182 и 163, давлениях 5мбар и 20 мбар.(см. рис. 1).

Молекула H_2S является молекулой типа ассиметричного волчка группа, молекулярной симметрии которой изоморфна группе C_{2V}. Три колебательные координаты q_1, q_2 и q_3 обладают симметрией A_1, A_1 и B_2, соответственно и соответствующие гармонические частоты имеют значения 2614,44, 1182,53 и 2628,37 $см^{-1}$ [4]. Соотношение частот $\omega_1 \approx \omega_3 \approx 2\omega_2$ определяет структуру колебательного спектра, характеризуемую полиадным числом $V = v_1 + v_2 / 2 + v_3$. В данной работе исследовалась полиада V=3, включающая десять состояний.

Два типа колебательно-вращательных полос возможно наблюдать в спектрах поглощения сероводорода:

- параллельные полосы – это полосы с четным v_3; правила отбора для них
$$\Delta J = 0, \pm 1 \ ; \Delta K_a = \pm(2n+1) \ ; \ \Delta K_c = \pm(2m+1)$$
- перпендикулярные полосы – это полосы с нечетным значением квантового числа v_3
$$\Delta J = 0, \pm 1 \ ; \Delta K_a = \pm 2n \ ; \ \Delta K_c = \pm(2m+1)$$

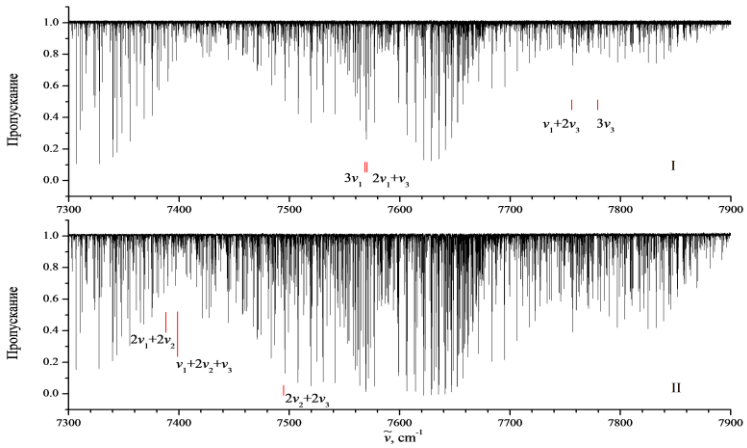


Рис. 1. Спектр молекулы H_2S

Для анализа переходов был использован метод комбинационных разностей, для чего использовалось основное состояние молекулы из работы. В результате этого были определены энергии колебательно-вращательных состояний пяти возбужденных колебательных состояний (300), (201), (102), (0 0 3), и (1 2 1) с максимальными значениями квантовых чисел *J*=20 и *Ka*=5. Кроме этого для всех спектральных линий были определены абсолютные значения интенсивностей.

Результаты

Всего проинтерпретировано и отнесено к исследуемым полосам 3787 переходов. Также, используя контур Артманна-Тран, были определены экспериментальные значения абсолютных интенсивностей этих 3787 переходов.

Заключение

Полученное решение колебательно-вращательной задачи и экспериментальные значения абсолютных интенсивностей могут быть использованы при решении обратной задачи по определению параметров дипольного момента в исследуемых полосах.

Список литературы

1. Castets A., Ceccarelli C., Lefloch B., Caux E. and Pagani L., Sulphur-bearing species in the star forming region L1689N // AstronAstrophys. – 2004. – V. 413. – P.609–622.
2. Visscher C, Lodders K, Fegley J.B. Atmospheric Chemistry in Giant Planets, Brown Dwarfs, and Low-Mass Dwarf Stars II. Sulfur and Phosphorus // AstronAstrophys. – 2006. – V. 648. – P.1181–95.
3. Aladro R., Martin S., Martin-Pintado J., Mauersberger R. Henkel C. Aλ=1.3mm and 2 mm molecular line survey towards M82 // AstronAstrophys. – 2011. –V. 535, № 17. – P.1–20.
4. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Leroy C., Gromova O.V. On the determination of the intramolecular potential functions for a polyatomic molecule: H_2S // Russian Physics Journal. 2008. – Vol. 51, № 1. – P.18-25.

УДК 621.039.8.002

Расчётный выход Tb-161 на циклотроне при наработке с использованием ядерной реакции Gd-160(d, n)Tb-161

П. Глумац[1], Ю.М. Черепенников[1,2]
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ю.М. Черепенников[1,2]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Институт прикладных проблем физики НАН РА,
Армения, г. Ереван, ул. Гр. Нерсисян, 25, 0014
E-mail: gp05@tpu.ru

Calculated cyclotron-based Tb-161 production yields via Gd-160(d, n)Tb-161 nuclear reaction

P. Glumac[1], Yu. M. Cherepennikov[1,2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD Yu. M. Cherepennikov[1,2]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Applied Problems of Physics NAS RA, Armenia, Yerevan, Hr.Nersessian str., 25, 0014
E-mail: gp05@tpu.ru

Abstract. *Isotopes of terbium, including Tb-161, are promising family of nuclear isotopes to be used in nuclear imaging and therapy. However, production of Tb-161 is performed by neutron irradiation of gadolinium targets in nuclear reactor, which is inconvenient method for clinical settings. In the present work yields of cyclotron-based production route for Tb-161 isotope, relying on the nuclear reaction Gd-161(d, n)Tb-161, are calculated. Yield of Tb-161 and possible radioactive impurities is calculated for range of initial deuteron energies up to 30 MeV, as well as suitable target thickness for each of the energies. Initial particle energy of 20 MeV can be considered as preferable in such production route, ensuring production of 27 MBq after eight half-live periods of irradiation by a 150 μA beam, purer product and is yet achievable for existing cyclotrons. It is concluded that evaluated production route cannot produce carrier-free Tb-161 under considered conditions.*
Key words*: isotope production, Tb-161, deuteron irradiation, reaction yield, theranostics.*

Введение

В настоящее время большинство диагностических процедур в ядерной медицине проводятся с использованием Tc-99m, наработка которого испытывает сложности из-за старения нарабатывающих его реакторов [1]. В качестве заменителей Tc-99m предлагаются различные изотопы, одним из которых является Tb-152. Благодаря тем же химическим свойствам, что и Tb-152, другие изотопы тербия также привлекают внимание для применения в качестве партнеров для формирования тераностических пар. В работе [2] впервые введён термин «тербиевого квадруплета», для описания семейства изотопов Tb-149, Tb-152, Tb-155 и Tb-161, который подчеркнул важность их исследований для медицинских применений.

Золотым стандартом для терапии сегодня считается Lu-177, поэтому Tb-161 стоит сравнивать именно с ним. В доклинических исследованиях [3] показали, что радиофармпрепараты с Tb-161 оказывают минимальное или нулевое влияние на функцию почек, в то время как маркированные с помощью Lu-177 препараты могут повреждать её.

В работе [4] рассмотрен вопрос о возможности получения Tb-161 с использованием мишеней из порошка гадолиния с естественным изотопным составом при облучении их дейтронами. В работе отмечено, что примеси в продукте неизбежны, и рекомендовано использовать обогащенные мишени.

Целью данного исследования является оценка возможности получения Tb-161 на циклотронном пучке. Для увеличения производительности и уменьшения количества

примесей, в данном исследовании рассматриваются мишени из Gd-160, высокого обогащения, облучаемые дейтронами с начальной энергией до 30 МэВ.

Материалы и методы исследования

Толщина мишени из порошка Gd_2O_3 (98% Gd-160) рассчитывается таким образом, чтобы все частицы полностью останавливались внутри мишени. Толщина выбирается путём добавления 10% к максимальной длине пробега частиц в материале мишени. Таким образом, исключаются возможные вылеты частиц из мишени.

Пробег, тормозная способность и эффективные сечения получены из результатов моделирования в *SRIM* и базы данных *TENDL-2019* [5]. Чтобы результаты были применимы к широкому диапазону рабочих режимов, все полученные значения нормализованы на один час облучения. Выход изотопа в конце облучения равен [6]:

$$Y = \frac{fNa}{w} \cdot \frac{6{,}25 \cdot 10^{12} I}{z}\left(1 - e^{-\lambda t}\right) \int_0^{E_i} \frac{\sigma(E)}{\frac{dE}{dx}}\, dE\,, \qquad (1)$$

где Y – выход реакции, f – содержание изотопа, Na – число Авогадро w – атомный вес мишени, I – ток пучка (в мкА), z – зарядовое число летящей частицы, λ – постоянная распада производимого изотопа, t – время облучения, Ei – начальная энергия дейтронов, σ(E) – эффективное сечение, а dE/dx - тормозная способность мишени.

Аналогично, по формуле (1) определяется выход и для полученных примесей, который в дальнейшем используется для определения суммарной активности целевого изотопа, поскольку некоторые примеси (Gd-161) дают вклад в количество целевого изотопа при распаде.

Результаты

Тормозная способность, диапазон частиц и рекомендуемая толщина мишени в зависимости от начальной энергии частиц представлены на рис. 1.

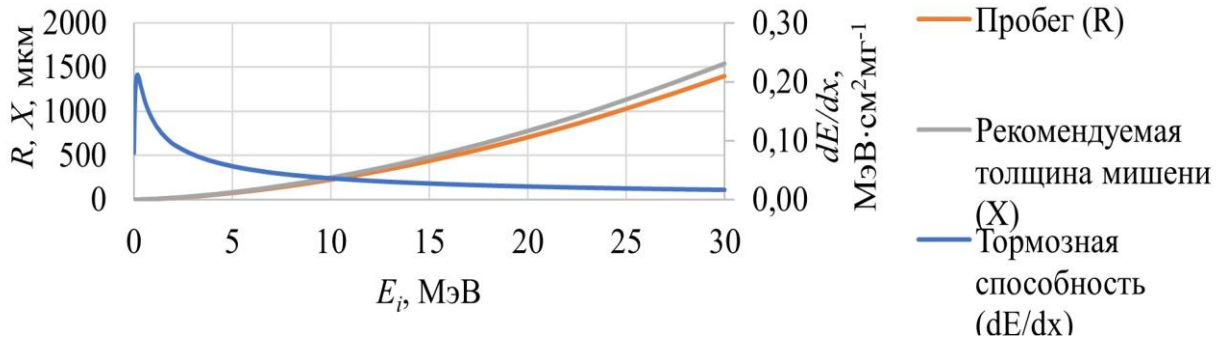


Рис. 1. Тормозная способность, пробег частиц в мишени и её рекомендуемая толщина

Имея тормозную способность и эффективные сечения для всех реакций со значительными выходами, можно рассчитать скорости получения желаемых изотопов и побочных продуктов (рис. 2).

Как видно на рис.2а, Gd-161 нарабатывается с более высокой производительностью в тысячу раз, поэтому считается важным источником Tb-161. Следовательно, на общую активность Tb-161 будет сильно влиять короткий период полураспада Gd-161 (рис.2б).

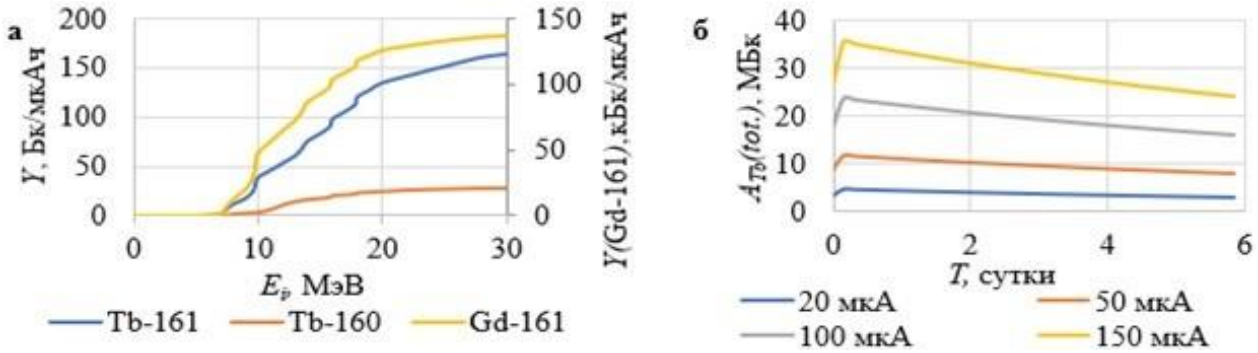


Рис. 2. Производительность целевого изотопа и влиятельных примесей (а) и активность Tb-161 в течение шести суток в зависимости от тока пучка (Ei=20 МэВ; t=8$T_{1/2}$(Tb-161)) (б)

Заключение

Производительность прямого производства показывает наибольшую зависимость от начальной энергии в диапазоне 6–20 МэВ. Однако, даже при 20 МэВ полученная активность является значительной только после длительного облучения, напр. 27 МБк после 55 дней облучения в пучке током 150 мкА. Дальнейшее увеличение начальной энергии будет излишним, поскольку её влияние на общую активность уменьшается. Оптимальной является энергия 20 МэВ, для которой толщина мишени должна составлять 7,7 мм.

Распад, ранее полученного в процессе бомбардировки Gd-161 приводит к всплеску активности через 3,6 дня после конца облучения. Для дейтронов оптимальной энергии максимум суммарной активности наблюдается во время всплеска и варьирует от 4,7 МБк (при токе 20 мкА) до 35,7 МБк (при токе 150 мкА).

Зная, что некоторые клинические процедуры требуют и до 1,2–2,6 ГБк активности, например, для облегчения боли в костях при скелетных метастазах [7], ясно, что даже при особенно длительном процессе облучения таких активностей трудно достичь данным способом производства. Тем самым, выводы о недостаточности циклотронного производства для Tb-161, сделанные в работе [4], еще раз подтверждаются.

Тем не менее, остается возможность улучшения, через увеличение чистоты мишени или тока пучка может привести к увеличению нарабатываемой активности.

Список литературы

1. Ruth T. J. The shortage of technetium-99m and possible solutions // Annual Review of Nuclear and Particle Science. – 2020. – Vol. 70. – P. 77–94.
2. Müller C. et al. A unique matched quadruplet of terbium radioisotopes for PET and SPECT and for α-and β-radionuclide therapy: An in vivo proof of concept study with a new receptor-targeted folate derivative // J. Nucl. Med.– 2013. – Vol. 53.
3. Müller C. et al. Terbium-161 for PSMA-targeted radionuclide therapy of prostate cancer // EJNMMI. – 2019. – Vol. 46. – P. 1919–1930.
4. Tárkányi F. et al. Cross-section measurement of some deuteron induced reactions on 160 Gd for possible production of the therapeutic radionuclide 161 Tb // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2013. – Vol. 298. – P. 1385–1392.
5. Koning A. J. et al. TENDL-2019 Nuclear data library: Deuteron sub-library for Gd. – 2019. – URL: https://tendl.web.psi.ch/tendl_2019/tendl2019.html (accessed 05.11.2023).
6. Chaudhri M. A. et al. Yields of cyclotron-produced isotopes // Proc. of the 14th International Conference on Cyclotrons and their Applications. – 1995. – P. 549–552.
7. Dash A., et al. Production of 177-Lu for targeted radionuclide therapy: available options // Nuclear medicine and molecular imaging. – 2015. – Vol. 49. – P. 85–107.

УДК 620.186.5

Термическая стабильность зеренной структуры и микротвердости сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа термомеханической обработки

Б.В. Гомоля
Научный руководитель: к.т.н., И.В. Смирнов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: borgomolya@mail.ru

Thermal stability of grain structure and microhardness of V–Ta–Cr–Zr alloy after deformation stage of thermomechanical treatment

B.V. Gomolya
Scientific Supervisor: Ph.D., I.V. Smirnov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: borgomolya@mail.ru

Abstract. *The influence of annealing temperature on the features of changes in the microstructure and microhardness of the V–Ta–Cr–Zr alloy after the deformation stage of thermomechanical treatment has been studied. The main stages of relaxation processes have been identified. For each relaxation stage, characteristic microstructure parameters and microhardness values are determined.*
Key words*: vanadium alloys, thermomechanical processing, microstructure, microhardnes.*

Введение

Как известно [1, 2], ванадиевые сплавы рассматриваются в качестве перспективных конструкционных материалов для работы в реакторах деления и синтеза. В связи с этим, они должны обладать высокотемпературной прочностью при сохранении необходимого уровня низкотемпературной пластичности. Одной из актуальных материаловедческих задач является разработка режимов их термомеханической обработки (ТМО), позволяющих повысить термическую стабильность микроструктуры, обеспечивающей высокие механические свойства. Необходимым этапом оптимизации ТМО является изучение влияния температуры их стабилизирующих отжигов на микроструктуру и механические свойства.

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры отжигов на параметры микроструктуры и микротвердости сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа ТМО.

Экспериментальная часть

В работе использовался сплав V-6,3 Ta-4,1 Cr-1,4 Zr-0,032 C-0,061 O-0,015 N (вес. %) полученный АО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара. Исходные образцы этого сплава представляли собой листы толщиной 1 мм после ТМО по «стандартному» режиму [2] с заключительной деформационной обработки прокаткой при комнатной температуре. Для изучения термической стабильности образцы подвергались вакуумным ($(2 – 5)\cdot10^{-5}$ Торр.) часовым отжигам при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 и 1400 °C.

Картины дифракции обратнорассеянных электронов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Thermo Fisher Apreo 2 S (20 кВ), оснащенного системой регистрации обратно рассеянных электронов EDAX Velocity Super. Микротвердость определялась методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0.5 Н и выдержке 15 секунд. Погрешность измерения составляла не более 5 %.

Результаты

Зеренная структура сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа стандартного режима ТМО представлена вытянутыми в направлении прокатки (НП) зернами шириной от 5 до 30 мкм и длиной от 10 до 200 мкм (рис. 1 а). На картах ориентации внутри зерен присутствует градиентная окраска, что свидетельствует о наличии малоугловых разориентаций.

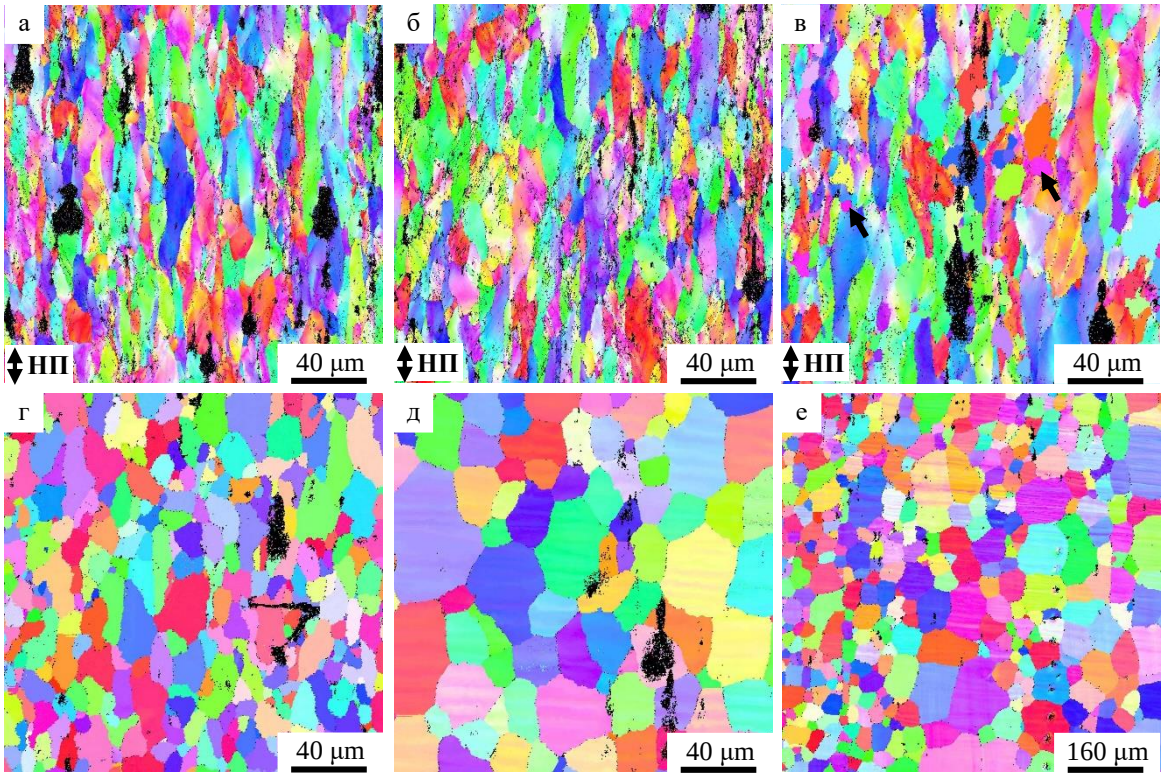


Рис. 1. Зеренная структура сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа ТМО(а) и последующих отжигов при 800 (б), 900 (в), 1000 (г), 1300 (д) и 1400 °С (е)

Установлено, что зеренная структура после отжига при 700 °С подобна состоянию как до термообработки (рис. 1 а), так и после отжига при 800 °С (рис. 1 б). Таким образом, отжиги при температурах до 800 °С включительно не оказывают влияния на зеренную структуру изучаемого сплава.

После отжига при 900 °С (рис. 1 в) на фоне исходной микрополосовой зеренной структуры появляются зерна, имеющие форму близкую к равноосной, их размеры находятся в интервале 3–20 мкм. На картах разоориентации такие зерна, как правило, имеют безградиентную окраску (рис 1, в, обозначены стрелками), что свидетельствует об отсутствии в них малоугловых разориентаций. Следовательно, при 900 °С активируются процессы первичной рекристаллизации.

Отжиг при 1000 °С (рис. 1 г) сопровождается интенсификацией процессов первичной рекристаллизации. Это приводит к исчезновению исходных вытянутых зерен с градиентной окраской, и весь объем материала занимают рекристаллизованные почти равноосные зерна размерами от 10 до 30 мкм. Обнаружено увеличение зерен, ранее сформировавшихся при 900 °С, за счет активизации собирательной рекристаллизации. Для такой зеренной структуры удаётся определить средний размер зерен, который достигает 11 мкм. После повышения температуры отжигов до 1100 °С, 1200 °С и 1300 °С за счет процессов собирательной рекристаллизации происходит увеличение средних размеров зерен до 14, 16 и 21 мкм, соответственно.

После отжига при 1400 °С (рис. 1 е) на фоне относительно мелких зерен (10–20 мкм) появляются крупные зерна размерами 150–180 мкм. Для такой разнозернистой структуры

среднее значение размеров зерен не имеет смысла, так как не отражает физическую природу. При данной температуре отжига происходит активизация вторичной рекристаллизации, которая и приводит к существенному росту отдельных зерен.

В таблице 1 представлены результаты измерения микротвердости сплава V–Cr–Ta–Zr после деформационного этапа ТМО и последующих отжигов при температурах от 700 до 1400 °С. Как видно, непосредственно после деформационной обработки микротвердость достигает 2,3 ГПа. После отжигов при температурах 700 и 800 °С значения микротвердости почти не отличаются от состояния после деформации, а наблюдаемые разбросы её значений обусловлены погрешностью измерений.

Таблица 1

Микротвердости (HV) сплава V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа ТМО и последующих отжигов ($T_{отж}$)

$T_{отж}$, °С	–	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
HV±Δ(HV), ГПа	2,3±0,1	2,2±0,1	2,3±0,1	2,1±0,1	2,0±0,1	2,1±0,1	2,1±0,1	2,1±0,1	2,0±0,1

Активизация процессов первичной рекристаллизации при 900 °С приводит к снижению субструктурного упрочнения, в результате чего значения микротвердости (HV) уменьшаются на 10 % (HV = 2,1 ГПа). В то же время интенсивное протекание первичной рекристаллизации во всем объеме материала (при 1000 °С), реализация процессов собирательной рекристаллизации (при 1100–1300 °С) и активизация вторичной рекристаллизации (при 1400 °С) не оказывают влияние на микротвердость изучаемого сплава (таблица 1). По нашему мнению, это связано с процессами растворения и перераспределения частиц вторых фаз на основе карбида циркония, которые обеспечивают реализацию дисперсного упрочнения [2].

Заключение

Выявлены основные этапы протекания процессов релаксации в сплаве V–Ta–Cr–Zr после деформационного этапа термомеханической обработки. Установлено, что зеренная структура и значения микротвердости (HV = 2,3 ГПа) изучаемого сплава стабильны вплоть до отжига при 800 °С. Термообработка при 900 °С характеризуется началом первичной рекристаллизации и снижает значения микротвердости до 2,1 ГПа. Показано, что процессы первичной рекристаллизации завершаются во всем объеме материала при 1000 °С. Увеличение температуры отжига в интервале 1100–1300 °С сопровождается процессами собирательной рекристаллизации. Температурой начала вторичной рекристаллизации является 1400 °С. При 1000–1400 °С релаксационные процессы не приводят к дальнейшим изменениям микротвердости (HV = 2,0–2,1 ГПа).

Авторы выражают благодарность: д.ф-м.н., профессору Чернову В.М. и Потапенко М.М. (ОАО «ВНИИНМ им. Бочвара», Москва) за предоставленный сплав.

Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ».

Список литературы

1. Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J. et al. Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors // J. Nucl. Mater. – 2011. – Vol. 417 – P. 289–294.

2. Гриняев К.В., Дитенберг И.А, Тюменцев А.Н. и др. Влияние условий термомеханической обработки на особенности структурно-фазовых трансформаций и уровень механических свойств ванадиевых сплавов разных систем // Известия ВУЗов. Физика. – 2019. – Т. 62, № 8. – С. 159–165.

УДК 544.034

Первопринципное изучение особенностей диффузии железа в α-Ti

Н.Д. Горев[1,2], А.В. Бакулин[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова[1,2]
[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: nkgorev@gmail.com

Ab initio study of peculiarities of iron diffusion in α-Ti

N.D. Gorev[1,2], A.V. Bakulin[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova[1,2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: nkgorev@gmail.com

Abstract. *The formation energies of interstitial and substitutial defects of Fe in the α-Ti phase were calculated. Migration barriers of iron within vacancy and interstitial diffusion mechanisms as well as corresponding temperature-dependence diffusion coefficients were estimated. The most preferred diffusion mechanism was established.*
Key words*: atomic diffusion, titanium, diffusion coefficient, density functional theory.*

Введение

Титан и сплавы на его основе благодаря своим уникальным механическим свойствам являются перспективными материалами для применения в различных областях промышленности, от медицины до аэрокосмических приложений. Исследование диффузии примесных атомов необходимо для глубокого понимания деформационных процессов в сплавах, их окисления и гидрирования, для оценки стабильности покрытий и других свойств и характеристик материалов. Известно, что ряд примесей переходных металлов (Fe, Co, Cr и Ni) демонстрирует аномально быструю диффузию в α-Ti с ГПУ структурой. В частности, в экспериментальной работе [1] было показано, что коэффициент диффузии Fe на 7–8 порядков выше, чем коэффициент самодиффузии титана. Поскольку экспериментальные методы не позволяют детально изучить микроскопические механизмы атомной диффузии, то применение методов в рамках теории функционала электронной плотности (ФЭП) совместно с теорией переходного состояния позволяет продвинуться в этом направлении. В этой связи целью настоящей работы является теоретическое исследование диффузии Fe в α-Ti в рамках как междоузельного, так и вакансионного механизмов.

Материалы и методы исследования

Расчет атомной и электронной структуры α-Ti проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) [2] с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме PBE [3]. Миграционные барьеры оценивались с помощью метода подталкивающих упругих связей с восходящим изображением [4]. Атомная структура α-Ti моделировалась в рамках суперъячейки (4×4×3), содержащей 96 атомов. Энергия образования дефектов замещения и внедрения оценивалась по следующей формуле:

$$E^{\mathrm{f}} = E(\mathrm{Ti}+\mathrm{Fe}) - \frac{95+n}{96}E(\mathrm{Ti}) - E(\mathrm{Fe}),$$

где E(Ti+Fe) и E(Ti) – полные энергии суперъячейки титана с железом и без него, E(Fe) – полная энергия железа в ферромагнитной ОЦК структуре в расчете на атом, n – параметр, равный 0 в случае дефекта замещения и 1 для дефекта внедрения.

Результаты

Атомная структура α-Ti имеет гексагональную плотноупакованную решетку с пространственной группой № 194 ($P6_3/mmc$). По классификации Вайкоффа атомам титана соответствуют 2c-позиции. Также были рассмотрены следующие междоузельные позиции: октаэдрические (o), занимающие 2a-позиции Вайкоффа, тетраэдрические (t) 4f-позиции, две гексаэдрические позиции (h_o и h_t), которым отвечают 2b- и 2d-позиции, а также два краудиона (c и c_b) – 6g и 6h (рис. 1a).

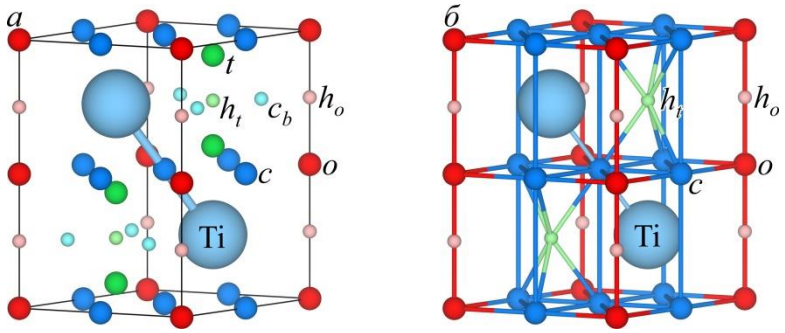


Рис. 1. Позиции внедрения (а) и пути диффузии (б) Fe в α-Ti

Расчеты показали, что не все рассмотренные позиции являются стабильными. В результате структурной оптимизации атом железа смещается из базального краудиона (c_b) в октаэдрическое междоузлие, а фононные частоты имеют в своем спектре мнимые моды в случае тетраэдрической и обеих гексаэдрических позиций. Последнее свидетельствует о том, что данные позиции не могут рассматриваться в качестве позиций внедрения и являются переходными состояниями. Проведенный анализ позволяет заключить, что в качестве позиций внедрения можно рассматривать лишь краудион c и октаэдрическое междоузлие o, а диффузионная сетка между этими позициями будет иметь вид как на рис. 1$б$. Наиболее предпочтительной позицией внедрения является краудион, энергия образования которого составляет 0,76 эВ. Внедрение атома железа в o-позицию требует большей на 0,26 эВ энергии. Отметим, что энергия образования дефекта замещения титана железом равна 0,59 эВ, что лишь на 0,17 эВ меньше, чем энергия образования дефекта внедрения в краудионе.

Для междоузельного механизма диффузии были найдены миграционные барьеры атома железа (см. табл. 1). Анализ полученных значений показал, что наименьшие барьеры соответствуют перескокам между краудионами в базальной плоскости (0,41–0,42 эВ) и между октаэдрическими позициями вдоль кристаллографической оси c (0,55 эВ). С использованием метода Лэндмана [5] были получены следующие выражения для температурных коэффициентов диффузии:

$$D_a = 4{,}6\cdot10^{-7}\exp\left(-\frac{1{,}20}{k_\text{B}T}\right)\text{м}^2/\text{с}, \quad D_c = 9{,}0\cdot10^{-8}\exp\left(-\frac{1{,}01}{k_\text{B}T}\right)\text{м}^2/\text{с}.$$

Для оценки коэффициентов диффузии в рамках вакансионного механизма использовалась так называемая восьмичастотная модель [6]. Полученные выражения для коэффициентов диффузии имеют следующий вид:

$$D_a = 1{,}4\cdot10^{-7}\exp\left(-\frac{2{,}24}{k_\text{B}T}\right)\text{м}^2/\text{с}, \quad D_c = 4{,}9\cdot10^{-7}\exp\left(-\frac{2{,}32}{k_\text{B}T}\right)\text{м}^2/\text{с}.$$

Сравнительный анализ двух механизмов диффузии показывает, что для диффузии железа по вакансионному механизму требуется значительно большее значение энергии

активации (2,24–2,32 эВ) и она протекает на несколько порядков медленнее, чем диффузия по междоузельному механизму. Экспериментальные значения энергии активации равны 1,16 и 1,49 эВ для D_c и D_a, что хорошо согласуется с теоретическими значениями, полученными для междоузельного механизма диффузии (1,01 и 1,20 эВ).

Таблица 1

Миграционные барьеры при реализации междоузельного механизма диффузии

Направление	*a*			*c*		
Путь	*c*→*c*	*c*→*o*	*o*→*c*	*o*→(h_o)→*o*	*c*→(h_t)→*c*	*c*→*c*
E^m, эВ	0,42	0,41	0,16	0,17	1,31	0,55

В целом численные значения коэффициентов диффузии Fe в α-Ti удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [1], хотя и несколько их превышают. Анизотропия диффузии железа по междоузлиям имеет такой же характер, как и в эксперименте ($D_c > D_a$), но теоретическое значение отношения D_c/D_a незначительно занижено.

Заключение

В результате проведенных исследований были рассчитаны энергии образования дефектов внедрения и замещения Fe в α-Ti, энергии миграции атома железа и соответствующие температурные коэффициенты диффузии. Показано, что в рамках междоузельного механизма диффузия железа вдоль оси *c* осуществляется быстрее (энергия активации равна 1,01 эВ), чем в перпендикулярном направлении (1,20 эВ). При этом теоретические значения коэффициентов диффузии находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными из работы [1], в которой энергии активации были найдены равными 1,16 и 1,49 эВ. Диффузия железа в рамках вакансионного механизма характеризуется бóльшими значениями энергии активации (2,24 и 2,32 эВ) и протекает значительно медленнее по сравнению с диффузией по междоузлиям. В целом на основании полученных результатов можно сделать вывод, что аномально быстрая диффузия железа в α-фазе титана обусловлена именно междоузельным механизмом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00097). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Список литературы

1. Nakajima H., Koiwa M. Diffusion in titanium // ISIJ International. – 1991. – Vol. 31, № 8. – P. 757–766.
2. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1758–1775.
3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
4. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113, № 22. – P. 9901–9904.
5. Landman U., Shlesinger M.F. Stochastic theory of multistate diffusion in perfect and defective systems. I. Mathematical formalism // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 19, № 12. – P. 6207–6219.
6. Ghate P.B. Screened interaction model for impurity diffusion in zinc // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 133, № 4A. – P. 1167–1175.

УДК 538.911

Влияние содержания Nb на структуру и функциональные свойства нового многокомпонентного сплава Nb-Ni-Ti-Zr-Co для применения в мембранах очистки и разделения водорода

К.С. Гусев, Ж.Г. Забанов
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ksg11@tpu.ru

Influence of Nb content on structure and functional properties of a novel multicomponent alloy Nb-Ni-Ti-Zr-Co for hydrogen purification and separation membranes

K.S. Gusev, Z.G. Zabanov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ksg11@tpu.ru

Abstract. *In this work new multicomponent Nb–Ni–Ti–Zr–Co alloys were synthesized. There were made one equimolar alloy ($Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$) and two non-equimolar alloys with low and high Nb content ($Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ and $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ respectively). It was observed that equimolar alloy consisted only BCC phases such as BCC-(Nb, Ni, Ti, Zr, Co) and BCC-Nb(Ni, Ti, Zr, Co). $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ alloy had the highest concentration of equimolar phase (84 vol. %) and $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ alloy had the highest concentration of Nb-rich BCC phase (95 vol. %). It was shown that alloy with low Nb content and equimolar alloy demonstrated high hydrogen permeability at 400 °C. Also, alloys had high resistance to hydrogen embrittlement, while high Nb content alloys are strongly susceptible to embrittlement. Thus, $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ and $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ are promising alloys for hydrogen purification membranes.*

Key words: *multicomponent alloys, high-entropy alloys, hydrogen separation membranes, hydrogen permeability*

Введение

Применение мембранных технологий в области процессов очистки и разделения водорода интенсивно изучается в последние три десятилетия в связи с бурным развитием водородной энергетики [1]. В частности, мембраны на основе палладия с гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК) вызывают значительный интерес благодаря высокой водородной проницаемости и селективности, так как обладают способностью диссоциировать и растворять молекулярный водород. Однако ввиду высокой стоимости Pd учёные развивают направление создания новых, альтернативных и эффективных мембран для очистки и разделения водорода. Учитывая низкую стоимость и более высокую водородную проницаемость, металлы группы V, такие как ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta) с более открытой ОЦК решёткой, привлекли к себе значительное внимание. Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) NbNiTiCoZr был выбран для испытания на водородопроницаемость. Этот высокоэнтропийный сплав имеет 2 (ОЦК) решетки. Изучение водородопроницаемости этого сплава поможет в создании мембраны с высокой проницаемостью и высокой стойкостью к водородному охрупчиванию.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальной части были изготовлены многокомпонентные сплавы из металлических порошков Nb, Ni, Ti, Zr, Co (чистота >99,5 %), которые смешивались в шаровой мельнице AGO-2 (Новосибирск, Россия) до получения однородного распределения

частиц. Были получены три серии порошков эквимолярного ($Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$) и неэквимолярных ($Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ и $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$) составов. Смешанные порошки прессовались холодным статическим одноосным методом при давлении 90 МПа в закрытой пресс-форме. Сплавы получали дуговым плавлением спрессованных порошков на водоохлаждаемом медном тигле в атмосфере аргона. Плавление проводилось пятикратно. Затем синтезированные сплавы отжигались в вакууме при температуре 800 °C в течение 10 ч. После отжига сплавы разрезались на диски диаметром 10 мм и толщиной 0,7 мм. Далее образцы шлифовались и полировались на SiC-бумаге с размером зерна до 1 мкм.

Результаты

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных многокомпонентных сплавов после отжига. Было установлено, что сплав $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ состоит из эквимолярной ОЦК фазы (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) и Nb-богатой ОЦК фазы Nb(Ni, Ti, Zr, Co) с постоянными решетки 3,126 и 3,293 Å соответственно. Наблюдались также вторичные фазы, такие как Ni(Ti, Zr) с постоянной решетки 3,031 Å и CoZr с постоянной решетки 3,214 Å (рис. 1, а). Для эквимолярного $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ сплава были обнаружены только две ОЦК фазы – (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) и Nb(Ni, Ti, Zr, Co) (рис. 1, б). Рассчитанные постоянные решетки для ОЦК фаз в данном сплаве составили 3,089 и 3,299 Å, соответственно. Как видно, постоянная решетки для фазы (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) в эквимолярном ВЭС заметно меньше, чем для сплава $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$. Это может быть обусловлено различием атомного радиуса Zr по сравнению с атомными радиусами других элементов. Для сплава с высоким содержанием Nb ($Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$) наблюдались интенсивные рефлексы ОЦК фазы, богатой Nb, с постоянной решетки 3,291 Å и очень низкое содержание эквимолярной фазы с постоянной решетки 3,054 Å (рис. 1, в). Для данного образца постоянная решетки фазы (Nb, Ni, Ti, Zr, Co) была наименьшей среди рассматриваемых фаз из-за низкого содержания Zr. Кроме того, наблюдался слабо выраженный рефлекс фазы CoZr с постоянной решетки 3,165 Å.

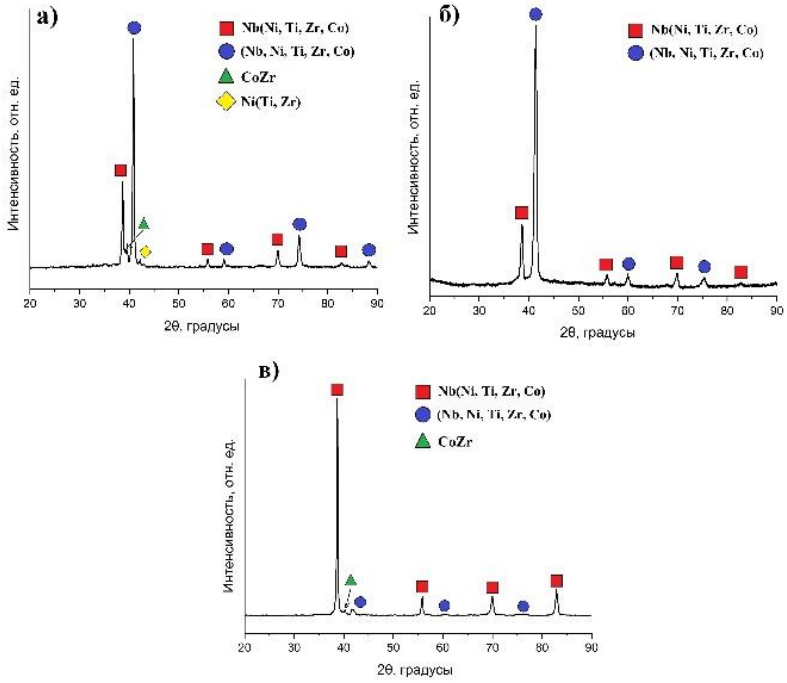


Рис. 1. Дифрактограммы многокомпонентных сплавов после отжига: (а) $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$, (б) $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$, (в) $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$

В таблице 1 приведены значения водородной проницаемости при 400 °C для синтезированных многокомпонентных сплавов Nb-Ni-Ti-Zr-Co. Как можно видеть, как $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$, так и $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ демонстрируют высокую водородную

проницаемость. Наибольшая проницаемость $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ мольH_2м$^{-1}$с$^{-1}$Па$^{-0,5}$ наблюдалась для эквимолярного ВЭС. Для сплава $Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$ водородная проницаемость не была измерена ввиду его хрупкого разрушения в процессе испытаний на проницаемость, что, вероятно, связано с большой концентрацией фазы, богатой Nb, которая сильно подвержена водородному охрупчиванию. Таким образом, многокомпонентные сплавы Nb-Ni-Ti-Zr-Co с высоким содержанием Nb демонстрируют хрупкое разрушение при испытаниях на водородную проницаемость и не рекомендуются для использования в качестве мембранных материалов.

Как $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$, так и $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ демонстрируют высокую водородную проницаемость, которая определяется их фазовым составом и микроструктурой. Эти факторы оказывают сильное влияние на предел растворимости и диффузию водорода в кристаллической решетке. Высокая проницаемость Nb и его сплавов объясняется высокой растворимостью водорода в нём. Таким образом, образование Nb-богатой фазы с большим параметром решетки может обеспечить повышение предела растворимости водорода в многокомпонентных сплавах. Действительно, с увеличением содержания Nb в сплавах растворимость водорода возрастает с 0,11 до 0,25 масс. % (табл. 1). Однако рентгеноструктурный анализ показал, что в сплаве $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ доля фазы, богатой Nb, выше по сравнению с эквимолярным сплавом. Тем не менее, разница в растворимости водорода не является существенной и может быть обусловлена наличием вторичных фаз в сплаве с низким содержанием Nb, а также особенностями микроструктуры и элементного состава фаз. Мелкозернистая микроструктура образующихся эквимолярного сплава и сплава с низким содержанием ниобия также должна оказывать положительное влияние на их водородную проницаемость.

Таблица 1

Водородная растворимость, проницаемость и пластичность синтезированных многокомпонентных сплавов

Образец	Водородная проницаемость при 400 °С, 10^{-8} моль H_2м$^{-1}$с$^{-1}$Па$^{-0,5}$	Пластичность
$Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$	0,98	Пластичный
$Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$	1,05	Пластичный
$Nb_{74}Ni_6Ti_9Zr_5Co_6$	–	Хрупкий

Заключение

Синтезированные сплавы $Nb_{15}Ni_{20}Ti_{15}Zr_{30}Co_{20}$ и $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ демонстрируют высокую водородную проницаемость при 400 °С ($0{,}98$ и $1{,}05 \cdot 10^{-8}$ мольH_2м$^{-1}$с$^{-1}$Па$^{-0,5}$, соответственно), которая сопоставима с водородной проницаемостью чистого Pd при этой же температуре, что определяется их фазовым составом и микроструктурой. Также данные сплавы не подверглись водородному охрупчиванию спустя 3 цикла испытаний, что нельзя сказать про сплавы с высоким содержанием Nb. Таким образом, можно полагать, что многокомпонентные сплавы являются многообещающими кандидатами для мембран разделения и очистки водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2024-0001.

Список литературы

1. Lu G.Q., Diniz da Costa J.C., Duke M., Giessler S., Socolow R., Williams R.H., Kreutz T. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective // Journal of colloid and interface science. – 2007. – Vol. 314, № 2. – P. 589–603.

УДК 621.793.79:620.178.151.6

Получение покрытий Ti-Al-Ta-N методом сильноточного импульсного магнетронного распыления

А.Ю. Дербин, Е.Д. Кузьминов, В.С. Улько
Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.Р. Шугуров
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: ayd@ispms.ru

Deposition of Ti-Al-Ta-N coatings by high power impulse magnetron sputtering

A.Y. Derbin, E.D. Kuzminov, V.S. Ulko
Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky av. 2/4, 634055
E-mail: ayd@ispms.ru

Abstract. *In the present study quaternary Ti-Al-Ta-N coatings were deposited by high power impulse magnetron sputtering. Energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction were used to characterize and evaluate the coating composition and structure, respectively. The microstructure of the cross sections of the coatings was studied by scanning electron microscopy. It was found that an enhanced intensity of ion bombardment of the coatings with increasing the pulse frequency provides an increase in the energy transferred to adatoms, increasing their diffusion mobility. This suppresses the growth of columnar grains and contributes to the formation of a denser and more homogeneous microstructure.*
Key words: *Ti-Al-Ta-N coatings, HiPIMS, mechanical properties*

Введение

Нанесение защитных покрытий является одним из наиболее эффективных способов улучшения эксплуатационных свойств различных деталей и механизмов. Необходимость дальнейшего повышения защитных свойств покрытий обусловливает постепенный переход от бинарных соединений, таких как TiN и CrN, к многокомпонентным покрытиям, состоящим из четырех и более химических элементов. В частности, покрытия на основе системы Ti-Al-Ta-N обладают высокими твердостью, износостойкостью, стойкостью к окислению и термической стабильностью [1]. В то же время покрытия Ti-Al-Ta-N, полученные методами физического осаждения из паровой фазы, как правило, характеризуются столбчатой микроструктурой, которая снижает их надежность и долговечность [2, 3]. Для подавления образования столбчатых зерен в покрытиях было предложено подвергать их бомбардировке низкоэнергетическими ионами в процессе роста [4, 5]. В то же время степень ионизации, необходимая для эффективной бомбардировки покрытий низкоэнергетическими ионами, может быть достигнута с помощью метода сильноточного импульсного магнетронного распыления (СИМР) [6]. Поскольку в настоящее время практически отсутствуют данные о влиянии параметров СИМР на характеристики покрытий Ti-Al-Ta-N, то в данной работе было исследовано влияние частоты импульсов тока на структуру и механические свойства данных покрытий.

Материалы и методы исследования

Покрытия Ti-Al-Ta-N были нанесены методом реактивного сильноточного импульсного магнетронного распыления. Частота следования импульсов составляла 1, 2, 5 и 10 кГц. Использовались подложки из стали марки 12Х18Н10Т и монокристаллического кремния, которые во время напыления нагревались до температуры 425 °С. Перед нанесением покрытий все подложки очищались в ультразвуковой ванне в спирте, а также

подвергались очистке ионами Ar+ в течение 20 минут. Для повышения адгезии покрытий методом магнетронного распыления при постоянном токе был нанесен подслой Ti-Al толщиной 30±5 нм. Осаждение покрытий производилось с использованием плоской круглой сплавной мишени Ti-Al (50 ат. % Ti, 50 ат. % Al) диаметром 125 мм со вставками Ta (99,99 ат.%). Распыление проводили в газовой смеси Ar + N_2 при постоянном давлении 0,3 Па. Толщина покрытий составляла 3,00 ± 0,05 мкм.

Элементный состав покрытий определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Структуру и фазовый состав покрытий исследовали с помощью дифракции рентгеновских лучей. Использовалось излучение CuK_α с длиной волны λ = 1,5406 Å. Микроструктура поперечных сечений покрытий была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом наноиндентирования на установке NanoTest определяли твердость H и приведенный модуль Юнга E^*. Измерения проводились с использованием алмазной пирамидки Берковича в режиме регулирования нагрузки. Максимальная приложенная нагрузка была установлена равной 20 мН.

Результаты

Методом ЭДС установлено, что содержание азота во всех исследованных покрытиях Ti-Al-Ta-N было на уровне 48,0–49,5 ат. %, т.е. их состав близок к стехиометрическому. С увеличением частоты следования импульсов содержание Al в покрытиях монотонно снижается, в то время как содержание Ti и Ta растет. Это является следствием самораспыления растущего покрытия в результате его бомбардировки ионами. Еще одним следствием интенсивного самораспыления является монотонное снижение скорости напыления с повышением частоты импульсов. Рентгеновская дифракция показала, что все исследованные покрытия представляют собой твердый раствор Ti-Al-Ta-N с ГЦК структурой типа B1 (NaCl). У всех покрытий наблюдается выраженная текстура (220), которая усиливается с ростом частоты импульсов.

На рис. 1 представлены СЭМ-изображения поперечных сечений покрытий. Как видно из данного рисунка, покрытие, нанесенное при частоте импульсов тока 1 кГц, характеризуется столбчатой структурой. При увеличении частоты микроструктура покрытий постепенно меняется от столбчатой к однородной мелкозернистой.

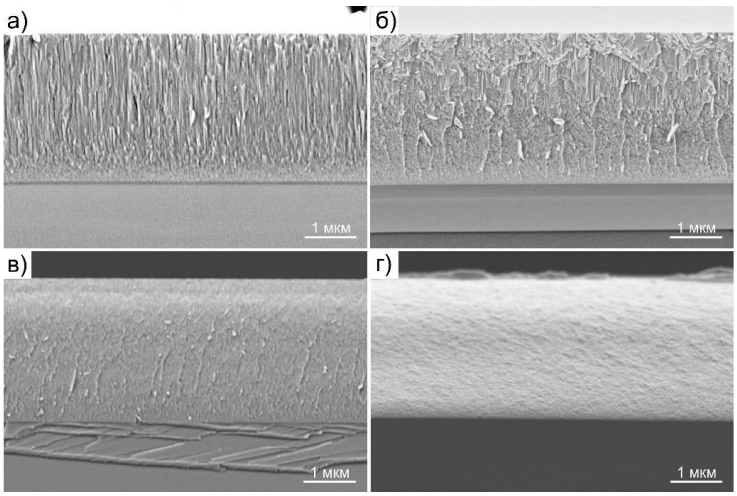


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных сечений покрытий Ti-Al-Ta-N, полученных при различных частотах импульсов: а) – 1 кГц, б) – 2 кГц, в) – 5 кГц, г) – 10 кГц

На рис. 2 показаны зависимости твердости H и приведенного модуля Юнга E^* покрытий Ti-Al-Ta-N от частоты импульсов. Указанные параметры демонстрируют различный характер изменений с увеличением частоты. Твердость сначала возрастает, достигая максимального значения 35,4 ГПа при 5 кГц, после чего падает до 34,4 ГПа при

10 кГц. Приведенный модуль Юнга E^* монотонно снижается с 333 ГПа при 1 кГц до 318 ГПа при 10 кГц. Основной причиной изменения механических характеристик покрытий является эволюция их микроструктуры.

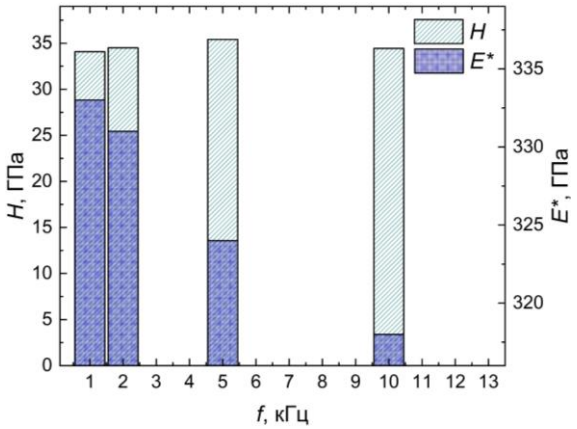


Рис. 2. Зависимость твердости H и приведенного модуля Юнга E^* покрытий Ti-Al-Ta-N от частоты импульсов

Заключение

Впервые исследовано влияние частоты импульсов тока на элементный состав, микроструктуру и механические свойства покрытий Ti-Al-Ta-N при их осаждении методом сильноточного импульсного магнетронного распыления. Установлено, что повышение количества ионов в общем потоке частиц, осаждаемых на подложку, приводит к увеличению эффекта самораспыления покрытий с ростом частоты импульсов и, как следствие, к снижению скорости их осаждения, а также к изменению их элементного состава. Показано, что у всех покрытий наблюдается выраженная текстура (220), которая усиливается с ростом частоты импульсов. С увеличением частоты импульсов тока разряда микроструктура покрытий изменяется от столбчатой к однородной мелкозернистой. Наиболее плотной микроструктурой обладают покрытия, нанесенные при частоте 5 кГц, что обусловливает их наиболее высокую твердость.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Hemmati A., Abdoos M., Veldhuis S. C. Developing Ti-Al-Ta-N based coatings: Thermal stability, oxidation resistance, machining performance and adaptive behavior under extreme tribological conditions // Materials Today Communications. – 2022. – Vol. 31. – P. 103373.

2. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Kasterov A.M., Panin A.V., Dmitriev A.I. Tuning of mechanical properties of Ti1-xAlxN coatings through Ta alloying // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 382. – P. 125219.

3. Sui X., Li G., Jiang C., Yu H., Wang K., Wang Q. Effect of Ta Content on Microstructure, Hardness and Oxidation Resistance of TiAlTaN Coatings // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2016. – Vol. 58. – P. 152–156.

4. Smidt F.A. Use of Ion Beam Assisted Deposition to Modify the Microstructure and Properties of Thin Films // International Materials Reviews. – 1990. – Vol. 35. – P. 61–128.

5. Petrov I., Barna P.B., Hultman L., Greene J.E. Microstructural evolution during film growth // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2003. – Vol. 21. – P. S117–S128.

6. Anders A. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS) // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121, № 171101. – P. 1–35.

УДК 546.05-06

Люминесцентные керамические материалы с заданным распределением компонентов

Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин, И.Н. Шевченко
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ded5@tpu.ru

Luminescent ceramic materials with a predetermined distribution of components

D.E. Deulina, V.D. Paygin, I.N. Shevchenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ded5@tpu.ru

Abstract. *In this study, spark plasma sintering of segmented functional gradient ceramics of the compositions YAG:5Eu$_2$O$_3$-YAG:2CeO$_2$ and MAS:10Eu$_2$O$_3$-MAS:1CeO$_2$ was carried out. The dynamics of relative shrinkage in the sintering process has been studied. It is shown that the technology used makes it possible to obtain a functionally gradient material with characteristics close to those of ceramics based on yttrium aluminum garnet and magnesium-aluminum spinel without the addition of rare earth element ions.*

Key words*: nanoceramics, segmented functional gradient ceramics, yttrium-aluminum garnet, magnesium-aluminum spinel, spark plasma sintering.*

Введение

Разработка функционально-градиентных материалов (ФГМ) является одним из перспективных направлений развития композиционных материалов. ФГМ представляют собой композиционные или однофазные материалы, свойства которых равномерно или скачкообразно изменяются по определённому профилю [1]. С позиции практического применения актуальной представляется разработка функционально-градиентных керамических материалов (ФГК), которые весьма востребованы в лазерной и световой технике [1].

В настоящее время ФГК изготавливают методами холодного прессования с последующим свободным спеканием [2], горячего прессования [3], электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [4] и при помощи аддитивных технологий с применением лазерного плавления [5].

Среди множества типов поликристаллических люминесцентных материалов, в перспективными являются наноструктурированные керамики на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) и алюмомагниевой шпинели ($MgAl_2O_4$, MAS). Выбор этих материалов в качестве компонентов ФГК, обусловлен комплексом их высоких физико-механических и оптико-люминесцентных свойств, а также возможностью направленной коррекции последних путём введения допантов – активаторов люминесценции (оксидов редкоземельных элементов или переходных металлов) в широком диапазоне концентраций и/или регулирования концентрации кислородных вакансий. Варьирование технологических параметров консолидации таких керамик позволяет целенаправленно создавать специфические центры люминесценции [6, 7].

Целью настоящей работы является изготовление люминесцентных функционально-градиентных керамических материалов с заданным распределением компонентов в объеме изделия (распределение компонентов по сегментам) на основе иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели, активированных ионами редкоземельных элементов при помощи метода электроимпульсного плазменного спекания.

Экспериментальная часть

Образцы керамики и ФГК были изготовлены методом ЭИПС на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония) из коммерческих нанопорошков иттрий-алюминиевого граната, алюмомагниевой шпинели, оксида церия (CeO_2) и оксида европия (Eu_2O_3). Процесс проводили в вакууме при температуре 1450 °C под давлением – 100 МПа, продолжительность время выдержки составляла 30 минут. Для формирование заданной ФГК порошки в пресс-форму засыпали по сегментам. Схема распределения компонентов ФГК и фотографии полученных образцов представлены на рисунке 1а и 1б.

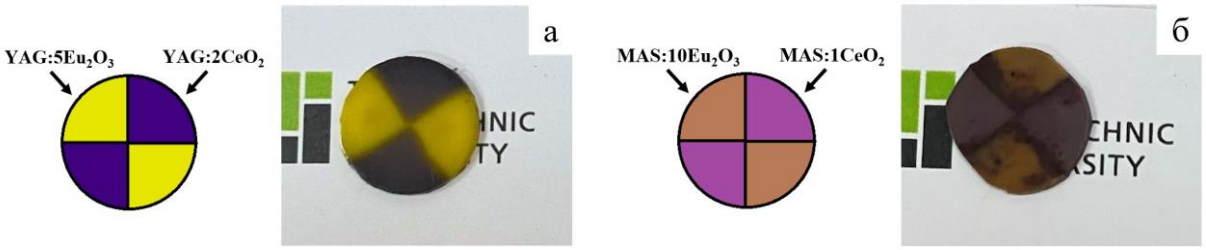


Рис. 1. Схема распределения компонентов ФГК и фотографии полученных образцов на основе: а)YAG; б) MAS

Результаты

На рисунке 2 представлена динамика относительной усадки образцов иттрий-алюминиевого граната (рисунок 2а), алюмомагниевой шпинели (рисунок 2б) и ФГК на их основе (рисунок 2а, б).

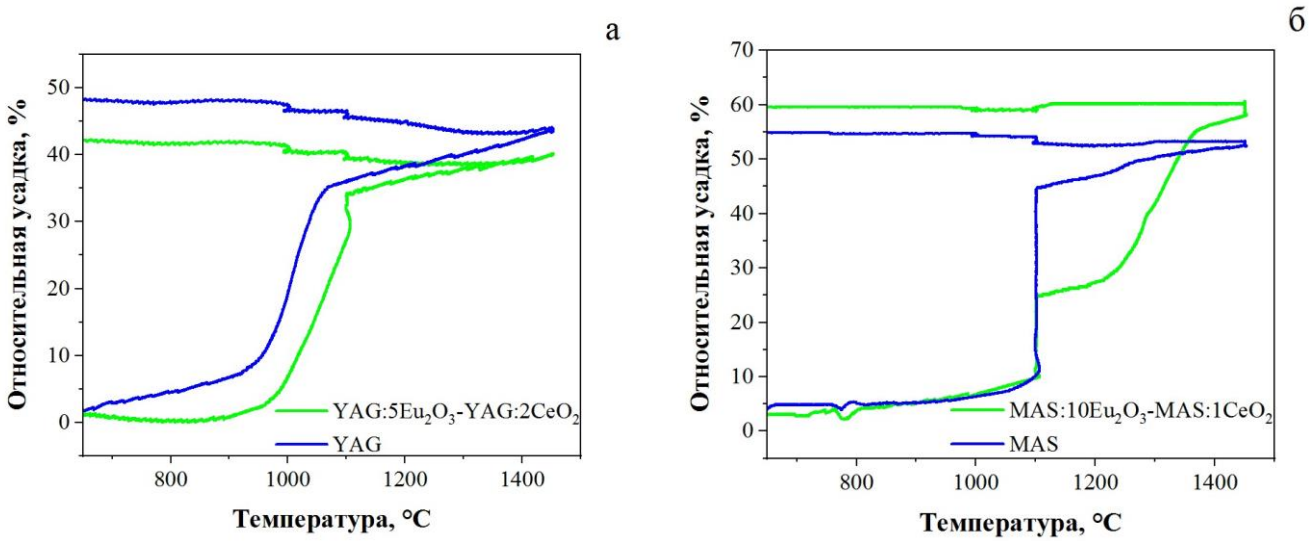


Рис. 2. Динамика относительной усадки образцов: а) YAG без добавления ионов редкоземельных элементов и ФГК состава YAG:5Eu-YAG:2Ce; б) MAS без добавления ионов редкоземельных элементов и ФГК состава MAS:10Eu-MAS:1Ce

Процесс спекание образцов проходит в две стадии, которые обусловлены наличием изотермической выдержки на температурах 1100 и 1450 °C. Интенсивная усадка образца $YAG:5Eu_2O_3$-$YAG:2CeO_2$ наблюдается в диапазоне от 950 до 1100 °C. Относительная усадка образца составляет 40 %. Интенсивная усадка образца $MAS:10Eu_2O_3$-$MAS:1CeO_2$ наблюдается в двух диапазонах температур: от 950 до 1100 °C и от 1100 до 1300 °C. Относительная усадка образца составляет 60 %. Замедление усадки в области температуры 1100 °C обусловлено наличием изотермической выдержки.

Интервал температур интенсивной усадки спекания, относительная усадки и относительная плотность образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характерные температуры спекания, относительная усадки и относительная плотность образцов

Состав образца	Интервал температур интенсивной усадки, °С	Относительная усадка, %	$\rho_{отн}$, %
YAG	900–1070	44	93,9 ± 0,5
YAG:5Eu_2O_3-YAG:2CeO_2	950–1100	40	99,0 ± 0,5
MAS	1065–1100	53	99,5 ± 0,5
MAS:10Eu_2O_3-MAS:1CeO_2	950–1110	60	97,9 ± 0,5

Интенсивная усадка образцов ФГК протекает в диапазоне температур, характерном для «обычной» керамики из YAG и MAS.

Заключение

В работе продемонстрирована возможность изготовления люминесцентных функционально-градиентных керамических материалов с заданным распределением компонентов в объеме изделия (распределение компонентов по сегментам) на основе иттрий-алюминиевого граната и алюмомагниевой шпинели, активированных ионами редкоземельных элементов при помощи создание методом электроимпульсного плазменного спекания. Относительная плотность изготовленных образцов достигает 99,0±0,5 %.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 21-71-10100 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ. Авторы выражают благодарность профессору ОМ ИШНПТ, д.ф.-м.н. Двилису Э.С., доценту ОМ ИШНПТ, к.ф.-м.н. Валиеву Д.Т., доценту ОМ ИШНПТ, к.ф.-м.н. Степанову С.А.

Список литературы

1. Качаев А.А., Ваганова М.Л., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е. Керамические функционально-градиентные материалы (обзор) // Перспективные материалы. – 2016. – Т. 9. – С. 51–58.

2. Ewais E.M.M., Besisa D.H.A., Zaki Z.I., Kandil A.E.H.T. Tailoring of functionally graded zirconia–mullite/alumina ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – P. 1561–1573.

3. Lv M., Chen W., LiuC. Fabrication and mechanical properties of TiB_2/ZrO_2 functionally graded ceramics // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 46. – P. 1–5.

4. Zhang X., Li W., Hong C., Han W., Han J. A novel development of ZrB_2/ZrO_2 functionally graded ceramics for ultrahigh-temperature application // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 59. – P. 1214–1217.

5. Фомин В.М., Голышев А.А., Маликов А.Г., Оришич А.М., Филиппов А.А. Создание функционально-градиентного материала методом аддитивного лазерного сплавления // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 224–234.

6. Kuznetsov S.V., Sedov V.S., Martyanov A.K., Vakalov D.S., Tarala L.V., Tiazhelov I.A., Boldyrev K.N. Synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce Powders for X-ray Luminescent Diamond Composites // Inorganics. – 2022. – V. 10. – P. 240.

7. Nageswara B.R., Tirupathi P.R., Esub Basha Sk., Prasanna D.S.L., Samatha K., Ramachandra R.K. Optical response of Eu^{3+}-activated $MgAl_2O_4$ nanophosphors for Red emissive // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2023. – V. 34. – P. 955.

УДК 538.9

Моделирование температурной зависимости коэффициента Холла в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием и высокой плотностью носителей заряда

А.Х. Джантемиров
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Э. Мясникова
Южный федеральный университет,
Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5, 344090
E-mail: dzhantemirov.27@yandex.ru

Modeling hall coefficient temperature dependense in systems with strong electron-phonon interaction and high charge cerrier density

A.H. Dzhantemirov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.E. Myasnikova
Southern federal university, Russia, Rostov-on-Don, Zorge, 5, 344090
E-mail: dzhantemirov.27@yandex.ru

Abstract. *Hall coefficient temperature dependence in systems with strong electron-phonon interaction and high charge carrier density is studied. To obtain concentrations of charge carriers in different states a thermodynamic distribution function is used, which the possibility of simultaneous existence of autolocalized and delocalized charge carrier is considered in. The part of holes from upper half of lower Hubbard band participating in conductivity is extracted from experimental data. A model to calculate the Hall coefficient is proposed. Results are compared with experimental data obtained on cuprate superconductors.*

Key words*: cuprates, high-temperature superconductivity, bipolarons, strong electron-phonon interaction.*

Введение

Более 30 лет изучения высокотемпературных сверхпроводящих купратов и попыток построения теоретических моделей, способных объяснить наблюдаемые в экспериментах эффекты, приводят к заключению, что механизм высокотемпературной сверхпроводимости, вероятнее всего, не может быть объяснен за счет одних только электронных корреляций. С учётом этого интерес представляют модели, учитывающие роль сильного электрон-фононного взаимодействия в механизме сверхпроводимости. В недавней работе была построена фазовая диаграмма систем с сильным дальнодействующим электрон-фононным взаимодействием [1]. На полученной диаграмме существует область с двухжидкостной системой (автолокализованных и делокализованных) носителей заряда. Исходя из этого имеет смысл изучить влияние фазовых переходов в электронной подсистеме на транспортные свойства таких систем. Целью данной работы является моделирование температурной зависимости коэффициента Холла в системах с сильным электрон-фононным взаимодействием и высокой плотностью носителей заряда.

Материалы и методы исследования

Коэффициент Холла рассчитывается по формуле:

$$R_H = \frac{1}{ne},$$

где n – концентрация носителей заряда, e – элементарный заряд.

Эффективная концентрация n, которую также можно назвать числом Холла, в дырочно-допированных купратах ведёт себя достаточно специфично. При некотором критическом уровне допирования это число оказывается пропорционально не уровню допирования p, а $p+1$

[2]. Другими словами, в процесс проводимости оказываются вовлечены дырки из верхней половины нижней зоны Хаббарда. Для моделирования эффективной концентрации необходимо найти зависимость доли дырок из верхней половины зоны, участвующих в проводимости, от уровня допирования.

Используя экспериментальные данные для коэффициента Холла, можно получить число Холла:

$$n_H = \frac{1}{R_H\, e}$$

Так как необходимо найти долю дырок только из верхней половины нижней зоны Хаббарда, то из найденного числа Холла нужно вычесть концентрацию носителей из нижней половины зоны, то есть концентрацию, соответствующую текущему уровню допирования. Полученная плотность будет плотностью дырок, которые не должны участвовать в проводимости. Назовём их *лишними (excessive)*. Концентрация лишних дырок:

$$n_{ex} = n_H - n_{lower} = \frac{1}{R_H\, e} - \frac{N_l\, p}{V_0},$$

где V_0 - объём элементарной ячейки, N_l - количество слоев CuO, входящих в элементарную ячейку.

Концентрация дырок из верхней половины Хаббардовской зоны запишется в виде:

$$n_{upper} = \frac{p_u N_l}{V_0} = \frac{N_l}{V_0},$$

где $p_u = 1$ – уровень допирования верхней половины зоны,

Тогда доля дырок из верхней зоны:

$$\mathrm{D} = \frac{n_{ex}}{n_{upper}} = \frac{\frac{1}{R_H\, e} - \frac{N_l\, p_{deloc}}{V_0}}{\frac{N_l}{V_0}},$$

где p_{deloc} – часть допирования, соответствующая делокализованным носителям заряда. При этом при выделении доли дырок, как функции от концентрации делокализованных носителей заряда, использовались экспериментальные данные из области высоких температур. В этой области, согласно модели, автолокализованных состояний нет, т. к. фазовый переход уже произошел. Поэтому в этой области $p=p_{deloc}$, что отображено в формуле выше.

Зная долю дырок из верхней половины зоны, можно построить модель эффективной концентрации. Предлагаемый вид состоит из двух частей - вклад от дырок из нижней половины нижней Хаббардовской зоны и вклад от дырок из верхней половины. Причем вклад от дырок из верхней зоны зависит от плотности делокализованных дырок:

$$n_{eff} = n_{lower} + D(n_{deloc}) n_{upper}$$

D – функция доли дырок от плотности делокализованных дырок n_{deloc}. Концентрации дырок в верхней и нижней половинах Хаббардовской зоны:

$$n_{upper} = \frac{N_l}{V_0};\ n_{lower} = \frac{N_l\, p}{V_0}$$

В итоге формула коэффициента Холла принимает вид:

$$\mathrm{R}_H = \frac{1}{\frac{N_l e}{V_0}\left(p + D(p_{deloc})\right)}$$

Результаты

Для моделирования коэффициента Холла использовался программный пакет Maple. Концентрации носителей заряда в разных состояниях получены вариационным методом в результате минимизации свободной энергии системы с радиусом биполярона в качестве вариационного параметра [1, 3]. На рис. 1 представлены результаты моделирования

температурной зависимости коэффициента Холла для разных уровней допирования и экспериментальные данные для образца $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

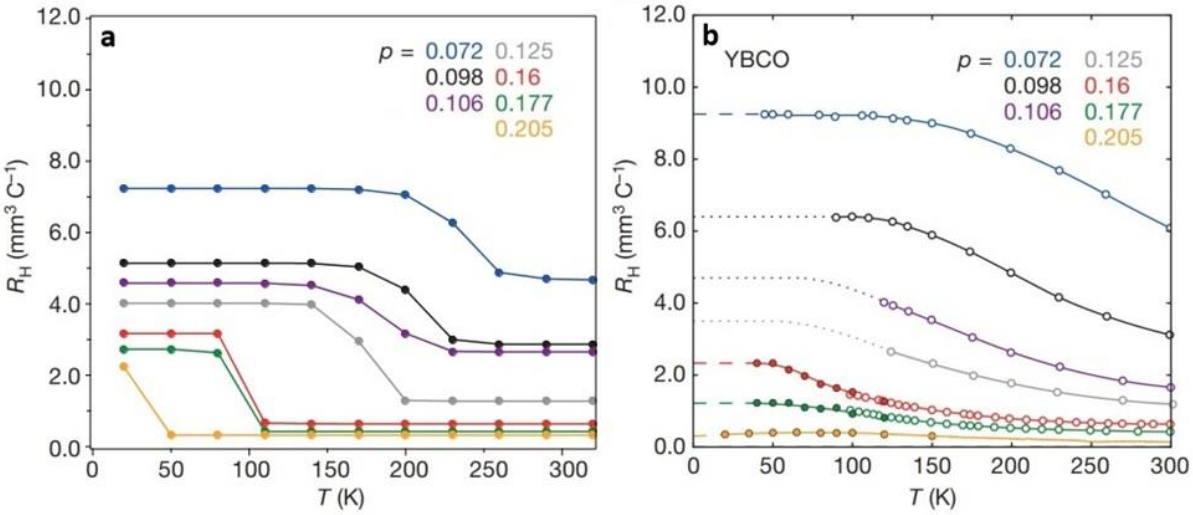


Рис. 1. Сравнение результатов моделирования температурной зависимости коэффициента Холла с экспериментальными данными. ***а)*** *Результаты моделирования.* ***b)*** *Экспериментальные данные, полученные на образцах $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ [2]*

Заключение

Из сравнения низкотемпературной части графиков можно сделать вывод, что предположение о вовлечении дырок из верхней половины Хаббардовской зоны, степень которого зависит от концентрации делокализованных дырок, дает достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными. Вместе с тем метод размазки фазового перехода требует дальнейших исследований, т. к. он приводит к смещению температур фазового перехода. Дело в том, что температура фазового перехода определяется из условия равенства свободной энергии двухжидкостной системы носителей заряда и обычной Ферми-жидкости с тем же уровнем допирования. В таком случае плотность биполяронов изменяется скачкообразно. В то же время обычный характер распада автолокализованных состояний с ростом температуры имеет более плавный характер [4]. Поэтому мы использовали разность свободных энергий двухжидкостной системы и Ферми-жидкости для описания области вблизи фазового перехода. Однако, этот метод требует доработки из-за смещения температуры фазового перехода в результате его применения.

Список литературы

1. Myasnikova A. E., Doronkina S. V., Arutyunyan R. R., Dzhantemirov A. H. Free energy of a two-liquid system of charge carriers in strongly coupled electron and phonon fields and common nature of three phases in hole-doped cuprates. Текст : электронный // ArXiv. – 2024. – URL: http://arxiv.org/abs/2401.04479 (дата обращения 10.03.2024).
2. Badoux S. et al. Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor // Nature. – 2016. – Vol. 531. – P. 210.
3. Myasnikova A. E., Nazdracheva T. F., Lutsenko A. V. Dmitriev A. V. Dzhantemirov A. H. Zhileeva E. A. Moseykin D. V. Strong long-range electron–phonon interaction as possible driving force for charge ordering in cuprates // J. Phys.: Condens. Matter – 2019. – Vol. 31. – P. 235602.
4. Myasnikova A. E., Myasnikov E. N., Moseykin D. V., Zuev I. S. Distribution of charge carriers at strong electron–phonon interaction and “vertical dispersion” in ARPES spectra of cuprates // Phys. Lett. A. – 2015. – Vol. 379. – P. 458–465.

УДК 669.017:539.371

Эффект памяти формы и циклическая стабильность в [001]-монокристаллах сплава $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

М.С. Дмитриенко, М.В. Жердева
Научные руководители: к.ф.-м.н. Е.Е. Тимофеева, доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: max06.2002@mail.ru

Shape memory effect and cyclic stability in [001]-single crystals of the alloy $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

M.S. Dmitrienko, M.V. Zherdeva
Scientific Supervisors: PhD., E.E. Timofeeva, Assoc. prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: max06.2002@mail.ru

Abstract. *The effects of stress-induced martensite aging at T = 398 K on the two-way shape memory effect and its cyclic stability during the stress-free cooling/heating in $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ (at. %) single crystals have been studied.*
Key words*: Martensitic transformations, single crystals, cyclic stability, two-way shape memory effect.*

Введение

Сплавы, которые испытывают термоупругие мартенситные превращения (МП) и основанные на них функциональные свойства могут быть использованы в различных промышленных отраслях. Одним из широко исследуемых функциональным свойств сплавов с термоупругими МП является двусторонний эффект памяти формы (ДЭПФ). ДЭПФ отличается тем что при охлаждении без приложения внешней нагрузки материал испытывает МП с изменением размеров, которые при нагреве восстанавливаются (полностью/частично). Навести ДЭПФ возможно за счет нескольких способов, одним из которых является старение в мартенсите под сжимающей нагрузкой (СМН). Величина деформации, которую испытывает материал при ДЭПФ зависит режима СМН. Поэтому одним из этапов разработки любого из сплавов с памятью формы, является создание оптимального режима СМН.

В настоящее время большой интерес вызывают сплавы на основе NiFeGaCo, которые являются одним из перспективных представителей сплавов с памятью формы. В сплавах при концентрации кобальта C_{Co} = 0 – 6 ат. % была показана эффективность СМН для наведения ДЭПФ [1–4]. Показано что сплавы отличаются высокой обратимой деформацией ε = 5,1 % и хорошей циклической стабильностью с деградацией деформации ~ 23,5 % (от максимальной величины) после 100 циклов. Однако, сплав с высоким содержанием кобальта $C_{Co} \geq 10$ (ат. %) исследован слабо и в литературе отсутствует информация о развитии ДЭПФ. Повышение содержания кобальта может повысить эффективность СМН и увеличить циклическую стабильность ДЭПФ. Поэтому в данной работе мы исследовали влияние старения в мартенсите под сжимающей нагрузкой на закономерности развития ДЭПФ и циклической стабильности в [001]-монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ при деформации сжатием.

Материалы и методы исследования

Монокристаллы $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ выращены по методу Бриджема. Образцы для исследования имели форму параллелепипедов с размерами (6 × 3 × 3) мм^3. После роста исследуемые образцы подверглись высокотемпературной выдержки в трубке с инертным газом (гелием) при температуре T = 1448 K, в течение 1 ч с последующей закалкой в воду.

Данная термическая обработка применялась с целью получения однородной структуры и растворения частиц, которые присутствуют в исследуемых образцах после роста. Далее на образцах было проведено СМН. Для СМН использовалась электромеханическая настольная разрывная машина Instron VHS 5969. Схема и процесс СМН представлены в данной работе [5]. Температура испытания составляла 398 К. Напряжения проведения старения определялись завершением прямого МП под нагрузкой и составляли 650 МПа. Время выдержки в мартенсите под сжимающей нагрузкой составляло от 1 до 3 ч.

Результаты

Экспериментально было установлено, что до СМН на монокристаллах сплава $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ при охлаждении/нагреве в свободном состоянии наблюдалось небольшое изменение размеров исходного образца на ε = 0,6 % (рис. 1). Эта деформация была связана с влиянием минимально возможных напряжений 0,7 МПа, приложенных для фиксации образца в установке. После старения в мартенсите наблюдается наведение ДЭПФ. В зависимости от продолжительности выдержки при СМН наблюдаются различные значения обратимой деформации. Так при выдержке в течение 1 ч величина деформации равнялась 2,0 %, а после увеличение времени старения до 3 ч обратная деформация возросла до 5,1 %. Интересно заметить, что после старения в мартенсите 1 ч изменение температуры образования ориентированного мартенсита при охлаждении без нагрузки (M_s^*) практически не произошло по сравнению с исходным состоянием. Однако после старения с продолжительностью 3 ч наблюдается увеличение температуры M_s^* от 227 К до 243 К. Причиной данного изменения связано как с механической (закрепление мартенсита на дефектах), так и с химической (перераспределение атомов в соответствии с симметрией мартенсита) стабилизацией мартенсита.

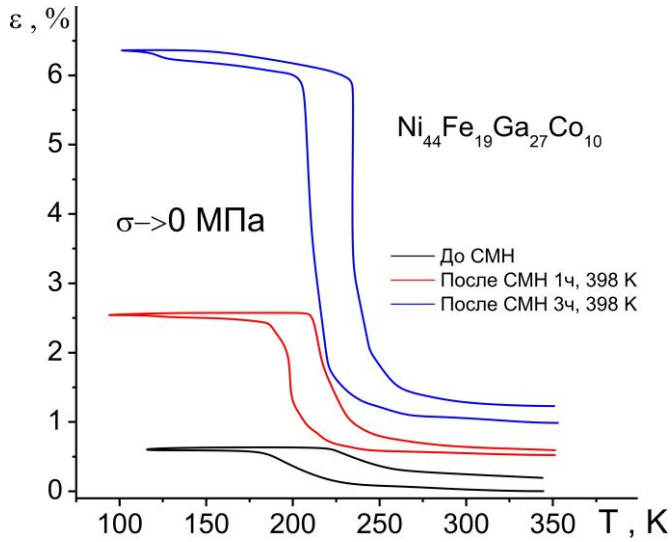


Рис. 1. Влияние старения в мартенсите под сжимающей нагрузкой на развитие ДЭПФ (а) и ЭПФ (б) в монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

На монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ после СМН с временем выдержки 3 ч проведены исследования циклической стабильности ДЭПФ (рис. 2а). На рисунке 2б представлены зависимости величины обратимой деформации ε и температуры M_s от числа циклов охлаждение/нагрев в свободном состоянии при проявлении ДЭПФ. Показано, что с увеличением числа циклов от 1 до 100 наблюдается деградация ДЭПФ, которая заключается в уменьшении обратимой деформации ε. Величина температур МП слабо зависит от числа термоциклов.

Зависимость величины ДЭПФ от количества циклов ε(N) можно разделить на две стадии (рис. 2б черная кривая). Первая стадия (I) – начальной деградации, которая включает в себя первые 10 циклов, и деформация уменьшается с 5,1 % до 4,7 %. Вторая стадия (II) –

циклической стабильности, наблюдается с 10 до 100 цикла и при этом величина деформации ε = 4,6 % практически не изменяется до последнего цикла. Предполагаемой причиной деградации деформации является увеличение объемной доли ориентированного мартенсита и перераспределение атомов в соответствие с симметрией аустенита. В итоге за 100 циклов деформация уменьшалась на 9,8 % относительно первого цикла, что в 2,4 раза меньше, чем в работе [5] на сплаве $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ с меньшей концентрацией кобальта.

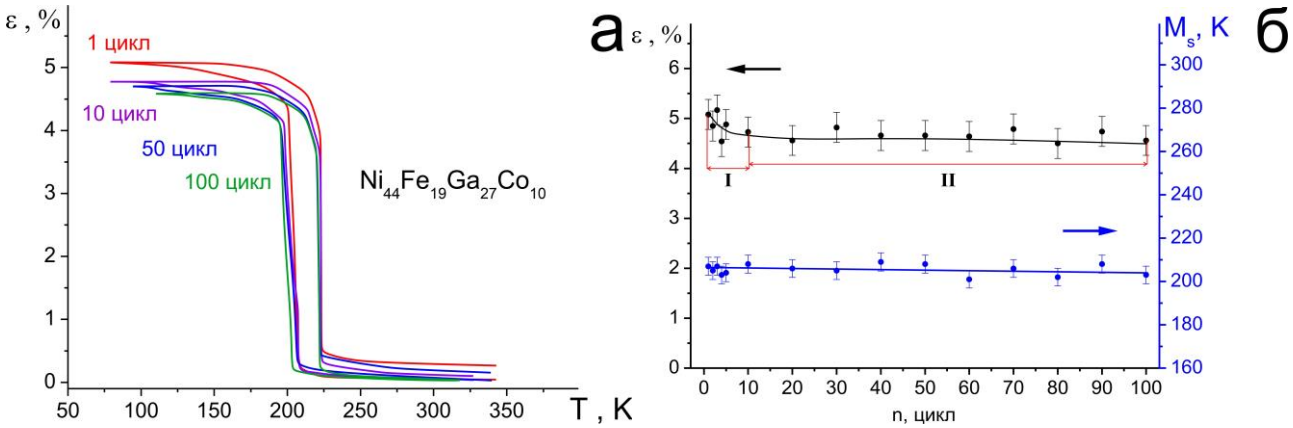


Рис. 2. Кривые ε(T) (а) и зависимость величин от цикла испытания в СМН монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

Заключение

На монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ определен эффективный режим старения, который приводит к наведению максимального ДЭПФ с высокой циклической стабильностью – старение в мартенсите под сжимающей нагрузкой 650 МПа при 398 К, 3 ч. Данный режим старения приводит к увеличению обратимой деформации ДЭПФ с 0,6 % до 5,1 % и температуры МП от 227 К до 243 К при охлаждении/нагреве в свободном состоянии. ДЭПФ характеризуется высокой циклической стабильностью после 100 циклов: величина $\varepsilon_{ДЭПФ}$ уменьшается слабо с 5,1 % до 4,6 % и температура начала образования мартенсита не изменяется $M_S^* = 206$ К.

Список литературы

1. Тохметова А.Б. и др. Влияние продолжительности старения в мартенситном состоянии под нагрузкой на функциональные свойства гетрофазных монокристаллов сплава $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ // Физическая мезомеханика. – 2022. – Т. 25, № 2. – С. 14–23.

2. Panchenko E.Y. et al. Giant rubber-like behavior induced by martensite aging in $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ single crystals // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 162. – P. 387–390.

3. Panchenko E.Y. et al. Two-way shape memory effect under multi-cycles in [001]-oriented $Ni_{49}Fe_{18}Ga_{27}Co_6$ single crystal // Materials Science and Engineering A. – 2017. – Vol. 706. – P. 95–103.

4. Panchenko E.Y. et al. Compressive shape memory actuation response of stress-induced martensite aged $Ni_{51}Fe_{18}Ga_{27}Co_4$ single crystals // Materials Science and Engineering A. – 2019. – Vol. 746. – P. 448–455.

5. Eftifeeva A.S. et al. Superelasticity and elastocaloric cooling capacity in stress-induced martensite aged $[001]_A$-oriented $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ single crystals // Materials Science and Engineering A. – 2022. – Vol. 855. Art. num. 143855.

УДК 538.9

Влияние структуры CaP покрытия на биоактивность поверхности NiTi

К.М. Дубовиков, В.Р. Балохонов, А.С. Гарин
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Influence of CaP coating structure on bioactivity of NiTi surface

K.M. Dubovikov, V.R. Balokhonov, A.S. Garin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. E.S. Marchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Abstract. *In this study we present the results of creating a composite bioceramic coating on a titanium nickelide alloy to stimulate osteodifferentiation. Using magnetron sputtering, amorphous films of titanium/nickel/titanium were first deposited layer-by-layer, which were then briefly annealed in a nitrogen atmosphere to crystallize. On top of this coating, using plasma-assisted RF sputtering, another film was deposited, the basis of which is calcium and phosphorus. The results showed that by varying the parameters of RF sputtering, it is possible to affect the structure of the formed CaP coating, represented by the hydroxyapatite phase* $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$*. The lack of plasma activation before deposition leads to the fact that the CaP coating has a heterogeneous and defective structure, which also affects the bioactive properties of the calcium phosphate layer. Thus, it was shown that the lowest cytotoxicity index and the best ability to stimulate osteoblast differentiation is a sample obtained at a bias voltage and a plasma generator current of 50 V and 30 A, respectively.*
Key words*: magnetron sputtering, bioceramic coating, osteoblast differentiation.*

Введение

Тема эффективного устранения костных дефектов и стабилизации костных анатомических структур присутствует во многих областях медицины в том числе и в травматологии и ортопедии, нейрохирургии, реконструктивно-восстановительной хирургии и, в частности, торакальной онкологии. В последней это объясняется прежде необходимостью решать такую проблему, как пластическое замещение костных дефектов. Современные предлагаемые остеопластические материалы и биоадаптивные конструкции, а также методы их использования, не всегда могут отвечать биомеханическим и биохимическим условиям, предлагаемым живым организмом. Никелид титана, который на данный момент получил высокую популярность в медицине за счет своих уникальных механических свойств, может быть интегрирован в ткани на достаточно долгий период, так как способен выдерживать циклические и знакопеременные нагрузки.

Еще одной особенностью NiTi является его биоинертность, то есть при имплантации в кость он приживается, но при этом может остаться небольшая фиброзная ткань между ними [1]. Чтобы решить эту проблему зачастую прибегают к нанесению дополнительного биоактивного покрытия. Наиболее популярным соединением для таких пленок, когда речь идет именно об интеграции имплантата с костью, является кальций фосфат. Это объясняется прежде всего наличием в костях кальция и фосфора, образующих гидроксиапатит – фазу, являющуюся основой минеральной составляющей костной ткани. Поэтому наличие таких составляющих, как кальций и фосфор, в составе покрытия, нанесенного на имплантат, позволит ускорить его остеоинтеграцию.

В качестве метода для нанесения такой пленки использовалось плазменно-ассистированное высокочастотное распыление. Данный способ позволяет, во-первых,

распылять порошки, которые обладают диэлектрическими свойствами, а, во-вторых, путем варьирования параметров распыления оказывать влияние на структуру и фазовый состав покрытия. Поэтому целью данной работы является создание плазменно-ассистированным ВЧ распылением покрытия на основе кальция и фосфора на сплаве NiTi и влияние параметров нанесения на структуру и биоактивные способности, сформировавшейся пленки.

Экспериментальная часть

В качестве подложки использовались пластинки из NiTi размером 10 мм × 10 мм × 1 мм. На них изначально с помощью магнетронного распыления последовательно слои титана, никеля и титана толщиной 50 нм каждый. Для кристаллизации такой композитной пленки образец отжигали в атмосфере азота при 900 °C в течение 5 минут. Более подробно методика и свойства данного покрытия описаны в более ранних статьях [2]. Поверх Ti/Ni/Ti покрытия плазменно-ассистированным ВЧ распылением наносили кальций фосфатное покрытие. Для получения различной структуры варьировали параметры осаждения: давление в камере, ток плазмогенератора и ускоряющее напряжение (таблица 1).

Таблица 1

Параметры осаждения

Параметр осаждения	*Образец 1*	Образец 2	*Образец 3*
P, Па	0,9	0,3	0,3
I, A	0	30	30
V, B	0	0	50

Для исследования структуры, сформировавшегося кальций фосфатного покрытия, применяли растровую электронную микроскопию (РЭМ) с энерго-дисперсионным анализатором (ЭДС). Thermo Fisher Axia ChemiSEM был использован для этой цели. Съемку производили в режиме детектирования вторичных электронов. Поперечное сечение, полученных покрытий, изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-2100F. Помимо этого структуру также изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме с использованием NT-MDT. Фазовый состав покрытий исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа в режиме скользящего пучка (GIXRD) с использованием дифрактометра ДРОН-8Н.

Чтобы оценить биоактивность NiTi образцов с композитным покрытием использовались мезенхимальные стволовые клетки человека, которые после предварительной подготовки осаждались и культивировались на поверхности образцов в течение 21 дня. После этого изображения фазового контраста изучались для установления влияния каждого покрытия на способность к усилению остеодифференцировки. Для оценки цитотоксичности образцов применяли МТТ тест с использованием мезенхимальных клеток жировой ткани. Культивация составила 24 часа. Спектрофотометрическое поглощение образцов измеряли при длине волны 540 нм с использованием Thermo Scientific Multiskan FC с эталонной длиной волны 630 нм.

Результаты

Методом GIXRD установлено, что покрытия образцов 2 и 3 состоят из гидроксиапатита, представленного как аморфной фазой, так и кристаллической. При этом большее количество гидроксиапатита наблюдалось на поверхности образца 3, вероятно это связано с тем, что сформировался более толстый слой. Образец 1 не подвергался обработке аргоновой плазмой непосредственно перед напылением, что указано в таблице 1. Это отразилось на его фазовом составе, так как на его поверхности не было обнаружено фаз, содержащих кальций, фосфор или их соединения. По нашим предположениям это могло произойти из-за диссоциации напыляемого порошка, который сформировал полностью аморфное покрытие на поверхности

образца 1. Внешний вид всех покрытий представлен на рисунке 1. Видно, что наиболее плотные покрытия имеют образцы 2 и 3. Слой образца 1 обладает структурой схожей с дендритной. При этом количество дефектов на поверхности у всех образцов примерно одинаковое.

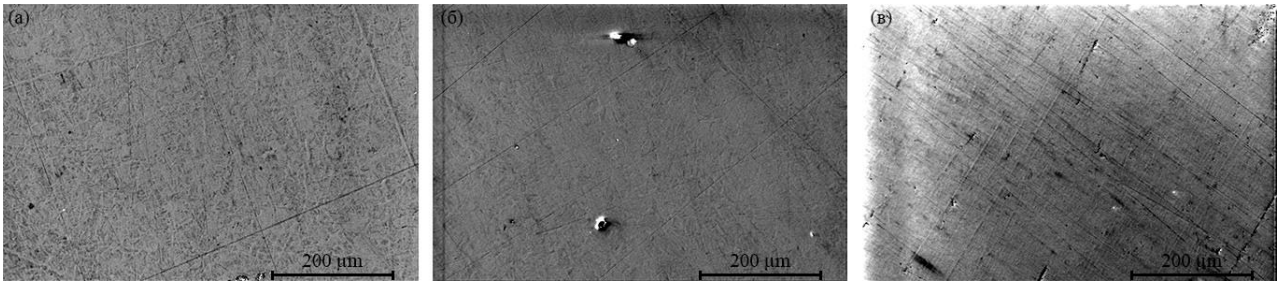


Рис. 1. РЭМ снимки поверхностей: (а) Образец 1; (б) Образец 2; (в) Образец 3

Несмотря на то, что по результатам GIXRD не было обнаружено на поверхности образца 1 фаз, содержащих кальций или фосфор, эти элементы присутствуют на поверхности, что подтверждают результаты ЭДС на рисунке 2. Атомное содержание кальция и фосфора растет от образца 1 к образцу 3, отличаясь друг от друга примерно в 4 раза.

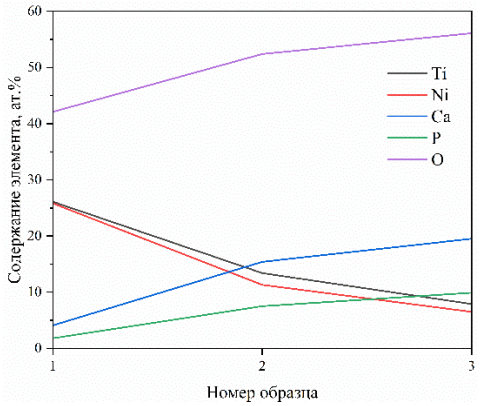


Рис. 2. Содержание элементов в покрытии образцов. Графики построены на основе ЭДС

In vitro тесты проведенные с помощью клеток человека показали, что наибольшей способностью к стимуляции остедифференцировки имеет образец номер 3. При этом этот же образец демонстрирует наименьший процент погибших клеток (13 %) согласно результатам, МТТ теста, а образцы 1 и 2 демонстрируют 25 % и 44 % погибших клеток соответственно.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что варьирование параметров нанесения кальций фосфатного покрытия позволяет контролировать не только его структуру, но также и фазовый состав. Это своим образом ведет к изменению биоактивных свойств сформировавшихся покрытий.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-72-10105).

Список литературы

1. Pandit A., Planell J., Navarro M. Titanium and nitinol (NiTi) // Biomaterials science (third edition). – San Diego: Academic Press, 2013. – P. 120–124.

2. Baigonakova G.A., Marchenko E.S., Yasenchuk Yu.F., Kokorev O.V., Vorozhtsov A.B., Kulbakin D.E. Microstructural characterization, wettability and cytocompatibility of gradient coatings synthesized by gas nitriding of three-layer Ti/Ni/Ti nanolaminates magnetron sputtered on the TiNi substrate // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 436. – № 128291.

УДК 538.955

Первопринципное исследование атомной и электронной структуры низкоиндексных поверхностей бета-сплава Ti-40 ат. % Nb

В.И. Дурягин, А.И. Апанасевич
Научный руководитель: к.ф.-м.н. И.Ю. Грубова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vid5@tpu.ru

First-principle study of the atomic and electronic structure of low-index surfaces of β-type Ti-40 at.% Nb alloy

V.I. Duryagin, A.I. Apanasevich
Scientific Supervisor: Ph.D. I.Yu. Grubova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vid5@tpu.ru

Abstract. *Based on DFT calculations the cohesive energy and surface energy of Ti-40 at. % Nb (100), (110), and (111) were determined. This study revealed that substituting Ti atoms with Nb atoms not only enhances the stability of the bcc structure but also increases the chemical activity of the Ti-40Nb alloy.*
Key words: *Density functional theory, β-Ti-Nb alloys, electronic structure, surface energy, cohesive energy.*

Введение

В настоящее время титан и его сплавы широко используются в качестве несущих материалов для имплантатов, предназначенных для поддержки и замещения твердых тканей благодаря своей превосходной биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и износостойкости [1]. Однако одним из недостатков сплавов на основе титана является их высокая жесткость и значение модуля Юнга [2]. При использовании имплантатов большое несоответствие механических параметров между материалом имплантата и прилегающей костью может привести к возникновению эффекта «экранирования напряжений» (stress shielding), что способствует замедлению механической стимуляции процесса заживления кости, приводит к резорбции здоровых костей и расшатыванию имплантата, вследствие чего уменьшается срок его функционирования [3]. Таким образом, для данного сплава на основе титана необходимо снизить его модуль упругости до уровня здоровой кости при сохранении его высокой прочности и хорошей пластичности. Одним из подходов к снижению модуля упругости является производство метастабильных титан-ниобиевых сплавов β-типа (Ti-Nb).

Применение первопринципных методов позволяет подробно изучить атомную структуру и термодинамику сплавов, что способствует лучшему пониманию электронных свойств материала в зависимости от его состава и конфигурации. Теоретические прогнозы структуры и упругих свойств сплавов на основе титана могут снизить усилия, необходимые для их экспериментального изучения. Первопринципный подход также позволяет исключить влияние параметров обработки и получения материала при оценке механизма корреляции между легирующими элементами и его механическими свойствами.

Целью данной работы является исследование влияния замещения атомов титана ниобием на структурные, энергетические и электронные свойства бета-сплава Ti-40 ат. % Nb с помощью расчетов свойств веществ из первых принципов.

Материалы и методы исследования

Моделирование электронной и атомной структуры проводилось с использованием программного пакета VASP в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП). В качестве входных параметров были выбраны: обобщенное градиентное приближение

(GGA), обменно-корреляционный функционал Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE), псевдопотенциал проекционных присоединенных волн (PAW). Визуализация атомных структур и распределения разности зарядовых плотностей проводилась в программном пакете VESTA. Для построения суперячеек титана был использован β-Ti, имеющий структуру ОЦК (a = 3,25164 Å). Далее были построены элементарные ячейки (110) и (111) плоскостей для ОЦК, в свою очередь из которых были сгенерированы изучаемые поверхности. Оптимизация данных структур проводилась при параметрах E_{cutoff} = 520 эВ, ISIF = 2, ISMEAR = 1, Gamma *k*points 4×3×1. Оптимизация проводилась до тех пор, пока разница полных энергий структур между двумя последовательными итерациями не стала превышать 10^{-3} эВ. Для замещения атомов титана (Ti) был использован программный пакет Vaspkit. Всего было сконструировано три поверхности Ti-40 ат. % Nb со случайным расположением атомов ниобия. Оптимизация проводилась при тех же параметрах, что и для незамещенных поверхностей.

Результаты

На основе полученных данных с помощью первопринципных расчетов были определены значения энергии когезии (E_{coh}) по формуле 1 и поверхностной энергии (γ) по формуле 2 для чистого бета-Ti и замещенного Ti-40 ат. % Nb (таблица 1):

$$E_{coh} = \frac{1}{N}\left(E_{slab} - \sum N \cdot E_{bulk}\right), \quad (1)$$

где E_{slab} – полная энергия поверхности, E_{iso} – энергия изолированного атома, N – число атомов в поверхности;

$$\gamma = \frac{1}{2A}(E_{slab} - N \cdot E_{bulk}), \quad (2)$$

где E_{slab} – полная энергия поверхности, E_{bulk} – энергия одного атома в элементарной ячейке, N – число атомов в поверхности, A – площадь поверхности.

Таблица 1

Рассчитанные значения энергии когезии и поверхностной энергии

Поверхность	γ, Дж/м^2	E_{coh}, эВ/атом	$\bar{\gamma}$, Дж/м^2	$\bar{E}_{coh}$, эВ/атом	$\delta_{\bar{\gamma}}$, %	$\delta_{\bar{E}_{coh}}$, %
Ti (100)	1,644	-5,038	1,812	-5,009	4,8	13,9
Ti (110)	1,835	-4,995				
Ti (111)	1,956	-4,994				
Ti-40Nb ат.% (100)	1,737	-5,736	1,899	-5,707		
Ti-40Nb ат.% (110)	1,877	-5,699				
Ti-40Nb ат.% (111)	2,082	-5,685				

Полученные результаты показывают, что при замещении атомов титана ниобием происходит увеличение энергии когезии по модулю в среднем на 13,9 % для каждой из изучаемых низкоиндексных плоскостей. То есть замещение атомов титана ниобием приводит к фазовой стабилизации данных структур. Самой стабильной является поверхность Ti-40 ат. % Nb с ориентацией (100), что коррелирует с данными поверхностной энергии. Поверхности с низкой поверхностной энергией являются более устойчивыми и наоборот. При замещении атомов титана ниобием наблюдается увеличение поверхностной энергии в среднем на 4,8 %, что свидетельствует о повышении химической активности поверхности и улучшении ее адгезионных свойств. Показано, что поверхностные энергии трех низкоиндексных плоскостей имеют следующий порядок сравнения в обоих случаях, как для замещенного, так и для чистого ОЦК сплава титана: γ(111) > γ(110) > γ(100). Поверхность Ti-40 ат. % Nb с ориентацией (111) имеет наибольшее значение поверхностной энергии, что связано с высокой плотностью атомов: поверхностные атомы имеют высокое координационное число.

Для более детального понимания природы межатомного взаимодействия легирующего элемента с основными атомами системы было рассчитано и визуализировано распределение

разности зарядовых плотностей (*CDD*) для плоскостей (100), (110) и (111) (рисунок 1), а также проведен анализ Бейдера. На основе *CDD* было выявлено, что электроны от атомов Ti переходят к соседним атомам Nb с образованием сильных ковалентных Ti-Nb связей первого соседства. В плоскости (111) наблюдается образование большего количества сильных Ti-Nb связей, по сравнению с плоскостями (110) и (100), что приводит к более активному взаимодействию между атомами в плоскости с ориентацией (111). Кроме того, есть указание на то, что также образуются как гомополярно-ковалентные связи Ti-Ti и Nb-Nb, так и металлические связи Ti-Ti и Nb-Nb. Связей 2-го и 3-го соседства не обнаружено. Анализ Бейдера показал, что в каждой из низкоиндексных плоскостей происходит перенос заряда в большей степени от атомов Ti к атомам Nb. Очевидно, что Nb аккумулирует большее количество валентных электронов, что подтверждает результаты *CDD*, показавшие образование преимущественно ковалентных связей Ti-Nb.

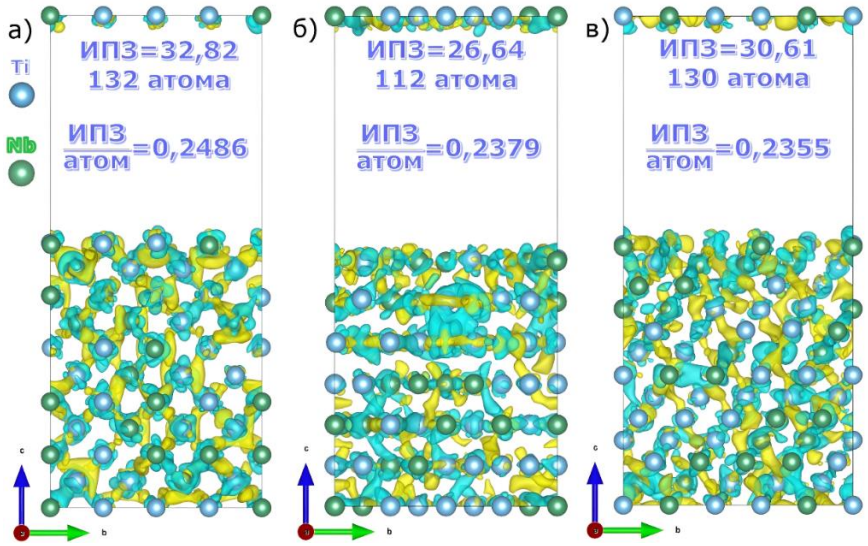


Рис. 1. Распределение плотности заряда для поверхностей Ti-40Nb ат. %: а) (100), б) (110), в) (111). Величина изоповерхности = 0,009 e · Å^{-3}. Желтым цветом показаны участки истощения электронами, голубым – участки обогащения

Заключение

На основе первопринципных расчетов выполнена оптимизация построенных поверхностей и определены значения поверхностных энергий и энергий когезии. Показано, что замещение атомов Ti атомами Nb приводит к улучшению фазовой стабильности ОЦК структуры в среднем на 13,9 % и повышению химической активности поверхности Ti-40 ат. % Nb сплава в среднем на 4,8 %. Исходя из визуализации *CDD* и расчёта интегрального переноса заряда по Бейдеру было определено образование сильных ковалентных Ti-Nb связей, а также гомополярно-ковалентных и металлических связей Ti-Ti и Nb-Nb первого порядка. Также выявлено, что в поверхности (111) количество сильных ковалентных Ti-Nb связей больше по сравнению с поверхностями (110) и (100), что свидетельствует о более активном взаимодействии атомов Ti и Nb в поверхности с ориентацией (111).

Список литературы

1. Abdel-Hady Gepreel M., Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2013. – Vol. 20. – P. 407–415.
2. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – Vol. 243. – P. 231–236.
3. Ridzwan M. I. Z. Problem of stress shielding and improvement to the hip Implant designs: A review // Journal of Medical Sciences. – 2007. – Vol. 7. – P. 460–467.

УДК 661.965

Формирование поддержек Al_2O_3 из прекерамической бумаги методом ИПС

Ж.Г. Забанов, Е.П. Седанова
Научный руководитель: к.т.н. М.С. Сыртанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zgz1@tpu.ru

Formation of Al_2O_3 supports from preceramic paper by SPS method

Z.G. Zabanov, E. P. Sedanova
Scientific Supervisor: Ph.D., M.S. Syrtanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zgz1@tpu.ru

Abstract. *In this work, Al_2O_3 preceramic paper supports were fabricated by the spark plasma sintering method. The microstructure and phase composition of the samples were investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The open porosity and apparent density were measured by hydrostatic weighing method. The maximum permeability value was $22.1 \cdot 10^{-10}$ mol(H_2)/(m·s·Pa) for the sample synthesised at T=1300 °C, with an open porosity of 44.6 % and flexural strength of 14.3 MPa.*

Key words. *Al_2O_3 supports, spark plasma sintering, hydrogen permeability, preceramic paper, flexural strength.*

Введение

В настоящее время наблюдается рост спроса на водород в качестве топлива, поскольку он является энергоёмким, экологически чистым и обладает эффективными характеристиками горения. Для использования водорода в качестве топлива применяются топливные элементы, для работы которых требуется водород высокой чистоты. Тогда как большая часть производимого водорода основана на использовании ископаемого топлива соответственно подвержена загрязнению множеством веществ и требует многостадийной очистки для дальнейшего использования [1]. Существуют различные технологии очистки водорода среди которых мембранная выделяется благодаря гибкости в эксплуатации, энергоэффективости, компактности и лёгкой интеграции в промышленные процессы.

Для высокотемпературных операций более приспособленными являются неорганические мембраны. В этой области доминирующими являются Pd мембраны из-за высоких характеристик селективности и проницаемости водорода. Pd мембраны в основном изготавливаются с подложками, что позволяет существенно снизить стоимость и повысить механические свойства мембраны. Среди различных подложек керамические имеют преимущества в виде высокой механической, термической и химической стабильности [2].

Интересным является создание мембран с использованием прекерамической бумаги. Это может позволить создавать мембраны различной геометрии. Также возможно создание комбинированных мембран из нескольких материалов и создание градиента пористости для лучшей очистки водорода.

Целью данной работы является формирование поддержек из прекерамической бумаги на основе Al_2O_3 методом искрового плазменного спекания и анализ их физико-механических характеристик.

Экспериментальная часть

В данной работе поддержки формировались из листов прекерамической бумаги на основе Al_2O_3 с мономодальным распределением частиц. Все образцы спекались в течении 5 минут

методом искрового плазменного спекания на установке Advanced Technology SPS 10-4 при давлении 10 МПа при различных температурах в диапазоне 1200–1400 °С.

Анализ фазового состава и кристаллической структуры осуществлялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu 7000S. Микроструктура образцов исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Vega 3 TESCAN. Пористость и кажущаяся плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания. Механические характеристики определялись на установке Gotech AI-7000M методом трёхточечного изгиба. Для измерения проницаемости и потока газа использовался автоматизированный комплекс управления газовыми процессами (GRAM).

Результаты

По результатам рентгенофазного анализа было установлено, что полученные образцы состоят из одной фазы α-Al_2O_3 и что увеличение температуры спекания с 1200 до 1400 °С не приводит к изменению фазового состава.

Для исследования микроструктуры синтезированных образцов использовалась сканирующая электронная микроскопия. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поперечного шлифа образцов синтезированные при различных температурах.

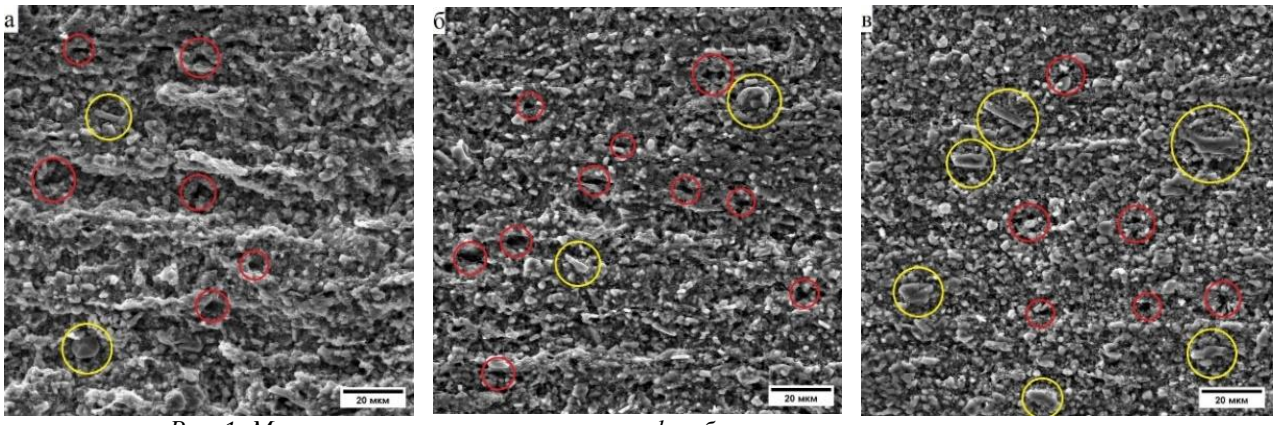


Рис. 1. Микроструктура поперечного шлифа образцов при температуре спекания а – 1200 °С, б – 1300 °С, в – 1400 °С

Согласно рисунку 1 полученные образцы имеют пористую структуру. Повышение температуры спекания приводит к уплотнению структуры, что отражается в уменьшении размера и количества пор. При температуре спекания 1200 °С максимальный размер наблюдаемых пор, отмеченных красным на рисунке 1, составляет примерно 5 мкм, при изменении температуры до 1300 °С это значение уменьшается до примерно 4 мкм, дальнейшее увеличение температуры до 1400 °С приводит к уменьшению этого значения до примерно 3 мкм. По мере увеличения температуры наблюдается увеличение размера частиц, отмеченных жёлтым цветом на рисунке 1, при температуре 1400 °С наблюдаются частицы размером 15 мкм. Наблюдаемое уплотнение структуры подтверждается данными полученными в результате гидростатического взвешивания и испытаний на газопроницаемость.

Далее были исследованы физико-механические характеристики полученных образцов, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики полученных образцов

Температура спекания, °С	Кажущаяся плотность, г/см^3	Открыта пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Проницаемость водорода, моль(H_2)/(м·с·Па)	Поток водорода, моль(H_2)/(м^2·с) при Р = 0,1 МПа
1200	2,43	52,7	0,1	-	-
1300	2,51	44,6	14,3	$22{,}1\cdot10^{-10}$	0,12
1400	2,99	24,7	16,8	$12{,}3\cdot10^{-10}$	0,07

Согласно данным представленным в таблице 1, увеличение температуры спекания приводит к уплотнению образцов, что характеризуется увеличением кажущейся плотности и уменьшению открытой пористости, проницаемости и потока водорода. Однако при температуре спекания 1200 °С, полученный образец был разрушен в ходе испытаний на газопроницаемость, в виду низких механических характеристик. Увеличение температуры спекания до 1300 °С приводит к значительному повышению прочности до 14,3 МПа с уменьшение открытой пористости с 52,7 до 44,6 %. Проницаемость и поток водорода при данной температуре составляют $22{,}1\cdot10^{-10}$ моль(H_2)/(м·с·Па) и 0,12 моль(H_2)/(м^2·с). Дальнейшее же увеличение температуры до 1400 °С приводит к росту прочности на изгиб до 16,8 МПа, при этом открытая пористость составляет 24,7 %, проницаемость водорода $12{,}3\cdot10^{10}$ моль(H_2)/(м·с·Па), поток водорода 0,07 моль(H_2)/(м^2·с). Данные значения проницаемости входят в диапазон проницаемости $9{,}1\cdot10^{-10}$-$180\cdot10^{-10}$ (моль/(м·с·Па^{0,5}) палладиевых мембран, представленных в работе [3]. Однако при повышении температуры до 1400 °С происходит уменьшение открытой пористости, проницаемости и потока водорода примерно в два раза.

Заключение

В результате проделанной работы установлено, что фазовый состав не изменяется в диапазоне температур спекания 1200–1400 °С. Температура спекания 1200 °С не позволяет сформировать образец с достаточными механическими характеристиками. Пр1и температуре спекания 1400 °С образец имеет максимальную прочность на изгиб 16,8 МПа, однако значение открытой пористости, проницаемости и потока водорода существенно ниже, чем у образца, полученного при температуре 1300 °С. Соответственно оптимальной температурой является 1300 °С при которой прочность на изгиб составляет 14,3 МПа, открытая пористость 44,6 %, проницаемость водорода $22{,}1\cdot10^{-10}$ моль(H_2)/(м·с·Па) и поток водорода 0,12 моль(H_2)/(м^2·с).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2024-0001.

Список литературы

1. Schorer L., Schmitz S., Weber A. Membrane based purification of hydrogen system (MEMPHYS) // Intrnational journal of hydrogen energy. – 2019. – № 44. – P. 12708–12714.

2. Iulianelli, K. Ghasemzadeh, M. Marellic, C. Evangelisti A supported Pd-Cu/Al_2O_3 membrane from solvated metal atoms for hydrogen separation/purification // Fuel Processing Technology. – 2019. – № 195. – P. 1–8.

3. Pati Subhasis, Ram Avtar Jat, Anand N.S., Joyson Derose D., Karn K.N., Mukerjee S.K., Parida S.C. Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures // Journal of Membrane Science. – 2017. – № 522. – P. 151–159.

УДК 536.4

Динамика осаждения одиночной капли

Н.Н. Золоторев, К.Г. Перфильева, А.С. Усанина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nikzolotorev@mail.ru

Dynamics of the single drop settling

N.N. Zolotorev, K.G. Perfil'eva, A.S. Usanina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nikzolotorev@mail.ru

Abstract. *The methodology and results of an experimental study of the dynamics of gravitational settling of single drops are presented. A comparison of the experimental and numerical data on the settling of a single drop of water in air was made. It has been experimentally established that characteristics of the gravitational settling of the single water drop correspond to the characteristics of the settling of a solid sphere at Weber numbers We < 1.6. This is explained by the absence of stages of deformation and destruction in this settling regime. An approximation formula for determining the distance at that a stationary regime of the drop settling is achieved depending on its diameter has been obtained. It is shown that the Klyachko-Mazin formula is most suitable for determining the aerodynamic drag coefficient of a single drop settling in an intermediate regime.*
Key words*: single drop, gravitational settling, drag coefficient, experimental study*

Введение

Закономерности гравитационного осаждения кластера капель играют важную роль в целом ряде задач, связанных с двухфазными течениями. В частности, к ним относятся оценка распространения токсичных компонентов при отделении отработанных ступеней жидкостных ракет-носителей [1] и при аварийном сброс авиационного топлива [2], моделирование процесса авиационного пожаротушения [3] и т.д.

При моделировании режимов осаждения облака капель необходима информация о скорости гравитационного осаждения отдельных одиночных капель, входящих в его состав.

Скорость гравитационного осаждения одиночной капли в воздухе определяется ее коэффициентом аэродинамического сопротивления, зависящим от числа Рейнольдса. Для определения коэффициента аэродинамического сопротивления при числах Рейнольдса $\mathrm{Re} < 0.3$ используется зависимость Стокса, при $\mathrm{Re} > 700$ (автомодельный режим) коэффициент сопротивления постоянен $C_D = 0.44$, при числах Рейнольдса $0.3 \leq \mathrm{Re} \leq 700$ (промежуточный режим) в литературе [4, 5] представлено большое количество зависимостей, которые не нашли широкого применения из-за своей громоздкости и ограниченности по числам Рейнольдса.

В настоящей работе представлены методики и результаты экспериментального исследования гравитационного осаждения одиночных капель воды в зависимости от их размера. Проведено сравнение экспериментальных и численных данных по осаждению одиночной капли в воздухе.

Экспериментальная часть

Для определения скорости осаждения одиночной капли была разработана экспериментальная установка, включающая систему подачи жидкости, систему взвешивания капель, систему подсветки области осаждения капель и систему визуализации процесса.

Система подачи жидкости состоит из сосуда Мариотта жестко закрепленным с помощью крепежных кронштейнов на штативе. Для взвешивания капель в нижней части установки размещена приемная емкость, установленная на аналитических весах. Для определения, пройденного каплей расстояния в плоскости осаждения расположена масштабная линейка с ценой деления 1 мм. Система подсветки состоит из стальной пластины с десятью равномерно установленными по длине светодиодными матицами. Система визуализации процесса осаждения капли включает скоростную видеокамеру марки MER2-502-79U3C с темпом съемки 450 кадров в секунду.

Результаты

В ходе эксперимента в приемную емкость поступали последовательно идентичные одиночные капли диаметром 1.9, 2.6, 2.9 и 3.7 мм дистиллированной воды в количестве $N = 100$. Диаметр D одиночной капли воды определялся весовым методом по формуле

$$D = \sqrt[3]{\frac{6M}{\pi \rho_p N}}.$$

где M – масса N капель; ρ_p – плотность материала капли.

Скорость осаждения одиночной капли жидкости определялась времяпролетным методом по видеокадрам процесса ее осаждения с помощью программы CorelDRAW.

На рис. 1 представлены численная и экспериментальная зависимости скорости осаждения от пройденного расстояния капли дистиллированной воды диаметром 3.7 мм, где II – промежуточный и III – автомодельный режимы осаждения. Расчеты проводились для условий проведенных экспериментов (измеренные значения давления и температуры окружающего воздуха). Из рис. 1 следует, что расчетные и экспериментальные данные для капель совпадают с погрешностью не более 2–3 %. Это указывает на адекватность выбранных зависимостей для коэффициента сопротивления.

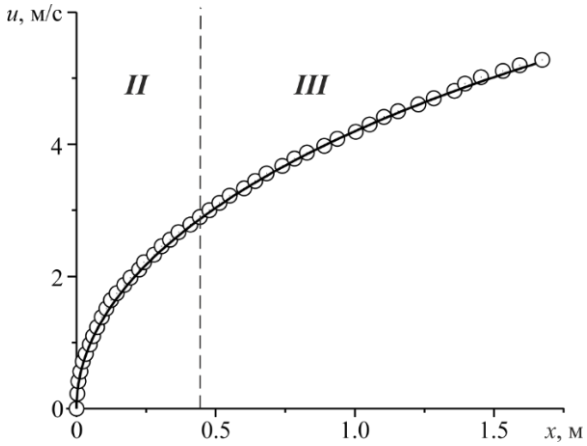


Рис. 1. Численная (кривая) и экспериментальная (точки) зависимости скорости осаждения капли D = 3.7 мм в воздухе

На рис. 2 представлены зависимости числа Вебера от расстояния, пройденного каплями воды. Данная зависимость представлена для оценки влияния деформации капель на процесс осаждения. Из рис. 2 следует, что на расстоянии, пройдённом каплей $x \leq 1.5$ м значение числа Вебера, не превышает We = 1.6. С учетом формулы для определения диаметра миделева сечения капли, деформированной за счет взаимодействия со средой [6]

$$D_m = kD = (1+0.027\mathrm{We})\,D,$$

максимальное отклонение диаметра миделева сечения капли от ее начального диаметра не превышало 4 %.

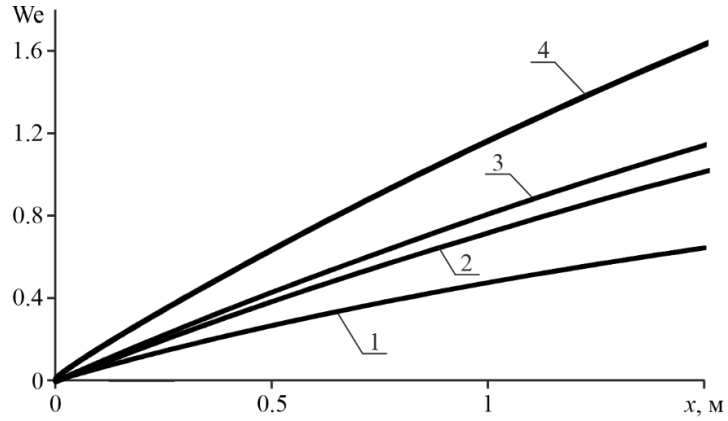


Рис. 2. Зависимость числа Вебера от расстояния, пройденного каплей дистиллированной воды: 1 – D = 1.9 мм, 2 – D = 2.6 мм, 3 – D = 2.9 мм, 4 – D = 3.7 мм

Заключение

Представлены методика и результаты экспериментального исследования динамики гравитационного осаждения одиночных капель. Анализ результатов проведенных экспериментов по гравитационному осаждению одиночной капли воды в воздухе позволяет сделать вывод о том, что в диапазоне чисел Вебера $We < 1.6$ коэффициент аэродинамического сопротивления капли соответствуют коэффициенту сопротивления твердой сферической частицы. Показано, что для определения коэффициента аэродинамического сопротивления одиночной капли, осаждающейся в промежуточном режиме наиболее подходящей, является формула Клячко-Мазина. Результаты полученного анализа режимов осаждения капель в воздухе необходимы для выбора рабочих параметров экспериментальных установок для исследования скорости осаждения и испарения жидко-капельного аэрозольного облака.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0036.

Список литературы

1. Архипов В.А., Жарова И.К., Козлов Е.А., Ткаченко А.С. Прогнозирование экологических последствий распространения облака токсичных аэрозолей в районах падения отработанных ступеней ракет-носителей // Оптика атмосферы и океана. – 2015. – Т. 28, № 1. – С. 89–93.

2. Ткаченко А.С., Жарова И.К., Козлов Е.А. Эволюция облака капель при аварийном сбросе авиационного топлива // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 9/3. – С. 210–212.

3. Подрезов Ю.В. Особенности применения и разработки современных авиационных средств борьбы с лесными пожарами // Проблемы безопасности и чрезвычайных ситуаций. – 2019. – № 2. – С. 46–50.

4. Келбалиев Г.И. Коэффициенты сопротивления твердых частиц, капель и пузырей различной формы // Теоретические основы химической технологии. – 2011. – Т. 45, № 3. – С. 264–283.

5. Шиляев М.И., Шиляев А.М. Аэродинамика и тепломассообмен газодисперсных потоков. Томск: Изд-во Томск. гос. архит.-строит. ун-та, 2013. – 271 с.

6. Бутов В.Г., Васенин И.М., Шрагер Г.Р. Деформация капли в вязком потоке и условия существования ее равновесной формы // Прикладная математика и механика. – 1982. – Т. 46, № 6. – С. 1045–1049.

УДК 538.971

Структура и фазовый состав поверхностных слоев сплава ВТ6, обработанного радиально-сходящимся сильноточным электронным пучком

Д.Р. Иргизцев
Научный руководитель: к.ф.-м.н., В.О. Семин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: postuplenieVuz@yandex.ru

Structure and phase composition of the VT6 alloy treated by a radially convergent high-current electron beam

D.R. Irgiztsev
Scientific Supervisor: Ph.D., V.O. Semin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050
E-mail: postuplenieVuz@yandex.ru

Abstract. *TEM study of the titanium alloy VT6, treated by a low-energy high current electron beam, was performed. Before irradiation, the alloy exhibited a dual-phase (α+β) structure, lamellar-type and coarse grains of the matrix α-phase and low amount of the residual β-phase. Defect substructures, consisting of dislocation nets, low-angular boundaries and stacking faults, were found within the α-grains. After electron-beam treatment, the outer (≤ 6 μm thick) surface layer had a martensitic α'-structure of the self-accommodated morphology. Beneath, the heat-affected zone of ~10-μm thickness possessed an enlarged dislocation density.*
Key words*: alloy VT6, TEM, structure, LEHCEB.*

Введение

Титановый сплав марки ВТ6 широко используется в качестве конструкционных материалов в современной аэрокосмической индустрии благодаря широкому спектру свойств: малый коэффициент термического расширения, низкая плотность, высокая коррозионная стойкость, удовлетворительные прочностные свойства. Использование Ti в качестве основного компонента сплавов, работающих при высоких температурах, выгодно отличает его от легких алюминиевых сплавов. Среди недостатков сплава ВТ6 можно выделить невысокие эксплуатационные (трибологические) и усталостные свойства, которые ограничивают срок службы изделий из данного сплава вследствие высокого коэффициента износа под влиянием механических воздействий. Известно, что механические свойства материала определяются структурой и фазовым составом, которые зависят от технологических карт термообработок и качества подготовки поверхности. В настоящее время предложено несколько способов воздействий концентрированными потоками энергий на массивные образцы, при которых наблюдаются конфигурационные изменения структуры в поверхностных слоях на масштабах микро и нано. Известно [1], что модификация поверхностных слоев металлических сплавов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками (НСЭП) позволяет повысить механические свойства обрабатываемых сплавов. Целью работы является определение структурных особенностей быстрозакаленного поверхностного слоя сплава ВТ6, обработанного радиально-сходящимся НСЭП.

Экспериментальная часть

Подложками служили образцы размером 12x10x1.35 мм из промышленного сплава ВТ6 (ПАО «ТД Корпорация ВСМПО-АВИСМА», Россия), вырезанные вдоль оси прутка. Химический состав сплава, согласно сертификату, составлял Ti–6.36 Al–4.09 V–0.010 Zr–0.016 Si–0.19 Fe–(C, O, N, H) <0.4ост. (вес. %). Подложки подвергали механической шлифовке

на абразивах SiC разной зернистости (Р240, Р400, Р800, Р1000, Р1500, Р2500) и полировке до зеркального блеска с помощью алмазной суспензии (1 мкм и 0.25 мкм). Обработку радиально-сходящимся НСЭП проводили на установке «МикрЭп» [2] в режиме плавления: плотность энергии E_S = 3.7 Дж/см^2, количество импульсов n = 10, ускоряющее напряжение U ≤ 17 кВ. Структуру образцов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (Jeol, Япония) в режимах светлого, темного полей и дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги готовили на установке ионного травления EM 09100IS (Jeol, Япония) в геометрии «cross-section». Расшифровку микродифракций проводили с использованием программы, разработанной в среде Mathcad [3].

Результаты

Расшифровка микродифракционных картин в ПЭМ показала (рис. 1), структура исходного сплава ВТ6 является двухфазной и представлена в основном гексагональной α-фазой с небольшим содержанием кубической β-фазы. На светлопольных изображениях (рис. 1а, б) исходной структуры обнаруживается кристаллические α-зерна размерами от 0.5 до 2 мкм пластинчато-ламинарной и глобулярной форм. Внутри матричных α-зерен основными типами дефектов кристаллического строения являются единичные дислокации, их скопления и дефекты упаковки (ДУ). Обнаружено, что β-фаза распределена в виде тонких прослоек между зернами α-фазы и характеризуется меньшей дефектностью. Предположительно, данный тип структуры является результатом частичного β→α фазового превращения, инициированного горячей прокаткой и механическими обработками прутка сплава ВТ6. Причины формирования неоднородной дефектной структуры внутри зерен α-фазы, вероятно, связаны с термомеханическими обработками и текстурой прутка.

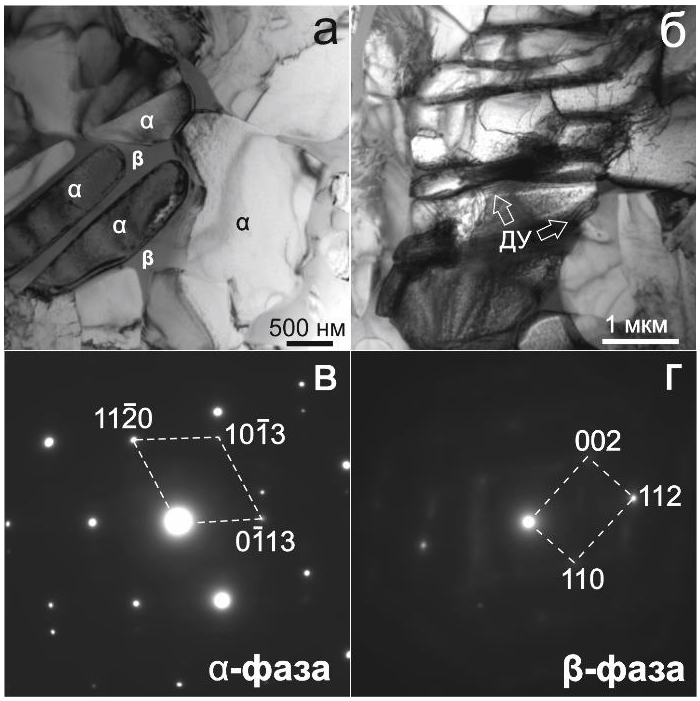


Рис. 1. Светлопольные изображения (а, б) и микродифракционные картины (в, г) сплава ВТ6 в исходном состоянии

Поверхностный слой образца сплава ВТ6, модифицированного электронно-пучковой обработкой радиально-сходящимся НСЭП, состоит из зоны расплава толщиной ~6 мкм и зоны термического влияния (ЗТВ), простирающейся на глубину до ~15 мкм. Светлопольное ПЭМ изображение структуры зоны расплава приведено на рисунке 2. Образовавшийся из расплава

поверхностный слой является однофазным и состоит из единственной фазы на основе гексагонального α'-мартенсита. Мартенситные кристаллы имеют пластинчатую косоугольную форму со множеством вариантов ориентации отдельных пластин. Самоаккомодированная структура α'-мартенсита, обнаруженная в поверхностном перекристаллизованном слое, вероятно, является следствием термических упругих напряжений, индуцированных обработкой НСЭП. На глубине ~6–10 мкм от поверхности облучения в слое, соответствующем ЗТВ, обнаруживаются области с исходной β-фазой, и сохраняется структура зерен α-фазы. Отличие этой структуры, расположенной в ЗТВ, от исходной заключается в том, что в ЗТВ зерна α-фазы характеризуются более высокими плотностями дефектов (в основном, дислокационного типа) и деформационными двойниками.

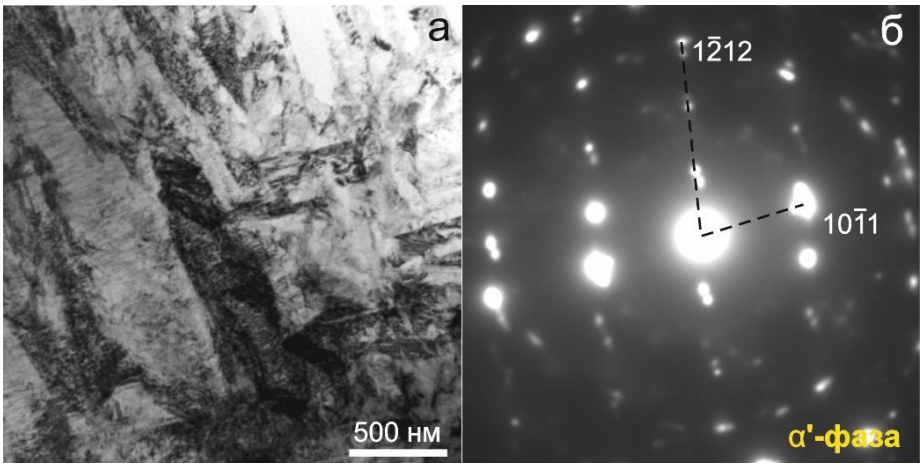


Рис. 2. Светлопольное изображение (а) и микродифракционная картина (б) от поверхностного слоя (≤ 6 мкм) сплава ВТ6, обработанного радиально-сходящимся НСЭП

Заключение

В работе методами просвечивающей электронной микроскопии был проведен анализ структуры образцов сплава ВТ6, модифицированного радиально-сходящимся электронным пучком. В исходном состоянии сплав характеризовался двухфазной (α + β) структурой, содержащей преимущественно дефекты дислокационного типа. Установлено, что в результате обработок перекристаллизованный поверхностный слой толщиной ~6 мкм содержит единственную фазу на основе α'-мартенсита самоаккомодированной морфологии. В зоне термического влияния матричная α-фаза характеризуется высокой концентрацией дефектов кристаллического строения (двойники, дислокационные сетки и скопления).

Исследования структуры выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е. Модификация поверхности слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками : монография. – Сиб. отд. РАН. – Новосибирск: СО РАН: Наука, 2019. – 348 с.
2. Кизириди П.П., Озур Г.Е. Источник радиально сходящихся низкоэнергетических сильноточных электронных пучков // Приборы и техника эксперимента. – 2022. – № 6. – С. 61–67.
3. Нейман А.А., Мейснер Л.Л., Лотков А.И., Семин В.О. Фазовые и структурные состояния, индуцированные в приповерхностных слоях никелида титана импульсными сильноточными электронно-пучковыми воздействиями // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 2. – С. 103–112.

УДК 669:539.381.296

Локализация пластической деформации Al в интервале температур 170-350 К

П.В. Исхакова
Научный руководитель: д.ф.-м.н., С.А. Баранникова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: iskhakova@ispms.ru

Plastic deformation localization of Al in the temperature range 170-350 K

P.V. Iskhakova
Scientific Supervisor: Dr., S.A. Barannikova
Institute of Strength Physics and Material Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055
E-mail: iskhakova@ispms.ru

Abstract. *The evolution in the macroscopic characteristics of localized plastic flow for commercially pure aluminum in the range 173 < T < 350 K were established. It is shown that the spatial period of localized plastic deformation depends exponentially on the temperature.*
Key words: *deformation, plasticity, localization, metals*

Введение

В большинстве металлических материалов при больших степенях деформации происходит переход от однородной деформации к локализации деформации на различных масштабных уровнях. При этом в материале возникают области интенсивного пластического течения, которые на микроуровне представляют собой полосы локализации пластической деформации. В ряде работ предложен набор механизмов формирования полос локализации деформации на микромасштабном уровне, однако, во многих случаях эти механизмы неспособны удовлетворительно описать наблюдаемые закономерности на макромасштабном уровне [1, 2]. Пластическое течение следует рассматривать как процесс структурообразования, то есть, образования многоуровневой иерархически организованной деформационной структуры. Эволюция очагов локализации пластической деформации описывается как автоволновой процесс самоорганизации дефектной структуры среды [1, 2]. Поэтому актуальным представляется анализ закономерностей пластической деформации и перехода к разрушению, реализующимися на различных масштабных уровнях при пониженных температурах сплавов.

Настоящая работа посвящена исследованию макроскопической локализации пластической деформации при растяжении образцов технического чистого алюминия.

Материалы и методы исследования

Технический алюминий обладает высокими пластичностью, коррозионной стойкостью, теплопроводностью и электропроводностью [3]. Для эксплуатации металлических конструкций в арктических климатических условиях, материалы прежде должны обладать удовлетворительной пластичностью и вязкостью при низких температурах. Алюминиевые сплавы, не имеют порога хладноломкости, характерного, например, для многих сплавов железа, и ударная вязкость сплавов Al равномерно уменьшается с понижением температуры.

Изготовленные из листов образцы (размер зерна ~ 10 мм) алюминиевого сплава А5М имели рабочую часть размерами 40×5×2 мм. Одноосное растяжение образцов производилось в температурном интервале $170 < T < 350$ К с постоянной скоростью $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$. Температуру поддерживали постоянной с помощью непрерывной подачи паров азота из сосуда Дьюара в рабочую камеру с прозрачным окном для наблюдений внутри которой находился образец и

массивные захваты испытательной машины, и измеряли с помощью термопары хромель-алюмель, находящейся внутри рабочей камеры в контакте с образцом [4].

Визуализация зон локализации пластической деформации и регистрация их кинетики осуществлялись методом спекл-фотографии [1]. Поле вектора перемещений $r(x,y)$ регистрировали дискретно с интервалом 30 с, что соответствовало приращению к полной деформации $\Delta\varepsilon_{tot}$ = 0.2% (x,y — координаты точек на рабочей поверхности образца). Значения компонент тензора пластической дисторсии $\beta = r(x,y)$ (компоненты локального удлинения ε_{xx}, локального сдвига ε_{xy} и локального поворота ω_z) определялись численным дифференцированием массива данных $r(x,y)$ по координате x и y в точках поверхности образца с шагом 1 мм. Расшифровка и обработка спеклограмм производилась с помощью специальной вычислительной программы.

Результаты

Кривые течения алюминия в условиях одноосного растяжения имеют параболическую форму. Понижение температуры испытаний приводит к повышению предела прочности σ_B и снижению относительного удлинения до разрыва δ (табл. 1).

Таблица 1

Механические свойства и параметры локализации деформации при растяжении Al

T, K	σ_B, МПа	δ, %	$\lambda*10^3$, м
170	83 ± 1,1	32,0 ± 1,0	8,2 ± 1,1
211	79 ± 1,3	36,0 ± 1,1	6,3 ± 1,0
241	76 ± 1,2	38,0 ± 1,2	5,6 ± 1,2
300	69 ± 1,5	39,0 ± 1,1	4,8 ± 1,1
350	55 ± 1,2	49,0 ± 1,0	4,7 ± 1,0

Анализ распределений локальных деформаций вдоль оси растяжения указывает на циклический характер изменения компонент сдвига $\varepsilon_{xy}(x)$ и поворота $\omega_z(x)$. Соотношение между компонентами ε_{xy} и ω_z по мере роста интегральной деформации меняется. При напряжениях, близких к пределу текучести, амплитуды, как и пространственные периоды распределений λ, сильно отличаются, синфазность распределений отсутствует, а затем при росте общей деформации эти различия исчезают. Оценка пространственного периода при $T = 300$ K по сдвиговой и поворотной составляющей в интервале общей деформации $0{,}028 < \varepsilon_{tot} < 0{,}034$ дает $\lambda = 4{,}8 \pm 1$ мм (табл. 1). Характерная скорость перемещения очагов локализации в этом случае равна нулю, что указывает на стационарный характер распределений локальных деформаций на стадиях параболического деформационного упрочнения. Понижение температуры испытания (рис. 1а) не уничтожают пространственной периодичности зависимостей распределений локальных деформаций $\varepsilon_{xy}(x)$ и $\omega_z(x)$.

Пространственный период распределений компонент тензора пластической дисторсии растет при снижении температуры испытаний (табл. 1). При температуре 170 K пространственный период λ = 8,2 мм, в то время как при комнатной температуре λ = 4,8 мм. На рис. 1б показаны периодические распределения локальных сдвигов в условиях растяжения алюминиевых образцов при 300 K и 173 K. Данный температурный интервал соответствует границе областей II и III в картах механизмов деформации Г.Дж. Фроста и М.Ф. Эшби для алюминия [5], когда скорость деформирования находится в пределах $10^{-6}…10^{-4}$ c^{-1}. В области III возможно дислокационное скольжение и диффузионная деформация переползанием дислокаций, в области II переползание дислокаций исключено.

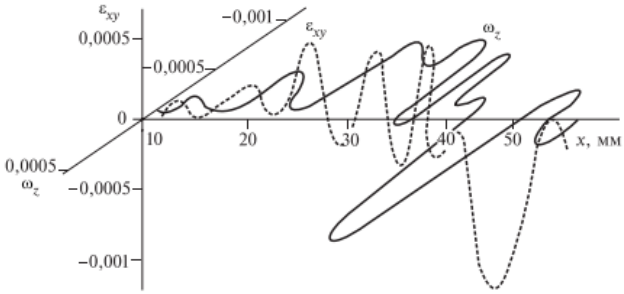


Рис. 1. Пространственные распределения локальных сдвигов и поворотов в образце Al при T = 211 K

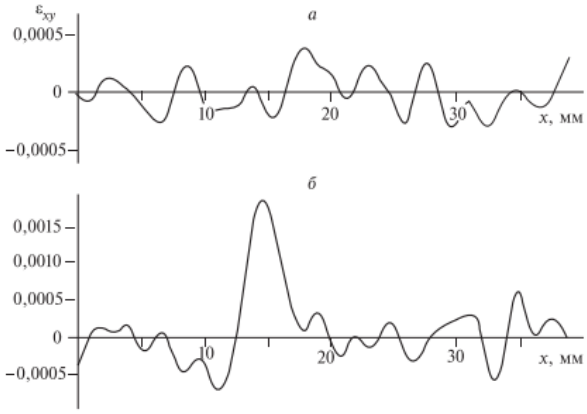


Рис. 2. Пространственные распределения локальных сдвигов при T = 300 K (а) и 170 K (б)

Заключение

В настоящей работе установлены закономерности изменения макроскопических характеристик локализованного пластического течения в интервале $173 < T < 350$ К для технически чистого алюминия. Технический алюминий сохраняет высокий уровень пластичности в исследуемом интервале. Показано, что пространственный период локализации пластической деформации зависит экспоненциально от температуры. Более высокая температура испытания приводит к большей пластичности сплава за счет более равномерной деформации, что отражается на пространственном периоде локализации деформации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0011.

Список источников

1. Zuev L.B., Barannikova S.A. Autowave physics of material plasticity // Crystals. – 2019. – V. 9, № 458. – P. 1–30.
2. Vildeman V.E., Lomakin E.V. and Tretiakova T.V. Yield delay and space-time inhomogeneity of plastic deformation of carbon steel // Mechan. Solids. – 2015. – V. 50, № 4. – P. 412–420.
3. Вигли Д.А. Механические свойства материалов при низких температурах. – М. : Мир, 1974. – 377 с.
4. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Колосов С.В., Никонова А.М. Температурная зависимость автоволновых характеристик локализованной пластичности // ФТТ. – 2021. – Т. 63, № 1. – С. 48–54.
5. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. – Челябинск : Металлургия, 1989. – 328 с.

УДК 621.74

Получение образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии

К.Д. Камелина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., А.В. Панин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kdk11@tpu.ru

Obtaining samples from titanium Ti-6Al-4V alloy by wire-feed electron beam additive manufacturing

K.D. Kamelina
Scientific supervisor: Prof., Dr., A.V. Panin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kdk11@tpu.ru

Abstract. *The microstructure and phase composition of 3D-printed titanium Ti-6Al-4V alloy sample obtained by wire-feed electron beam additive manufacturing were studied using optical microscopy and X-ray diffraction analysis. Investigations were conducted in zones that were located at different distances from the substrate. It was found that the sizes of primary β-grains and phase composition change with increasing distance from the substrate.*
Key words: *additive technologies, EBAM, titanium Ti-6Al-4V alloy, microstructure.*

Введение

В последние годы большое распространение получил метод аддитивных технологий (АТ), позволяющий изготавливать изделия из металлов, - электронно-лучевое сплавление. В качестве сырья для производства образцов методами АТ перспективными материалами могут быть титан и его сплавы, в частности сплав Ti-6Al-4V. Однако образцы, полученные АТ из сплавов титана, по своим свойствам отличаются от образцов, полученных традиционной обработкой металлов [1]. Поскольку структура образцов зависит от параметров печати, то существует необходимость в подборе параметров печати, обеспечивающих минимальный размер зерна и максимальную прочность. Целью работы является получение образца из титанового сплава Ti-6Al-4V и исследование его микроструктуры, элементного и фазового состава, а также его твердости.

Экспериментальная часть

3D-напечатанный брусок в форме параллелепипеда с размерами 18 мм × 12 мм × 60 мм был получен плавлением проволоки Ti-6Al-4V в вакууме $1{,}3\times10^{-3}$ Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, ток пучка составлял 46 мА, скорость печати – 19,5 мм/с. 3D-напечатанный брусок Ti-6Al-4V был разрезан вдоль его передней грани (рис. 1).

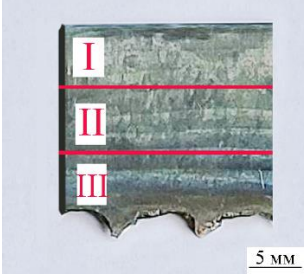


Рис. 1. Зоны исследования 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V

Результаты

Микроструктура образца состоит из первичных зерен β-фазы, размеры которых растут с увеличением расстояния от подложки (рис. 2). В нижней и средней зонах (III и II) их размеры варьируются в пределах 70-150 мкм и 130-200 мкм соответственно (рис. 2, б и в). В верхней зоне продольные размеры зерен варьируются в пределах 200-460 мкм (рис. 2, а).

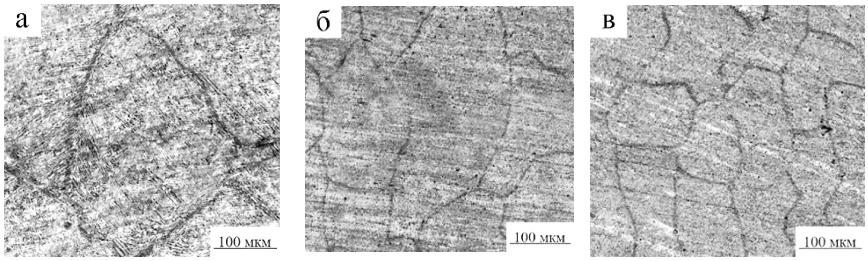


Рис. 2. Оптические изображения зеренной структуры 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V в зонах I (а), II (б) и III (в)

Внутри первичных зерен β-фазы в образце наблюдаются пластины α-Ti, поперечные размеры которых независимо от расстояния от подложки достигают 2 мкм, а продольные –

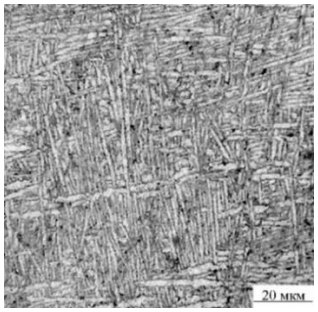


Рис. 3. Оптическое изображение пластин α-фазы в зоне II 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V

Формирование неравноосных зерен β-фазы наблюдается по причине неравномерного отвода тепла в слоях бруска при его печати. Теплопроводность материала подложки выше, чем титана, из которого состоит образец. Отвод тепла в нижних слоях интенсивнее, чем в верхних. Остывание верхних слоев изделия происходит медленно, что приводит к образованию крупных зерен [2].

Рентгенофлуоресцентный анализ образца показал однородность элементного состава в средней (II) и верхней (I) его зонах, а в нижней зоне (III) выявлено повышенное содержание железа и жоугих элементов нержавеющей стали (табл. 1).

Таблица 1

Результаты рентгенофлуорисцентного анализа

Область	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем. %	Элементный состав, масс. %					Твердость, ±0,1 ГПа
			Al	V	Fe	Ti	Ni	
I	α-Ti	95,5	6,7	4,7	0,1	88,5	-	2,0
	β-Ti	4,5						
II	α-Ti	94,5	6,7	4,6	0,1	88,6	-	4,0
	β-Ti	5,5						
III	α-Ti	81,9	6,5	4,3	6,1	81,2	0,9	5,9
	β-Ti	17,7						
	Ni	0,4						

Методом рентгенофазового анализа выявлена неоднородность фазового состава образца по высоте: верхняя и средняя его зоны характеризуются наличием α фазы с гексагональной плотноупакованной решеткой и β фазы с объемно-центрированной кубической решеткой, а в нижней зоне помимо этих фаз наблюдается присутствие фазы Ni, что соответствует данным элементного анализа (табл. 1). Наличие фазы Ni в нижней зоне обусловлено диффузией материала подложки в образец в процессе печати. Повышенное содержание объемной доли β-Ti в нижней зоне связано с наличием элементов нержавеющей стали, которые являются β-стабилизаторами. Кроме того, согласно данным табл. 1, с увеличением расстояния от подложки твердость образца уменьшается от 5,9 до 2,0 ГПа, что обусловлено в основном соответствующими изменениями в микроструктуре.

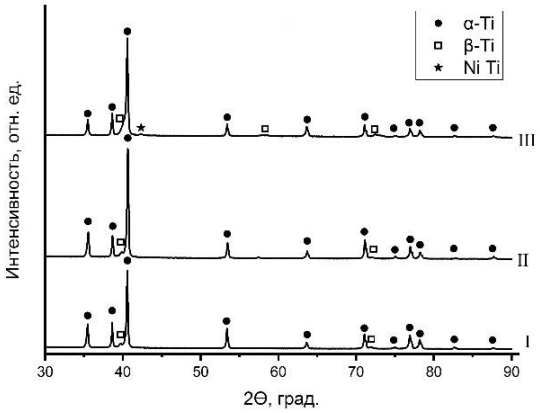


Рис. 4. Дифрактограммы 3D-напечатанного образца Ti-6A-l4V в зонах I, II и III

Заключение

На основе проделанной работы сделаны следующие выводы:

- Установлено, что микроструктура 3D-напечатанного образца титанового сплава Ti-6Al-4V изменяется с увеличением расстояния от подложки: размеры зерен увеличиваются от 70-150 мкм в нижней зоне до 200-460 мкм в верхней зоне. Причиной этого является разная скорость остывания верхних и нижних слоев бруска в процессе 3D-печати.
- Выявлен факт проникновения элементов нержавеющей стали в образец в месте контакта образца с подложкой, что обусловлено испарением и диффузией материала подложки в образец.
- Показано, что по мере приближения к подложке в образце увеличивается содержание β-фазы титана. Это связано с наличием в нижней зоне элементов нержавеющей стали, которые являются β-стабилизаторами.
- Установлено, что твердость образца уменьшается с увеличением расстояния от подложки, что связано с различным размером первичных β-зерен и пластин α фазы, объемной долей остаточной β-фазы и содержанием легирующих элементов в твердом растворе на основе α-Ti и β-Ti.

Список литературы

1. Петрикова Е.А., Тересов А.Д., Иванов Ю.Ф. Сравнительный анализ структуры и свойств сплава ВТ6, полученного традиционными методами и послойным селективным спеканием порошка // Взаимодействие излучений с твёрдым телом. – 2017. – С. 269–271.

2. Перевалова О.Б., Панин А.В., Казаченок М.С. Влияние охлаждения подложки на микроструктуру и фазовый состав изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методами аддитивных технологий // Журнал технической физики. – 2020. – № 3. – С. 410–418.

УДК 621.039.5

Структурно-фазовое состояние, морфология и распределение водорода в модуляторе реактивности на основе гидрида титана для высокопоточного импульсного реактора НЕПТУН

Е.С. Карпенко, М.В. Булавин
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: esk37@tpu.ru

Structural-phase state, morphology and distribution of hydrogen in a reactivity modulator based on titanium hydride for a high-flux pulsed reactor NEPTUNE

E.S. Karpenko, M.V. Bulavin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: esk37@tpu.ru

Abstract. *The general principles of interaction of hydrogen with titanium hydride obtained by hot isostatic pressing (HIP) have been studied. Titanium hydride is the most promising material for biological protection of reactors due to its high protective characteristics with respect to neutron radiation. Titanium hydride has higher operating temperatures and permissible neutron fluence. In this work, titanium hydride was obtained by the HIP method with the following parameters: pressure 104 MPa, temperature 499 °C, holding time 2 hours. Thus, the structural-phase state, morphology and distribution of hydrogen were studied for the obtained titanium hydride.*
Key words*: NEPTUNE reactor, titanium hydride, structural-phase state, morphology, hydrogen distribution.*

Введение

В Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ) в настоящее время разрабатывается проект нового высокопоточного импульсного реактора НЕПТУН с топливом на основе нитрида нептуния [1]. Корпус реактора и его активная зона разделены на две части, в пространстве между половинами корпуса расположен модулятор реактивности. Модулятор выполнен в виде вращающегося диска диаметром около 3,4 м, вдоль периферии которого находится гидрид титана, с плотностью 3,7 ± 0,1 г/см3, в форме радиальных секторов.

Гидрид титана будет функционировать в условиях постоянного воздействия ускорения, вибраций, радиационных и тепловых нагрузок. Максимальные температуры гидрида титана в соответствии с различными вариантами расчетов могут достигать 400–800 °С. Средняя температура – порядка 180 °С. При том, что эксплуатационным пределом для изделий из гидрида титана считается температура 350 °С [2, 3], хотя отдельные авторы утверждают, что процесс дегидрирования протекает незначительно вплоть до температуры в 500 °С. Срок эксплуатации реакторной установки порядка 10 лет. Однако должна быть предусмотрена замена как модулятора реактивности целиком, так и отдельных блоков гидрида титана.

Отсюда следует необходимость проведения работ по отработке технологии изготовления пластин гидрида титана с требуемыми свойствами и исследованию их поведения в условиях, соответствующих реактору НЕПТУН.

Экспериментальная часть

В качестве образца для испытаний использовали плоский образец гидрида титана (TiH_2) круглого сечения с диаметром 40 мм. Предварительно образец подвергался

металлографической подготовке путем шлифовки и полировки для удаления оксидной пленки с поверхности [4]. Насыщение водородом осуществляли методом горячего изостатического прессования при следующих параметрах: давление 104 МПа, температура 499 °С, время выдержки 2 ч.

Результаты

Микроструктура образца TiH_2 при различных увеличениях в 500 и 1000 раз представлена на рисунке 1. Порошок имеет неправильную форму: некоторые нано- или ультрамелкие частицы прикреплены к поверхности более крупных частиц. Морфология представлена угловатыми многоугольными формами, имеющими множество граней, небольшие сколы и кратеры [5].

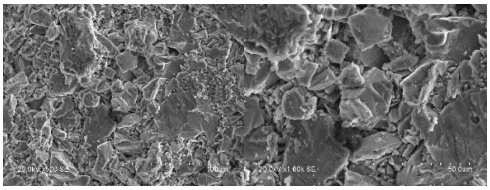


Рис. 1. СЭМ-изображения TiH_2

Детальный элементный анализ проводился с использованием цветового картирования распределения элементов на поверхности образцов. На рисунке 2 показаны репрезентативные сканирующие электронные микрофотографии TiH_2 с соответствующей цветовой картой.

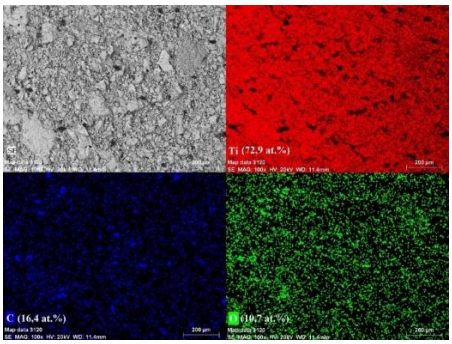
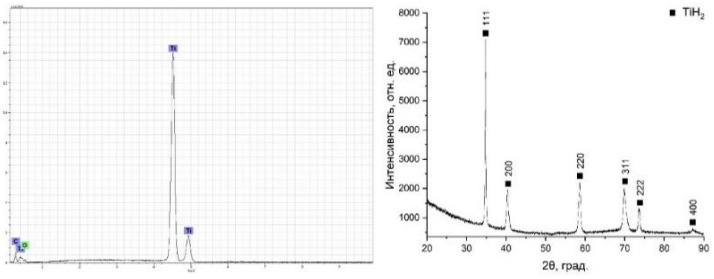


Рис. 2. СЭМ-изображения и картирование элементов поверхности TiH_2

Из цветной карты TiH_2 видно, что Ti равномерно распределен по поверхности. O и C присутствуют в небольших количествах и концентрируются в неровностях образца.

На рисунке 3 показан химический анализ TiH_2 с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и рентгеновской дифракции соответственно. Образец TiH_2 является однофазным, с гранецентрированной кубической кристаллической структурой (a = 0,4457 нм), размер кристаллитов 59,94 нм, микронапряжения равны 0,0163 %. Значение параметра решетки близко к зарегистрированному: a = 0,4431 нм [6].



(а) *(б)*

Рис. 3. (а) ЭДС-спектр и (б) рентгенограмма TiH_2

Результаты количественной оценки содержания водорода в образцах показаны на рисунке 4. В образце TiH_2 содержание водорода в диапазоне 3,6–3,8 масс. %. Из рисунка 4 видно, что у TiH_2 распределение водорода по объему образца равномерное. Среднее содержание водорода в TiH_2 равно 3,68 масс. %.

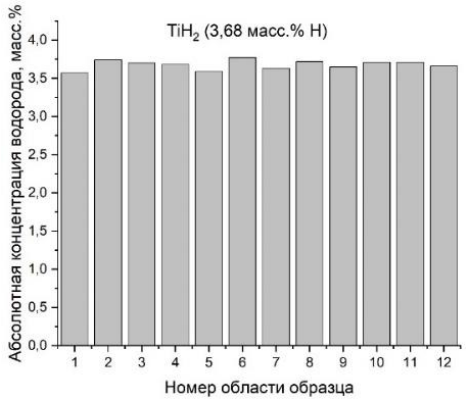


Рис. 4. Гистограмма распределения водорода в TiH_2

Заключение

По предварительным расчетам при работе реактора НЕПТУН на мощности 15 МВт условия для TiH_2 близки к предельным по температуре. Максимальная температура в TiH_2, рассчитанная в программном комплексе ANSYS, составила 414 °C. Температура, при которой начинается термическая диссоциация TiH_2, составляет 350–400 °C [7]. В связи с этим возникает необходимость экспериментального уточнения физико-химических свойств TiH_2. В дальнейшем будет выполнено воздействие высоких температур на образцы и облучение образцов нейтронным потоком в реакторной установке с имитацией режима останова, запуска и работы на мощности реактора НЕПТУН, а также исследование стойкости образцов на вибростенде, определение предельных напряжений. После каждого этапа экспериментов предполагается определение массовой доли водорода в образцах, а также исследование структурных характеристик посредством рентгеновской дифракции.

Список литературы

1. Шабалин Е.П., Аксенов В.Л., Комышев Г.Г., Рогов А.Д. Высокопоточный импульсный исследовательский реактор на основе нептуния. Атомная Энергия. – 2018. – Т. 124, № 6. – С. 309.
2. Изделия гидрида титана компактные. ТУ 95.1149-83.
3. Кудияров В.Н. и др. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды //Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 9. – С. 117–121.
4. Kudiiarov V.N. et al. Hydrogen sorption by Ni-coated titanium alloy VT1-0 //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, № 15. – P. 10604–10610.
5. Kudiiarov V.N. et al. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing //International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, № 22. – P. 15283–15289.
6. Pearson W.B., Villars P., Calvert L.D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. – 1985. – Vol. 1–3. – 3528 p.
7. Yang Donghui, He Deping, Yang Shangrun, Thermal decomposition kinetics of titanium hydrade and Al alloy melt foaming process, Science in China, Series B Chemistry. – 2004. – Vol. 47, № 6. – P. 512–520.

УДК 621.437

Повышение теплового КПД за счет изменения степени расширения в циклоидальном поршневом двигателе внутреннего сгорания

Д.В. Касаев
Научный руководитель: к.ф.-м.н. С.Д. Замбалов
Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 10/4, 634055
E-mail: kasaev.d.v@yandex.ru

Effect of over-expansion ratio on thermal efficiency of a cycloidal rotary engine

D.V. Kasaev
Scientific Supervisor: PhD. S.D. Zambalov
Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia,
Tomsk, Akademicheskii str., 10/4, 634055
E-mail: kasaev.d.v@yandex.ru

Abstract. *In this paper, the numerical simulation of the working process in a cycloidal rotary engine (CRE) used as a range extender of an electric vehicle, the engines are also used as a power generator. The baseline engine is a 70 cc CRE with the peripheral intake and exhaust manifolds in the rotor. A moving computational mesh of the combustion chamber with structured rectangular mesh elements was developed. An algorithm for the node movement of the combustion chamber domain in accordance with the kinematics of the CRE was developed. The optimum degree of over-expansion was established, providing an increase in the expansion energy inside the engine. The distribution of thermal efficiency parameters at different degrees of expansion in the CRE was analyzed.*
Key words*: over-expansion ratio, thermal conversion efficiency, rotary engine.*

Введение

За последние два десятилетия двигатели с циклом Аткинсона успешно используются в электромобилях с гибридной силовой установкой, демонстрируя отличные показатели топливной экономичности и выбросов вредных веществ [1]. В данном исследовании был изучен новый циклоидальный поршневой двигатель (ЦПД), который относится к семейству роторно-поршневых двигателей внутреннего сгорания. ЦПД обладает следующими преимуществами: малый вес и габаритные размеры, большая удельная мощность и отсутствие вибраций [2]. Термодинамический цикл Аткинсона, реализованный в циклоидальном поршневом двигателе, представляет особый интерес для исследования. Суть цикла Аткинсона заключается в диспропорции между тактами работы двигателя: расширение длиннее сжатия. Увеличенный такт расширения позволяет извлечь больше энергии из газов и, следовательно, увеличить термический КПД двигателя. В обычном четырехтактном поршневом двигателе, работающем по циклу Отто, фазы тактов сжатия и расширения равны. Основным недостатком современной реализации цикла Аткинсона является снижение удельной мощности. Это связано с тем, что впускной клапан остается открытым дольше обычного, что обеспечивает обратный поток свежего заряда во впускной коллектор. Следовательно, эффективная (фактическая) степень сжатия уменьшается, что приводит к снижению указанного термического КПД. В данной работе численно исследован эффект изменения степени расширения за счет регулировки времени закрытия впускного клапана относительно нижней мертвой точки двигателя [3].

Постановка задачи

Базовым двигателем для моделирования является циклоидальный поршневой двигатель зажиганием, с одним ротором и периферийно расположенными впускными и выпускными коллекторами. Камера сгорания (КС) образована корпусом статора двигателя и подвижным ротором. Кроме того, КС состоит из подвижной и неподвижной частей. Подвижная КС изменяет свой объем при вращении ротора, в то время как неподвижная КС расположена в углублении корпуса двигателя. Топливно-воздушная смесь на такте сжатия вытесняется в неподвижную КС и воспламеняется с помощью свечи зажигания. Моделировался режим работы двигателя с полностью открытой дроссельной заслонкой и частотой вращения коленчатого вала 5000 об/мин. ЦПД работает на стехиометрической смеси бензина и воздуха.

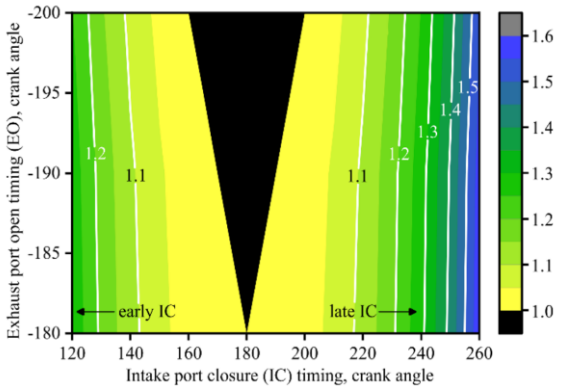


Рис. 1. Диаграмма изменения степени расширения

На рис. 1 представлена диаграмма изменения степени расширения при изменении углов открытия выпускного клапана и закрытия впускного клапана. Из рис. 1 видно, что степень расширения превышает единицу как при раннем, так и при позднем закрытии впускного клапана относительно нижней мертвой точки. В обоих случаях ход сжатия становится короче, чем ход расширения. В результате в камере сгорания задерживается меньше воздушно-топливной смеси, и удельная мощность снижается. С другой стороны, длительность такта расширения увеличивается, и, следовательно, можно получить больше энергии от сгорания топлива. В данном исследовании регулировка степени расширения осуществляется при поздних углах закрытия впускного клапана. В работе [5] было показано, что поздние углы закрытия впускного клапана больше подходят для режима работы двигателя с высокими постоянными нагрузками [5].

Материалы и методы исследования

Система управляющих уравнений решалась численно с использованием метода конечных объемов. Для моделирования турбулентного течения использовалась модель турбулентности RNG k-ε. Для исследования взаимодействия эффектов турбулентности и химических реакций использовалась модель распада вихрей.

Результаты

Изменение степени расширения существенно влияет на процессы подготовки, воспламенения и сгорания смеси. Распределение теплового КПД в диапазоне изменения степенями расширения 1.05–1.5 показано на рис. 2. Распределения тепловой эффективности для случаев 1.05, 1.3, 1.4, 1.5 практически идентичны, за исключением диапазона 1.1–1.2. В данном диапазоне тепловой КПД на 25 % выше по сравнению с остальными. Увеличение теплового КПД в диапазоне степени расширения 1.1–1.2 обусловлено возникновением вихревой структуры с развитой турбулентностью в области расположения свечи зажигания,

которая способствует макроскопическому растяжению фронта пламени. Регулировка степени расширения позволяет также повысить топливную экономичность ЦПД и снизить количество выбросов вредных веществ.

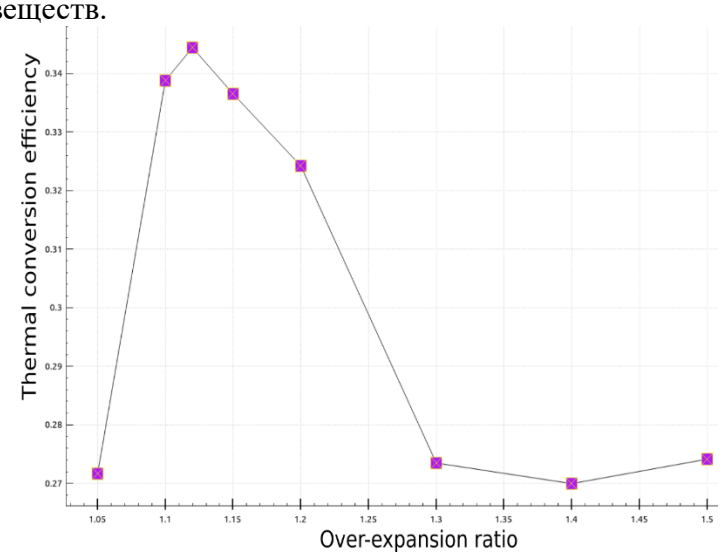


Рис. 2. Тепловой КПД циклоидального поршневого двигателя

Таким образом, оптимальный диапазон OER для циклоидального поршневого двигателя составляет 1.1–1.2. Особенностью ЦПД является реализация цикла Аткинсона без использования сложных механизмов, таких как система изменения фаз газораспределения. Для использования ЦПД в гибридных силовых установках степень расширения может быть оптимизирована к заданным условиям эксплуатации.

Заключение

Проведено численное моделирование теплового КПД для циклоидального поршневого двигателя с разной степенью расширения. Исследовано влияние степени расширения на рабочие процессы двигателя. Было показано, что изменение углов открытия и закрытия впускного и выпускного коллекторов оказывают влияние на процесс горения. Стратегия расположения коллекторов со степенями расширения в диапазоне 1.1–1.2 была рекомендована для применения в новых устройствах преобразования энергии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01325,

Список литературы

1. Wang Y., Biswas A., Rodriguez R., Keshavarz-Motamed Z., Emadi A. Hybrid electric vehicle specific engines: State-of-the-art review // Energy Reports. – 2022. – Vol. 8. – P. 832–851.
2. Бениович В.С., Апазиди Г.Д., Бойко А.М. Ротопоршневые двигатели. – М. : Машиностроение, 1968.
3. Heywood J.B. Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering. - New York: McGraw-Hill, 1988.
4. Costa T.J., Nickerson M., Littera D., Martins J., Shkolnik A., Shkolnik N., Brito F. Measurement and Prediction of Heat Transfer Losses on the XMv3 Rotary Engine // SAE Int. J.Engines. – 2016. – Vol. 9. – P. 13.
5. Li T., Gao Y., Wang J., Chen Z. The Miller cycle effects on improvement of fuel economy in a highly boosted, high compression ratio, direct-injection gasoline engine: EIVC vs. LIVC // Energy Conversion and Management. – 2014. – Vol. 79. – P. 59–65.

УДК 538.971

Влияние режимов гибридной модификации сталей на их коррозионные свойства

Э.О. Квасович
Научный руководитель: к.т.н. В.А. Грудинин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eok15@tpu.ru

The effect of the modes of hybrid modification of steels on their corrosion properties

E.O. Kvasovich
Scientific Supervisor: Ph.D V.A. Grudinin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eok15@tpu.ru

Abstract. *In this study, the corrosion resistance of 20X13 and 38X2MYA steel samples subjected to hybrid modification, which included plasma nitriding performed at 480 °C for 180 minutes and thermal chemical and electrochemical oxidation, were evaluated. As a result of corrosion tests, calculations of the corrosion rate for all studied samples and polarization curve were obtained. It was found that the sample after chemical oxidation for 90 minutes (4,07*10-3 mm/year, 4,01*10-3 mm/year) has the lowest corrosion rate, and the sample of electrochemical oxidation has the highest (7,76*10-1 mm/year, 4,67*10-1 mm/year).*
Key words*: corrosion resistance, plasma nitriding, chemical oxidation, electrochemical oxidation.*

Введение

Для увеличения твердости и износостойкости деталей обычно применяют высоколегированные стали и другие дорогостоящие материалы, что увеличивает итоговую стоимость изделий. Чтобы снизить стоимость этих деталей, можно использовать менее дорогие стали, которые прошли термообработку, такую как плазменное азотирование [1]. Азотирование сталей, несмотря на значительное увеличение поверхностной твёрдости (в 5–10 раз) и увеличение износостойкости (на 2–3 порядка), зачастую приводит к значительному ухудшению коррозионной стойкости и возникновению межкристаллитной коррозии [2]. В связи с этим возникает необходимость такой модификации поверхности, которая позволит компенсировать снижение коррозионной стойкости без ухудшения механических свойств поверхности. Среди таких технологий востребованными являются диффузионное и плазменное азотирование, иммерсионная ионная имплантация и др. [3, 4].

В данной работе рассмотрена гибридная технология модификации поверхности, которая включает в себя плазменное азотирование (ПА) и окисление, направленное на защиту сталей от коррозии за счет образования оксидной пленки на поверхности. Целью работы является выявление закономерностей формирования коррозионных свойств сталей марок 20Х13 и 38Х2МЮА при их обработке методами азотирования и различными методами окисления (химического, электрохимического).

Экспериментальная часть

Плазменное азотирование с использованием высокочастотного (ВЧ) источника проводилось на всех исследуемых образцах при температуре 480 ºС в течение 180 минут. Основные этапы проведения процесса и схема описаны в работе [5]. Часть образцов была подвержена электрохимическому окислению, которое проводилось в растворе NaOH в течение 30 минут, а другие образцы химическому окислению в водном растворе на основе смеси KOH и KNO_3 в течение 90 минут и 45 минут.

Сравнительный анализ всех образцов проводился на основе коррозионных испытаний в растворе 3,5 масс. % NaCl при 25 °C методом потенциодинамической поляризации [6]. Электрохимическая система состояла из потенциостата-гальваностата Р-45Х (ОАО "Electrochemical Instruments", Россия) и трехэлектродной ячейки. Эксперименты проводились с использованием насыщенного Ag/AgCl электрода в качестве эталонного и графитового противоэлектрода.

Результаты

Исследования коррозионных свойств показали, что наиболее эффективной гибридной обработкой является комбинация плазменного азотирования и химического окисления в течение 90 минут. После анализа данных, были получены поляризационные кривые сталей 20х13 и 38Х2МЮА, а также рассчитана скорость коррозии для каждого образца с помощью метода Тафеля [5].

Всего было получено 10 образцов с применением плазменного азотированием с четырьмя различными вариациями последующей обработки: «ПА» – образцы, подвергавшиеся только плазменному азотированию; «ПА+45ХО» – образцы, подвергавшиеся плазменной обработке и термическому окислению в течение 45 минут; «ПА+90ХО» – образцы, подвергавшиеся плазменной обработке и термическому окислению в течение 90 минут, «ПА+ЭХО» – образцы, подвергавшиеся плазменной обработке и электрохимическому окислению в течение 45 минут. На рисунке 1 представлены полученные поляризационные кривые для всех исследуемых образцов.

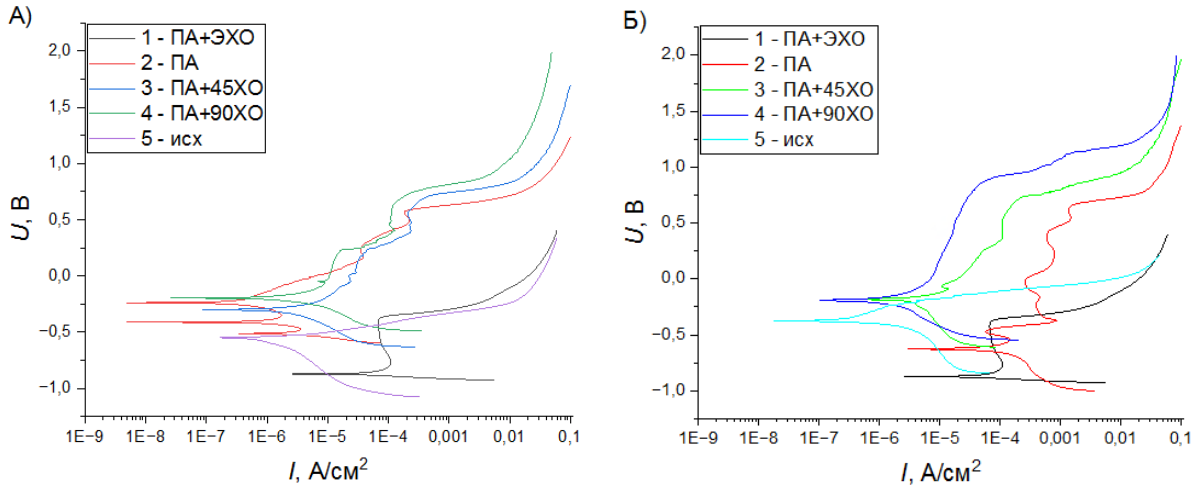


Рис. 1. Поляризационные кривые для образцов из стали а) 20х13 и б) 38Х2МЮА

Анализируя полученные поляризационные кривые видно, что химическое окисление в течение 90 минут приводит к наименьшему значению плотности тока (10^{-7} А/см^2), что означает менее интенсивное протекание коррозии в растворе 3,5 % NaCl по сравнению с остальными образцами. Также наблюдается высокая разность между потенциалом точечной коррозии и равновесным потенциалом у образцов после «ПА+90ХО», которая в 5 раз больше, чем у образцов без обработки, что означает увеличение стойкости к точечной коррозии за счет образования на поверхности оксидной защитной пленки. На рисунке 2 представлены скорости коррозии для всех исследуемых образцов в зависимости от режима обработки.

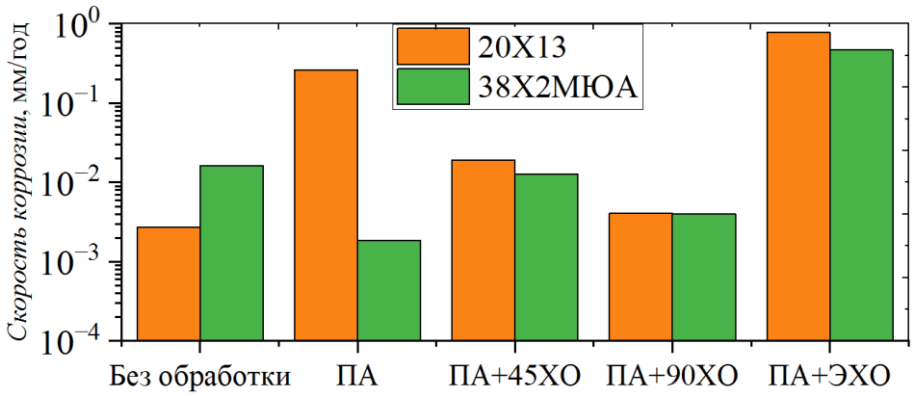


Рис.2. Экспериментальные данные о скорости коррозии полученных образцов

Наименьшая скорость коррозии для стали 20Х13 характерна при режиме обработки «ПА+90ХО», для стали 38Х2МЮА же скорость коррозии незначительно выше, но значительно увеличивается стойкость к точечной коррозии. Коррозионная стойкость образцов, подвергавшихся плазменному азотированию и электрохимическому окислению, оказалась ниже на 2 порядка, чем у сталей без обработки.

Заключение

Исследованы закономерностей формирования коррозионных свойств сталей марок 20Х13 и 38Х2МЮА при гибридной модификации их поверхности. Показано, что при обработке химическим окислением в течение 90 минут коррозионные свойства становится возможным компенсировать ухудшение коррозионных свойств после азотирования, а при электрохимическом окислении эти свойства ухудшаются, скорость коррозии возрастает на 2 порядка. С помощью гибридной модификации не представляется возможным полностью избавиться от точечной коррозии, однако значительно возрастает стойкость к такому типу коррозии.

Список литературы

1. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей – Москва : Техносфера, 2012. – 462 с.
2. Shujun Hu, Ay Ching Hee, Yue Zhao, Shibo Li. Surface modification of a Ti2AlC soft ceramic by plasma nitriding treatment // Surface and Coatings Technology. – 2015 – P. 165–167.
3. Kostov K.G., Ueda M., Lepiensky M., Soares P.C.Jr. Surface modification of metal alloys by plasma immersion ion implantion and subsequent plasma nitriding // Surface and Coatings Technolofy. – 2004 – P. 204–208.
4. Fu Y. et al. Characterization and tribological evaluation of duplex treatment by depositing carbon nitride films on plasma nitrided Ti-6Al-4V //Journal of materials science. – 2000. – Т. 35, № 9. – P. 2215–2200.
5. Сиделев Д.В., Воронина Е.Д., Кожина О.И. [и др.]. Азотирование стали 40х13 в индуктивно-связанной плазме: влияние потенциала смещения образца // Прикладная физика. – 2022. – № 2. – С. 16–23.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. Пособие для студентов хим. спец. ун-тов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1983. – 400 с.

УДК 669.018.2:539.4.016.3

Влияние отжига на выделение дисперсных частиц, структуру и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали

А.В. Ким, С.А. Аккузин,
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Литовченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kim.a.v@stud.tsu.ru

Effect of annealing on precipitation of dispersed particles, structure and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel

A.V. Kim, S.A. Akkuzin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. I.Yu. Litovchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kim.a.v@stud.tsu.ru

Abstract. *The influence of annealing at T = 700 °C for 10 hours on the structural-phase state and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel VNS-53-SH has been studied. It is shown that in the process of annealing discontinuous precipitation of nitrides of Cr_2N type occurs at grain boundaries and incoherent twin boundaries. However, precipitation of dispersed particles does not significantly affect the mechanical properties of steel.*
Key words*: austenitic steel, high nitrogen steel, annealing*

Введение

Высокоазотистые аустенитные стали используются в качестве конструкционных материалов и имеют преимущества перед традиционными хромоникелевыми сталями за счет более высоких прочностных свойств. Азот, как элемент внедрения, увеличивает эффективность твердорастворного механизма упрочнения, а также может влиять на дисперсное и другие механизмы упрочнения [1]. В сталях с высоким (более 0,3 ат. %) содержанием азота при температурах 700–1000 °C происходит выделение нитридных частиц. Прерывистое выделение нитридов типа Cr_2N ячеистого типа на границах зерен стали может негативно сказываться на пластичности, ударной вязкости и коррозионной стойкости сталей [2]. В данной работе исследуется влияние отжига при T = 700 °C в течение 10 часов на структуру и механические свойства аустенитной стали с высоким содержанием азота.

Экспериментальная часть

В настоящей работе исследована стабильная высокоазотистая аустенитная сталь ВНС-53-Ш (08Х21Г11АН6) в исходном состоянии и после отжига. Исходное состояние получено закалкой при T = 1100 °C в течение 1 часа для получения гомогенной аустенитной структуры и полного растворения нитридов хрома. После закалки образцы были отожжены при T = 700 °C в течение 10 часов с последующим охлаждением на воздухе.

Механические испытания осуществляли при температуре 20 °C методом активного растяжения с использованием образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 13×2×1 мм. Поврежденный слой удалялся механической шлифовкой с последующей полировкой. Образцы для структурных исследований получали методом электролитического травления в растворе хромового ангидрида (CrO_3, 50 г) в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4, 450 мл) при напряжении U = 15 В. Исследования структуры были проведены с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (СЭМ) Apreo 2S, оснащенного пушкой с полевой эмиссией. Металлографические исследования проводили с использованием оптического микроскопа «AXIOVERT-200MAT».

Результаты

В исходном состоянии сталь ВНС-53-Ш представлена относительно равноосными аустенитными зернами, внутри которых присутствуют двойники отжига шириной в несколько десятков мкм (Рис. 1а). Размер зерна варьируется от нескольких десятков до 250 мкм, при среднем значении ≈ 42,4 мкм. В результате отжига средний размер зерна не претерпевает значительных изменений (Рис. 1б). Исследования методом оптической металлографии (при одинаковых режимах подготовки образцов) не выявляют двойниковых границ после отжига. При этом указанные границы обнаруживаются методом растровой электронной микроскопии. Зерна приобретают более выраженную равноосную форму. Внутри зерен стали вытравились оборванные границы, нехарактерные для исходного состояния. В стали также присутствуют включения грубодисперсных частиц типа MX (где M = Cr, Mo, V, X = N, C), объемная доля которых незначительна и не изменяется в результате отжига.

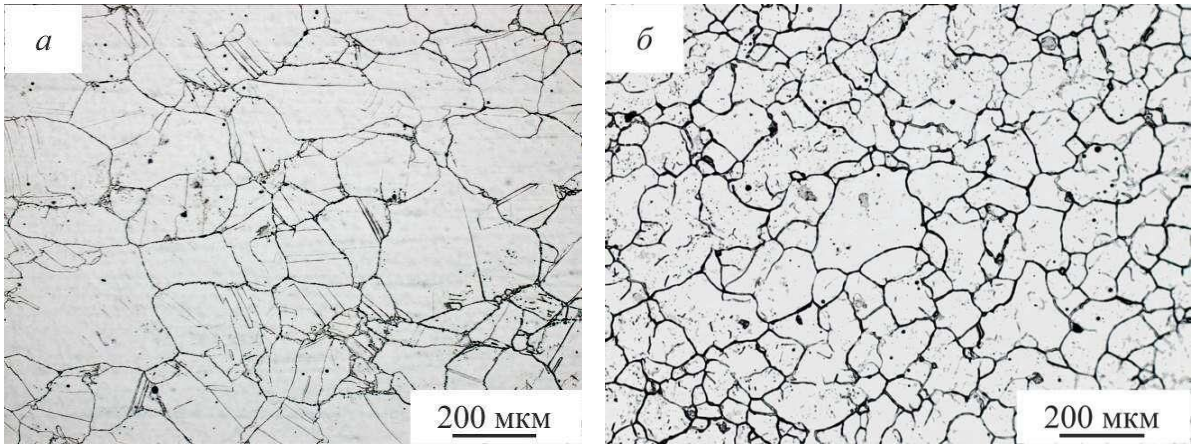


Рис. 1. Зеренная структура стали при увеличении ×100:
а) в исходном состоянии; б) после отжига

Исследования методом растровой электронной микроскопии показывают, что, в микроструктуре стали после отжига наблюдается большее, чем в исходном состоянии, количество двойников. Определяемые методом оптической металлографии оборванные границы – это некогерентные границы двойников с выделившимися на них частицами (Рис. 2а). По морфологии частиц и литературным данным [2, 3] можно заключить, что в процессе отжига происходит прерывистый распад аустенита с выделением нитридов хрома типа Cr_2N на границах зерен и некогерентных границах двойников (Рис. 2). Осаждение частиц Cr_2N внутри зерна происходит только на предварительно деформированных образцах на элементах дислокационной субструктуры и микродвойниках, сформированных в процессе пластической деформации. Ламели Cr_2N могут образовывать ячейки нитрида, чередующиеся с матрицей, обедненной по азоту и хрому. Изменение контраста на РЭМ изображениях вблизи границ зерен (Рис. 2а) может быть связано с обеднением приграничных областей по хрому. В отдельных участках зерен наблюдаются более крупные характерные ячеистые выделения Cr_2N, однако их доля невелика.

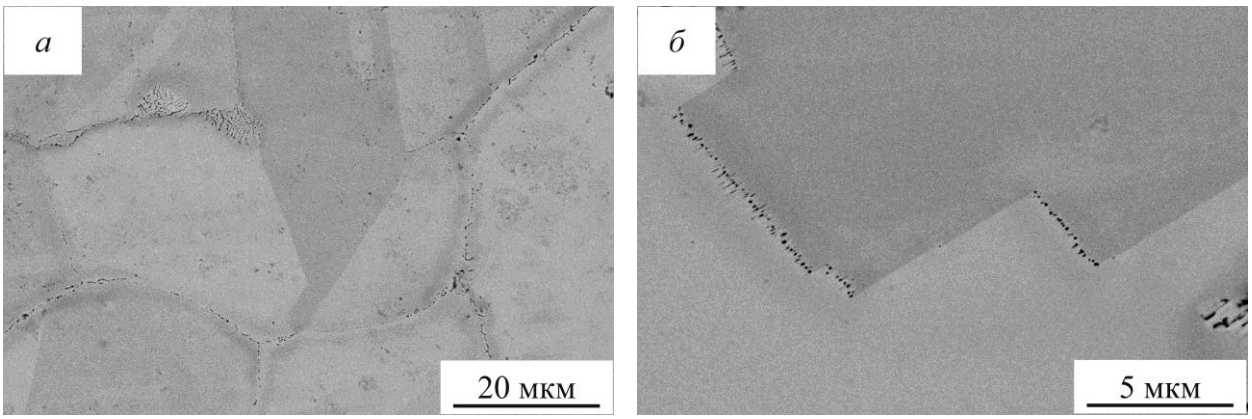


Рис. 2. Зеренная структура стали:
а) границы зерен при увеличении ×2500; б) границы двойников при увеличении ×10000

При этом, объемная доля частиц, выделяющаяся при старении в течении 10 часов, невысока и на механические свойства заметного отрицательного влияния не оказывает. После отжига предел текучести стали составляет 444 МПа, предел прочности 788 МПа с относительным удлинением 62,3 %. В исходном состоянии предел текучести и предел прочности составляют 523 и 837 МПа соответственно, относительное удлинение 38,9 %. Повышенная пластичность после отжига может быть связана с отпуском дислокационной субструктуры.

Заключение

Показано, что старение в течение 10 часов при T = 700 °C для стали ВНС-53-Ш не приводит к выделению большой объемной доли нитридных частиц. Осаждение частиц Cr_2N происходит на границах зерен и некогерентных границах двойников. Прочностные свойства стали после старения остаются близкими к исходным значениям, при этом происходит увеличение относительного удлинения, которое связано с отпуском дислокационной субструктуры.

Отдельная благодарность объявляется Кушнеревой Д.С за предоставление образцов стали для проведения исследований. Механические испытания и структурные исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства// Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2019. – № 3. – С. 173–187.
2. Simmons J.W., Atterridge D.G., Rawers J.C. Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation // Corrosion. – 1994. – Vol. 50, № 7. – P. 491–501.
3. Vanderschaeve F., Tillard R., Foct J. Discontinuous precipitation of Cr_2N in a high nitrogen, chromium-manganese austenitic stainless steel // Journal of Materials Science. – 1995. – Vol. 30. – P. 6035–6046.

УДК 532.55

Влияние концентрации угля в водоугольной суспензии на процессы их взаимодействия капель с твердыми частицами

А. Клименко, А.Г. Исламова, Н.Е. Шлегель
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Н.Е. Шлегель
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ayk40@tpu.ru

The influence of coal concentration in a coal-water suspension on the processes of their interaction between droplets and solid particles

A. Klimenko, A.G. Islamova, N.E. Schlegel
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. N.E. Schlegel
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ayk40@tpu.ru

Abstract. *During the combustion of coal dust, ash and solid particles of unburned fuel are formed. As a rule, such particles are carried away by the flow of exhaust flue gases and settle on heating surfaces. This phenomenon leads to an increase in the resistance of gas ducts, thereby worsening heat transfer and leading to local overheating of the walls of the boiler unit. One way to solve this problem, as well as increase the efficiency of fuel combustion, is the combined combustion of coal and coal-water suspension. This study is aimed at studying the processes of interaction of droplets of coal-water suspensions with solid coal particles. Analysis of experimental studies showed that a decrease in the mass concentration of coal in the suspension leads to an increase in the number of secondary fragments. This effect is explained by a change in the physical properties of the liquid, namely a decrease in viscosity and surface tension.*

Key words*: coal-water suspension; particulate matter; coal; collisions of drops and particles.*

Введение

Водоугольная суспензия представляет смесь угольной пыли и воды, которую можно непосредственно сжигать в котельных агрегатах или использовать в качестве сырья для газификации угля [1]. Водоугольная суспензия обычно состоит из 29–34 % воды, 65–70 % частиц угля и примерно 1 % добавок. Преимуществами использования такого топлива являются высокая эффективность его сжигания по сравнению с углем, низкий уровень загрязнения и возможность транспортировки по трубопроводам [2]. В процессе горения угольной пыли образуется зола, твердые частицы несгоревшего топлива уносятся потоком уходящих дымовых газов [3]. Как правило, такие частицы оседают на поверхностях нагрева, что приводит к снижению теплопередачи и локальному перегреву стенок оборудования. В связи с этим увеличивается сопротивление газоходов, тем самым снижается ресурс оборудования котельной установки [4]. Одним из способов увеличения эффективности сжигания топлива, а также и улавливания твердых несгоревших частиц является комбинированное сжигание угольной пыли и водоугольной суспензии. При совместном сжигании таких составов капли жидкого топлива улавливают угольные частицы, что позволяет снизить недожог топлива [5].

Комбинированные системы зачастую применяются с последовательным вторичным распылением капель путем воздействия на них газовой струи, ударов о твердую стенку, столкновений с соседними каплями, а также микровзрывного разрушения [6]. В таких системах важно обеспечить устойчивое дробление капель на каждом этапе столкновения.

Целью настоящего исследования являлось определение основных характеристик взаимодействия капель водоугольных суспензий с твердыми частицами угля

Экспериментальная часть

Методика проведения экспериментальных исследований подробно рассмотрена в работе [7]. В качестве коллоидных частиц дисперсной фазы и твердых частиц (с которыми происходило столкновение капель суспензии) использовался каменный уголь марки Т (тощий). Выбор данного угля в качестве твердой фазы обусловлен тем, что уголь марки Т является важным сырьем для химической, топливной промышленности, а также имеет широкое применение в энергетике. Массовые концентрации угля (С) в суспензиях составляли 1 %, 5 %, 10 %, 25 % и 50 %. Физические свойства суспензий при варьировании концентрации твердых частиц представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физические свойства исследуемых суспензий при варьировании концентрации твердых частиц при 20 °С

№	Концентрация угля, %	ρ, кг/м^3	σ, Н/м	μ, Па·с
1	1	1012	0,0740	0,0015
2	5	1029	0,0915	0,0016
3	10	1046	0,1091	0,0017
4	25	1120	0,2129	0,0020
5	50	1242	0,3861	0,0024

Результаты

На рисунке 1 представлена карта режимов соударения капель суспензии с частицами угля при варьировании массовых концентраций угля в составе от 1 % до 50 %. Карта режимов учитывает инерционные и поверхностные силы (число Вебера), а также центричность удара. (линейный параметр взаимодействия).

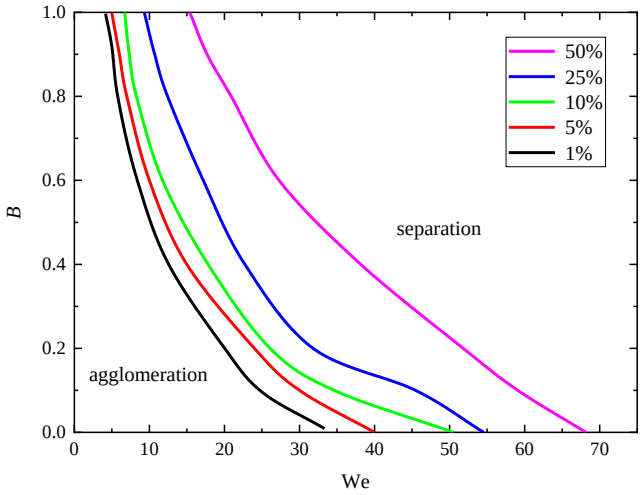


Рис. 1. Карта режимов соударения капель суспензий с частицами угля при варьировании массовой концентраций угля в составе от 1 % до 50 % в координатах B = f(We)

Определено, что с уменьшением массовой концентрации угля в составе суспензии граница раздела между режимами агломерация и разрушение смещалась в сторону меньших значений чисел Вебера (We). Вследствие снижения значений физических свойств жидкостей при уменьшении массовой концентрации угольных частиц в составе суспензий с 50 % до 1 % уменьшаются и силы вязкостного трения. В связи с чем меньший объем падающей капли концентрировался на нижней границе частицы. Капли суспензий с меньшей массовой

концентрацией угольных частиц в своем составе при столкновении с твердой частицей не только образовывали большее количество вторичных фрагментов, но и создавали больший угол их разлета. Также при увеличении концентрации суспензии наблюдалось образование более крупных по размеру вторичных капель. Чем выше вязкость жидкости, тем более крупные фрагменты образовывались при вторичном распаде капель. Фрагменты быстро принимали сферическую форму. Вязкостные силы преобладали над силами инерции в капле, минимизируя изменение формы вторичных фрагментов. Как режим агломерации, так и режим разрушения важны для применения, например, в топливо - распылительных системах. При устойчивой реализации режима агломерации можно обеспечить смешение компонентов непосредственно в камере сжигания. Например, вода распыляется из одного форсуночного устройства, а масло с углем из другого, в результате чего при соударении этих потоков происходит приготовление суспензии в зоне прогрева капель [8].

Заключение

В результате проведенных исследований по взаимодействию капель суспензий с частицами установлено, что при уменьшении вязкости композиции происходит увеличение количества образовавшихся вторичных фрагментов. Вследствие чего увеличивается вероятность возникновения режима дробления при соударении капли и частицы. Это в свою очередь позволит увеличить эффективность работы оборудования при сжигании суспензионных топлив. А именно снизить средней размер капель в факеле распыла, что позволит уменьшить антропогенные выбросы, времена задержи зажигания, а также и недожог топлива.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-71-10040, https://rscf.ru/project/23-71-10040/.

Список литературы

1. Zhou L., Wang C., Li H., Shi W., Cheng X., Tian Y., Zhu J., Ma Q., Zhang K. Design and evaluation of a novel dispersant with “surface-to-surface” adsorption function for preparing low-rank coal water slurry // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – Vol. 677. – 132357.
2. Nyashina G.S., Kuznetsov G. V, Strizhak P.A. Energy efficiency and environmental aspects of the combustion of coal-water slurries with and without petrochemicals // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 172. – P. 1730–1738.
3. Chen P., Jiang B., Gong C., Gu M., Luo K., Fan J., Wang Y. Influences of ammonia co-firing on the NO generation characteristics of pulverized coal during different combustion stages // Fuel processing technology. – 2023. – Vol. 252. – 107953.
4. Gong B., Tian C., Zhao Y., Yang Y., Wu J., Li W., Wang X., Chen X., Zhang J. Occurrence and transformation behaviour of silicon-bearing minerals during high silicon coal combustion from Yunnan Province, China // Fuel. – 2024. – Vol. 358. – 130116.
5. Nyashina G.S., Shlegel’ N.E., Lyrshchikov S.Y. Emission control in the combustion of coal–water and organic coal–water fuels // Solid Fuel Chemistry. – 2017. – Vol. 51.
6. Rioboo R., Marengo M., Tropea C. Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces // Experiments in Fluids. – 2002. – Vol. 33. – P. 112–124.
7. Klimenko A., Shlegel’ N.E., Strizhak P.A. Breakup of colliding droplets and particles produced by heavy fuel oil pyrolysis // Energy. – 2023. – Vol. 283. – 128480.
8. Arya S., Novak T., Numerical Investigation of the Effect of a Novel Wet Scrubber on Dust Reduction in an Underground Coal Mine // Mining, Metallurgy and Exploration. –2020. – Vol. 37. – P. 129–139.

УДК 621.791.14:620.186

Структура и механические свойства алюминиевого сплава AA5056, модифицированного порошками железа и титана в процессе фрикционной перемешивающей обработки

Е.О. Княжев
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

Structure and mechanical properties of aluminum alloy AA5056 modificated with iron and titanium using friction stir processing method.

E.O. Knyazhev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Material Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

Abstract. *In the present study, we performed manufacturing aluminum matrix composite with addition of iron and titanium powder using friction stir processing (FSP). Homogeneous distribution of intermetallic compound particles was achieved after four FSP passes, leading to increased hardness and ultimate tensile stress within the stir zone. However, this enhancement came at the expense of reduced ductility. The incorporation of intermetallic compounds into the aluminum alloy matrix contributed to a decrease in the wear rate. Moreover, through friction against a steel counterbody, the friction stir processed samples developed a subsurface composite tribological layer.*
Key words*: friction stir processing, composites, aluminum, iron powder, titanium powder.*

Введение

Фрикционная перемешивающая обработка (ФПО), основанная на явлении адгезионного трения и интенсивной пластической деформации, происходящая без плавления материала, приводит к измельчению структуры и вытягиванию зерен в направлении обработки. Такие изменения приводят к упрочнению материала за счет эффекта Холла-Петча. Данный метод обработки может использоваться для измельчения зерен локально и во всем объеме материала, например, при обработке аддитивно-полученных изделий, имеющих крупные зерна [1], вытянутые в направлении печати, а также неоднородности структуры и фазового состава. Это позволяет повысить однородность строения, механические и эксплуатационные свойства готового изделия.

ФПО – это метод родственный сварке трением с перемешиванием (СТП). СТП позволяет совмещать в одном изделии разнородные материалы, образуя прочное сварное соединение, что недоступно для большого количества традиционных методов сварки плавлением [2, 3]. ФПО возможно аналогично использовать, но для получения композитов, подобных структуре швам разнородных СТП-соединений. Технология может подойти для широкого спектра материалов, что позволяет создавать локально упрочненные композиты на основе алюминия, меди, титана с добавлением различных порошков, включая чистые металлы и их смеси, керамические материалы и порошки на основе углерода: графит, алмаз, фуллерены и др.

Алюминиевые сплавы широко применяются в областях, требующих высокую удельную прочность. Например, они используются при изготовлении авиационной и космической техники, а также в автомобилестроении. Но, алюминиевые сплавы не часто используются в деталях трибологического назначения. Их износостойкость много ниже по сравнению с подшипниковыми сталями или медными сплавами.

Данную проблему применимости алюминиевых сплавов можно решить фрикционной перемешивающей обработкой. Обработка сплава локально упрочняет материал, делая его более устойчивым к износу, хотя и недостаточно для применения в узлах трения. Введение в модифицированную область различных порошковых добавок позволяет еще больше улучшить механические свойства и снизить износ, что может приблизить трибологические характеристики деталей из алюминия к необходимым в трибосопряжении.

Экспериментальная часть

В работе использован листовой прокат сплава АА5056 толщиной 5 мм. В заготовках были высверлены отверстия глубиной 3 мм диаметром 1,5, 2 и 2,5 мм для дальнейшего их заполнения порошками чистого железа и титана в количестве 5, 10 и 15 об. %, соответственно. После заполнения порошками была проведена четырехпроходная фрикционная перемешивающая обработка на установке для сварки и обработки трением с перемешиванием (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия).

После обработки пластины была проведена двумерная рентгеновская томография на установке YXLON Cheetah EVO (YXLON International GmbH, Гамбург, Германия) для определения однородности распределения железного и титанового порошка, а также выявления крупных дефектов и несплошностей.

Структурные исследования зоны перемешивания (ЗП) в сечении, перпендикулярном направлению ФПО, проводили с помощью микроскопов Altami MET1-C и Axiovert 200MAT. Микроструктурные исследования, определение элементного и фазового состава проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL Ltd., Акишима, Япония) и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss LEO EVO 50 (Carl Zeiss AG, Оберхохен, Германия) с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments. Фазовый состав обработанных ФПО образцов изучали на дифрактометре ДРОН-8Н («Буревестник», Санкт-Петербург, Россия).

Микротвердость измеряли методом Виккерса на твердомере AFFRI DM8 в горизонтальном направлении на поперечных шлифах на глубине 2,5 мм ниже поверхности обработки с шагом индентирования 0,25 мм, нагрузкой 200 г и временем выдержки индентора 10 с. Прочность на разрыв определяли на универсальной испытательной машине «УТС 110М» («ТестСистемы», Иваново, Россия).

Испытания на износостойкость проводились по схеме «палец-диск» и на трибометре TRIBOtechnic («Триботехник», Франция). Образцы размером 3×3×10 мм были вырезаны из средней части ЗП. Нагрузка и скорость вращения составляли 12 Н и 250 об/мин соответственно. За 3 часа испытаний происходила суммарная наработка 2827 м. Контртело представляло собой диск из стали 40Х13. Износ оценивали путем измерения массы и высоты пальца до и после испытания (линейный и массовый износ). Коэффициент трения (COF) измерялся непосредственно в процессе испытания.

Результаты

Рентгеновская томография полученных образцов показала достижение однородности ЗП только после 3-4 проходов инструментом вдоль линии обработки, так как после первых двух проходов порошок все еще сконцентрирован преимущественно на отступающей стороне ЗП. Это связано с тем, что порошок перемещается в соответствии с направлением вращения инструмента. Под действием высоких температуры и давления, оказываемых в процессе обработки, частицы порошка агломерируются в крупные кластеры. При этом движение инструмента совместно с его вращением не позволяют частицам порошка перемещаться по всей ЗП, а проходят строго определенное расстояние вокруг него, перемещаясь в ЗП. Поэтому одного прохода для достижения однородности ЗП недостаточно и проводится не менее четырех. Используя метод просвечивающей и растровой электронной микроскопии, были

выявлены различные интерметаллидные соединения алюминия с порошками титана и железа. Данные фазы образовывались на границе между частицами и алюминиевой матрицей.

Профили микротвердости были получены для образцов ФСП, обработанных в 4 прохода. Образцы, модифицированные железным порошком, показали значения твердости в зоне перемешивания 1,1–1,6 ГПа в зависимости от концентрации порошка в материале, где максимальное значение было получено при 15 об. % порошка. Для образцов, модифицированных титановым порошком, значения твердости приблизительно одинаковы для всех концентраций и составляют 0,9–1,1 ГПа.

Образцы полученных композитов с железом при испытании на разрыв достигли 414, 425 и 466 МПа для 5, 10 и 15 об.%, соответственно, что больше прочности исходного сплава АМг5, составляющей 350 МПа. Композиты с добавлением титана имеют прочность на растяжение порядка 375-385 МПа вне зависимости от концентрации порошка в заготовке. Но пластичность получаемых материалов падает, особенно это заметно в композитах с железом, где при 5 и 15 % пластичность составляет 10 и 2 %, соответственно.

Износ при испытаниях имеет в основном адгезионный характер, сопровождающийся активным механическим перемешиванием деформированных и фрагментированных частиц и окисленных фрагментов интерметаллидных частиц в зоне трения. Временные зависимости коэффициента трения в общем показывают стабильное трибологическое поведение. Средний коэффициент трения при этом наблюдался выше, чем у исходного сплава АМг5. Такое положение может быть обусловлено тем, что алюминиевый сплав после ФПО характеризуется мелкозернистой микроструктурой с гораздо большим количеством границ зерен, которые способствуют более высокому адгезионному взаимодействию при трении. Износ полученных материалов снижался в сравнении с исходным сплавом АМг5.

Заключение

Многопроходная ФПО была успешно использована для добавления 5, 10 и 15 об. % железного и титанового порошков в сплав АМг5, в целях формирования композитной структуры, армированной in-situ синтезированными интерметаллидными частицами Fe-Al и Ti-Al. Однородное распределение интерметаллидных частиц в зонах перемешивания достигнуто после 4-проходной ФПО, что позволило повысить микротвердость в два раза по сравнению с основным металлом. Увеличена прочность композитов на разрыв при одновременном снижении пластичности. Такое упрочнение положительно сказалось на износостойкости композитов. На поверхности трения образцов при испытании формировался механически перемешанный слой, состоящий из деформированных, фрагментированных и окисленных интерметаллидных частиц и металлической матрицы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Gusarova A.V, Knyazhev E.O., Chumaevskii A.V, Panfilov A.O., Kalashnikova T.A., Kalashnikov K.N., Osipovich K.S. Modification of the Material Structure Produced by the Electron-Beam Additive Manufacturing by the Subsequent Friction Stir Processing // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. IOP Publishing. – 2021. – Vol. 1079, № 4. – P. 042009.

2. Galvão I., Leal R.M., Loureiro A., Rodrigues D.M. Material flow in heterogeneous friction stir welding of aluminium and copper thin sheets // SAGE PublicationsSage UK: London, England. – 2010. – Vol. 15, № 8. – P. 654–660.

3. Chen T. Process parameters study on FSW joint of dissimilar metals for aluminum-steel // J. Mater. Sci. Springer. – 2009. – Vol. 44, № 10. – P. 2573–2580.

УДК 620.184.3:658.5.012.14

Получение биметаллических изделий промышленного применения на основе меди и нержавеющей стали методом проволочного электронно-лучевого аддитивного производства

Е.О. Княжев
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

Manufacturing of bimetallic products based on copper and stainless steel obtained by the wire electron-beam additive manufacturing for industrial purposes

E.O. Knyazhev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Material Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

Abstract. *In the present study, we performed manufacturing of used in industry materials based on copper and steel obtained by wire electron-beam additive manufacturing. Tests of the obtained materials for tensile strength showed that the mechanical properties of materials obtained by this method are at a similar level compared to the corresponding ones obtained by casting or rolling. Corrosion tests, thermal conductivity tests and tribological tests were also carried out on these bimetallic products.*
Key words*: electron beam additive manufacturing, composites, copper, stainless steel*

Введение

Современные методы послойного нанесения материалов позволяют получать сложные конструкции, сочетающие в себе свойства двух и более материалов. Сочетание материалов и конфигураций такого рода невозможно получить традиционными методами производства [1–3]. Например, возможно получать материал прочный внутри и износостойкий снаружи для сильно нагруженных трибосопряжений, или химически устойчивую внутри и прочную снаружи для резервуаров, и т.д. Для создания подобного рода изделий одной из наиболее актуальных является система Cu-Fe [4, 5]. Их применимость определяется высокой совместимостью аустенитной нержавеющей стали и меди вследствие близости параметров решеток меди и гамма-железа. Одним из наиболее подходящих в данном случае методов изготовления биметаллических изделий является проволочное электронно-лучевое аддитивное производство. Оно позволяет получать крупные изделия различной формы, при этом не требуя специальных порошковых материалов. Благодаря применению наклонно-поворотного стола наплавлять слои нового материала на уже готовые изделия различной формы возможно в достаточно разнообразной последовательности.

Экспериментальная часть

В работе получено два типа экспериментальных образцов. Первый тип получен из нержавеющей аустенитной стали 06Х19Н9Т и меди марки М1. Данный вид полиметаллических образцов, например, потенциально может быть использован для изготовления коррозионностойких резервуаров с внешним медным радиатором для химической промышленности, а также для емкостей криогенной техники. Второй тип изделий получен на основе стали 09Г2С и бронзы БрАМц9-2. Данный тип биметаллических изделий может применяться в качестве деталей трибосопряжений. Цилиндрические образцы получали наружным диаметром до 100 мм и длиной до 120 мм.

Образцы были изготовлены на оборудовании ИФПМ СО РАН поэтапно. Сначала получали стальной цилиндр, вокруг которого выращивали внешний медный. Аналогичная методика применялась для получения образцов триботехнического назначения из стали 09Г2С и бронзы БрАМц9-2. Отработку методики производили на плоских образцах в виде вертикальных стенок. Поэтапное выращивание стенок из разных материалов было выбрано специально для избегания перемешивания материалов между собой при одновременной печати двумя проволоками. Ток пучка варьировался при печати стали, меди и бронзы, а также экспоненциально снижался в процессе печати во избежание избыточного накопления тепла.

Структура образцов исследовалась при помощи оптического микроскопа Altami MET1-C, лазерного сканирующего микроскопа Olympus LEXT OLS5000 и растрового электронного микроскопа Zeiss LEO EVO 50. Прочностные свойства материалов определялись в испытаниях на растяжение на машине УТС 110М, для чего вырезали образцы из различных структурных зон цилиндрических прототипов и предварительных вертикальных стенок.

Результаты

В работе выявлено, что при печати формируется достаточно однородная структура биметаллических образцов, с высокими механическими свойствами компонентов и градиентной зоны.

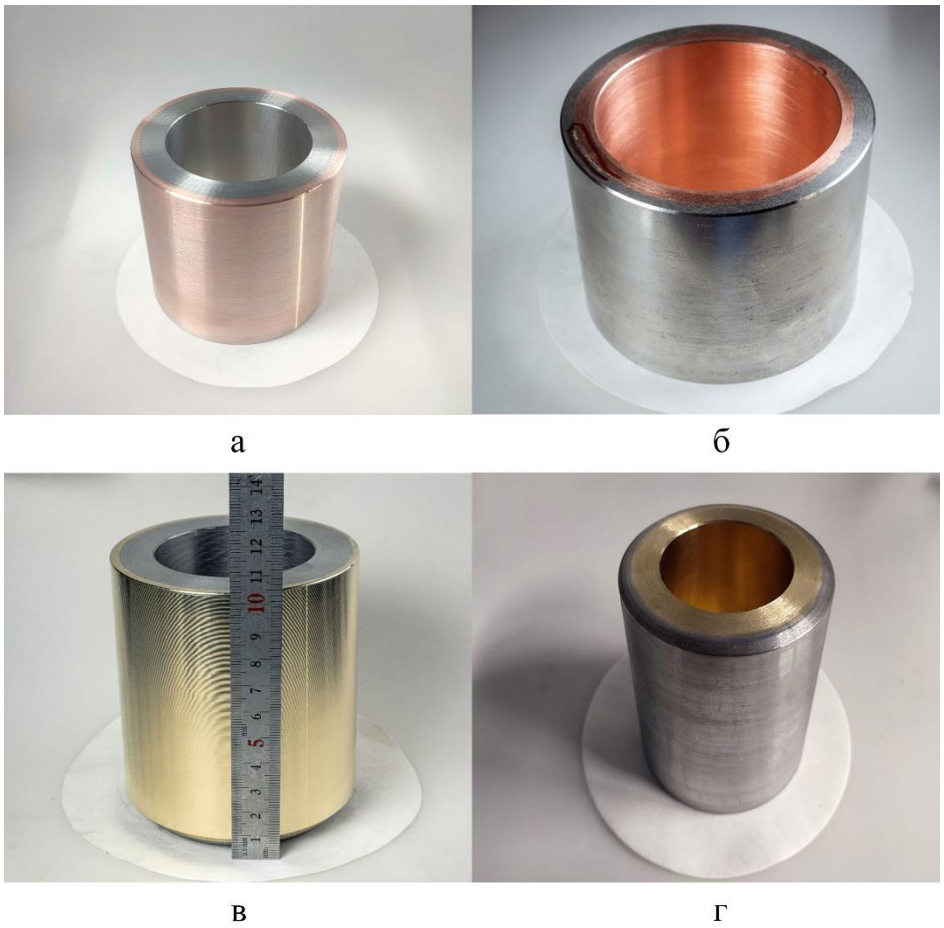


Рис. 1. Внешний вид цилиндрических биметаллических элементов «сталь-медь» (а,б) и «сталь-бронза» (в,г) после токарной обработки

Для стального фрагмента биметаллического цилиндра характерна дендритная структура, а для медного – зеренная. Рост дендритов в стальной части происходил в основном в вертикальном направлении или под небольшим углом к нему. Рост зерен медного фрагмента происходил от стального фрагмента под углом в 30–45 градусов к направлению выращивания.

Это обусловлено теплоотводом при печати и геометрией наносимых слоёв медного и стального компонентов.

Механические свойства полученных биметаллических изделий при растяжении в направлении выращивания находятся на приемлемом уровне. Для медной части образцов предел текучести составляет 75–80 МПа и предел прочности 175–180 МПа; для стали предел текучести 260–265 МПа, предел прочности 625–630 МПа. Прочностные свойства переходной зоны занимают промежуточные значения. Пластичность образцов из всех участков находится на достаточно высоком уровне. Теплопроводность материала стального и медного участков образцов обоих типов находится на достаточно близком уровне и соответствуют свойствам соответствующих материалов в состоянии после литья или проката. Полученные образцы триботехнического назначения на основе стали 09Г2С и бронзы БрАМц9-2 показывают высокую степень однородности и бездефектности. Предел текучести стальной части составляет порядка 400–405 МПа, предел прочности 610–615 МПа, а в бронзовом фрагменте данные показатели составляют 260–265 МПа и 410–415 МПа, соответственно. Переходная зона характеризуется некоторым замешиванием стали в бронзу и промежуточными показателями механических свойств.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что методом проволочной аддитивной электронно-лучевой технологии возможно формирование крупногабаритных изделий с наличием функционального градиента и высокими гарантированными прочностными характеристиками. Достаточно однородная и бездефектная структура переходной зоны между компонентами образца характеризуется высокими механическими свойствами, находящимися на промежуточном уровне между свойствами компонентов. Формирование структуры как медного или бронзового, так и стального участков биметаллических элементов происходит в тесной связи с условиями теплоотвода в них и порядком нанесения компонентов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00578, https://rscf.ru/project/22-19-00578/.

Список литературы

1. Ferro P., et. al. Multi-Material Additive Manufacturing: Creating IN718-AISI 316L Bimetallic Parts by 3D Printing, Debinding, and Sintering // Sustain. – Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2023. – Vol. 15, № 15. – P. 11911.
2. Zhang M., et. al. Microstructure and mechanical properties of CuSn/18Ni300 bimetallic porous structures manufactured by selective laser melting // Mater. Des. Elsevier. – 2019. – Vol. 165. – P. 107583.
3. Yin S., et. al. Hybrid additive manufacturing of Al-Ti6Al4V functionally graded materials with selective laser melting and cold spraying // J. Mater. Process. Technol. Elsevier. – 2018. – Vol. 255. –P. 650–655.
4. Osipovich K., et. al. Characterization of a Bimetallic Multilayered Composite “Stainless Steel/Copper” Fabricated with Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing // Metals – 2021. – Vol. 11, № 8. – P. 1151.
5. Osipovich K.S., et. al. Gradient transition zone structure in “steel–copper” sample produced by double wire-feed electron beam additive manufacturing // J. Mater. Sci. Springer. – 2020. – Vol. 55, № 22. – P. 9258–9272.

УДК 538.9

Исследование эволюции фазового состава при растяжении сплавов никелида титана с использованием синхротронного излучения

М.А. Ковалёва, А.В. Ветрова, К.А. Жеронкина
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Г.А. Байгонакова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: marina.kovalyova.16@gmail.com

Study of the evolution of the phase composition under tension of titanium nickelide alloys using synchrotron radiation

M.A. Kovaleva, A.V. Vetrova, K.A. Zheronkina
Scientific Supervisor: Ph.D. G.A. Baigonakova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: marina.kovalyova.16@gmail.com

Abstract. *This paper presents the results of a study of the evolution of the phase composition of a titanium nickelide alloy in the form of a thin wire. Changes in the phase composition were recorded at the moment of stretching using synchrotron radiation.*
Key words*: wire, synchrotron, phase composition*

Введение

В качестве интеллектуальных материалов сплавы на основе никелида титана (TiNi), широко используются в промышленности и медицине, они обладают эффектом памяти формы, сверхэластичностью, биосовместимостью, высокими прочностным характеристиками и коррозионной стойкостью [1–3]. В настоящее время возникает высокая потребность в разработке материалов, обладающих подобными свойствами, например, в виде тонкой проволоки диаметром (200–40 мкм). При изготовлении конструкций из тонкой проволоки никелида титана, она подвергается термообработке, качество которой определяется исходными свойствами сплава TiNi и динамикой изменения материала в процессе термической обработки [4]. Для выбора режима оптимальной ТО необходимо понимать, как она влияет на фазовый состав и механические свойства проволоки.

Экспериментальная часть

Эксперименты по исследованию эволюции фазового состава при растяжении сплавов никелида титана проводились на тонкой TiNi проволоке диаметром 100 мкм. Изготовление проволоки включает горячую прокатку, многократную протяжку в сочетании с термическим отжигом. Образцы проволоки толщиной 100 мкм подвергались отжигу в предварительно нагретой трубчатой печи при температуре 500 °C в течение 5 минут. После отжига образцы охлаждали в воздушной среде до комнатной температуры.

Механические испытания образцов проволоки осуществлялись измерительным комплексом (МикронТест-1.2Р) при скорости деформации 0,1 мм/с и температуре 25 °C. Испытания проволоки на растяжение проводились в двух режимах: растяжение до разрыва и циклическое растяжение (10 циклов).

Измерения фазового состава проводились на станции «Микрофокус» Курчатовского источника синхротронного излучения. Станция располагается на поворотном магните с индуктивностью 1,72 Тл. На расстоянии 18,5 м от источника расположен двукратный многослойный монохроматор, состоящий из двух кристаллов Si длиной 300 мм, на которые нанесена многослойная периодическая система W/C с периодом 32 А с энергетическим разрешением dE/E ~ 1e-2,5. На расстоянии 23 м от источника располагался трансфокатор из

19 бериллиевых составных преломляющих рентгеновских линз с радиусом апекса 200 мкм и входной апертурой 300 мкм, обеспечивающий фокусировку монохроматизированного рентгеновского излучения с энергией 12,4 кэВ (длина волны 1 А) на расстоянии 2,37 м на позиции образца. Между образцом и трансфокатором на расстоянии 30 см перед образцом были установлены щели, ограничивающие размер фокусируемого пятна. Для проволоки 100 мкм щели ограничивали размер пятна до 80x80 мкм. На расстоянии 128 мм за образцом был установлен вертикально двумерный рентгеновский детектор Dectris Pilatus3 X 300K-W с разрешением 1475x195 пикс. При размере пиксела 178x178 мкм, на который и регистрировались картины рассеяния.

Результаты

Были получены кривые напряжения-деформации при растяжении до разрыва и при циклическом нагружении (10 циклов). Образцы показали хорошо развитое плато на диаграммах напряжения-деформации, что позволяет предположить, что при данной температуре испытаний (25 °C) образцы при приложении определенного напряжения испытывали мартенситное превращение, а в начальный момент испытаний в матрице сплава преобладала аустенитная фаза B2.

На рисунке 1 слева представлены рентгенограммы, справа диаграмма напряжение-деформация, полученные на синхротроне от исходного образца проволоки из TiNi толщиной 100 мкм при растяжении. Согласно данным рентгеновской дифракции, на рентгенограммах исходных образцов (рис.1, а) до растяжения, присутствуют рефлексы от высокотемпературной аустенитной фазы B2, имеющей упорядоченную ОЦК структуру (88 об. %), а также малоинтенсивные рефлексы от фазы $TiNi_3$ (~ 2 об. %) и оксидной TiO_2 фазы (менее 2 об. %). Установлено, что при растяжении образца с 0 до 0,76 мм, фазовый состав образцов практически не меняется. Однако, дальнейшее растяжении проволоки приводит к появлению на рентгенограмме дополнительных рефлексов, соответствующих мартенситной моноклинной фазе B19′. Начиная с растяжения на 1,4 мм, объемная доля мартенситной фазы резко увеличивается до 60 об. % и достигает максимальных значений (более 90 об.%) при растяжении до 2,55 мм.

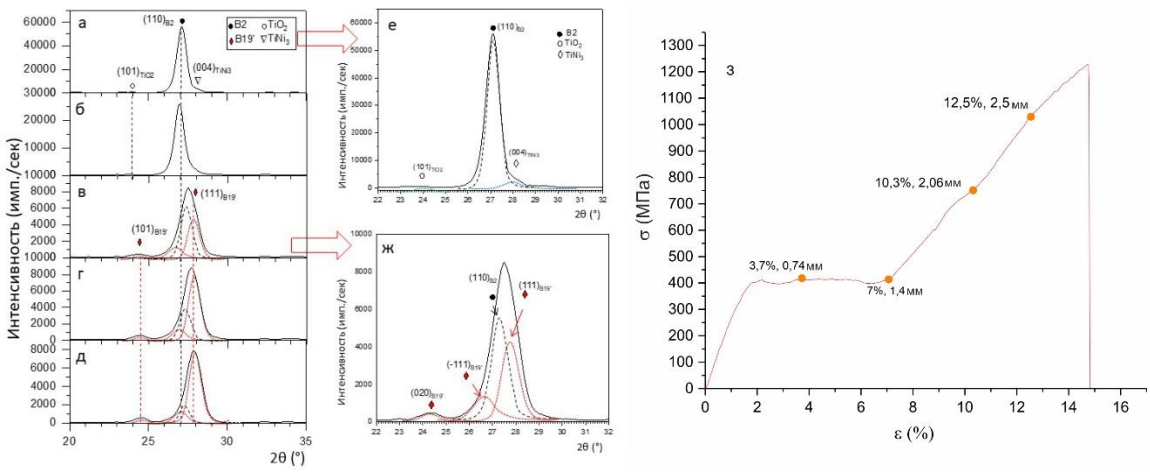


Рис. 1. Рентгенограммы исходного образца проволоки толщиной 100 мкм, полученные после растяжения от о до 2,55 мм. Растяжение образца: 0 мм (а и е), 0.74 мм (б), 1.4 мм (в и ж), 2.06 мм (г), 2,55 мм (д). Диаграмма растяжения (з)

Анализ рентгенограмм образцов из проволоки TiNi после отжига при 500 °C (рис. 2) показал, что фазовый состав образцов после отжигов практически не изменился. На рентгенограммах до растяжения присутствуют только рефлексы от аустенитной B2 фазы,

$TiNi_3$ и TiO_2, притом отжиг приводит к увеличению объемной доли оксидной фазы до 7 об.%. При растяжении отожжённого образца до 1,89 мм, изменение фазового состава не наблюдается. При достижении 1,89 мм и дальнейшее растяжение приводит к появлению на рентгенограммах высокоинтенсивного рефлекса (111) мартенситной фазы B19′, подобную картину ранее наблюдали в исходном образце без отжига. Объемная доля фазы B19′ в образце растянутом до 1,89 мм составляет 60 об % и увеличивается до 95 об. % при растяжении до 4,59 мм.

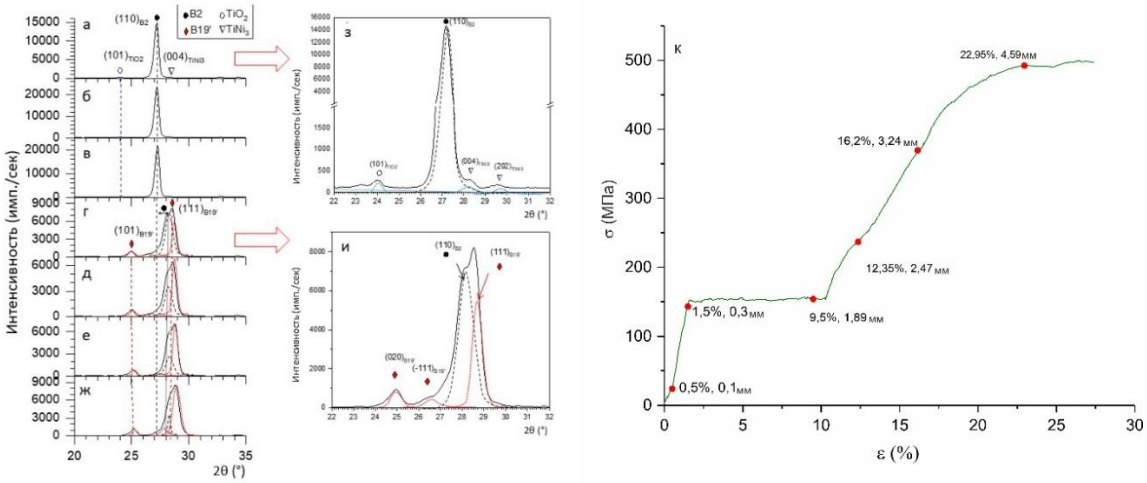


Рис. 2. Рентгенограммы образца проволоки толщиной 100 мкм, после отжига при 500 °C, полученные после растяжения от 0 до 4,59 мм. Растяжение образца: 0 мм (а, з), 0.1 мм (б), 0.3 мм (в), 1.89 мм (г и и), 2,47 мм (д), 3,24 мм (е), 4.59 (ж). Диаграмма растяжения (к)

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что фазовый состав образца из TiNi проволоки до растяжения состоит из матричной B2 фазы, $TiNi_3$ и TiO_2. Отжиги приводят к увеличению объемной доли оксидной фазы до 7 об. %. Растяжение образцов более 1,4 мм приводит к появлению мартенситной моноклинной B19′ фазы, имеющей выраженную текстуру. Объемная доля данной фазы увеличивается при увеличении растяжения. В ходе исследования выявлено, что в результате растяжения в образцах как до, так и после отжигов формируется B2 фаза, имеющая отличную от исходной структуру с меньшим значением параметра решетки. Анализ упруго-напряженного состояния образцов TiNi проволоки показал, что после растяжения наблюдается высокий уровень сжимающих (в направлении ⊥ к поверхности облучения) остаточных напряжений 1 рода, достигающих значений $\sigma^{I}_{\perp}\approx$- 810 МПа (при растяжении до 2,55 мм). Отжиги приводят к снятию остаточных напряжений до величины $\sigma^{I}_{\perp}\approx$-585 МПа.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-72-10037.

Список литературы

1. Otsuka, K., Ren, X. Recent developments in shape memory alloy research // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7. – P. 511–528.
2. Pelton A.R., Russell S.M., DiCello J. The physical metallurgy of nitinol for medical applications // JOM. – 2003. – Vol. 55. – P. 33–37.
3. Mohd Jani J., Leary M., Subic A., Gibson, M. A review of research, applications, and opportunities for shape memory alloys // Mater. Des. – 2014. – Vol. 56. – P. 1078–1113.
4. Drexel M., Selvaduray G., Pelton A. The effects of cold work and heat treatment on the properties of nitinol wire // ASME. – 2007. – P. 38012.

УДК 66.091.3

Получение диборида тантала электродуговым методом

У.С. Комкина, А.А. Свинухова, А.А. Кузнецова,
Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: usm1@tpu.ru

Production of tantalum diboride by electric arc-discharge method

U.S. Komkina, A.A. Svinukhova, A.A. Kuznetsova
Scientific Supervisor: Ph.D. A.Ya. Pak
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: usm1@tpu.ru

Abstract. *This paper describes the results of synthesis tantalum diboride using an arc electric discharge using a vacuum-free method. Powdered metal Ta and amorphous B were used as initial raw materials. The phase composition of the resulting material was studied and an analysis of energy consumption was carried out.*
Key words: *tantalum diboride, electric discharge, powdered, materials, metal.*

Введение

В настоящее время все больше внимания уделяется изучению боридов переходных металлов, это связанно с их физико-химическими характеристиками. Переходные металлы IV и V группы таблицы Д.И. Менделеева обладают повышенной теплопроводностью и электропроводностью, высокой твердостью и стойкостью к окислению [1]. Диборид переходных металлов обладают высокой термической стойкостью, высокой твердостью и прочностью, выдерживают длительную работу при высоких температурах. В этой связи они могут быть использованы в качестве материалов для изготовления режущих инструментов, абразивных материалов, а также в качестве материалов для защитных покрытий. Также бориды переходных металлов применяются в качестве катодных материалов, высокотемпературных материалов, а также в электронных устройствах.

Одним из наиболее перспективных материалов сверхвысокотемпературного класса считается TaB_2 из-за чрезвычайно высокой температуры плавления (> 3100 °C) [2]. Получение диборида тантала осуществляется различными методиками, в работе [2] получение материала осуществлялось методом механически индуцированной самоподдерживающейся реакции, а именно магнезиотермического восстановления оксида тантала. Для синтеза использовалась тройная система $Mg/Ta_2O_5/B$, в которой магний необходим для восстановления оксидов тантала в режиме горения. В работе [3] представлен синтез диборида тантала восстановлением Ta_2O_5 с B_4C. В работе [4] представлен процесс химического осаждения из паровой фазы, в котором использовался газ $TaCl_5$, который взаимодействовал с источником боросодержащего газа с образованием TaB_2. Также для получения материала применяются твердофазные реакции, которые проводятся в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5, 6], где исходными компонентами являются порошок металлического тантала и бор. В работах [7, 8] представлено реактивно-искровое плазменное спекание, которое проводится в вакуумной среде при давлении 50 Па.

В данной работе представлен методика получения дибрида тантала электродуговым плазменным методом, без создания вакуумной среды. Преимуществом данного метода является его простота, отсутствие дорогостоящих компонентов, а именно вакуумного оборудования.

Целью данной работы является получение диборида тантала безвакуумным электродуговым методом.

Экспериментальная часть

В данной работе представлен способ синтеза порошков в графитовом тигле путем воздействия электродугового плазменного разряда на лабораторном стенде [9]. В качестве исходных компонентов использовали аморфный бор с чистотой 99,9 % и порошок металлического Ta с чистотой 99,9 % размером частиц не более 10 мкм. Полученную смесь гомогенизировали в шаровой мельнице «*Retsch pm*100» в течение 30 минут с частотой вращения 400 об/мин. Получение диборида тантала осуществлялось по следующей методике: в графитовый тигель малого объема помещалась смесь исходных компонентов, далее малый графитовый тигель помещался в тигель большего размера, после система тиглей устанавливалась на лабораторный стенд и подключалась к источнику постоянного тока. Система графитовых тиглей являлась катодом. Анодом являлся графитовый стержень. Подведением анода к катоду поджигался электрический разряд. Синтез осуществляется путем воздействия дугового плазменного разряда на крышку малого тигля в течение 60 секунд при силе тока 200*А*. Количественный рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре (*Shimadzu XRD* 7000s, λ = 1,54060 Å).

Результаты

Продуктом синтеза является порошок диборида тантала. На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифракции, где идентифицируется фаза TaB_2, согласно базам PDF4+.

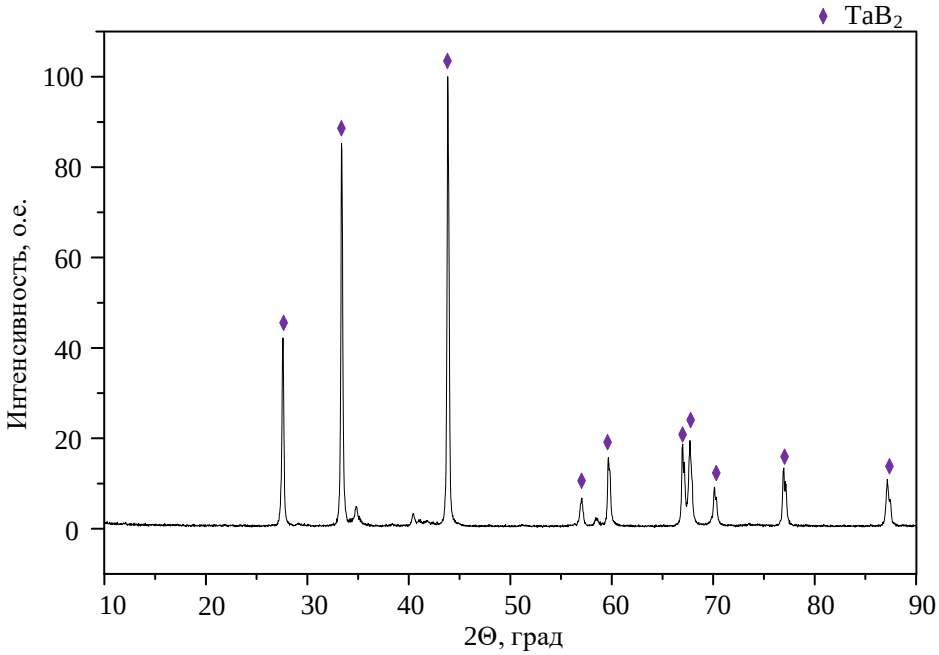


Рис. 1. Дифрактограмма диборида тантала

На рисунке 2А представлены осциллограммы тока $i(t)$ и напряжения $u(t)$, на рисунке 2Б – показатели мощности $p(t)$ и энергии $w(t)$ синтеза TaB_2. Путем перемножения массивов данных тока и напряжения была рассчитана мощность процесса синтеза, при этом ее усредненное значение составляет ≈ 3,5 кВт. Количество подведенной энергии к системе составило ≈ 216 кДж.

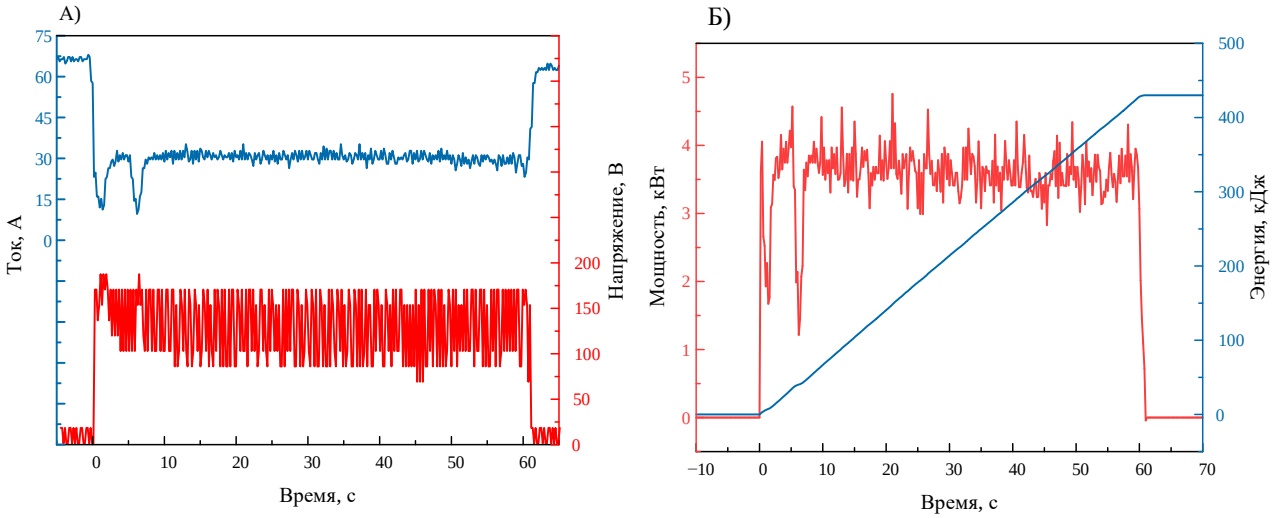


Рис. 2. Электрические параметры горения дугового разряда: А) осциллограммы тока i(t) и напряжения u(t); Б) графики мощности p(t) и количества подведенной энергии w(t) синтеза диборида тантала

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность синтеза TaB_2 из порошка металлического тантала и аморфного бора. Был проведен рентгенофазовый анализ подтверждающий синтез фазы TaB_2, а также рассчитано количество подведенной энергии и усредненная мощность электродугового лабораторного стенда.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2023-0011).

Список литературы

1. Ren X. et al. Low temperature synthesis of pure phase TaB2 powders and its oxidation protection modification behaviors for Si-based ceramic coating in dynamic oxidation environments // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, № 13. – P. 15517–15525.
2. Jalaly M., Gotor F.J. A new combustion route for synthesis of TaB2 nanoparticles // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, № 1. – P. 1142–1146.
3. You Y. et al. TaB2 powders synthesis by reduction of Ta2O5 with B4C // Ceramics International. – 2017. –Vol. 43, № 1. – P. 897–900.
4. Motojima S., Sugiyama K. Chemical vapour deposition of tantalum diboride // Journal of Materials Science. – 1979. – Vol. 14. – P. 2859–2864.
5. Yeh C.L., Wang H.J.A comparative study on combustion synthesis of Ta-B compounds // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37, № 5. – P. 1569–1573.
6. Licheri R. et. al. Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 663. – P. 351–359.
7. Laszkiewicz-Łukasik J. et al. The influence of SPS heating rates on the synthesis reaction of tantalum diboride //boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. – 2016. – Vol. 55, № 4. – P. 159–168.
8. Musa C. et al. Spark plasma synthesis and densification of TaB2 by pulsed electric current sintering // Materials letters. – 2011. – Vol. 65, № 19–20. – P. 3080–3082.
9. Gumovskaya A., Pak A., Yankovsky S., Nassyrbaev A., Nikitin D., Komkina U. Vacuum-free electric arc synthesis of titanium carbide using plant waste-derived carbon // New Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 47, Iss. 38. – P. 17963–17969.

УДК 537.9

Исследование магнитных свойств и поверхностного потенциала магнитострикционных и магнитоэлектрических наночастиц структуры ядро-оболочка на основе $MnFe_2O_4$ и $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$

Д.А. Копцев, Р.В. Чернозём, М.А. Сурменева
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail danilakoptcev@yandex.ru

Magnetic properties and surface potential of magnetostrictive and magnetoelectric core-shell nanoparticles based on $MnFe_2O_4$ and $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$

D.A. Koptsev R.V. Chernozem, M.A. Surmeneva
Scientific Supervisor: Prof. Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, str., 30, 634050
E-mail: danilakoptcev@yandex.ru

Abstract. *Herein, the magnetic properties and structure of magnetic and magnetoelectric core-shell nanoparticles (NPs) have been studied. These NPs based on biocompatible $MnFe_2O_4$ (MFO) and ferroelectric $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) were fabricated using new in situ microwave hydrothermal synthesis. The surface potential and magnetic properties of samples were studied by means of scanning probe microscopy. The surface potential of magnetic and magnetoelectric NPs was -4.6 ± 5.8 mV and -7.5 ± 3.1 mV, respectively. The magnetic properties of MFO NPs decreased after the formation of BCZT shell, since the average value of magnetic force microscopy phase reduced from -0.3 ± 0.1° to -0.2 ± 0.3°. These values indicate the magnetic behaviour of NPs corresponding to soft magnetic materials.*
Keywords*: surface potential, magnetic properties, magnetoelectric, magnetic, core-shell nanoparticles.*

Введение

В связи с растущей смертностью от онкологических заболеваний в современной медицине особое внимание уделяется поиску новых эффективных методов [1]. Добиться большой эффективности позволяет адресная доставка лекарств [2]. В качестве инструмента адресной доставки лекарств используют магнитные наночастицы (НЧ). Однако, стандартные магнитные НЧ не в состоянии обеспечить контролируемое высвобождение препарата. Данную проблему позволяют решить магнитоэлектрические (МЭ) наночастицы, способные индуцировать электрический заряд под воздействием внешнего магнитного поля. Среди различных видов МЭ НЧ большой интерес исследователей вызывают наноструктуры ядро-оболочка, состоящих из магнитострикционного ядра и сегнетоэлектрической оболочки. Среди разработанных МЭ НЧ ядро-оболочка большим потенциалом обладают НЧ, состоящие из магнитострикционного ядра $MnFe_2O_4$ (MFO) и биосовместимой сегнетоэлектрической оболочки $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT). MFO является биосовместимым и рентгеноконтрастным материалом, что является его преимуществом в качестве материала для получения магнитных НЧ [3]. В свою очередь, в качестве материала оболочки перспективно применение биосовместимого сегнетоэлектрического материала BCZT, который обладает более высокими пьезоотликом по сравнению с широко известным биосовместимым $BaTiO_3$ [4]. Для получения магнитных и МЭ НЧ многообещающим является использование микроволнового гидротермального синтеза (МГС), который позволяет получать наноструктуры с контролируемой морфологией и размерами за короткий временной промежуток [5]. Однако, разработка и исследование свойств перспективных магнитных и МЭ НЧ на основе MFO и MFO@BCZT, полученных новым in situ МГС, не представлена в литературе. Одними, из

ключевых свойств био-нано-объектов являются их потенциал поверхности и магнитные свойства, которые обуславливают характер взаимодействия с окружающими тканями и клетками и эффективность доставки самих НЧ и биоактивных молекул.

Таким образом, цель работы заключается в исследование магнитных свойств и поверхностного потенциала магнитострикционных и МЭ НЧ на основе MFO и BCZT.

Экспериментальная часть

Для получения НЧ MFO использовался раствор, содержащий 17,5 мМ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и 35 мМ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Магнитные НЧ MFO (ядра) были получены МГС при 175 °C в течение 30 минут. На полученных ядрах была сформирована сегнетоэлектрическая оболочка BCZT также с помощью МГС при 225 °C в течение 3 часов. Для получения оболочки использовался раствор $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (17,7 мМ), $CaCl_2$ (3,2 мМ), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (2,1 мМ) и $TiCl_4$ (19,0 мМ). Для предотвращения агломерации была проведена функционализация НЧ с помощью биосовместимой гидрофильной лимонной кислоты при 80 °C в течение 1 часа. Топография, магнитная фаза и поверхностный потенциал НЧ MFO и MFO@BCZT были исследованы с помощью атомно-силовой (АСМ), магнитно-силовой (МСМ) и Кельвин-зондовой силовой микроскопий (КЗСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Park, соответственно. Перед измерениями образцы НЧ диспергировались в дистиллированной воде и затем наносились на поверхность кремниевой подложки. После этого подложку с НЧ сушили в течение 2-х минут при 100 °C.

Результаты

На рисунках 1А и 1Б представлены МСМ-изображения фазового сдвига НЧ MFO и MFO@BCZT. НЧ MFO продемонстрировали равномерный темный контраст со средним значением МСМ-фазы -0,3 ± 0,1 ° (рисунок 1А). Для НЧ MFO@BCZT среднее значение МСМ-фазы составило -0,2 ± 0,3 ° (рисунок 1Б). Данный результат свидетельствует о снижении магнитных свойств вследствие наличия оболочки [6]. Магнитное взаимодействие, обнаруженное между НЧ и кантилевером, указывает на когерентное вращение спинов внутри НЧ MFO, индуцированное полем рассеяния кончика кантилевера из-за относительно низкого значения чистой энергии анизотропии, вследствие малого размера НЧ. Такое магнитное поведение наблюдается либо в суперпарамагнитных, либо в очень мягких магнитных НЧ [7].

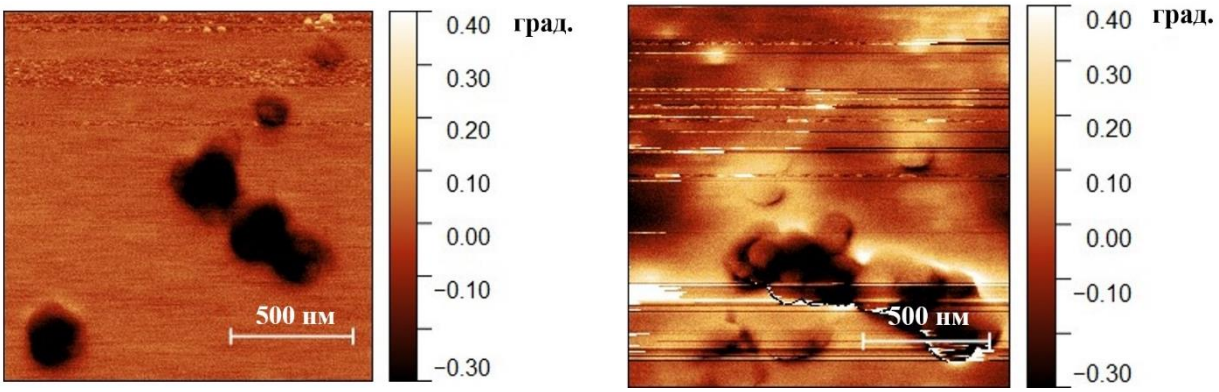


Рис. 1. МСМ-изображение фазового сдвига (А) НЧ MFO и (Б) МЭ НЧ MFO@BCZT

Также для НЧ MFO, имеющих средний диаметр 38,5±16,2 нм, было определено среднее значение поверхностного потенциала-4,6 ± 5,8 мВ. В свою очередь, для MFO@BCZT со средним диаметром 63,3 ± 28,7 нм, среднее значение поверхностного потенциала составило –7,5 ± 3,1 мВ. Такая разница в значениях поверхностного потенциала обоих видов НЧ обусловлена формированием сегнетоэлектрической оболочки. Так же роль в изменении поверхностного потенциала играет изменение размера НЧ, так как при рассмотрении

нанообъектов, электрические свойства становятся сильно зависимыми от линейных размеров. Данное явление происходит вследствие изменения плотности состояний в зоне проводимости материала, что обусловлено образованием дискретного набора энергий из-за перехода от объёмного кристалла к кластеру. Например, в случае НЧ золота диаметром 10 нм, заряженных 5 электронами, поверхностный потенциал оценивался в 3,6 эВ и при последующем уменьшении их диаметра, происходило снижение данного значения [8].

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что МСМ-фаза МЭ НЧ уменьшается по сравнению с чистыми НЧ MFO с -0,3±0,1° до -0,2±0,3°, что обусловлено формированием немагнитной BCZT оболочки. У обоих типов НЧ выявлено поведение, соответствующее магнитомягким материалам. Обнаружено увеличение среднего значения поверхностного потенциала для МЭ НЧ MFO@BCZT по сравнению с НЧ MFO с -4,6±5,8 мВ до -7,5±3,1 мВ, соответственно.

Авторы выражают благодарность Зеленовскому П.С., Романюку К.Н., Холкину А.Л и Бакшееву А.И. за сотрудничество в АСМ-, МСМ- и КЗСМ-исследованиях, а также Ураковой А.О. и Чернозём П.В. за помощь в получении образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-43-00171, а также Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021).

Список литературы

1. Голивец Т.П., Коваленко Б.С. Анализ мировых и российских тенденций онкологической заболеваемости в XXI веке // Научные результаты биомедицинских исследований. – 2015. – V. 4. – P. 6.
2. Wilczewska A.Z., Niemirowicz K., Markiewicz K.H., Car H. Nanoparticles as drug delivery systems // Pharmacological Reports. – 2012. – V. 64 – P. 1020–1037.
3. Bai W.F., Chen D.Q., Zhang J.J., Zhong J.S., Ding M.Y., Shen B., Zhai J.W., Ji Z.G. Phase transition behavior and enhanced electromechanical properties in $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ lead-free piezoceramics // Ceram. Int. – 2016. – V. 42, Iss. 2. – P. 3598–3608.
4. Dheeraj K. Singh., Ramya Jagannathan, Puneet Khandelwal, Priya Mary Abraham, Pankaj Poddar. In situ synthesis and surface functionalization of gold nanoparticles with curcumin and their antioxidant properties. an experimental and density functional theory investigation // Nanoscale. – 2013 – V. 5. – P.1882
5. Guijun Yang, Soo-Jin Park. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review // Materials. – 2019. – V.12, № 7. – P. 1177.
6. Angeloni L., Passeri D., Scaramuzzo F.A., Iorio D.Di., Barteri M., Mantovani D., Rossi M. // Measurement of the nonmagnetic coating thickness of core-shell magnetic nanoparticles by controlled magnetization magnetic force microscopy // Conference Proceedings. – 2016. – V. 1749. – P. 1–8.
7. Moya C., Iglesias-Freire Ó., Batlle X., Labarta A., Asenjo A. Superparamagnetic versus blocked states in aggregates of $Fe_{3-x}O_4$ nanoparticles studied by MFM // Nanoscale. – 2015, Iss. 42. – P.17764–17770.
8. Hyungbeen Lee, Wonseok Lee, Jeong Hoon Lee, Dae Sung Yoon. Surface Potential Analysis of Nanoscale Biomaterials and Devices Using Kelvin Probe Force Microscopy // Journal of Nanomaterials – 2016. – V. 2016 – p. 21.

УДК 621.762.32

Исследование структуры и свойств образцов системы Cu-Ti_3AlC_2, полученных с применением экструзионной аддитивной технологии

Г.С. Копытов
Научный руководитель: к.т.н., М.Г. Криницын
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: gsk10@tpu.ru

Study of the structure and properties of samples of the Cu-Ti_3AlC_2 system obtained using extrusion additive technology

G.S. Kopytov
Scientific Supervisor: Ph.D., M.G. Krinitsyn
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: gsk10@tpu.ru

Abstract. *This work examines the structure of samples of the Cu-Ti_3AlC_2 system obtained using extrusion-additive technology. FDM technology, a layer-by-layer deposition method, is becoming increasingly popular. In FDM, an object is built by depositing molten material according to a predetermined algorithm, layer by layer. But there is a problem: printing parameters such as extrusion ratio, extruder temperature, printing speed, etc. for each raw material vary greatly and depend on the metals, polymers and other components included in the raw material. The parameters are determined experimentally, therefore, for new raw materials it is necessary to establish all the necessary characteristics and production parameters products before feedstocks begin to be used in mass production. In this work, experiments were carried out to determine the physical properties of samples obtained using this technology. Also, X-ray phase analysis was carried out to determine the chemical properties.*
Key words: *extrusive additive technology, phase analysis, FMD printing.*

Введение

На сегодняшний день все большую популярность приобретают аддитивные технологии [1]. Очень распространен метод послойного наплавления – FDM-печать. Он представляет собой процесс аддитивного производства, который реализовывается благодаря экструзии материалов на основе термопластичных полимеров. В FDM объект строится путем нанесения расплавленного материала по заранее установленному алгоритму, слой за слоем. В случае необходимости получить изделия из металла или керамики используют фидстоки – гранулированный материал, смесь мелкодисперсных металлических или керамических порошков с полимерным связующим [2, 3]. Однако различные фидстоки требуют определенных параметров печати, которые определяются эмпирическим путем. Целью данной работы является исследование структуры медных образцов, полученных методом FDM печати с применением фидстоков.

Экспериментальная часть

При создании фидстока использовались нанопорошки меди с небольшим содержанием оксида (Cu_2O), сформированного в результате естественного окисления порошка. Порошки отличаются дисперсностью, поэтому были разделены на 3 отдельные серии. Следующим этапом было спекание образцов. Образцы спекались в печи в форвакууме при температуре 950 °C. Были проведены металлографические исследования образцов на оптическом микроскопе. На рисунках 1–3 представлены структуры образцов. На этапе рентгенофазового

анализа был определен фазовый состав образцов каждой серии. Полученные результаты были обработаны методом Ритвельда. Были построены дифрактограммы. Они представлены на рисунках 4 и 5. Также, были проведены исследования с образцами, напечатанными из MAX-фазы с содержанием меди. Было получено 3 образца, каждый был спечен при различных температурах: при 850 °C, 900 °C и 950 °C. Они были помещены в прибор для исследования прочности материалов путем пластической деформации на трехточечный изгиб.

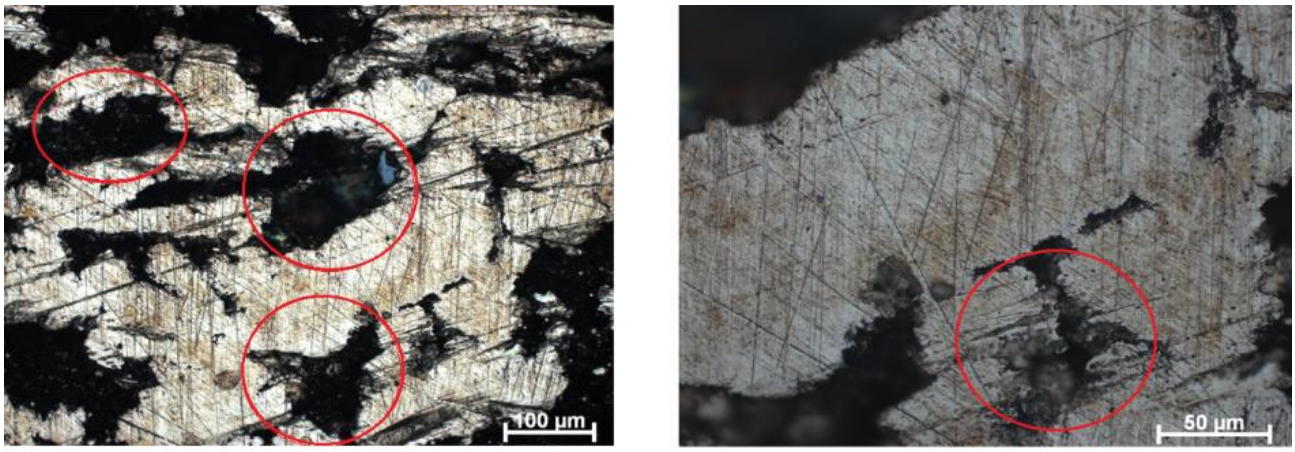


Рис. 1. Структура образцов 1 серии

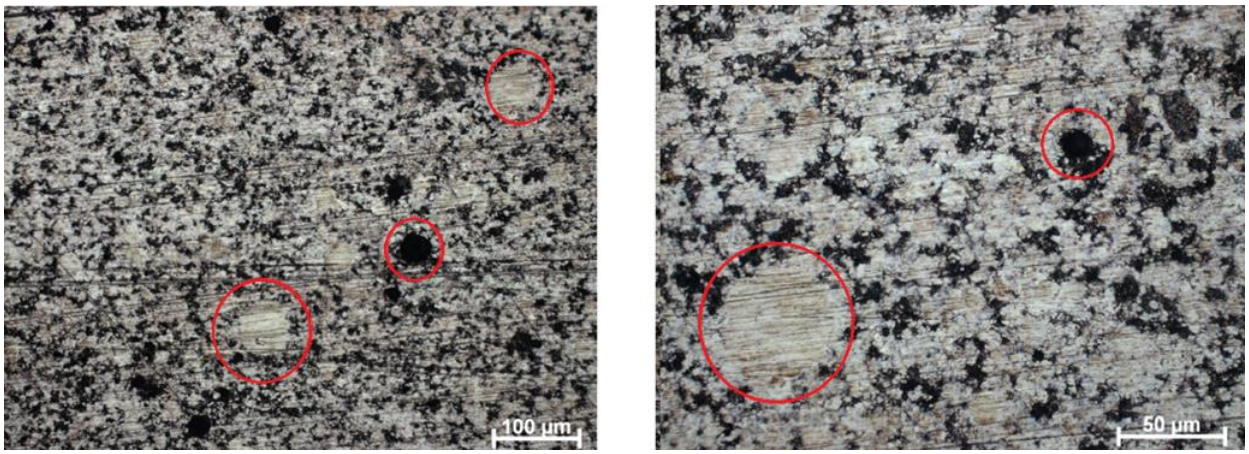


Рис. 2. Структура образцов 2 серии

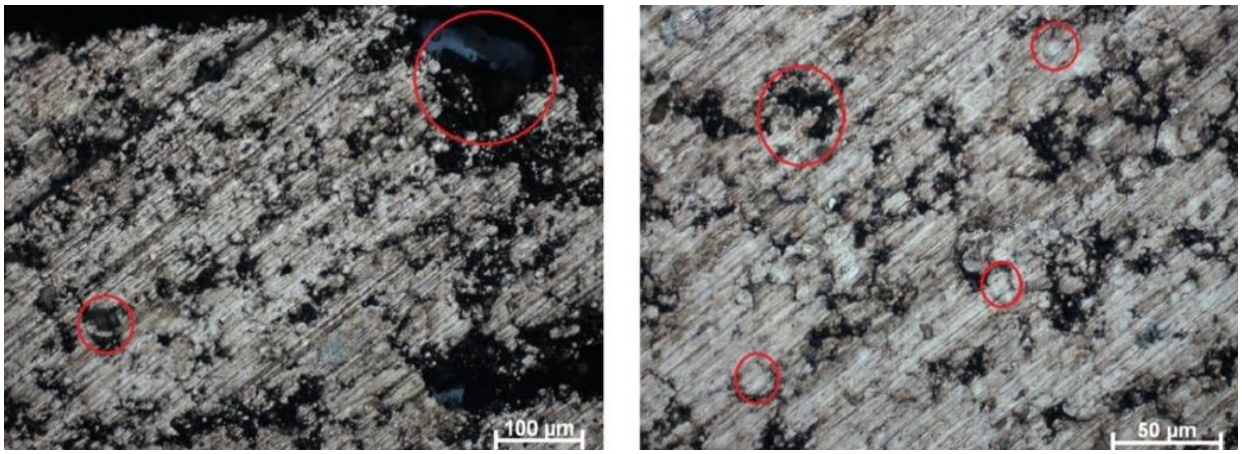


Рис. 3. Структура образцов 3 серии

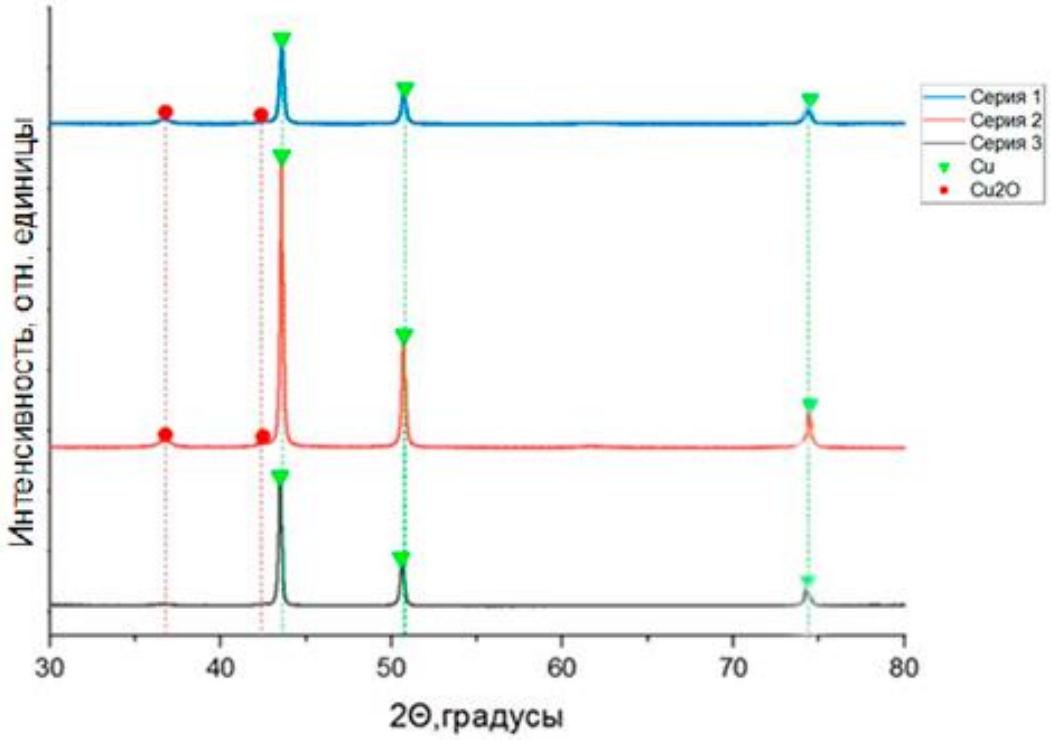


Рис. 4. Дифрактограмма образцов до спекания

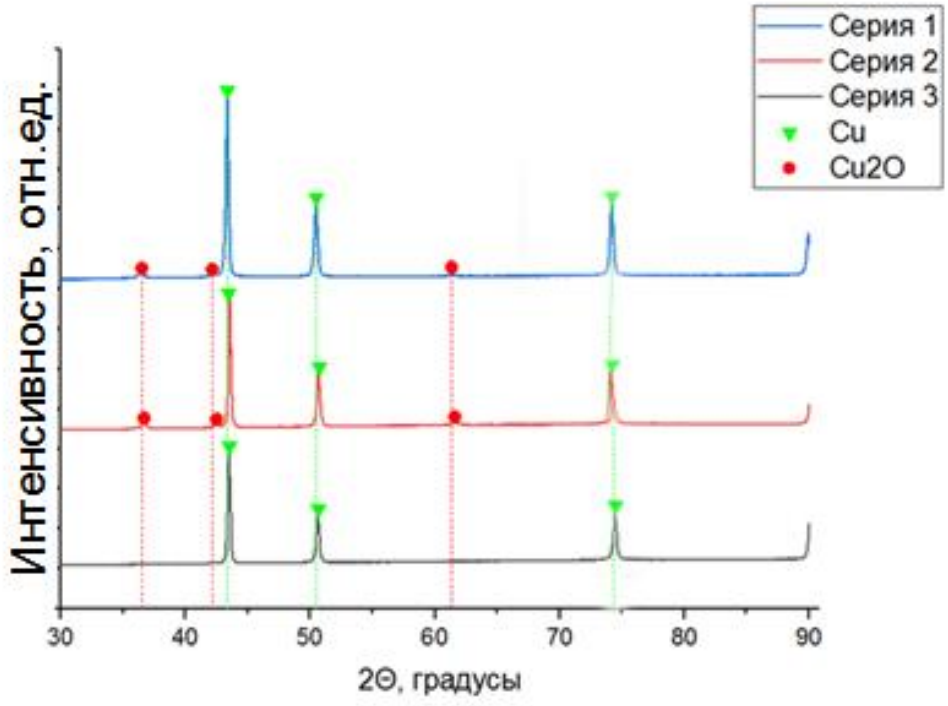


Рис. 5. Дифрактограмма образцов после спекания

По результатам исследований были построены графики зависимости нагрузки от упругой деформации, они представлены на рисунке 6. Также, по графикам был определен модуль Юнга: 1323 МПа для образца, спеченного при 850 °С, 1670 МПа для образца, спеченного при 900 °С и 2553 МПа для образца, спеченного при 950 °С.

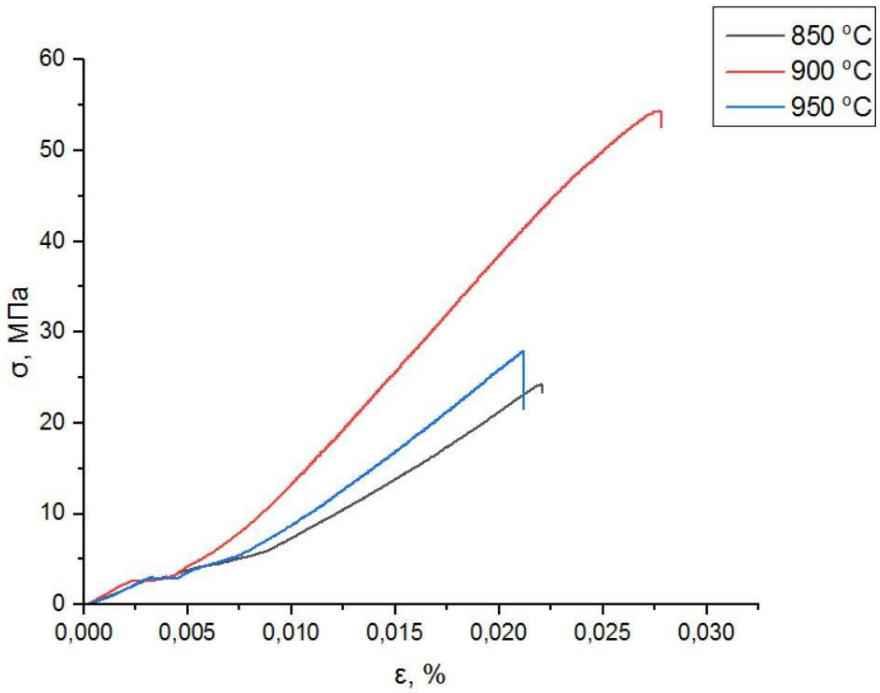


Рис. 6. Графики зависимости нагрузки от упругой деформации для трех различных образцов

Результаты

Выявлено, что при спекании значительно увеличивается количество фаз оксида меди Cu_2O в связи с реакцией с кислородом. До спекания содержание оксида меди в образцах составляет: в первой серии 9,7 %, во второй серии 2,3 %, в третьей серии 1,2 %. После спекания содержание оксида меди в образцах составляет: в первой серии 21,2 %, во второй серии 10,4 %, в третьей серии 9,1 %. По результатам исследования реологических свойств определено, что реологические свойства зависят от дисперсности следующим образом: чем крупнее фидсток, тем более вязким он становится. Установлена зависимость способности к окислению от дисперсности порошков: более мелкий порошок должен быть более активен по отношению к кислороду.

Выводы

По результатам исследования реологических свойств определено, что реологические свойства зависят от дисперсности следующим образом: чем крупнее порошок, тем более вязким он становится. Также выявлено, что при спекании образцов значительно увеличивается количество фаз оксида меди Cu_2O в связи с реакцией с кислородом. Установлена зависимость способности к окислению от дисперсности порошков: чем крупнее порошок, тем он менее активен с кислородом. Определено, что с ростом среднего размера частиц растет и твердость материала.

Список литературы

1. Yufei Chen et. al. Integration of interlayer surface enhancement technologies into metal additive manufacturing: A review // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – Vol. 165. – P. 94–122.
2. Van Pham D. et al. Study into the effects of the feedstock properties and stability on the catalytic hydrocracking of heavy oil // Fuel. – 2023. – Vol. 339. – P. 127427.
3. Liu C. et al. Effect of powders on aluminum nitride components fabricated by PIM // Powder Technology. – 2023. – Vol. 420. – P. 118409.

УДК 519.245:543.427.4

Моделирование гибридного рентгеновского спектрометра в среде Geant4

А.С. Котляревская
Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.О. Павлюк
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ask157@tpu.ru

Geant4 simulation of hybrid X-ray spectrometer

A.S. Kotliarevskaia
Scientific Supervisor: Dr. A.O. Pavliuk
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ask157@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we developed a computational model of hybrid device for determining concentration of actinides in radioactive waste and processing medium. The device uses X-ray fluorescence spectrometry and X-ray densitometry methods. The model is created with Geant4 toolkit and allows getting spectra of model solutions (U, Np, Pu or Am in nitric acid) from two semiconductor detectors (SDD and CZT) in wide range of concentration (from 1 to 300 g/l). Obtained theoretical spectra are aimed to help with estimation of possible sensitivity of the applied methods and with adjusting prototype parameters such as measuring cuvette size and material.*
Key words*: X-ray fluorescence, K-edge densitometry, computational simulation, Geant4*

Введение

В настоящий момент в области обеспечения контроля жидких радиоактивных отходов и технологических растворов, содержащих ядерные материалы и радиоактивные вещества, существует потребность в средствах измерения (СИ), покрывающих широкий диапазон концентраций и обеспечивающих достаточную точность измерения. Гибридные приборы, совмещающие функции рентген-флуоресцентного анализатора (РФА) и рентгеновского плотномера, особенно перспективны для решения подобного класса задач.

Применение компьютерного моделирования при проектировании новых СИ позволяет упростить разработку путём выявления возможных технических проблем, связанных с выбором материалов, конструкцией устройства, параметрами эксплуатации и т. д. Geant4 позволяет моделировать процесс переноса ионизирующего излучения в широком диапазоне энергий в различной геометрии при помощи метода Монте-Карло и благодаря своей гибкости зарекомендовал себя как инструмент для решения обширного спектра задач [1].

Настоящее исследование нацелено на создание компьютерной модели гибридного устройства для измерения концентраций смеси актинидов в пробах радиоактивных отходов на основе специализированного программного продукта Geant4 и определение влияния параметров измерительной кюветы на результат измерения пробы.

Экспериментальная часть

В настоящей работе был усовершенствован подход, представленный в работах [2, 3], за счет замены нескольких функциональных частей прибора. В устройстве использована рентгеновская трубка с рабочим напряжением 160 кВ, а также кремниевый дрейфовый детектор для регистрации характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) и детектор на основе кристалла из кадмий-цинк-теллура (CdZnTe). Для реализации данного подхода разработана модель с несколькими базовыми объёмами, представленными на рис. 1. Вся измерительная система помещена в стальной корпус.

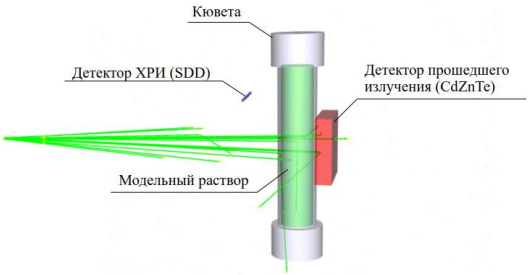


Рис. 1. Геометрия модели измерительного устройства

Спектр излучения рентгеновской трубки $I(E)$ задан при помощи формулы Крамерса [4]:

$$I(E) = \frac{KZ}{(hc)^3} E^2 (E_0 - E),$$

где K – коэффициент пропорциональности; Z – зарядовое число материала мишени; h – постоянная Планка; c – скорость света; E_0 – максимальная энергия излучения.

Основной модуль физической модели взаимодействий частиц представлен библиотекой G4EmLowEPPhysics, которая позволяет ограничиться расчётом электромагнитных взаимодействий [5]. Также в модель введена поправка на статистическую компоненту энергетического разрешения детектора (*FWHM*) в соответствии с формулой [6]:

$$FWHM \approx 2{,}355\sqrt{F\omega E},$$

где F – фактор Фано; ω – энергия, затрачиваемая на рождение носителя заряда; E – энергия излучения.

Результаты

В результате моделирования получены спектры для растворов нитрата уранила при различной гипотетической концентрации U (рис. 2) и объёме измерительной кюветы (рис. 3).

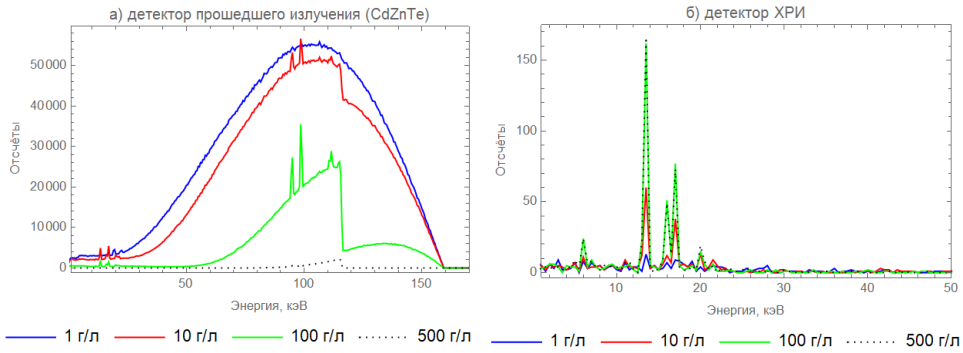


Рис. 2. Спектры для раствора нитрата уранила при различных концентрациях U: а) детектор прошедшего излучения (CdZnTe); б) детектор ХРИ

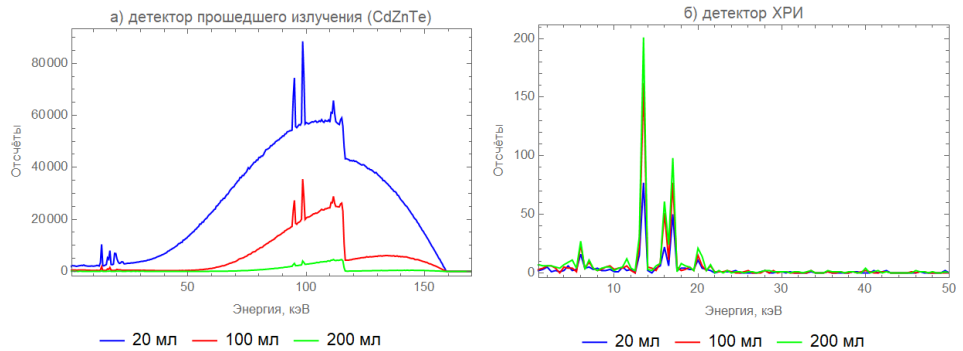


Рис. 3. Спектры для 10% раствора нитрата уранила при различном объёме кюветы: а) детектор прошедшего излучения (CdZnTe); б) детектор ХРИ

Спектр на рис. 2а демонстрирует увеличение контрастности спектра с увеличением концентрации U до 100 г/л, что способствует повышению точности измерений. В свою очередь, спектры на рис. 3б демонстрируют замедление роста интенсивности *L*-линии U (13,6 кэВ) с увеличением концентрации элемента более 100 г/л.

На рис. 3 отчётливо видна зависимость интенсивности спектров от объёма измерительной кюветы (толщины просвечиваемого слоя). Исходя из полученных данных, можно оценить оптимальный объём пробы (100 мл) для получения наиболее точных результатов.

Также проведено сравнение трёх материалов кювет (стали, полистирола и кварцевого стекла) и показано, что наименьшие искажения в получаемые спектры вносит кювета из полистирола. Отмечено, что, в отличие от сцинтилляционного детектора, результаты моделирования которого представлены в работе [3], CdZnTe-детектор является более перспективным, так как позволяет идентифицировать пики *K*- и *L*-линий, а также отчётливо наблюдать поглощение по *K*-краю.

Заключение

Разработанная компьютерная модель гибридного СИ, совмещающего функционал РФА и рентгеновского плотномера, позволяет оценивать ожидаемую чувствительность каждого из применяемых методов, а также осуществлять подбор конструкционных параметров СИ.

Продемонстрировано, что РФА обладает преимуществом в точности результатов измерений в диапазоне более низких концентраций (до 100 г/л), а рентгеновская плотнометрия – в области более высоких (более 100 г/л), что согласуется с данными предыдущих исследований [6]. Определены оптимальный объём пробы (100 мл) и материал кюветы (полистирол) для текущей версии СИ. Представлены преимущества CdZnTe-детектора.

Планируется дальнейшая доработка модели с целью более точного воссоздания функции отклика детектора, а также расширение её функционала (в том числе учёт собственного излучения пробы).

Работа выполнена в рамках программы Приоритет 2030 (проект № Приоритет 2030-НИП/ЭБ-039-375-2023).

Список литературы

1. Agostinelli S. и др. Geant4–a simulation toolkit // Nucl. Inst. and Methods in Phys. Res., A. – 2003. – Т. 506, № 3. – С. 250–303.
2. Белоусов М.П. и др. Установка комплексного определения параметров растворов ОТВС // АНРИ. – 2023. – № 2. – С. 50–66.
3. Котляревская А.С., Павлюк А.О. Моделирование в среде Geant4 спектров рентгенофлуоресцентных и денситометрических измерений. // Известия Томского политехнического университета. Промышленная кибернетика. – 2023. – Т. 1, № 3. – С. 7–13.
4. Kramers H.A. On the theory of X-ray absorption and continuous X-ray spectrum // Phil. Mag. – 1923. – Т. 46, № 275. – С. 836–871.
5. Guide for Physics Lists: Rev 7.0. – Текст: электронный // Geant4: официальный сайт. – 1999-2022. – URL: https://geant4-userdoc.web.cern.ch/UsersGuides/PhysicsListGuide/html/index.html (дата обращения: 20.02.2024).
6. PANDA: Пассивный неразрушающий анализ ядерных материалов. Справочник / Под ред. Д. Райлли, Н. Энслина, Х. Смита, С. Крайнер; перевод с английского ВНИИА. – 2007. – 720 с.

УДК 534.422

Случайные резонансы в многоатомных молекулах: $H_2C = CD_2$, состояния ($v_2 = 1$, A1)/($v_7 = 2$, A1)/($v_8 = 2$, A1)

Д.А. Кузьминов, П.А. Глушков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dak97@tpu.ru

Random resonances in polyatomic molecules: $H_2C = CD_2$, states ($v_2 = 1$, A_1)/($v_7 = 2$, A_1)/($v_8 = 2$, A_1)

D.A. Kuzminov, P.A. Glushkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,
E-mail: dak97@tpu.ru

Abstract. *The work is devoted to the experimental and theoretical study of the deuterated ethylene isotopologue* $H_2C = CD_2$. *Spectra recorded with high resolution of* 0,0025 cm^{-1} *in the region of* 13000–2000 cm^{-1}. *The* v_2, $2v_7$ *and* $2v_8$ *bands analyzed by use of* CD-*method. The main contributions to the off-diagonal resonace blocks of the effective Hamiltonian, which describe Coriolis-type resonances, are calculated.*

Key words*: molecular spectroscopy, effective Hamiltonian, random resonances, method of combinational differences.*

Введение

Молекула этилена важна для многочисленных научных и прикладных задач физики, химии, астрофизики, метеорологии, атмосферной оптики. Этилен – это природное ненасыщенное органическое соединение, содержащееся в окружающем воздухе и влияющее на химический состав атмосферы и глобальный климат. В результате реакции с гидроксильным (OH) радикалом этилен играет значительную роль в химии тропосферы и образовании озона. Этилен является одним из наиболее важных веществ, изучаемых в астрофизике. Он был обнаружен в атмосферах внешних планет Юпитера, Сатурна, Нептуна. Поэтому в течение многих лет молекула этилена и ее различные изотопологи были предметом обширных исследований.

Экспериментальная часть

Исследуемый спектр высокого разрешения молекулы $CH_2 = CD_2$ зарегистрирован в области 1060–2000 $см^{-1}$, где расположены полосы v_2, $2v_7$ и $2v_8$. С помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker IFS-125HR были сняты два спектра, при общих экспериментальных условиях: температуре 294 К и разрешении 0,0025 $см^{-1}$. Различие заключается в длине оптического пути – 16 м и 24 м – и давлении – 0,3 мбар и 1,4 мбар, соответственно. Два спектра необходимы для проведения наиболее полного анализа серий переходов с большими значениями квантовых чисел J, K_a, для которых линии становятся слабо интенсивными. На Рисунке 1 приведен обзорный спектр, зарегистрированный с меньшим давлением.

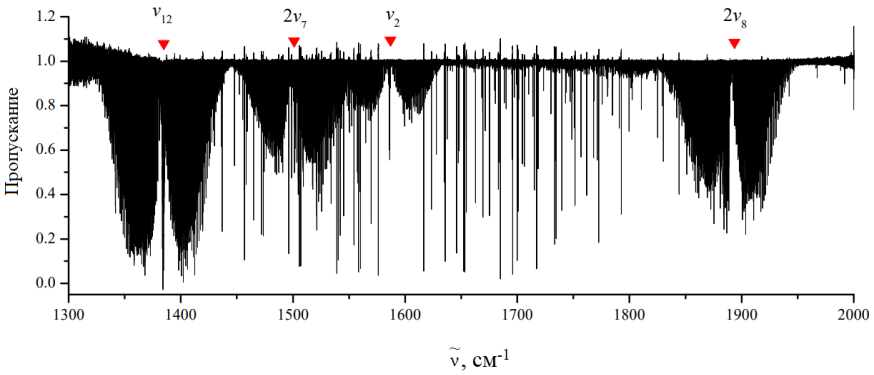


Рис. 1. Обзорный спектр молекулы $CH_2 = CD_2$, зарегистрированный с давлением 0,3 мбар и длиной пути 16 м при комнатной температуре

Рассматриваемые полосы в заданном диапазоне ν_2 (растяжение C=C) и $2\nu_7$ (первый обертон внеплоскостного колебания CH_2=CD_2) являются полосами *a* – типа [1]. Правила отбора для таких полос:

$$\Delta J = 0, \pm 1; \Delta K_a = 2n; \Delta K_c = 2n+1.$$

В дальнейшем будет решена обратная спектроскопическая задача: определены вращательные, центробежные и резонансные параметры, которые входят в систему резонирующих состояний.

Теоретический метод исследования

В данном диапазоне присутствуют полосы $\nu_{12}(A_1)$, $2\nu_{10}(A_1)$, $\nu_7+\nu_{10}(A_2)$, $\nu_4+\nu_{10}(B_2)$, $\nu_4+\nu_7(B_1)$ соответствующие состояния которых резонируют по типам Ферми, Дарлинг-Денниссона и Кориолиса [3], которые образуют систему резонирующих состояний. В рассматриваемом диапазоне энергий расположено 16 таких полос, из которых ν_2, $2\nu_7$ и $2\nu_8$ являются одними из самых ярких и интенсивных. Энергии верхних состояний полос ν_2 и $2\nu_7$ уже рассчитаны, производится расчёт энергий нового состояния, которое также важно, так как даст большой вклад в расчёт гамильтониана - $2\nu_8$, центр полосы для которой рассчитан на основе параметров из работы [2].

Метод эффективных операторов, используемый для теоретического анализа, включая описание резонансных взаимодействий построен для 8 состояний. Матрица эффективного оператора, при этом, имеет вид, приведенный на Рисунке 2.

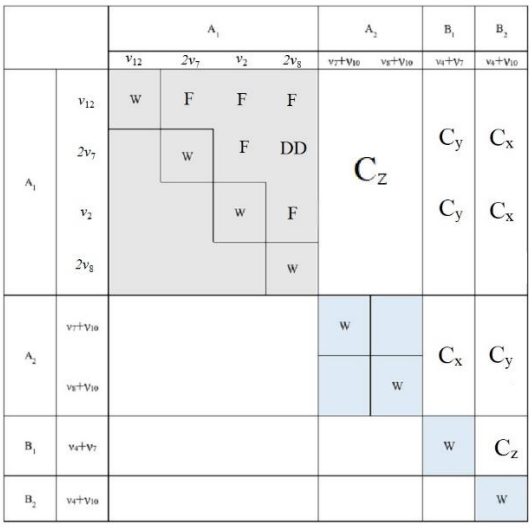


Рис. 2. Матрица эффективного оператора

$$H_{eff} = \sum_{vv'} H^{vv'} \quad (1)$$

Эффективный гамильтониан (1) содержит в диагональной части W – гамильтониан Уотсона [1]:

$$H_{vv} = E^v + [A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J_{xy}^2 -$$
$$\Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v [J_z^2, J_{xy}^2] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 +$$
$$[J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4] + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^6 +$$
$$[J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6] + P_K^v J_z^{10} + [J_{xy}^2, p_K^v J_z^8]$$

A^v, B^v, C^v – эффективные вращательные параметры с колебательным состоянием v, а другие параметры представляют собой коэффициенты центробежных искажений разного порядка.

Между атомами возникает связь, и за счёт передвижения по ним электронов возникают ангармонические силовые колебания. Происходит колебание атомов, а именно удлинение/укорачивание связей и изменение угла между ними. Потенциальная энергия, входящая в состав гамильтониана, складывается из этих силовых параметров.

Анализ спектра молекулы $CH_2 = CD_2$ полос ν_2, $2\nu_7$ и $2\nu_8$ выполнен с использованием метода комбинационных разностей до максимального значения квантового числа K_a = 12, квантовое число в некоторых сериях достигает значений J^{max} = 41. Параметры основного состояния и его структура были взяты из работы [3].

Результаты

Проведен анализ колебательно-вращательных переходов в полосах ν_2, $2\nu_7$ и $2\nu_8$. Всего найдено 3015 переходов. Количество экспериментально определенных колебательно-вращательных уровней составило 722.

Заключение

Выполненный анализ колебательно-вращательных полос дает информацию о положениях линий поглощения этилена $H_2C = CD_2$ в спектральной области 1300–1650 см$^{-1}$. Полученная информация используется для решения обратной спектроскопической задачи в модели эффективных операторов с учетом резонансных взаимодействий типа Ферми и Кориолиса.

Список литературы

1. Bézard B., Moses J.L., Lacy J., Greathouse T., Richter M., Griffith C. Detection of ethylene (C_2H_4) on Jupiter and Saturn in non-auroral regions // Bull. Am. Astron. Soc. – 2001. – Vol. 33. – P.1079.

2. Martin, Jan M. L. et al. The anharmonic force field of ethylene, C_2H_4, by means of accurate ab initio calculations // The Journal of chemical physics. – 1995. – Vol. 103, № 7. – P.2589–2602.

3. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Berezkin K.B., Sklyarova E.A, Maul C. Study of the High Resolution FTIR Spectrum of CH_2=CD_2 in the Region of 1300–1450 cm^{-1}: the ν_{12} (A1) and $2\nu_{10}$ (A1) Bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2015. – Vol. 161. – P.180–96.

4. Harper J., Duncan J.L. High-resolution infrared study of ethylene-1,1-D2 in the 2000 to 1200 cm^{-1} region // J. Mol. Spectrosc. – 1982. – Vol. 95. – P.413–31.

УДК 621.793.79:620.178.2

Исследование влияния содержания Si на деформацию и разрушение покрытий Ti-Al-Ta-Si-N при одноосном растяжении

Е.Д. Кузьминов[1], В.С. Улько[1,2], А.Ю. Дербин[1]
Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.Р. Шугуров[1,]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: evgenij_kuzminov00@mail.ru

Investigation of the influence of Si content on deformation and fracture of Ti-Al-Ta-Si-N coatings under uniaxial tension

E. D. Kuzminov[1], V.S. Ulko[1,2], A.Yu. Derbin[1]
Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov[1]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: evgenij_kuzminov00@mail.ru

Abstract. *The effect of Si alloying of Ti-Al-Ta-N coatings on their crack resistance and adhesive strength under uniaxial tension is investigated. It is shown that the hardness, reduced Young's modulus and residual compressive stresses increase with the addition of Si. The alloying is found to lead to a shift in the ultimate strain to failure towards larger values and an increase in the density of transverse cracks. It is also revealed that the shear strength of the interface between the Ti-Al-Ta-Si-N coatings and the steel substrate increases with increasing silicon content, reaching a maximum at 7.5 at. % Si.*
Key words: *Ti-Al-Ta-Si-N, mechanical characteristics, uniaxial tension.*

Введение

Система Ti-Al-N является одним из наиболее распространенных материалов для получения защитных покрытий благодаря своей износостойкости и стойкости к окислению [1, 2]. Однако, несмотря на высокую твердость данных покрытий, введение Al в решетку TiN также может приводить к снижению их трещиностойкости, а следовательно, и к ухудшению износостойкости. Решением данной проблемы является легирование данных покрытий дополнительными химическими элементами. В частности, введение Ta в покрытия Ti-Al-N позволяет существенно повысить их трещиностойкость и термическую стабильность [3–6]. При этом покрытия Ti-Al-Ta-N, как правило, характеризуются столбчатой структурой. Границы столбчатых зерен являются путями для быстрого распространения трещин через всю толщину покрытия с их последующим отклонением на границе раздела покрытие/подложка, что обусловливает отслоение и скалывание фрагментов покрытия. Возможным решением этой проблемы может быть создание в покрытиях на основе Ti-Al-Ta-N двухфазной аморфно-нанокристаллической структуры, например, путем легирования их кремнием [7, 8]. На сегодняшний день в литературе отсутствуют данные о влиянии Si на зарождение и распространение трещин в покрытиях на основе системы Ti-Al-Ta-N. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния содержания Si на трещиностойкость и адгезионную прочность покрытий Ti-Al-Ta-Si-N при их одноосном нагружении.

Экспериментальная часть

Покрытия Ti-Al-Ta-Si-N наносили методом реактивного магнетронного распыления в среде из смеси газов аргона и азота на подложки из стали марки 12Х18Н10Т и монокристаллического кремния. Стальные подложки представляли собой лопатки толщиной 1,5 мм. Длина и ширина их рабочей части составляли 21 и 3 мм соответственно. Осаждение покрытий проводили с помощью двухмагнетронной распылительной системы с использованием мишеней Ti/Al/Si (50/40/10 ат. %) и Ta (99,9 ат. %). Элементный состав, определенный методом энергодисперсионной спектроскопии, представлен в таблице 1. Содержание Ta в покрытиях поддерживалось постоянным (5 ат.%), тогда как концентрация кремния изменялась от 0 до 10 ат. %. Толщина покрытий составила 3 мкм.

Таблица 1

Элементный состав покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-Si-N

Номер образца	Ti, ат.%	Al, ат.%	Ta, ат.%	Si, ат.%	N, ат.%
1	20,5	24,5	5,0	0,0	50,0
2	18,5	22,5	5,0	4,0	
3	18,0	22,0	5,0	5,0	
4	17,5	21,5	5,0	6,0	
5	17,0	20,5	5,0	7,5	
6	16,0	19,0	5,0	10,0	

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифракции были изучены внутренняя микроструктура и фазовый состав покрытий соответственно. Механические характеристики покрытий были исследованы методом наноиндентирования. Исследование деформации и разрушения покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-N проводили методом одноосного растяжения. Изучение поверхности образцов во время одноосного растяжения производили с помощью цифровой камеры с частотой съемки 1 кадр в секунду.

Результаты

Методом рентгеновской дифракции установлено, что исследованные покрытия имеют ГЦК структуру типа NaCl (B1), преимущественная ориентация которых изменялась с (111) для покрытий Ti-Al-Ta-N на (200) для покрытий с 6 ат.% Si. Дальнейшее увеличение содержания кремния до 10 ат. % привело к аморфизации покрытия, что выражено в снижении интенсивности и уширении рентгеновских пиков покрытий. Исследования поперечного сечения образцов методами СЭМ и ПЭМ показали, что при введении 5 ат. % кремния и выше покрытия приобретают двухфазную аморфно-нанокристаллическую структуру, которая становится менее выраженной при увеличении содержания Si.

Методом наноиндентирования показано, что твердость и приведенный модуль Юнга покрытий сначала увеличиваются с ростом содержания кремния, достигая максимальных значений 41,0 ГПа и 360 ГПа соответственно в покрытиях с 5 ат. % Si. Причина этого заключается в образовании в данном покрытии тонких прослоек аморфной зернограничной фазы нитрида кремния. Дальнейшее увеличение содержания легирующего элемента приводит к снижению механических характеристик покрытий Ti-Al-Ta-Si-N вследствие увеличения толщины прослоек аморфной фазы между зернами основной фазы Аналогичную зависимость демонстрируют остаточные сжимающие напряжения, максимальная величина которых (-5,9 ГПа) достигается в покрытиях с 5 ат. % Si.

Проведенные исследования выявили у всех покрытий четырехстадийный характер разрушения при одноосном растяжении. На первой стадии в покрытиях возникли поперечные трещины (при деформациях ε_I = 1,72–3,45 %), плотность распределения которых N_t быстро росла с увеличением степени деформации. Вторая стадия разрушения (ε_{II} = 3,44–5,52 %)

характеризовалась снижением скорости роста плотности распределения поперечных трещин. При деформациях ε_{III} = 6,96–9,53 % наступила третья стадия разрушения покрытий на основе системы Ti-Al-N, на которой в них образовались диагональные трещины. Четвертая стадия, характеризующая начало скалывания покрытий, наступила при деформациях ε_{IV} = 14,78–18,34 %. Согласно полученным результатам у всех исследованных покрытий, легированных Si, величина N_t оказалась выше, чем у покрытия Ti-Al-Ta-N. Сдвиговая прочность границы раздела покрытие/подложка также увеличилась при добавлении кремния, что свидетельствует о повышении адгезионной прочности покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-N при их легировании Si. Максимальное значение сдвиговой прочности было получено у покрытия с 7,5 ат. % Si, тогда как дальнейшее повышение содержания легирующего элемента приводит к снижению данного параметра.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что легирование покрытий Ti-Al-Ta-N кремнием приводит к формированию в них двухфазной аморфно-нанокристаллической структуры вместо столбчатой, которая наблюдалась у покрытий Ti-Al-Ta-N. Увеличение содержания Si способствует повышению твердости, приведенного модуля Юнга и остаточных сжимающих напряжений в покрытиях, достигающих максимума в покрытиях, содержащих 5 ат. % Si. Испытания на одноосное растяжение продемонстрировали рост трещиностойкости и адгезионной прочности покрытий на основе системы Ti-Al-Ta-N при повышении содержания кремния до 7,5 ат. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-19-00441). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН

Список литературы

1. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 342. – P. 58–79.

2. Bartosik M., Rumeau C., Hahn R., Zhang Z.L., Mayrhofer P.H. Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing // Sci. Rep.– 2017. – Vol. 7. – P. 16476.

3. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Kasterov A.M., Panin A.V. & Dmitriev A.I. Tuning of mechanical properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings through Ta alloying //Surf. Coat. Technol. – 2020. – Vol. 382. – P. 125219.

4. Rachbauer R., Holec D., Mayrhofer P.H. Increased thermal stability of Ti–Al–N thin films by Ta alloying // Surf. Coat. Technol. – 2012. – Vol. 211. – P. 98–103.

5. Mayrhofer P.H., Rachbauer R., Holec D., Rovere F., Schneider J.M. Protective Transition Metal Nitride Coatings // Comprehensive Materials Processing. Elsevier Ltd. – 2014. – P. 355–388.

6. Yang Y., Xu Y.X., Chen L., Mayrhofer P.H. Improved Ti-Al-N coatings through Ta alloying and multilayer architecture // Surf. Coat. Technol. – 2017. – Vol. 328. – P. 428–435.

7. Veprek S., Veprek-Heijman M. G., Karvankova, P. & Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites //Thin solid films. – 2005. – Vol. 476, № 1. – P. 1–29.

8. Chen M., Cai F., Chen W., Wang Q., Zhang S. Influence of vacuum annealing on structures and properties of Al-Ti-Si-N coatings with corrosion resistance // Surf. Coat. Technol. – 2017. – Vol. 312. – P. 25–31.

УДК 536.752

Формирование композита на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, полученного методом электрического взрыва проводников

Е.С. Леонова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: esl24@tpu.ru

Formation of the composite based on magnesium hydride and nanoscale nickel produced by electric explosion of wires

E.S. Leonova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: esl24@tpu.ru

Abstract. *The general regularities of hydrogen interaction with nickel nanopowder synthesised for the first time by the method of electric explosion of conductors were studied in this work. Magnesium is one of the most suitable materials for hydrogen storage, the disadvantage of which is its high sorption and desorption temperature. In order to extract hydrogen, high energy must be applied. Therefore, in this work, a composite based on magnesium hydride and nanoscale nickel obtained by electrical explosion of conductors is used as a catalytic additive in the range (1-15 wt%) and synthesis parameters: drum rotation frequency of 900 rpm and synthesis duration of 180 minutes. Thus, a composite based on magnesium hydride and nickel nanopowder was synthesised by planetary ball milling and then the patterns of influence of synthesis parameters and composition of composites on morphology, structural and phase state were established for the obtained composites using SEM and EDS analyses.*

Key words: *nickel, hydrogen, magnesium hydride, activation energy, mechanochemical synthesis, electrical explosion of conductors, nanoscale powders.*

Введение

В связи с истощением нефтяных ресурсов и ухудшением экологической обстановки, возникла проблема глобального потепления, ее причиной является деятельностью людей. При сжигании ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается углекислый газ CO_2, он приводит к возникновению парникового эффекта и перегреву планеты. Поэтому серьезную актуальность приобрела разработка альтернативных источников энергии, которые поспособствуют решению данной проблемы [1]. Водород как энергоноситель является наиболее перспективным дополнением к источникам энергии, получаемым из ископаемого топлива, так как обладает высокой топливной эффективностью (141,7 МДж/кг) и экологической чистотой (продуктом сгорания является вода). Гидриды металлов, в частности гидрид магния MgH_2, являются перспективным методом хранения водорода. Этот метод характеризуется доступностью, насыпной плотностью (109 г H_2/л) и высокой емкостью (7,6 масс. %) [2–3]. Однако следует отметить, что гидрид магния имеет высокую температуру сорбции и десорбции и низкую скорость этих процессов. Поэтому необходимо разработать методику снижения энергии активации десорбции водорода [4–7]. Одним из направлений является синтез композитов на основе гидрида магния и каталитических добавок, в качестве которых могут выступать металлы и их оксиды. Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) является одним из перспективных методов получения каталитических добавок к гидриду магния.

Экспериментальная часть

Были получены композиционные материалы на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, полученного методом электрического взрыва проводников, в диапазоне (1–15 масс. %) и параметров синтеза: частоте вращения барабанов 900 об/мин и продолжительностью синтеза 180 минут.

Результаты

Для полученных композитов были установлены закономерности влияния параметров синтеза и состава композитов на морфологию, структурно-фазовое состояние. На рисунке 1 наблюдается присутствие необходимых фаз в композитах.

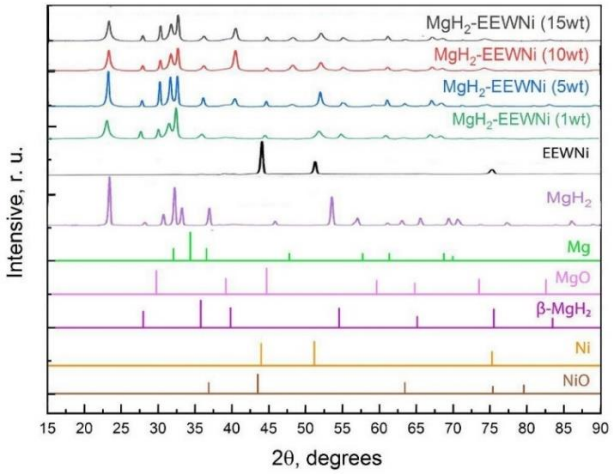


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ композитов

Микроструктуру композитов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, SEM), приведенной на рисунке 2.

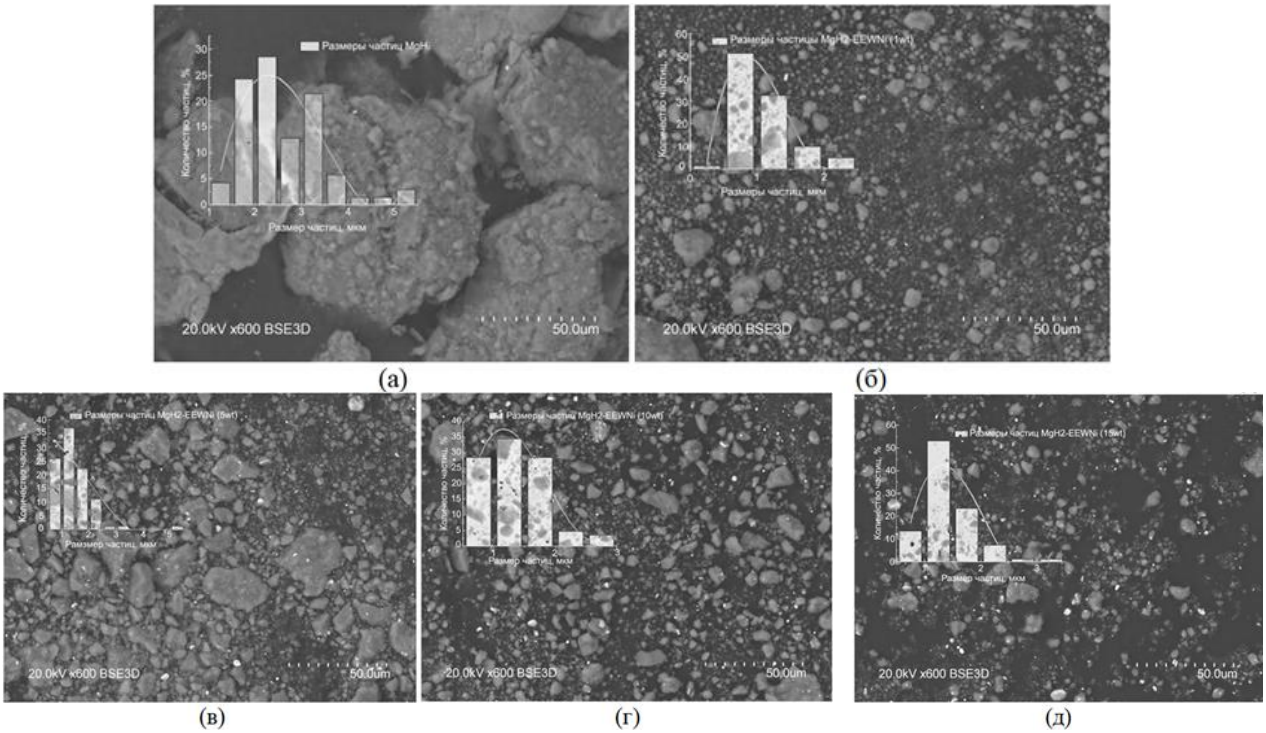


Рис. 2. SEM изображения композитов на основе гидрида магния и наноразмерного никеля и соответствующие им гистограммы: а – MgH_2; б – 1 масс. %; в – 5 масс. %; г – 10 масс. %; д – 15 масс. %

Сканирующая электронная микроскопия может использоваться для изучения топографии поверхности, структуры и фазового состава материалов. SEM оснащен энергодисперсионным спектрометром для микроанализа, с помощью пучка электронов атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение.

Заключение

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что распределение наноразмерного никеля на более крупных частицах гидрида магния представляет из себя структуру core-shell structure. Если сопоставить между собой результаты ЭДС, можно заметить, что структура core-shell structure достигается при 1 масс. %, а при 10 и 15 масс. % увеличивается лишь число образовавшихся агломератов, что не имеет смысла, так как агломераты не влияют на каталитический эффект.

Список литературы

1. Борисов Д.Н. Водород-аккумулирующие сплавы и композиты на основе магния // ISJAEE. – 2008. – С. 33–38.
2. Можжухин С.А., Арбузов А.А., Тарасов Б.П. Влияние добавок восстановленного оксида графита и никеля на процесс обратимого гидрирования магния // ISJAEE. – 2015. – С. 78.
3. Middeli A., Dincer I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32, № 5. – P. 511–524.
4. Фурсиков П.В., Слепцова А.М., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Фазовый состав и микроструктура сорбирующих водород композитов эвтектического сплава Mg-Ni с графеноподобным материалом // ЖФХ. – 2020. – Vol. 94, № 5. – С. 789–795.
5. Фурсиков П.В., Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Можжухин С.А., Арбузов А.А., Лапшин А.Н., Ходос И.И., Тарасов Б.П. Микроструктура водородсорбирующих композитов на основе эвтектического сплава магния с никелем // ЖПХ. – 2022. – Т. 95, № 8. – С. 1006–1010.
6. Kudiiarov V., Elman R., Kurdyumov N., Laptev R. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH2/MIL-101(Cr) composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 976.
7. Lyu J., Elman R., Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and experimental research of hydrogen storage properties of Mg and Mg-Al hydrides // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 938.

УДК 538.975; 539.231; 539.951

Деформационное поведение и сверхэластичность проволок из сплава TiNi с поверхностными Ti-Ni-Ta сплавами при циклических нагружениях кручением

В.В. Лобань[1], Ф.А. Дьяченко[2]
Научный руководитель: 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, пр. Академический, 2/4, г. Томск, 634055
E-mail:slavalob357@gmail.com

Deformation behavior and superelasticity of TiNi alloy wires with Ti-Ni-Ta-based surface alloys under cyclic torsional loading

V.V. Loban'[1], F.A. D'yachenko[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner[1,2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: slavalob357@gmail.com

Abstract. *This work presents the results of a study of the deformation behavior and superelasticity of Ti-Ni-Ta-based surface alloys synthesized on the TiNi-substrate (wires with a diameter of 0.95) after quasi-static and cyclic torsion. It has been found that the electron-beam synthesis does not have a critical effect on the integral inelastic properties of the TiNi-substrate, but, on the contrary, leads to an increase in the strength characteristics of the material, as well as to an increase in the accumulation and recovery of inelastic deformations. Subsequent heating of TiNi-specimens with surface Ti-Ni-Ta alloys to T ≅ 323 K after the end of cyclic tests leads to a complete return of the accumulated deformation.*
Key words: *nickel titanium alloy, wires, Ti-Ni-Ta-based surface alloys, torsion tests, superelasticity.*

Введение

Сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi) используются в медицине для имплантатов [1]. Эти сплавы проявляют уникальные свойства – эффекты памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ), что делает их особенно важными и необходимыми для использования в медицине. В связи с расширением потребности в разработке имплантатов, особенно в области эндоваскулярной и кардиохирургии, требуется все более высокий уровень технологии производства и обработки материалов [1].

При эксплуатации имплантатов из сплавов TiNi, данные изделия, находясь в биологических средах, подвергаются как химическим, так и сложным циклическим, знакопеременным деформационным воздействиям, что может приводить к деградации поверхностного слоя и, в конечном счете, к разрушению изделия [1]. Модификация поверхности позволяет обезопасить материал от внешнего воздействия, улучшать функциональные (коррозионная стойкость, биосовместимость, рентгеноконтрастность) свойства сплава. Тем не менее, поверхностные обработки могут приводить к изменению интегральных физико-механических характеристик сплава TiNi, в том числе к подавлению неупругих свойств (ЭПФ-СЭ).

Модифицировать поверхность сплавов TiNi, без критического влияния на интегральные физико-механические характеристики, можно с использованием аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа синтеза поверхностных сплавов (ПС) на основе систем из Ti, Ni и Ta [2, 3]. Тем не менее, важно установить, какие изменения неупругих свойств (ЭПФ-СЭ)

сплава TiNi происходят при испытаниях на кручение при наличии ПС на его поверхности, в том числе при кручении опытных TiNi-образцов – прототипов миниатюрных проволочных изделий из сплава TiNi для медицины [1], таких как сосудистые имплантаты, эндохирургический инструментарий.

Цель работы – исследовать деформационное поведение и сверхэластичность проволок из сплава TiNi с поверхностными Ti-Ni-Ta сплавами при циклических нагружениях кручением.

Материалы и методы исследования

Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi (Euroflex, Германия). Химический состав сплава: Ti – 50,84 ат. % Ni. В работе исследованы TiNi-образцы в виде проволок круглого сечения диаметром ~ 0,95 мм. Проволоку из намотки выпрямляли путём пропускания электрического тока с натяжением (на 1 метр длины удлинение составляло ~ 1 см). После выпрямления, полученные проволоки длиной ~ 1 м механически разделяли на проволоки длиной ~ 60 мм. Далее проводили электролитическую полировку (состав и концентрация кислот в пропорциях 3 ч. уксусной CH_3COOH + 1 ч. хлорной $HClO_4$, время полировки (t от ~ 5 до ~ 10 с), величина силы тока и напряжения ($I \approx 3$ А, U от ~ 15 до ~ 20 В), температура водно-ледяной смеси ($T \approx 278$ К)). Промывку в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой проводили при $T \approx 298$ К, в течение $t = 15$ мин.

Формирование поверхностных сплавов на основе системы Ti-Ni-Ta на TiNi-подложке с использованием аддитивного тонкопленочного электронно-пучкового способа синтеза осуществляли в едином вакуумном цикле на модернизированной установке «РИТМ-СП» (*ООО «Микросплав»*, Россия) [4]. Для выглаживания поверхностей образцов и гомогенизации структуры и фазового состава их поверхностных слоев применяли импульсную обработку низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) в режиме поверхностного плавления (плотность энергии пучка $E_s = 2{,}5$ Дж/см^2, число импульсов $n = 10$). Далее на поверхность TiNi-образцов магнетронным методом осаждали пленки разного химического состава: $Ti_{70}Ta_{30}$ и $Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %) толщиной ~ 50 нм. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП при $E_s = 2$ Дж/см^2 и $n = 5$. Число циклов синтеза N (осаждения-плавления) повторяли 20 и 30 раз, соответственно. Таким образом, ожидаемая толщина, сформированных [TiNi-Ta_{30}]ПС и [TiNi-Ta_{40}]ПС составляла ~ 1 и ~ 1,5 мкм, соответственно.

Испытания на кручение проводили на машине «НДВ-100» (*ООО «Метротест»*, Россия) в соответствии ГОСТ 3565–80. Длина рабочей части образцов ~ 50 мм. Цикл испытаний включал (1) нагружение образца кручением вокруг его оси с постоянной скоростью (302 град./мин (5 %/мин)) до величины деформации $\gamma_{max} = 4\%$; (2) с такой же скоростью вращения в противоположном направлении снимали нагрузку до нуля. Количество циклов испытаний N составляло 20. Верхний предел измерений крутящего момента силы (датчик крутящего момента) составлял 10 Н*м. Испытания проводили при температуре 298 ± 1 К. Накапливаемую и возвращаемую деформацию фиксировали в виде кривых «момент силы M – угол закручивания φ», которые далее перестраивали в зависимости «напряжение сдвига τ – деформация кручения γ». На каждый тип обработки к испытаниям на кручение подвергали по 3 образца.

Результаты

По экспериментальным данным (диаграммам τ–γ, рисунок 1а) определяли напряжение начала накопления мартенситной деформации (τ_M), механический гистерезис напряжения ($\Delta\tau$), величины неупругой деформации, накопленной при нагружении ($\gamma_{1\to2}$) и возвращенной при разгрузке ($\gamma_{3\to4}$), и величину пластической деформации ($\gamma_{пласт}$), накапливаемой после каждого цикла испытаний. Далее строили зависимости этих параметров от цикла «нагружения-разгрузки» N. Обработку и построение зависимостей проводили с использованием программно-вычислительных комплексов Mathcad и Origin.

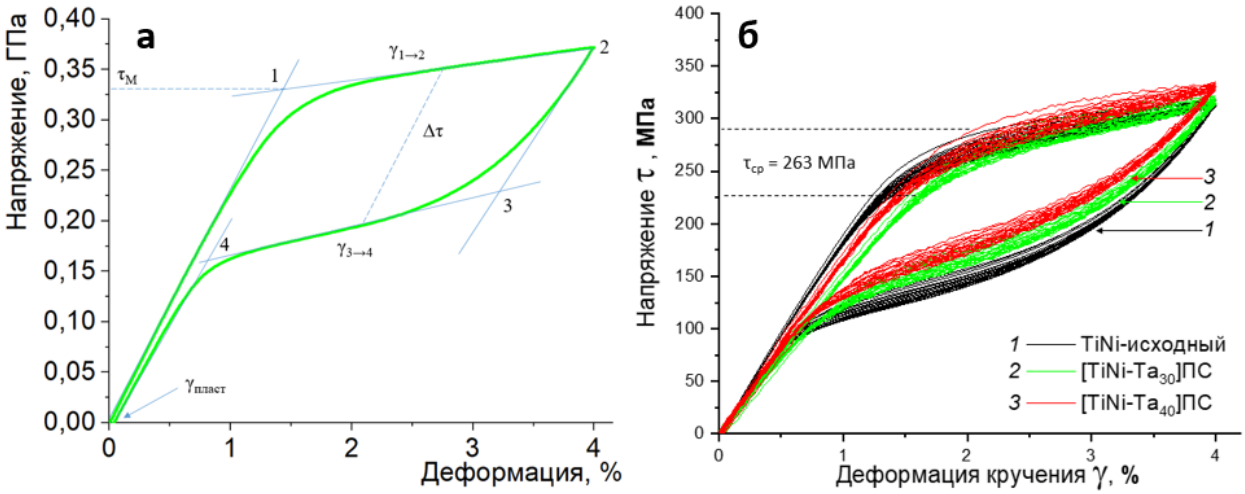


Рис. 1. Схематический вид τ–γ диаграммы при деформации кручением, где τ_M – напряжение начала накопления мартенситной деформации, $\Delta\tau$ – механический гистерезис напряжения; $\gamma_{1\to2}$ и $\gamma_{3\to4}$ – величина неупругой деформации накопленной при нагружении и возвращенной при разгрузке, $\gamma_{пласт}$ – величина пластической деформации (а). Диаграммы τ–γ циклического «нагружения-разгрузки» при кручении (N = 20, γ_{max} = 4%), полученные при постоянной температуре испытания (T = 298 ± 1 K) (б), где 1 – образец TiNi-исходный; 2 – образец с [TiNi-Ta30]ПС; 3 – образец с [TiNi-Ta40]ПС

Заключение

Выполнены исследования влияния электронно-пучковых обработок на деформационное поведение и сверхэластичность проволок из сплава TiNi при циклических нагружениях кручением, проанализированы экспериментальные данные. Обнаружено, что электронно-пучковый синтез поверхностных Ti-Ni-Ta сплавов не оказывает критического влияния на интегральные неупругие свойства проволок из сплава TiNi, а напротив, приводит к повышению силовых характеристик TiNi-подложки (параметры τ_M и $\Delta\tau$) и к увеличению накопления и возврата неупругой деформации (параметры $\gamma_{1\to2}$ *и* $\gamma_{3\to4}$). Последующее нагревание проволок из сплава TiNi с поверхностными Ti-Ni-Ta сплавами до $T \cong 323$ K после окончания циклических испытаний приводит к полному возврату накопленной деформации ($\gamma_{пласт}$ = 0%).

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Mohd J.J., Leary M., Subic A., Gibson A.M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Materials & Design – 2014. – Vol. 56. – P. 1078–1113.
2. Дьяченко Ф.А., Мейснер Л.Л., Шугуров А.Р., Нейман А.А., Семин В.О., Атовуллаева А.А Механические свойства поверхностных Ti−Ni−Ta- и Ti−Ni−Ta−Si-сплавов, синтезированных на подложках из никелида титана // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, № 1. – С. 51–57.
3. Meisner S.N., Yakovlev E.V., Semin V.O., Meisner L.L. Mechanical behavior of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by pulsed electron-beam melting of film/substrate system // Applied surface science. – 2018. – Vol. 437. – P. 217–226.
4. Марков А.Б., Миков А.В., Озур Г.Е., Падей А.Г. Установка РИТМ-СП для формирования поверхностных сплавов // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – № 6. – С. 122–126.

УДК 621.791.722

Влияние параметров электронно-лучевой аддитивной технологии на формирование структуры титановых сплавов

Т.А. Лобова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Панин
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: tal@ispms.ru

Influence of parameters of electron-beam additive technology on building the structure of titanium alloys

T.A. Lobova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Panin
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055,
E-mail: tal@ispms.ru

Abstract. *In the work influence of parameters of electron-beam additive technology on formation of microstructure of products in the form of walls and bars from titanium alloys VT1-0 and VT6 was shown. It is discovered that increasing the printing speed and decreasing the beam current leads to a decrease in the transverse dimensions of columnar primary β-grains and a reduction in the martensitic α/α′ plates, and therefore to an increase in the microhardness of VT1-0 samples from 2,2 to 2,5 GPa. The influence of the shape of the obtained blanks on their structure inside the grain was shown. When the BT6 titanium alloy is printed as a vertical bar, the product is cooled at a higher rate, resulting in a decrease in plate α/α′ to 0.6 μm and an increase in microhardness to 4,2 GPa.*
Key words: *Wire-feed Electron Beam Additive Manufacturing, titanium alloys, microstructure, 3D printing parameters, microhardness.*

Введение

Электронно-лучевая проволочная аддитивная технология – это уникальный метод аддитивного производства для получения крупногабаритных металлических деталей, а также для их ремонта и восстановления [1]. Наиболее отличительной особенностью данной технологии является то, что этот метод сочетает в себе чрезвычайно высокую скорость наплавления с низким расходом сырья [2]. Также известно, что проволока не только значительно дешевле порошкового материала, но и имеет более широкую номенклатуру на рынке. Изменение технологических параметров 3D-печати позволяет управлять получаемой структурой, тем самым изменяя механические свойства изделий [3]. Целью данной работы является исследование влияние параметров электронно-лучевой аддитивной технологии, а, следовательно, величины тепловложения и теплоотвода на формирование структуры титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6.

Экспериментальная часть

Заготовки в виде стенок ВТ1-0 и ВТ6 с размерами 70×5×50 мм, а также в виде вертикального бруска ВТ6 с размерами 25×25×70 мм были получены путем электронно-лучевого плавления проволоки соответствующего состава на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Толщина проволок ВТ1-0 и ВТ6 составляла 2.0 и 1.6 мм соответственно. Химический состав титановых проволок, представлен в таблице 1. Плавление проволок ВТ1-0 и ВТ6 осуществляли в вакууме (1.3×10^{-3} Па) с помощью электронной пушки с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ. Было предложено несколько режимов

3D-печати изделий из проволоки технического титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 методом электронно-лучевой плавки, параметры режимов представлены в таблице 2.

Таблица 1

Химический состав проволок из сплавов ВТ1-0 и ВТ6, вес. %

Сплав	Ti	Al	V	Прочее
ВТ1-0	99,2	-	-	0,8
ВТ6	89,6	5,3	4,2	0,9

Таблица 2

Параметры электронно-лучевого аддитивного производства

Образец	Сплав	Форма изделия	Ток пучка *I*, мА	Скорость печати *V*, мм/с
1	ВТ1-0	Стенка	20	2
2	ВТ1-0	Стенка	18	4
3	ВТ6	Стенка	18	4
4	ВТ6	Брусок	18	4

Результаты

Установлено, что в процессе электронно-лучевого наплавления титанового сплава ВТ1-0 в виде стенок, независимо от параметров 3D-печати, формируется микроструктура, состоящая из столбчатых зерен (рис. 1, а, в), внутри которых находятся мартенситные пластины α/α′ Ti, (рис. 1, б, г). Поперечный размер столбчатых первичных β зерен в образце 1 составляет 2 мм, а в образце 2 - 1 мм. Ширина пластин α/α′ Ti внутри первичных β зерен в образце 1 равна 3 мкм, в образце 2 - 1,5 мкм. Также стоит отметить, что в отличие от образца 1, в котором пластины α/α′ Ti собраны в пакеты, в образце 2, полученном при меньшей величине тепловложения, пластины α/α′ Ti формируют корзинчатую структуру. Микротвердость образца 1 и образца 2 составляла 2,2 и 2,5 ГПа соответственно.

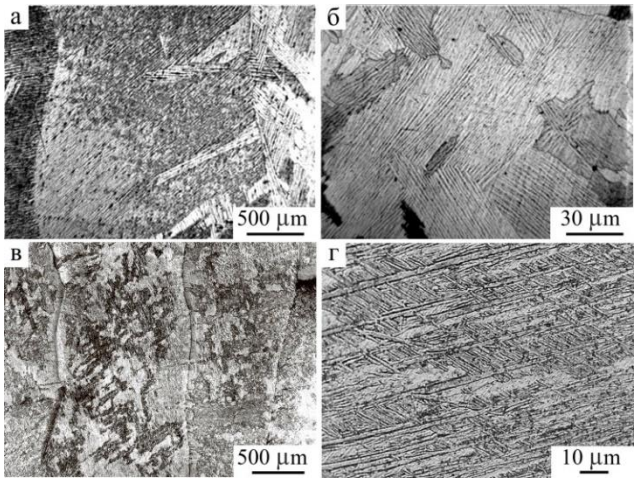


Рис. 1. Оптические изображения микроструктуры титанового сплава ВТ1-0, полученного методом электронно-лучевой аддитивной технологии: образец 1 (а, б), образец 2 (в, г)

Микроструктура образца 3 из титанового сплава ВТ6, напечатанного в виде стенки, также состоит из столбчатых зерен, вытянутых вдоль направления роста изделия (рис.2, а). Поперечный размер зерна составляет 1,5 мм. Внутри зерен наблюдается пластинчатая структура. Пластины α/α′ фазы, поперечные размеры которых составляют ~2 мкм, собраны в пакеты и ориентированы в различных направлениях (рис. 2, б).

Сравнение образцов ВТ6, полученных в виде стенки или бруска, позволило продемонстрировать влияние теплоотвода на микроструктуру 3D-напечатанных образцов.

Так, микроструктура бруска ВТ6 (образец 4) также состоит из пластин α/α′ фазы Ti, сформировавшихся внутри первичных столбчатых зерен β фазы (рис. 2, в, г). Однако средний поперечный размер столбчатых первичных β зерен составляет 1 мм (рис. 2, в). Поперечный размер пластин α/α′ фазы составляет 0,5 мкм. Более мелкая внутрезеренная структура образцов ВТ6, полученных в виде брусков по сравнению с тонкостенным изделием обусловливает увеличение их микротвердости от 3 до 4,2 ГПа.

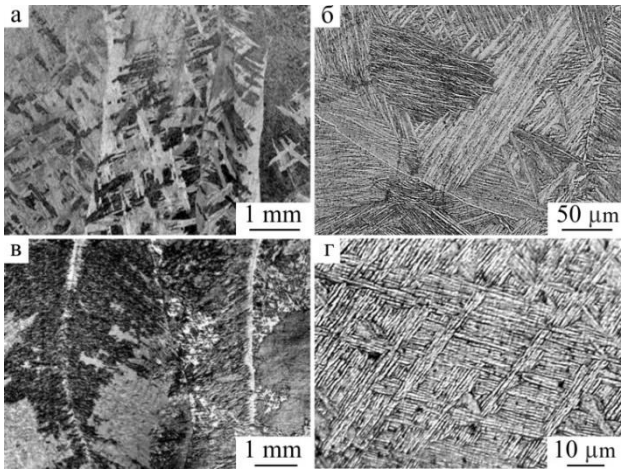


Рис. 2. Оптические изображения микроструктуры титанового сплава ВТ6, полученного методом электронно-лучевой аддитивной технологии: первая стратегия (а, б), вторая стратегия (в, г)

Заключение

Результаты проведенных исследований продемонстрировали возможность управления микроструктурой 3D-напечатанных образцов из сплавов ВТ1-0 и ВТ6 путем изменения тока пучка, скорости печати и формы наплавляемого изделия. С уменьшением тока пучка с 20 мА до 18 мА уменьшается средний поперечный размер столбчатых первичных β зерен титанового сплава ВТ1-0 с 1,5 до 1 мм и средняя ширина пластин α/α′ фазы с 3 до 1,5 мкм. Это приводит к увеличение микротвердости сплава ВТ1-0 от 2,2 до 2,5 ГПа. Повышение механических свойств также наблюдалось и при уменьшении внутрезеренной структуры в образцах титанового сплава ВТ6. При изменении формы наплавляемой заготовки титанового сплава ВТ6 за счет уменьшения тепловложения при 3D-печати фиксируется измельчение мартенситных пластин α/α′ фазы до 0,6 мкм, и, как следствие, увеличение микротвердости до 4,2 ГПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Список литературы

1. Ding D., Pan Z., Cuiuri D., Li H. Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2015. – Vol. 81. – P. 465–481.

2. Davis A.E., Breheny C.I., Fellowes J., Nwankpa U., Martina F., Ding J., Machry T., Prangnell P.B. Mechanical performance and microstructural characterisation of titanium alloy-alloy composites built by wire-arc additive manufacture // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 765. – P. 138289.

3. Fuchs J., Schneider C., Enzinger N. Wire-based additive manufacturing using an electron beam as heat source // Welding in the World. – 2018. – Vol. 62. – P. 267–275.

УДК 504.5:628.4.047:502.175

Определение влияния условий отбора проб радиоактивных выбросов на достоверность результатов измерения

М.А. Лозовский, Д.В. Орехов
АО "Производственное объединение "Электрохимический завод",
Россия, Красноярский край, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная, д. 1, 663690
E-mail: MALozovsky@rosatom.ru

Determination of the influence of sampling conditions for radioactive emissions on the reliability of measurement results

M.A. Lozovsky, D.V. Orekhov
JSC "Production Association "Electrochemical Plant", Russia, Krasnoyarsk Region,
Zelenogorsk, Pervaya Promyshlennaya str., 1, 663690
E-mail: MALozovsky@rosatom.ru

Abstract. *In the present study, we systematically investigated the technical condition of ventilation systems using software models, designed and implemented a movable sampling tube design, developed and put into practice a method for determining the parameters of aerosols in the profile of ventilation systems at representative points.*
Key words*: isokineticity, radioactive aerosols, aerosol sampling system, aerosol filters.*

Введение

Контроль промышленных выбросов является одной из необходимых мер по снижению их уровня. Как правило, в основе этих мероприятий лежит система государственных стандартов, по регулированию норм содержания загрязняющих веществ в выбросах. Они регламентируют нормы содержания загрязненных компонентов во всех выбросах с помощью методов измерения.

Для соблюдения требований по ограничению выбросов в атмосферный воздух и для обеспечения радиационной безопасности персонала большое значение имеет контроль объемной активности, дисперсного и фазового состава газо-аэрозольной смеси как в вентиляционной системе после очистки, так и в рабочих помещениях.

Особое внимание уделяется процедуре отбора проб загрязняющих веществ в выбросах, т.к. именно этот этап работы при неправильном его выполнении может вносить основную погрешность в результат измерения [1].

Таким образом, повышение точности отбора проб и достоверности результатов определения радиоактивных веществ в выбросах предприятия с учетом их физико-химических свойств путем экспериментального определения удельной активности аэрозолей является актуальной задачей при осуществлении радиационного контроля.

Экспериментальная часть

Согласно рекомендациям, изложенным в [2], изокинетичность отбираемой пробы аэрозолей и потока в нормируемом источнике с отслеживанием изменений расхода в источнике необходимо соблюдать в случае, если дисперсность частиц в потоке более или равна 5 мкм.

В соответствии с результатами работы [3], дисперсность частиц в потоке всех выбросных вентсистем лежит в диапазоне, меньшем 5 мкм. Однако, в целях подтверждения сохранения данной закономерности, было принято решение о проектировании нескольких тестовых пробоотборных систем, удовлетворяющих изокинетическому отбору проб. В целях наибольшей представительности анализа и наименьшего влияния погрешности измерений

данные пробоотборные системы были установлены на вентсистемах с наибольшей активностью аэрозолей.

Схема пробоотборной системы приведена на рисунке 1.

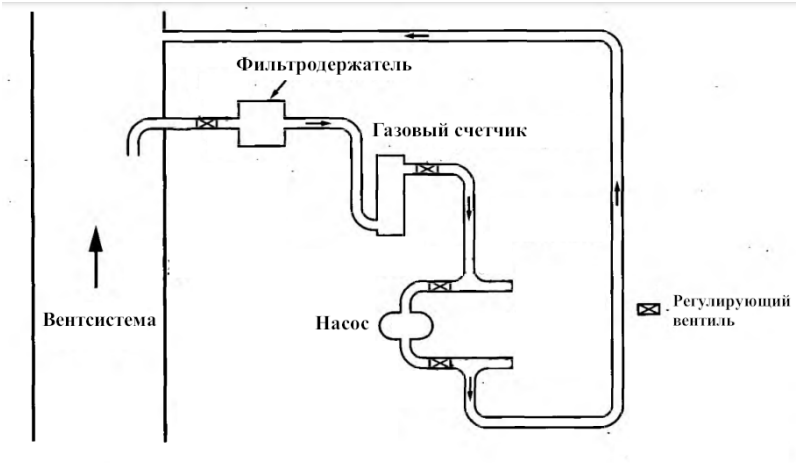


Рис. 1. Схема пробоотборной системы

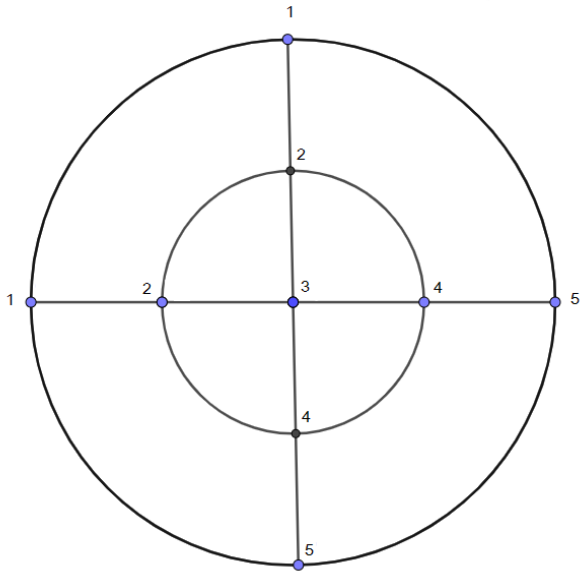


Рис. 2. Схема положения конца пробоотборной трубки в круглом трубопроводе

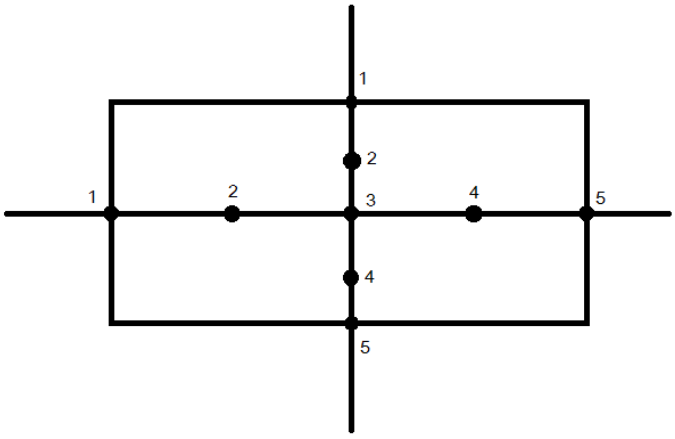


Рис. 3. Схема положения конца пробоотборной трубки в прямоугольном трубопроводе

Однако, изокинетическая схема отбора обладает большой практической сложностью, в связи с необходимостью точной настройки скоростей. Точная настройка скорости отбора проб для достижения изокинетических условий отбора проб требует, чтобы скорость движения аэрозолей в вентсистеме и пробоотборной трубке измерялась с неизменной точностью. Также изменение расхода воздуха в вентсистеме, ухудшение подачи вакуума пробоотборника или изменение метрологических параметров счетчиков могут привести к отклонению о первоначального изокинетического дизайна. В рамках данной работы было проведено исследование влияния отклонения параметров отбора от условия изокинетичности на результаты измерений.

Данные о пробах выбросов были проанализированы на наличие тенденций и отклонений. Результаты с отклонениями исследованы и задокументированы с определением причин. Окончательные результаты измерений приведены с учетом поправок на эффективность счета, вычет фона и распад короткоживущих радионуклидов, дающих дополнительную альфа-активность в пробе.

Основной массив измерений был произведен согласно методике [4] на приборах РИА-02М, РКС-АТ1329А (для проверки воспроизводимости результатов измерений между двумя приборами). Согласно требованиям методики, аэрозольные фильтры после снятия с фильтродержателя необходимо выдержать в течении 5 дней для распада короткоживущих радионуклидов. Для подтверждения того, что активность на фильтре была обусловлена целевыми изотопами ^{234}U, ^{235}U, ^{238}U, часть фильтров дополнительно прошла измерения на альфа-радиометре iSolo в режиме компенсации радона.

Результаты

Разработана схема экспериментального пробоотбора (отличающаяся высокой точностью измерений). Проведена проверка технического состояния вентсистем через сравнение профилей распределения скоростей с программной моделью. Собрана статистика результатов измерения скоростей и аэрозольной активности при различных глубинах пробоотбора.

Заключение

В результате проведенных исследований получен вывод, что при отборе из вентсистем АО «ПО ЭХЗ» соблюдение условия изокинетичности, либо отклонение от него, не вносит вклад в достоверность измерений, что подтверждает малую дисперсность частиц.

Список литературы

1. Мокров Ю.Г., Мокров К.Ю., Дементьева А.Е. Контроль выбросов радиоактивных веществ в атмосферный воздух из организованных источников предприятий // Ильинские чтения. – 2022. – С. 24–25.

2. Кочерыгин, А.В., Павлов, С.В., Лачугин, А.В. О выборе точек отбора проб при проектировании автоматизированных систем для контроля объемной активности радиоактивных аэрозолей из вентиляционных труб на объектах атомной отрасли // АНРИ. – 2018. – № 2 (93). – С. 12.

3. Воробьев Ю.А, Гришмановская Т.В. Определение дисперсного состава радиоактивных аэрозолей в подразделениях ПО "ЭХЗ»: Магистерская диссертация. – Томск, 2000. – 200 с.

4. Методика РД 95 10360-2005 "Выбросы промышленных предприятий. Методы определения объемной активности альфа-излучающих нуклидов".

УДК 538.911, 538.958

Исследование углеродных порошков, полученных методом быстрого джоулева нагрева

Н.Н. Лоскин, А.Р. Прокопьев, Д.Н. Попов
Научный руководитель: к.т.н. А.Р. Прокопьев
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,
Россия, г. Якутск, ул. Белинского, 58, 677000
E-mail: loskinnn@s-vfu.ru

The investigation of carbon powders prepared by fast Joule heating method

N.N. Loskin, A.R. Prokopiev, D.N. Popov
Scientific Supervisor: Ph.D. A.R. Prokopiev
North-Eastern Federal University, Russia, Yakutsk, Belinsky str., 58, 677000
E-mail: loskinnn@s-vfu.ru

Abstract. *This article deals with the study of properties of carbon nanomaterials obtained from plastic waste by fast Joule heating method. The thermal shock was carried out on an assembled mock-up of the equipment. The study of carbon powder by Raman spectroscopy and UV microscopy methods gave reason to believe that the obtained material has parameters characteristic of graphite-containing structures. From the results of X-ray energy-dispersive analysis and electrical properties it follows that fast Joule heating contributes to a significant decrease in the concentration of oxygen-containing functional groups and surface resistivity of the material, respectively.*
Key words: *carbon nanomaterials, fast Joule heating, graphite-containing structures, Raman spectroscopy.*

Введение

В настоящее время углеродные наноматериалы привлекают все большее внимание многих исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам [1]. Данные материалы имеют перспективы применения в области гибкой электроники, экранирования и т.д [2]. Однако, одной из проблем в использовании графена является сложность и труднодоступность его получения, так как существующие методы синтеза требуют высоких температур, специализированного оборудования и дорогостоящих реагентов, что затрудняет массовое производство и применение этого материала в промышленном масштабе.

Относительно недавно были представлены исследования по синтезу турбостратного графена методом быстрого джоулева нагрева [3]. Методика, описанная в работе, привлекательна в первую очередь за счет быстроты получения углеродного материала, применением в качестве прекурсора твердых бытовых отходов, таких как пластиковые, и обладанием потенциала для внедрения в производство графеновых материалов.

В настоящей работе представлено исследование углеродных порошков, полученных тепловым ударом полипропилена на разработанном макете установки, работающей по принципу быстрого джоулева нагрева.

Экспериментальная часть

Углеродные порошки (УП), исследуемые в работе, были получены следующим образом: сперва – измельчением полипропилена (ПП), далее – проведением процесса быстрого джоулева нагрева (БДН) полученных мелких частиц ПП. Процесс БДН проходил на разработанной в условиях лаборатории макета установки, содержащая в себе конденсаторную батарею с общей емкостью 32 мФ с номинальным напряжением 250 В. Синтез УП проводился в кварцевой трубке, расположенной в вакуумной камере, при давлении 0,3 мбар. Мощность теплового удара составила 6,8 кДж/г при массе 0,2 г пластикового прекурсора.

Для исследования полученных УП были привлечены следующие методы: спектроскопия комбинационного рассеяния света (Интегра Спектра), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, JEOL-7800F), рентгеновский энергодисперсионный анализатор (РЭДА, Oxford Instruments), УФ микроскопия (Lambda 750S). Вольтамперные характеристики (ВАХ) порошков, нанесенных на SiO_2/Si (300 нм), были измерены на установках ASEC-03, подвижности носителей заряда – Ecopia 5000.

Результаты

По результатам СЭМ и РЭДА – исследований обнаружено, что УП состоит из мелкодисперсных частиц. Элементный анализ по всей области приведенного на рисунке 1 СЭМ-изображения показывает отношение атомов углерода к кислороду (C/O) как 9:1 (таб. 1).

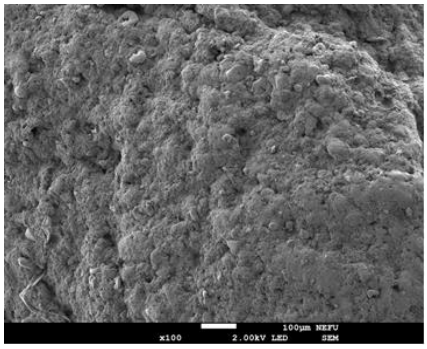


Рис. 1. СЭМ-изображение образца углеродного порошка, полученного методом БДН

Таблица 1

Элементное содержание углеродного порошка

Элементы	*ат. %*
C	*90*
O	*10*

На рисунке 2 приведены спектры КРС УП и технического углерода соответственно. В спектрах КРС УП наблюдаются пики D (1345 $см^{-1}$) и G (1596 $см^{-1}$), D+G (в районе 2700-2900 $см^{-1}$) характерные для графитсодержащих структур [4] с наличием определенной степени дефектности. Пики D и G технического углерода смещены относительно пиков УП на 20 $см^{-1}$ и 5 $см^{-1}$ в сторону низких и высоких энергий соответственно.

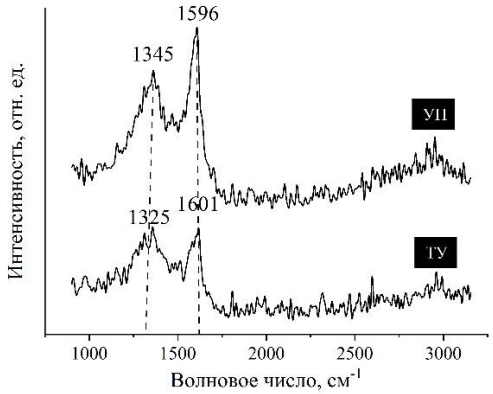


Рис. 2. Спектры КРС углеродного порошка (УП) и технического углерода (ТУ) соответственно

Известно из [4], что из отношений интегральных интенсивностей основных пиков D и G можно провести оценку дефектности и латеральных размеров (L_a) sp^2-кристаллитов. L_a УП, по методу Канкадо и др., были оценены в районе 5,5 нм.

На рисунке 3 приведены спектры нормированной оптической плотности УП в УФ-диапазоне. Наблюдается выраженный пик, локализованный в окрестности длин волн 230 нм, что соответствует графит/графенсодержащим структурам [5]. Вольт-амперные характеристики полученного УП показали, что в сравнении с техническим углем сопротивление в 5 раз ниже (R = 424 Ом/кв). Расчет подвижности носителей заряда проводилась по методу Холла при комнатной температуре, из которых было выявлено, что основными носителями заряда являются электроны.

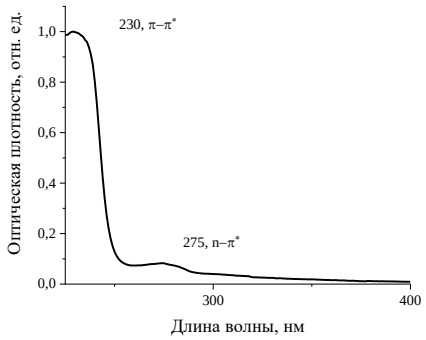


Рис. 3. УФ-спектры углеродного порошка

Заключение

Из результатов проведенных исследований следует, что кратковременное воздействие теплового удара (~32 мс) на полипропилен, формирует углеродные порошки с высоким содержанием углерода. Анализ спектров КРС полученных образцов показал, что присутствуют основные пики графита/графена (D и G). Широкая полоса пика второго порядка, локализованная в окрестности частот 2700 – 2900 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что в порошках наблюдается наличие в структуре мелких кристаллитов графита. Оценка вычисленных латеральных размеров sp^2-кристаллитов графита показала, что L_a чешуек лежат в окрестности 5,5 нм. В УФ-спектрах углеродного порошка наблюдается пик, обусловленный присутствием sp^2-гибридизированной кристаллической фазы углерода. В докладе будут обсуждены полученные результаты.

Работа выполнена в рамках НИР «Разработка и исследование технологии переработки пластиковых и биологических отходов в графен-содержащий продукт методом джоулева нагрева для применения в области упрочняющих добавок конструкционных материалов в зонах Арктики и Субарктики Республики Саха (Якутия)» Программы комплексных научных исследований в Республике Саха (Якутия), направленных на её научно-технологическое развитие на 2020-2024 годы.

Список литературы

1. Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites //Progress in materials science. – 2017. – V. 90. – P. 75–127.
2. Choi W. et al. Synthesis of graphene and its applications: a review //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2010. – V. 35, № 1. – P. 52–71.
3. Luong D. X. et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis //Nature. – 2020. – Vol. 577, № 7792. – P. 647–651.
4. Cançado L.G., Takai K., Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 163106.
5. Acik M. The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy / Acik M., Lee G., Mattevi C. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, № 40. – P. 19761–19781.

УДК 620.187.2: 620.178.152.341.4: 539.536

Анализ микроструктуры и микротвердости интерметаллидного материала системы Ni-Cr-Al, полученного методом электронно-лучевого аддитивного производства

М.А. Лысунец[1], Е.А. Загибалова[2], Д.О. Астапов[2,3]
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]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mal27@tpu.ru

Analysis of the microstructure and microhardness of the intermetallic material Ni-Cr-Al obtained by the electron-beam additive manufacturing

M.A. Lysunets[1], E.A. Zagibalova[2], D.O. Astapov[2,3]
Scientific Supervisors: Ass. Prof., Dr. E.G. Astafurova[2]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky pr. 2/4, 634055
[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mal27@tpu.ru

Abstract. *By applying the method of electron beam additive manufacturing, there were obtained samples of two intermetallic alloys of the Ni-Cr-Al system. In the course of the study, there were studied the features of their microstructure and microhardness. It has been established that the ratio of NiCr and Al components fed in the process of additive manufacturing of intermetallics determines the morphology of the structure of the resulting blanks and their microhardness.*
Key words: *electron beam additive manufacturing, intermetallic alloys, microstructure, microhardness, dendritic structure.*

Введение

Электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) является одним из перспективных методов изготовления изделий с конфигурацией различного уровня сложности [1]. Оно имеет несколько преимуществ, например, полученная деталь требует минимальной механической обработки, что позволяет снизить количество отходов при ее производстве. Высокая скорость ЭЛАП-процесса позволяет быстро получить качественное изделие. Еще одно достоинство метода – возможность получения различных интерметаллидных соединений. Данные соединения сейчас особенно востребованы в аэрокосмической промышленности ввиду низкой плотности, высоких жаропрочности и твердости [2]. Цель работы – определить особенности микроструктуры и микротвердости интерметаллидных материалов, полученных методом электронно-лучевого аддитивного производства с использованием двух промышленных проволок NiCr и Al.

Материалы и методы исследования

Заготовки были получены методом ЭЛАП с использованием лабораторного оборудования и программного обеспечения, разработанного в ИФПМ СО РАН [3]. Во время ЭЛАП-процесса производилась одновременно подача двух проволок: NiCr ((73- 79)%Ni, (20-23)%Cr, (0,9-1,5)%Si, ≤1,5%Fe, ≤0,7%Mn, ≤0,3%Ti, ≤0,03%P, ≤0,02%S, ≤0,2%Al, ≤0,1%C, мас. %) и Al (≥99,5%Al, ≤0,4%Fe, ≤0,3%Si, ≤0,07%Zn, ≤0,05%Mn, ≤0,05%Ti, ≤0,05%Cu). Соотношение скоростей подачи проволок составляло NiCr:Al = 3:1 (далее – «3NiCr+Al») и 1:1

(«NiCr+Al»). Заготовки состояли из 40 слоев (0,5–0,7 мм каждый), в каждом слое было нанесено шесть дорожек материала, расположенных параллельно друг другу. Направление осаждения не изменялось. Параметры процесса были следующие: $P = 1\times10^{-3}$ Па, ускоряющее напряжение – 30 кВ, ток пучка – 43 мА («3NiCr +Al») и 28 мА («NiCr +Al»), частота сканирования – 100 Гц. Материал наносился на подложку из аустенитной нержавеющей стали (Fe, 18%Cr, 8%Ni, 0,1%C), ее не охлаждали. Во избежание влияния элементов, входящих в состав подложки, на основной материал, перед нанесением основного состава на подложке был выращен барьерный слой NiCr. Все микроструктурные характеристики и микротвердость измерялись в зоне двухпроволочной подачи. Для проведения исследований из центральной части заготовки вырезали пластину перпендикулярно направлению наплавки. Каждый из образцов был механически отшлифован и отполирован. Микроструктуру исследовали с помощью светового микроскопа Altami MET 1C и растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (РЭМ). Микротвердость измеряли методом Виккерса на микротвердомере AFFRI DM8 с нагрузкой на индентор 100 г.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изображения поверхности образцов, полученных методом ЭЛАП. Оба образца, «NiCr+Al» (рис. 1 а, б) и «3NiCr +Al» (рис. 1 в, г), обладают дендритной микроструктурой, но морфология дендритов в исследуемых сплавах разная. Для образца «NiCr+Al» на рис.1 б можно отметить, что дендритные ветви более длинные и тонкие и объемная доля дендритной фазы выше, чем для образцов «3NiCr +Al» (рис. 1 г).

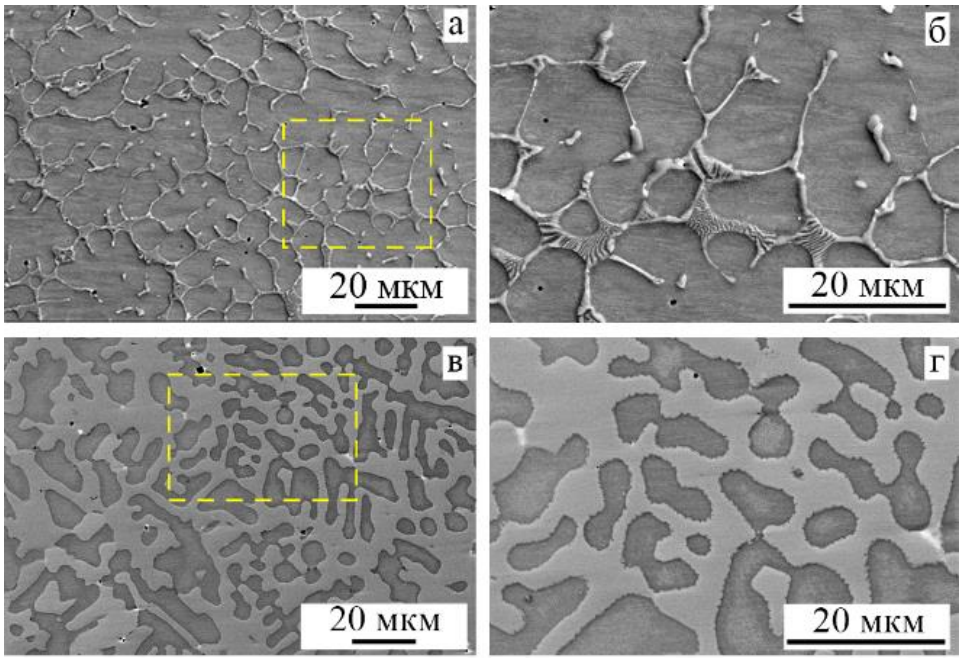


Рис.1. Микроструктура образцов «NiCr + Al» (а, б) и «3NiCr+Al» (в, г), полученные методом РЭМ

Междендритные прослойки в образцах «NiCr+Al» не всегда гомогенны, они имеют полосчатое строение. В сплаве «3NiCr +Al» они однородны, но межфазные границы «дендрит/междендрит» не гладкие, а «зубчатые». Согласно ранее проведенным исследованиям [4], образец «3NiCr+Al» – интерметаллический сплав, который имеет сложный состав на основе фаз Ni_3Al, Ni_3Cr и NiAl. Морфологические особенности структуры сплава «NiCr+Al» указывают на формирование структуры на основе γ-Ni и Ni_3Al фаз, но точный состав материала будет установлен при дальнейших исследованиях.

На рис. 2 представлены профили распределения микротвердости, измеренной вдоль направления выращивания заготовки. Значения микротвердости обоих образцов

незначительно возрастают по мере приближения к верхней части заготовки. Данное изменение может быть вызвано различной скоростью остывания разных частей заготовок в процессе изготовления, что могло привести к небольшому различию в соотношениях долей основных фаз в верхней и центральной частях обеих заготовок. Средняя микротвердость образца «NiCr+Al», составляющая 5,1 ГПа, выше микротвердости образца «3NiCr+Al» (4,3 ГПа). Можно заметить, что разброс значений микротвердости для сплава «3NiCr+Al» меньше, чем для сплава «NiCr+Al». Эти различия могут быть вызваны особенностями микроструктуры образцов и их фазовым составом.

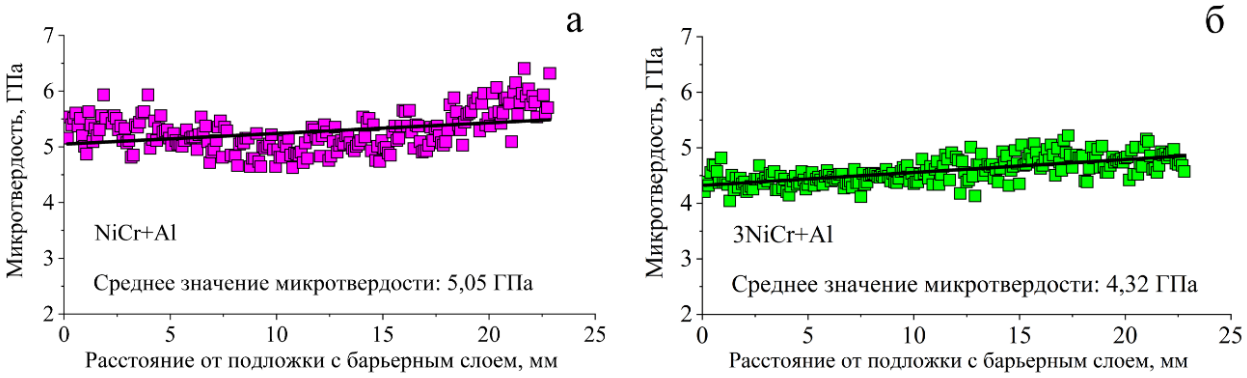


Рис. 2. Зависимости микротвердости образцов «NiCr+Al» (а) и «3NiCr+Al» от расстояния до подложки

Заключение

Таким образом, с помощью метода электронно-лучевого аддитивного производства были получены образцы двух интерметаллидных сплавов с разным соотношением компонент: «NiCr+Al» и «3NiCr+Al». Установлено, что оба сплава имеют дендритную структуру. Соотношение компонентов определяет морфологию структуры в получаемых заготовках, ее фазовый состав и микротвердость.

Исследование проведено в рамках проекта государственного задания FWRW-2022-0005. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. Авторы выражают благодарность д.т.н. Е. А. Колубаеву, к.ф.-м.н. В. Е. Рубцову и к.ф.-м.н. С. Ю. Никонову.

Список литературы

1. Фролова А.Б., Шигапов А.И. История, текущее состояние и перспективы развития аддитивных технологий // Научные известия. – 2022. – № 29. – С. 198–202.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационнных двигателей настоящего и будущего // Автоматическая сварка. – 2013. – № 10–11. – С. 23–32.
3. Osipovich K., Kalashnikov K., Chumaevskii A., Gurianov D., Kalashnikova T., Vorontsov A., Zykova A., Utyaganova V., Panfilov A., Nikolaeva A., Dobrovolskii A., Rubtsov V., Kolubaev E. Wire-feed electron beam additive manufacturing: A Review // Metals. – 2023. – Vol. 13, № 2. – P. 279.
4. Astafurova E.G., Reunova K.A., Zagibalova E.A., Astapov D.O., Astafurov S.V., Kolubaev E.A. Microstructure, phase composition, and mechanical properties of intermetallic Ni-Al-Cr material produced by dual-wire electron-beam additive manufacturing // Metals. – 2024. – Vol. 14, № 1. – P. 75.

УДК: 666.3-13

Искровое плазменное спекание ламинированных композитов из фольг Ta и прекерамических бумаг на основе MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$

А.А. Ляхова, А.В. Абдульменова
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aal86@tpu.ru

Spark plasma sintering of laminated composites from Ta foils and preceramic papers based on the MAX-phase $Ti_3Al(Si)C_2$

A.A. Lyakhova, A.V. Abdulmenova
Scientific Supervisor: Ph.D. E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aal86@tpu.ru

Abstract. *Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC layered composites were fabricated from stacked preceramic papers filled with MAX-phase powder ($Ti_3Al(Si)C_2$) Ta and metal foils. The composites were fabricated by spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1250 °C and a pressure of 50 MPa for 5 min. The microstructure and phase composition were analyzed using scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. The structure of the composites is represented by metal layers of Ta and ceramic layers separated by reaction layers. It was found that the reaction layers are formed during SPS due to the mutual diffusion of Ta and Al, Si from the MAX-phase.*
Key words*: tantalum, preceramic paper, MAX phase, scanning electron microscopy, diffraction, spark plasma sintering.*

Введение

В последнее время появляется все больше исследований и наработок в области синтеза и применения MAX-фаз. Они представляют из себя слоистые керамические материалы, которые имеют химическую формулу $M_{n+1}AX_n$, где M – переходный металл, A – элемент подгрупп 13 или 14, X – азот, углерод или бор, n обычно изменяется от 1 до 3. MAX-фазы одновременно сочетают в себе свойства, как металлов, так и керамики, таким образом обеспечивая уникальные химические, физические, электрические и механические свойства [1]. Они начали широко исследоваться лишь в последние два десятилетия, за которые было синтезировано и исследовано большое количество MAX-фаз и показана перспективность их применения. За счет наноламинатной структуры, MAX-фазы демонстрируют уникальные механизмы деформации, связанные с деламинацией слоев, скольжением пластин, образованием полос перегиба и др. Однако, на макроскопическом уровне, керамические материалы на основе MAX-фаз являются хрупкими при низких температурах. Существуют разные подходы для улучшения механических свойств, одним из которых является использование тугоплавких пластичных металлов. В данной работе для получения металл/керамических слоистых композитов с высокой вязкостью разрушения был предложен подход, основанный на применении прекерамических бумаг на основе MAX-фазы ($Ti_3Al(SiC_2$) и металлических фольг (Ta). Для высокоскоростного получения плотных композитов может быть использован метод искрового плазменного спекания [2]. Целью настоящей работы является получение новых металл/керамических ламинированных композитов методом искрового плазменного спекания из прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из MAX-фазы ($Ti_3Al(Si)C_2$) и металлических фольг тантала.

Материалы и методы исследования

Прекерамическая бумага была получена с помощью бумагоделательной машины D7 (Sumet Systems GmbH). Подготовленная бумага имела в своем составе 7,3 масс. % волокон целлюлозы, 87 масс. % порошка $Ti_3Al_{0,75}Si_{0,25}C_2$, 3 масс. % порошка Al_2O_3 и 2,7 масс. % добавок для удержания. Композиты синтезировались на установке SPS 10-4 (GT Advanced Technologies) методом искрового плазменного спекания в вакууме при температуре 1250 °C, давлении 50 МПа в течении 5 мин. Фазовый состав композитов исследовался методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu). Для того, чтобы идентифицировать фазы использовалась база данных ICDD PDF4+ 2021. Микроструктура полученных композитов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Vega 3 (Tescan).

Результаты

На рисунке 1 представлена дифрактограмма поперечного шлифа полученного композита. Анализ показал, что в структуре образца после спекания присутствуют фазы: $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и Ta. Фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC соответствуют слоям керамики, а Ta слоям металлических фольг. Фазы Al_2O_3 и кристаллические фазы реакционного слоя (см. далее) не были обнаружены из-за их малого содержания в композите. До спекания прекерамическая бумага содержала 90 об. % MAX-фазы. Соответственно, наблюдается уменьшение содержания $Ti_3Al(Si)C_2$ (по отношению к TiC) в спеченном композите. Это указывает на частичное разложение фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ до TiC. В результате этого освободившиеся алюминий и кремний могут диффундировать к металлическим слоям и вступать в реакцию с танталом.

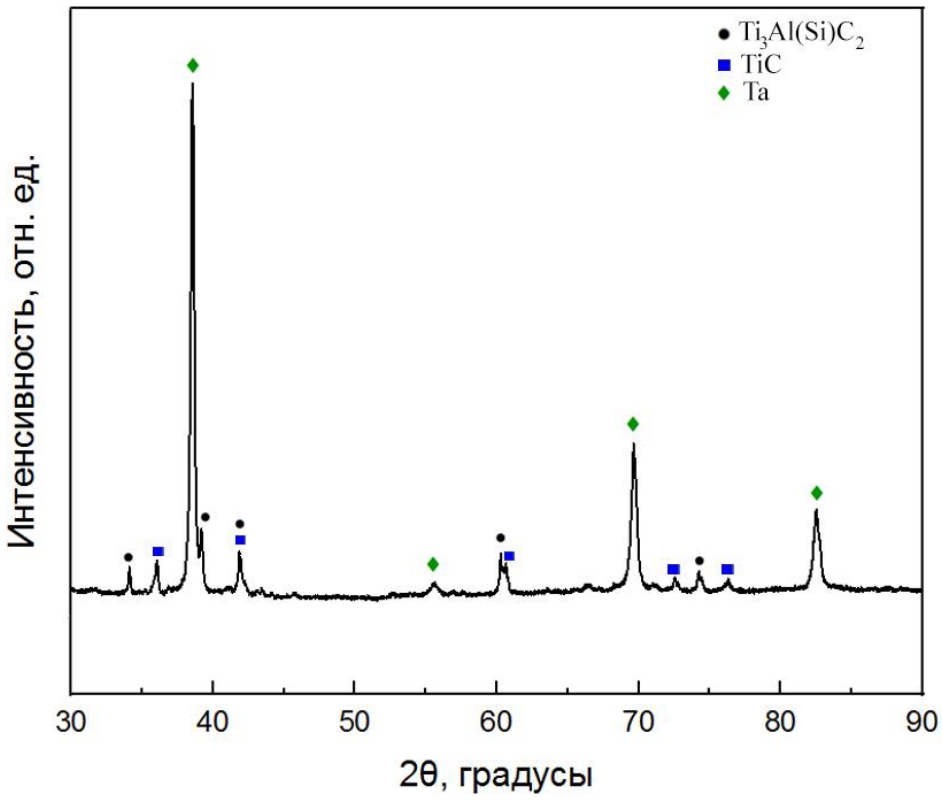


Рис. 1. Дифрактограмма полученного композита Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC

На рисунке 2а представлена микроструктура полученного композита. Керамические слои, сформированные из прекерамических бумаг, толщиной ~100 мкм, чередуются с металлическими слоями из Ta толщиной ~62 мкм. На границе металл/керамика формируется

реакционный слой толщиной ~13 мкм (рис. 2б), который состоит преимущественно из тантала, алюминия и кремния (рис. 2в). Данный слой был сформирован во время процесса спекания за счет взаимной диффузии Ta и элементов A-слоя MAX-фазы (Si, Al). Также в реакционном слое присутствует небольшое количество примесного железа, который использовался при изготовлении порошков MAX-фазы изготовителем.

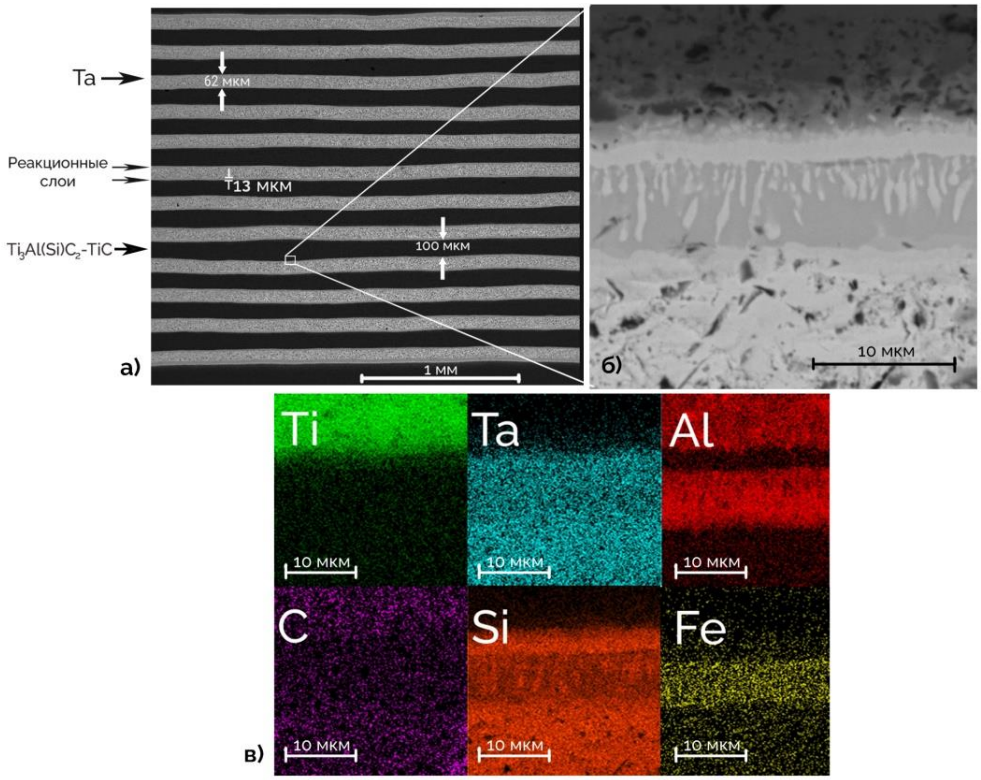


Рис. 2. СЭМ изображение поперечного шлифа (ламинированного композита Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC: (а) общий вид (б) реакционный слой; (в) распределение элементов в реакционном слое, измеренное методом ЭДС

Заключение

В результате проведенного исследования были получены новые ламинированные композиты Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC методом искрового плазменного спекания. Было установлено, что в результате спекания происходит взаимная диффузия между металлическими слоями Ta и керамическими слоями на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC, в результате которой формируются реакционные слои толщиной ~13 мкм, обогащенные в основном Ta, Al и Si. Также было получено, что при спекании слоев наблюдается частичное разложение MAX-фазы $Ti_3Al(Si)C_2$ до TiC. Анализ структуры реакционного слоя требует более детального исследования в будущем.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда, проект № 23-19-00109.

Список литературы

1. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе MAX-фаз (обзор) // Вестник ПНИПУ. – Пермь : ПНИПУ, 2015. – С. 121–125.
2. Krotkevich D.G., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S. et al. Preceramic paper-derived $Ti_3Al(Si)C_2$-based composites obtained by spark plasma sintering // Cer. – 2021. – Vol. 47, № 9. – P. 1–3.

УДК 621.794.61

Формирование и исследование микродуговых биопокрытий на основе волластонита и ZnO

В.В. Майер
Научный руководитель: доцент, д.т.н. М.Б. Седельникова
Институт физики прочности и материаловедения, СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vvm60@tpu.ru

Formation and research of the microarc bio-coatings based on wollastonite and ZnO

V.V Maier
Scientific Supervisor: Ass., Prof., Dr. M.B. Sedelnikova
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky pr. 2/4, 634055
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vvm60@tpu.ru

Abstract. *In this study the micro-arc coatings with wollastonite and zinc oxide particles were synthesized on Mg-0,8 wt. % Ca alloy substrates. The influence of micro arc oxidation (MAO) process voltage on the morphological properties, surface roughness, and adhesion strength of the coatings was examined.*
Key words*: micro-arc oxidation, magnesium alloy, ZnO particles, wollastonite, surface morphology.*

Введение

В настоящее время большой интерес представляют биоразлагаемые материалы, такие как магний и его сплавы, которые способны растворяться в организме человека, постепенно замещаясь костной тканью [1, 2]. Однако, чистый магний и некоторые его сплавы подвержены слишком быстрой коррозии в физиологической среде человека, что приводит к разрушению имплантата уже на ранней стадии внедрения его в организм [2]. Для снижения скорости биорезорбции магниевых сплавов их поверхность модифицируют путем нанесения покрытий, которые также способны интенсифицировать процесс формирования новой кости [3]. Известно, что материалы, содержащие силикаты кальция, такие как волластонит ($CaSiO_3$), способствуют ускорению процессов биоминерализации и остеогенеза [4]. В настоящее время большой проблемой в имплантологии являются бактериальные инфекции, связанные с образованием биопленки. Введение цинка в состав покрытий позволяет добиться антибактериального эффекта [5].

Целью представленной работы является формирование биопокрытий, содержащих волластонит и оксид цинка, методом микродугового оксидирования (МДО), а также исследование шероховатости, морфологии поверхности и адгезионной прочности покрытий в зависимости от напряжения процесса МДО.

Материалы и методы исследования

Образцы для нанесения покрытий были изготовлены в виде пластин размером 10×10×1 мм из магниевого сплава Mg-0,8 мас. % Ca (Mg0,8Ca). Их подвергали предварительной механической обработке и промывке в ультразвуковой ванне. Для нанесения покрытий на образцы из сплава Mg0,8Ca был подготовлен электролит, включающий следующие компоненты: Na_2SiO_3, NaOH, NaF, $CaSiO_3$, ZnO. Покрытия наносили на установке «MicroArc-3.0» с импульсным источником питания (ИФПМ СО РАН, г. Томск). Процесс МДО проводили в анодном потенциостатическом режиме, при следующих параметрах:

длительность импульсов – 350 мкс, частота следования импульсов – 60 Гц, длительность процесса – 10 мин, напряжение процесса 350-500 В. Шероховатость поверхности покрытий измеряли на профилометре-296 по параметру R_a. Морфологию поверхности покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе LEO EVO 50 («Zeiss», Германия). Адгезионную прочность оценивали с помощью макро скретч-тестера Revetest RST scratch tester (CSM Instruments SA, Пезе, Швейцария).

Результаты

Анализ микрофотографий поверхности покрытий (рис. 1) показывает, что они обладают пористой структурой с большим количеством округлых пор. Кроме того, на РЭМ-изображениях наблюдается наличие удлиненных частиц (рис. 1 а, отмечены синей стрелкой), характерных для природного волластонита. Также на поверхности покрытий обнаружены скопления мелких частиц ZnO (рис. 1 а, отмечены красной стрелкой). Установлено, что при повышении напряжения процесса МДО рельеф покрытий становится более выраженным, при этом уменьшается количество частиц на поверхности и их размеры (рис. 1 в, г).

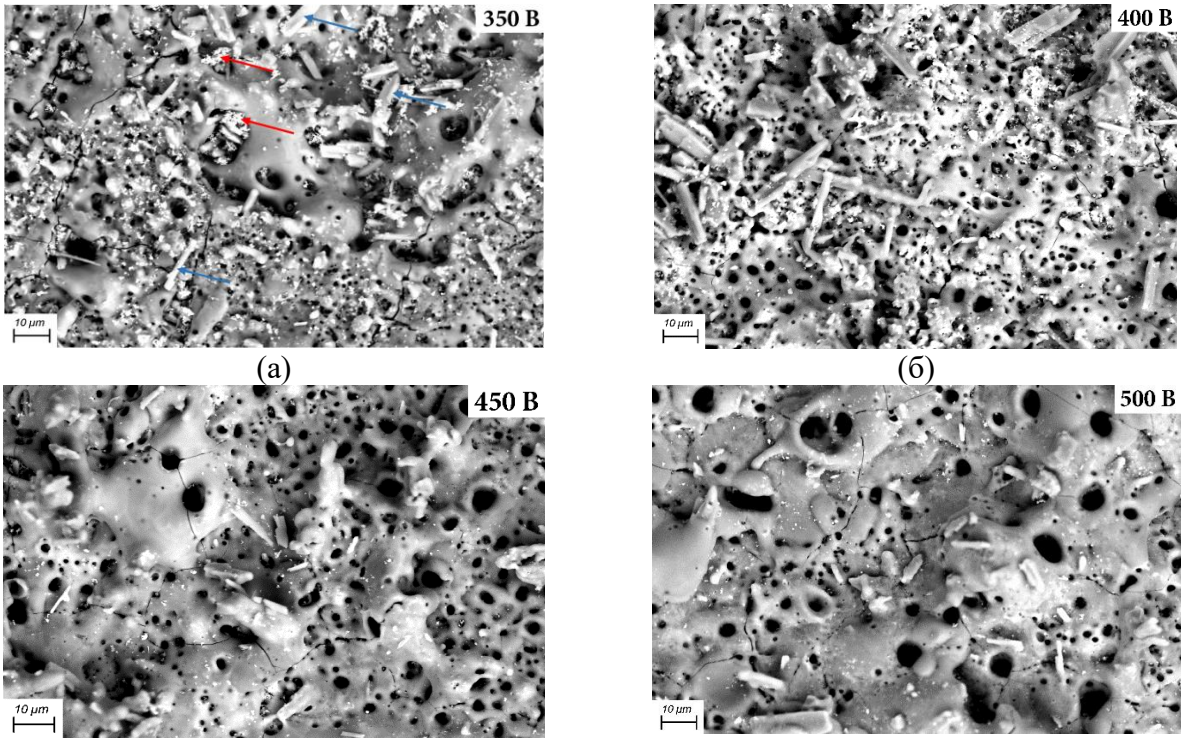
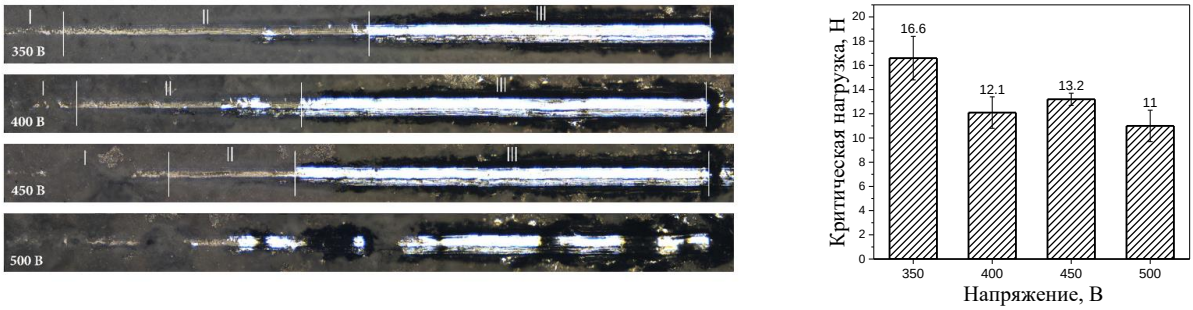


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности покрытий, нанесенных при напряжениях 350 В (а), 400 В (б), 450 В (в) и 500 В (г) (отмечены красной стрелкой – частицы ZnO, синей - $CaSiO_3$)

Выявлено, что при повышении напряжения процесса МДО от 350 до 500 В толщина и шероховатость покрытий увеличивались от 25 до 123 мкм и от 2,5 мкм до 21,5 мкм, соответственно.

Методом скретч-тестирования были исследованы адгезионные свойства покрытий. Анализ оптических изображений треков царапин (рис. 2 а) показывает, что условно царапины можно разделить на три зоны. Первая зона (|) – зона растрескивания покрытия, вторая зона (||) – зона скола покрытия и третья зона (|||) – зона полного отслоения покрытия. Сравнение длин царапин показывает, что длина третей зоны (|||) для покрытия, сформированного при напряжении 350 В, является наименьшей. Для покрытия, нанесённого при 500 В, царапина имеет прерывистый характер, что объясняется высокой шероховатостью поверхности данного образца. Такой разброс длин зоны непрерывной перфорации показывает, что с увеличением напряжения покрытий, образцы выдерживают меньшую критическую нагрузку.



(а) (б)

Рис. 2. Оптические изображения поверхности покрытий после скретч-тестирования (а), график зависимости критической нагрузки от напряжения процесса МДО (б)

Данные оптических изображений подтверждаются графиком зависимости критической нагрузки от напряжения (рис. 2 б). При увеличении напряжения процесса МДО значение критической нагрузки уменьшается от 16,6 до 11,0 Н.

Заключение

В результате проведенных исследований методом микродугового оксидирования, при варьировании напряжения процесса от 350 до 500 В, были сформированы биопокрытия, содержащие частицы волластонита и ZnO. С ростом напряжения процесса МДО наблюдается увеличение толщины и шероховатости покрытий от 25 до 123 мкм и от 2,5 до 21,5 мкм, соответственно. Установлено, что покрытия, полученные при более низких напряжениях, характеризуются более высокой адгезионной прочностью. Предполагается, что такая зависимость связана с особенностями структуры покрытий, наличием на их поверхности большего количества кристаллических частиц, а также более низкими значениями шероховатости. При повышении напряжения процесса МДО в зоне локальных микродуговых разрядов реализуются высокотемпературные плазмохимические процессы, что приводит к оплавлению покрытий, уменьшению количества кристаллических частиц и снижению их адгезионной прочности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН номер FWRW-2021-0007.

Список литературы

1. Maier P., Hort N., Magnesium alloys for biomedical applications // Metals. – 2020. – Vol. 10. – P. 1328.
2. Saha S., Lestari W., Dini C., Sarian M. N., Hermawan H., Barão V.A.R., Sukotjo C., Takoudis C. Corrosion in Mg-alloy biomedical implants - the strategies to reduce the impact of the corrosion inflammatory reaction and microbial activity // J. Magnes. Alloy. – 2022. – Vol. 10. – P. 3306–3326.
3. Molaei M., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Nourian A., Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 6322–6337.
4. Padmanabhan S. K., Gervaso F., Carrozzo M., Scalera F., Sannino A., Licciulli A. Wollastonite/hydroxyapatite scaffolds with improved mechanical, bioactive and biodegradable properties for bone tissue engineering // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – P. 619–627.
5. Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Ustinov A.Yu., Samokhin A.V., Gnedenkov S.V. Influence of ZrO_2/SiO_2 nanomaterial incorporation on the properties of PEO layers on Mg-Mn-Ce alloy // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Vol. 10. – P. 513–526.

УДК 531/534

Влияние спина углеродных частиц на переход плоского движения в пространственное

Д.В. Мамонтов, М.А. Бубенчиков, А.М. Бубенчиков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.М. Бубенчиков
Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: orevaore@mail.ru

The influence of the spin of carbon particles on the transition of plane motion to spatial motion

D.V. Mamontov, M.A. Bubenchikov, A.M. Bubenchikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.M. Bubenchikov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: orevaore@mail.ru

Abstract. *In the presented work, using the example of C60 molecules and based on the equations of motion of the center of mass, together with the equations for the change in kinetic moment for rotations around their own axes, we investigated how rotations of even spherical molecules affect their translational movements.*
Key words*: Nanomaterials, molecular dynamics, fullerene, C60.*

Введение

Фуллерены активно исследовались с момента их открытия [1] и к настоящему времени эти молекулы и их производные широко используются в самых разных областях [2]. В последнее время большинство исследователей занимаются изучением химических свойств и, кроме этого, фуллерены находят довольно много применений в медицине [3, 4]. Но для таких целей, как например адресная доставка лекарств. Поэтому крайне важны молекулярно-динамические расчеты. Влияние вращений вокруг собственных осей, на поведение центра масс для сферических тел может показаться контринтуитивным, но в наномире этот эффект существенен.

Известно, что при взаимодействии двух фуллеренов, они будут стремиться занять положение, на взаимном расстоянии друг от друга равном положении их потенциальной ямы. Для фуллеренов C60 этим расстоянием будет l=1 нм. Это означает, что если за систему отсчета взять центр масс двух взаимодействующих фуллеренов, то траектории их центров масс будут описывать окружность, в том случае, если у их скорость недостаточна для того чтобы выйти за пределы этой сферы (исключая частные случаи). Если же их скорость превышает предельную, то траекториями фуллеренов будут прямые. При каждом сближении фуллерены «сталкиваются» и обмениваются энергией, и в этот момент происходит скачкообразное перераспределение энергий между поступательными и вращательными степенями свободы. Таким образом, если вращение в начальный момент отсутствует, то при любом «столкновении» часть потенциальной и трансляционной кинетической энергии перейдёт в энергию вращения. Но, чем выше начальная энергия вращения, тем меньше энергии может в неё перейти и, соответственно, при одинаковой скорости поступательных перемещений, но с разными скоростями будут получаться различные результаты, относительно группы поступательных перемещений.

Материалы и методы исследования

В данной статье рассмотрен пример с взаимодействием двух стандартных молекул C60, находящихся в общей потенциальной яме при одинаковых начальных условиях, но с разным вращением. Поступательные перемещения центров масс определяются следующими уравнениями:

$$M\frac{d\boldsymbol{v}_i}{dt} = -\sum_{j=1}^{n_i}\sum_{k=1}^{n_i} gradU\left(\rho_{jk}\right), \frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} = \boldsymbol{v}_i,$$

где M – масса молекулы; v – скорость центра масс; U – потенциал взаимодействия, зависящий от модуля расстояния между атомами 1 и 2 фуллерена; r – радиус-вектор центра масс; i – номер молекулы; n – количество атомов в молекуле; j, k – номера молекул.

Расчёт поворотов молекул определяется уравнениями изменений кинетического момента:

$$\frac{d\boldsymbol{K}_i}{dt} = \boldsymbol{M}$$

где $\boldsymbol{K}$ – вектор кинетического момента. Дополнив эти уравнения расчетом проекций кинетического момента, компонентами тензора инерции, уравнениями моментов сил, и, конечно же начальными граничными условиями мы получим задачу Коши, которую решаем при помощи метода Рунге-Кутты 4 порядка точности с постоянным шагом по времени. Более подробно математическая модель и схема расчет представлены в [5]. Далее будет рассмотрен случай, при котором оба фуллерена находятся на описанной выше сфере и имеют одинаковую по модулю скорость v = 10 м/с, направленную от центра масс системы. В первом случае начальная частота вращения равна 0. Во втором же случае начальная частота вращения равна 2000 ГГц. Вторая частота выбрана произвольна, лишь для демонстрации эффекта. В реальности переход, при котором фуллерены вырываются из «захвата», при котором они вращаются вокруг общего центра происходит при определенной частоте, зависящей также от заданной системы, начальных положений и скоростей.

Результаты

По результатам расчетов молекулярной динамики было получено 2 кардинально отличающихся варианта, которые представлены на рис. 1 и рис. 2.

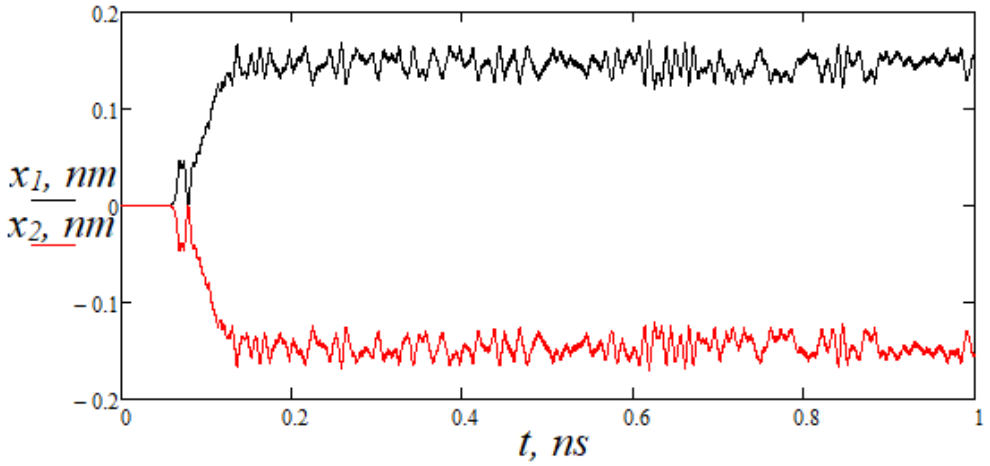


Рис. 1. Проекция координаты центра масс фуллеренов. Начальное вращение отсутствует

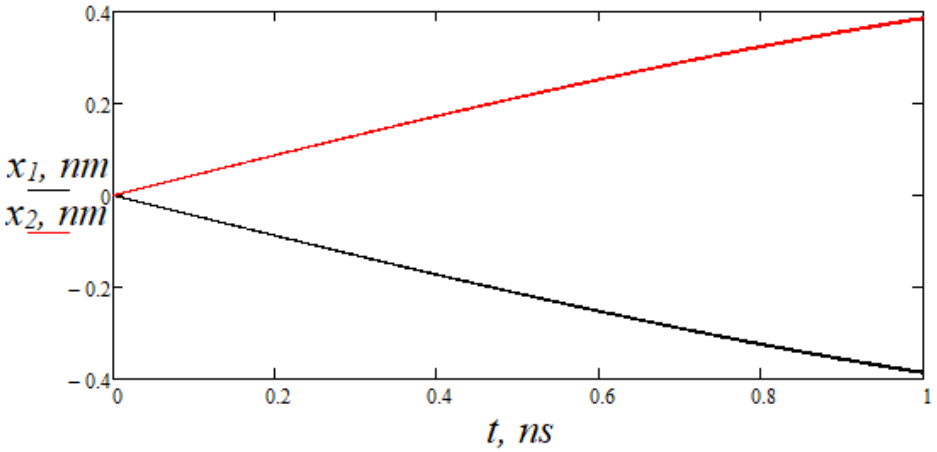


Рис. 2. Проекция координаты центра масс фуллеренов. Высокое начальное вращение

Как видно из рис. 1 в случае отсутствующего вращения фуллерены остаются на поверхности описанной выше сферы. При этом расстояние между центрами масс остается неизменным, а прямая, соединяющая фуллерены всегда проходит через центр этой сферы. В случае вращающихся фуллеренов (рис. 2) той же самой кинетической трансляционной энергии хватает для того чтобы фуллерены выбрались из потенциальной ямы и разлетелись в данном случае в разные стороны.

Заключение

Проведены расчеты молекулярной динамики и было показано что при взаимодействии двух фуллеренов существует два принципиально отличающихся случая. Во первых, при вращении ниже предельного значения образуется стабильная пара фуллеренов. Центр масс этих фуллеренов может перемещаться и при этом пара не будет распадаться. И второй случай отвечает значению вращений выше предельного. В этом случае пара фуллеренов не будет существовать. Это необходимо учитывать при разработке адресной доставки лекарств, различных материалов, содержащих нанопримеси и др. Это также масштабируется и на случай, где фуллеренов больше. Вне кристаллизации будут также будут образовываться либо пары, либо существовать отдельные фуллерены. При этом свойства материалом могут сильно разниться при реализации одного из двух вариантов. Известно также, что есть возможность влиять на скорости вращения фуллеренов.

Исследование выполнено при поддержке РНФ 19-71-10049.

Список литературы

1. Kroto, H.W., Heath, J.R, O'Brien, S.C., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene // Nature. – 1985. – № 318. – P. 162–163. doi:10.1038/318162a0.
2. Bhakta P., Barthunia B. Fullerene and its applications: A review // Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology. – 2020. – № 32. – P. 159. doi:10.4103/jiaomr.jiaomr_191_19.
3. Lacerda L, Bianco A, Prato M, Kostarelos K. Carbon nanotubes as nanomedicines: From toxicology to pharmacology // Adv Drug Deliv Rev. – 2006. – № 58. – P. 1460–1470. doi: 10.1016/j.addr.2006.09.015.
4. Yang B, Chen Y, Shi J. Reactive oxygen species (ROS) based Nanomedicine // Chem Rev. – 2019. – № 119. – P. 4881–4985. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00626.
5. Бородин В.И., Бубенчиков М.А., Бубенчиков А.М., Мамонтов Д.В., Тимченко С.В. Состояние фуллерена С60 в двухкомпонентной смеси газов // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2024. – № 87. – С. 59–72. doi: 10.17223/19988621/87/6.

УДК 539.372:669:531

Исследование деформации слоистых композитов типа металл-интерметаллид методом конечно-элементного моделирования

Г.А. Мун[1,2], Я.Д. Липатникова[1], Л.А. Валуйская[3]
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Ю.В. Соловьева
[1]Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
[2]АО «ТомскНИПИнефть»,
Россия, г. Томск, пр. Мира, 72, 634027
[3]Сибирский государственный медицинский университет,
Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050
E-mail: georgymun@mail.ru

Research of deformation of layered metal-intermetallic composites using finite element modeling

G.A. Mun[1,2], Y.D. Lipatnikova[1], L.A. Valuiskaya[3]
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. Yu.V. Solov'eva
[1]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
[2]JSC "TomskNIPIneft", Russia, Tomsk, Mira ave., 72, 634027
[3]Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscow tract, 2, 634050
E-mail: georgymun@mail.ru

Abstract. *In the present research, we study the deformation of a layered metal-intermetallic composite in the mode of uniaxial dynamic compression. The deformation modeling is carried out by means of a finite element method, which is based on a multi-level approach to describing the plastic flow of intermetallic compounds with the $L1_2$ superstructure and pure fcc metals. This approach involves modeling plastic flow in terms of the mechanics of an elastoplastic medium and the kinetics of accumulation of deformation defects. As a result of modeling, 3D deformation patterns of layered composite samples with the distribution of dislocation densities and dislocation wallsdensities, values of the intensity of plastic deformation and stresses in the deformed volume were obtained. The features of the accumulation of deformation defects in metallic and intermetallic layers have been studied. The influence of the inclusion of metal layers in an intermetallic matrix on the development of cracks, as well as on the development of intense shear bands, which are observed during the deformation of single-phase intermetallic samples under high-temperature loading conditions, has been studied.*
Key words*: metals, layered composite, modeling*

Введение

Интерметаллиды имеют широкое практическое применение в качестве конструкционных материалов благодаря своим превосходным физическим, механическим и химическим свойствам по сравнению с металлическими материалами. Они обладают высокой твердостью, высокой химической стойкостью, сохраняют упорядоченную структуру вплоть до температуры плавления. Некоторые из интерметаллических соединений проявляют аномальную зависимость предела текучести от температуры. Это позволяет использовать их в качестве жаропрочных материалов. Одновременно с этим, интерметаллиды являются очень хрупкими материалами. Кроме того, в монокристаллах жаропрочных интерметаллидов со сверхструктурой $L1_2$ (Ni_3Ge, Ni_3Al) обнаружено негативное относительно эксплуатационных свойств явление суперлокализации пластической деформации [1], которое выражается в формировании макрополос интенсивного сдвигообразования в высокотемпературных режимах нагружения.

Формирование слоистых композиционных материалов типа металл-интерметаллид позволяет решить до некоторой степени проблему хрупкости и склонности к суперлокализации пластического течения интерметаллических материалов в высокотемпературной области, так как пластичные металлические слои в интерметаллической матрице выполняют роль демпфирующих компонентов.

Таким образом, целью данной работы является посредством многоуровневого моделирования изучить способность слоистых металл-интерметаллидных композитов к сопротивлению хрупкому разрушению и формированию полос суперлокализации пластической деформации.

Материалы и методы исследования

Подход к описанию деформации слоистых композитов в данной работе основан на объединении моделей, которые определяют деформацию на разных масштабных уровнях. На микроуровне – модель дислокационной кинетики сплавов со сверхструктурой $L1_2$ и чистых ГЦК-металлов, на макроуровне – модель механики упругопластической среды. Такой подход, в отличии от классических моделей механики движения сплошных сред, позволяет учесть эволюцию дефектной структуры материалов, составляющих композит, в процессе пластического течения. Подробное описание систем уравнений физических и механической моделей приведено в работе [2]. Объединение моделей проведено следующим образом: при решении систем уравнений моделей дислокационной кинетики для значений деформаций были получены соответствующие им значения напряжений (рис. 1, а), которые, затем, использовались в критерии текучести Мизеса механической модели. Численная реализация синтетической модели выполнена в программном комплексе «РАНЕТ-3», позволяющем проводить расчеты деформации численным методом конечных элементов при динамическом нагружении. Для расчета деформации был выбран слоистый композит, физические и механические параметры слоев которого задавались соответствующими материалам Ni_3Ge и Ni. Объемная доля металлической фазы (Ni) составляла 29 %. Слои располагались параллельно оси нагружения. Размеры прямоугольно образца – 1,5×0,75×0,25 см. Модель слоистого композита до деформации сжатием представлена на рис. 1, б.

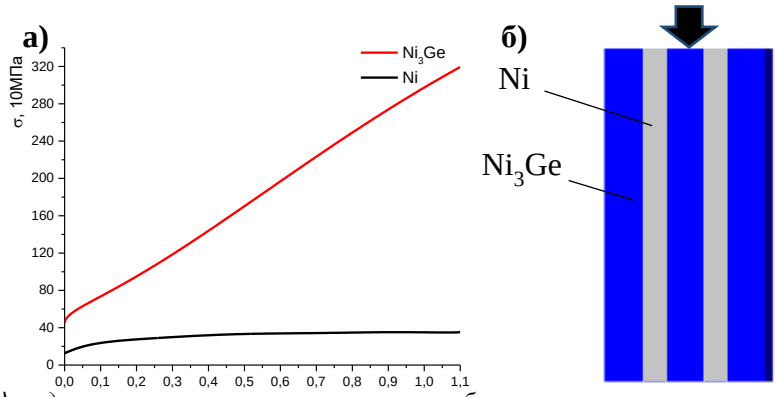


Рис. 1. Зависимости σ(ε), задающие упрочнение элементарных объемов материалов, составляющих композит при комнатной температуре (а), модель слоистого композита с объемной долей Ni 29 % до начала деформирования (б)

Результаты

До расчета деформации слоистых композитов был проведен расчет деформации однофазных образцов из материалов, составляющих композит. Пластичный металлический образец при комнатной и высоких температурах сжимается до глубоких деформаций без разрушения. Интерметаллический образец деформируется до значений инженерной деформации ≈ 13÷16 % при комнатной температуре, при высокой температуре 873 K при

деформации ≈ 13÷16 % при комнатной температуре, при высокой температуре 873 K при расчетах задавались условия формирования полос суперлокализации пластической деформации, наблюдавшиеся в натурных экспериментах.

При введении пластичных металлических никелевых слоев в интерметаллидную матрицу значение инженерной деформации при разрушении относительно однофазного образца интерметаллида значительно увеличивается до значений 25 % при комнатной температуре (рис. 2). При этом накопление напряжений и дислокаций наблюдается в основном в интерметаллических слоях, в которых происходит образование трещин. Трещины, распространяясь и достигая металлического слоя, замедляют свое распространение. Ввиду этого не происходит быстрая потеря сплошности образца. При температуре деформации 873 K в интерметаллидных слоях формируются неоднородности пластического течения, связанные с формирование полос интенсивного сдвигообразования, однако металлические слои сдерживают распространение этих полос, за счет чего не происходит вязкого разделения образца на части, как в однофазном интерметаллическом образце. Вместо этого формируется область избыточных деформации, не приводящих к интенсивной потери сплошности образца.

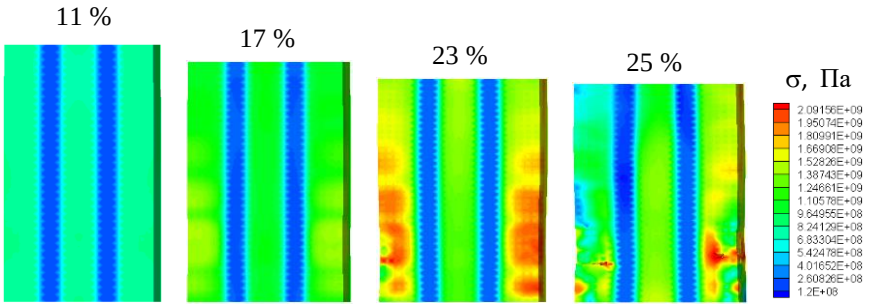


Рис. 2. Распределение эквивалентных напряжений Мизеса в деформируемом объеме слоистого композита для различных степеней инженерной деформации

Заключение

Таким образом, проведено теоретическое исследование на основе численного моделирования методом конечных элементов стойкости слоистых композитов типа металл - интерметаллид к образованию трещин и к высокотемпературной суперлокализации пластической деформации, которое показало, что металлические слои в интерметаллидной матрице не только сдерживают распространение трещин, но и увеличивают значение деформации, при которой начинается их формирование в интерметаллических слоях. Кроме того, в высокотемпературных режимах деформации включение металлических слоев препятствует потери устойчивости пластического течения за счет формирования полос суперлокализации пластической деформации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-22-00115.

Список литературы

1. Старенченко В.А., Соловьева Ю.В., Фахрутдинова Я.Д., Валуйская Л.А. Суперлокализация деформации в монокристаллах Ni_3Ge со сверхструктурой $L1_2$ // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 1. – С. 62–73.

2. Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Соловьев А.Н., Валуйская Л.А. Моделирование высокотемпературной пластической деформациислоистых композитов на основе сплавов со сверхструктурой $L1_2$// Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60, № 4. – С. 48–52.

УДК 520.34

Исследование космических лучей на астрофизическом комплексе TAIGA

Н.Р. Неволин
Научный руководитель: к.ф.-м.н. А.С. Гоголев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nrn5@tpu.ru

Cosmic ray research at the TAIGA Astrophysical Complex

N.R. Nevolin
Scientific Supervisor: Ph.D. A.S. Gogolev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nrn5@tpu.ru

Abstract. *Studies aimed at studying the energy spectrum and mass composition of cosmic rays forming broad atmospheric showers (BAS) have established anomalies in the region of 10^{15}-10^{16} eV and 10^{18}-10^{19} eV. Presumably, rays with particle energies above 10^{18} eV have an extragalactic origin. However, to date, only 100 ultra-high-energy particles have been observed, which, together with a significant spread of data in different experiments, does not allow us to reasonably believe about this kind of cosmic source. As part of the cooperation between TPU and the TAIGA astrophysical complex, work is underway to develop new scintillation detectors to increase the working area of the TAIGA-Muon experiment, which will increase the efficiency of the data set.*
Key words*: cosmic rays, TAIGA-Muon, scintillation detectors.*

Введение

Космические лучи – это природой данное явление, которое представляет огромный интерес в связи с актуальными проблемами ядерной физики, физики элементарных частиц и астрофизики [1].

По своему происхождению космические лучи высоких энергий можно разделить на 2 группы: космические лучи галактического происхождения, их источником является наша Галактика, в которой происходит ускорение частиц до энергий порядка 10^{18} эВ; космические лучи внегалактического происхождения, которые образуются в астрофизических объектах вне нашей Галактики и имеют самые большие, ультрарелятивистские энергии (свыше 10^{18} эВ).

В составе космических лучей преобладают ядра атомов водорода и гелия – около 85 и 10 % соответственно. В меньшем количестве присутствуют более тяжёлые ядра, вплоть до ядер с зарядовым числом $Z \approx 30$, их доля не превышает примерно 5 %. Небольшую часть космических лучей составляют электроны и позитроны - менее 1 %.

В результате взаимодействия с ядрами атмосферы первичные космические лучи (ПКЛ) (в основном протоны) создают большое число вторичных частиц − пионов, протонов, нейтронов, мюонов, электронов, позитронов и фотонов. Таким образом вместо одной первичной частицы возникает большое число вторичных частиц, которые делятся на адронную, мюонную и электронно-фотонную компоненты. Такой каскад покрывает большую территорию и называется широким атмосферным ливнем (ШАЛ).

Основными источниками первичных космических лучей, по-видимому, являются взрывы сверхновых звезд (галактические космические лучи). Большие энергии (до 10^{16} эВ) галактических космических лучей объясняются ускорением частиц на ударных волнах, образующихся при взрывах сверхновых. Природа космических лучей сверхвысоких энергий пока не имеет однозначной интерпретации. На рис. 1 показан дифференциальный энергетический спектр всех частиц первичных галактических лучей [2].

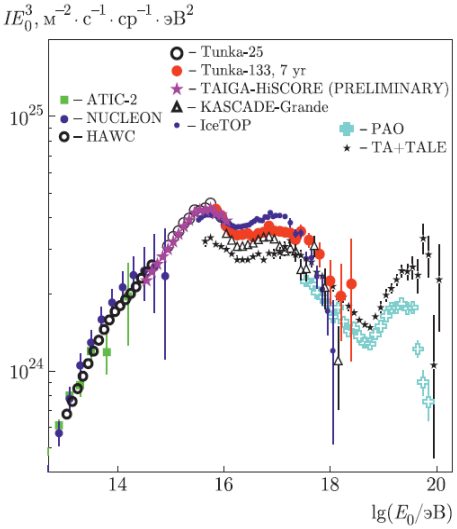


Рис. 1. Дифференциальный спектр космических лучей, масштабированный по E_0^3

В широком диапазоне энергий спектр аппроксимируется соотношением $dN/dE \sim E^{-2,7}$. Особый интерес представляют области энергий 10^{15}-10^{16} эВ так называемое «колено» (knee) и 10^{18}-10^{19} эВ – «лодыжка» (ankle), в которых наблюдаются аномалии. Частицы с энергией более 10^{11} ГэВ принято называть ультравысокоэнергичными космическими частицами (UHECR). К настоящему времени наблюдено порядка 100 таких частиц. По гипотезе Грайзена, Зацепина, Кузьмина (ГЗК) таких частиц вообще не должно быть, то есть спектр должен обрываться. Гипотеза ГЗК состоит в том, что первичные космические частицы высоких энергий сталкиваются с реликтовым γ-излучением, заполняющим Вселенную, открытым в середине 60-х годов. В результате такого столкновения космические частицы должны терять значительную долю энергии и выбывать из данного энергетического интервала. Наблюдение UHECR противоречит этой гипотезе и ставит новый вопрос: каково происхождение таких частиц?

Изучение энергетического спектра и массового состава первичных космических лучей в энергетическом диапазоне 10^{14}–10^{18} эВ имеет решающее значение для понимания происхождения и распространения космических лучей в Галактике. Возрастающее преобладание тяжелых ядер от энергии «колена» до 10^{17} эВ указывает на энергетический предел ускорения космических лучей в стандартной модели ускорения частиц в остатках сверхновых [3]. Зависимость от энергии среднего значения lnA, где A – атомный номер, хорошо экстраполируется на результаты PAO при энергии 3×10^{17} эВ и противоречит результатам существенно более сложного в интерпретации данных эксперимента TALE. При более высоких энергиях массовый состав снова становится легче при энергии 2×10^{18} эВ. Это может указывать на переход к внегалактическому происхождению космических лучей или на доминирование новых галактических источников неизвестной природы [3].

При этом наблюдается большой разброс в данных различных установок по абсолютной величине (рис. 1), что требует продолжения исследований в этой области энергий на новой расширенной установке, обеспечивающей более высокую точность в измерении энергетического спектра КЛ.

Экспериментальная часть

ТПУ в проекте «Астрофизический комплекс TAIGA». Для эффективного исследования энергетического спектра и массового состава ПКЛ и выделения гамма-квантов из фона первичных заряженных частиц суммарная площадь детекторов мюонов должна быть не менее 0,1 % от общей площади установки. В связи с этим для увеличения эффективной площади установки Tunka-Grande, а также, с целью понижения энергетического порога регистрации ПКЛ до 10^{14} эВ, в рамках развития астрофизического комплекса TAIGA были начаты работы по строительству сцинтилляционной установки TAIGA-Muon. Предполагаемая общая площадь новых детекторов электрон–фотонной и мюонной компонент ШАЛ составит порядка 2000 м^2. На данный момент развернуто всего 3 кластера установки, рис. 2.

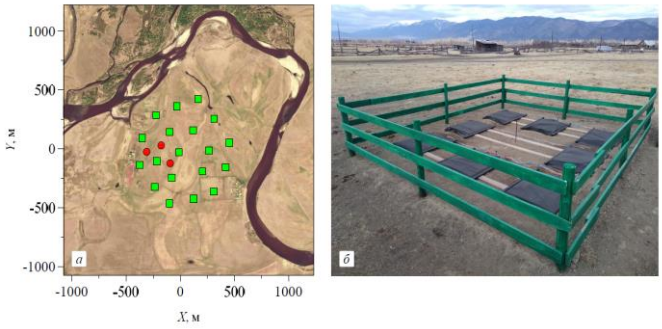


Рис. 2. Установка TAIGA-Muon: а) расположение кластеров относительно станций установки Tunka-Grande (зеленные квадраты – станции, красные круги – кластеры), б) внешний вид кластера



Рис. 3. Фото разработанных детекторов, размещенном на стенде

Для дальнейшего развития установки TAIGA-Muon необходимо разработать новую конструкцию сцинтилляционного детектора, с использованием спектросмещающих волокон (WLS) и кремниевых светоприемников (SiPM), обеспечивающую неоднородность амплитудной зависимости сигнала по площади детектора (1 м^2) не хуже 10 % и динамический диапазон линейности амплитуд сигналов не менее 100. Разработаны и исследованы 3 варианта сцинтилляционных детекторов, рис. 3.

Один, с пазами на одной фронтальной поверхности сцинтиллятора для волокон WLS, сочлененных со светоприемником SiPM. Данный детектор малогабаритный, площадью 0,25 м^2, с неоднородностью амплитудного отклика в 8,5 % (сигмовая оценка). Четыре таких детектора, помещенные в один корпус площадью один квадратный метр, дадут неоднородность амплитудного отклика в 8,5 % и обеспечат необходимый диапазон линейности амплитуды не менее 100. Второй – крупногабаритный, площадью 1 м^2, с пазами на двух фронтальных поверхностях сцинтиллятора для волокон WLS, сочлененных с одним светоприемником SiPM обеспечивает неоднородность амплитудного отклика в 9 %. Третий – также крупногабаритный, 1 м^2, состоит из сцинтилляционных гранул, которые находятся вокруг спектросмещающих волокон, свет из которых выводится на один SiPM дает неоднородность амплитудного отклика в 17 %.

Заключение

Для участия Томского политехнического университета в работе над созданием сцинтилляционных детекторов для одной из установок мегасайенс-проекта гамма-обсерватории TAIGA – TAIGA-Muon, разработан прототип детектора, удовлетворяющий всем требованиям. Предполагается его мелко серийное производство.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы «Наука» (Проект № FSWW-2023-0003).

Список литературы

1. Workman R.L. *et al.* (Particle Data Group), Prog. Theor. Exp. Phys. 2022, 083C01 (2022) (30. Cosmic rays (rev.)).
2. Астапов И.И., Безъязыков П.А., Бланк М. и др. Изучение космических лучей на астрофизическом комплексе TAIGA: результаты и планы // ЖЭТФ. – 2022. – Т. 161, Вып. 4. – С. 548–559.
3. Zirakashivili V.N., Ptuskin V.S., Rogovaya S.I. On the galactic origin of ultra high energy cosmic rays // arXiv:2312.13172v3 [astro-ph.HE] 23 Dec 2023.

УДК 620.186

Особенности формирования структуры сплавов Ti6Al4V с разным содержанием железа при электронно-лучевом аддитивном производстве

А.В. Николаева
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: nikolaeva@ispms.ru

Features of the structure formation of Ti6Al4V alloys with different iron content in electron beam additive manufacturing

A.V. Nikolaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute for Physics of Strength and Material Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: nikolaeva@ispms.ru

Abstract. *In the present study, vertical wall alloys based on titanium alloy Ti6Al4V with iron content of 2.5 and 7.5 wt. % were produced by double wire electron beam additive manufacturing and their structural and phase states were studied. As a result of the studies, it was found that with an increase in iron content, and, consequently, with an increase in the value of the grain growth restriction factor, 2 types of structure are formed: columnar-equiaxed and completely equiaxed structure. With an increase in Fe content from 2.5 to 7.5 wt. % in Ti6Al4V, the volume fraction of β-Ti increases from ~8 to ~92 vol. %, since Fe is a β-stabilizer. The simultaneous addition of double wires of titanium alloy and Fe into the melt pool during electron beam additive manufacturing leads to the formation of defects in the Ti6Al4V-7.5Fe alloy in the form of a large number of pores and cracks along the edges of the wall.*

Key words*: titanium alloys, alloy Ti6Al4V-Fe, additive manufacturing, grain refinement.*

Введение

Сплавы титана широко используются в аэрокосмической области благодаря превосходному балансу прочности и пластичности в сочетании с хорошей удельной прочностью, а также превосходной усталостной и коррозионной стойкостью [1]. Известно, что получить высокопрочные титановые сплавы традиционными методами очень сложно [2]. Получение данных сплавов аддитивными технологиями открыло новые возможности для изготовления высоконагруженных деталей авиационного назначения, таких как конструкции планеров и шасси самолетов. Проволочное электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) является перспективным методом аддитивного изготовления трехмерных металлических деталей. В качестве сырья в данной технологии применяется проволока, что обеспечивает более высокий уровень стабильности и повторяемости процесса выращивания. Известно, что в процессе аддитивного производства титановых сплавов формируются крупные первичные β-зерна и соответственно крупные α-пластины, что приводит к анизотропии механических свойств и как следствие отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики изделия. Известно, что легирование титанового сплава железом приводит к измельчению столбчатых зерен β-Ti, так как Fe обладает высоким значением фактора ограничения роста зерен [3]. Поэтому целью данной работы является изучение влияния различного содержания Fe на структурно-фазовое состояние сплавов Ti6Al4V-Fe, полученных методом двухпроволочного электронно-лучевого аддитивного производства.

Экспериментальная часть

Вертикальные стенки Ti6Al4V-2,5 вес. % Fe (150x74x7 мм^3) и Ti6Al4V-7,5 вес. % Fe (130x62x8 мм^3) были получены методом электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск). Электронный пучок использовался для формирования ванны расплава, в которую подавались проволока из титанового сплава марки ВТ6 (система Ti6Al4V) ∅1,6 мм и сварочная проволока СВ08Г2С-О (Fe_2MnSi) плакированная медью ∅ 0,8 мм. Подложки в виде пластины из технически чистого титана ВТ1-0 размером 160x80x2 мм^3 закреплялись на трехосном столе с водяным охлаждением внутри вакуумной камеры машины ЭЛАП. Из вертикальных стенок на электроэрозионной машине вырезались образцы для рентгеноструктурного анализа. Макро- и микроструктуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (EDS).

Результаты

Установлено, что в сплавах Ti6Al4V-Fe с увеличением содержания Fe наблюдается увеличение интенсивности дифракционного пика β-фазы и уменьшение количества α-фазы. При введении 7,5 вес. % Fe в титановый сплав Ti6Al4V β-фаза становится преобладающей с ориентацией (110). По результатам оптической микроскопии видно, что структура сплава Ti6Al4V-2,5Fe характеризуется чередованием наплавленных слоев одинаковой толщины ~ 1,41±0,22 мм и зоной переплава (рис. 1 а). При введении 2,5 вес. % Fe в Ti6Al4V формируется столбчато-равноосная зеренная структура со средним размером равноосных зерен ~ 430±230 мкм (рис. 1 б). Макроизображения сплава Ti6Al4V-2,5Fe характеризуются наличием небольшого количества дефектов в виде пор (рис. 1 а-в).

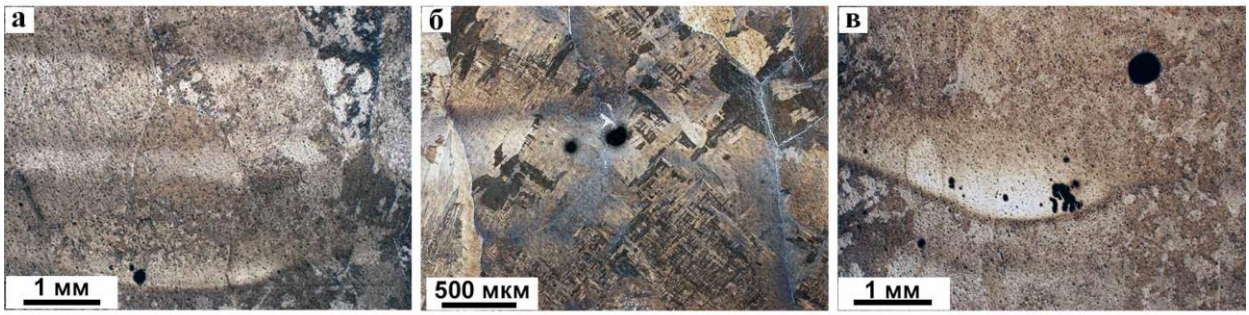


Рис. 1. Микроструктура сплава Ti6Al4V-2,5Fe

Добавление 7,5 вес. % Fe в титановый сплав устраняет эпитаксиальный рост первичных β-зерен и происходит переход от столбчато-равноосной структуры к полностью равноосной со средним размером зерен ~ 380 + 160 мкм (рис. 2). Каждое зерно сплава Ti6Al4V-7,5Fe разделено внутри на более мелкие зерна различной морфологии.

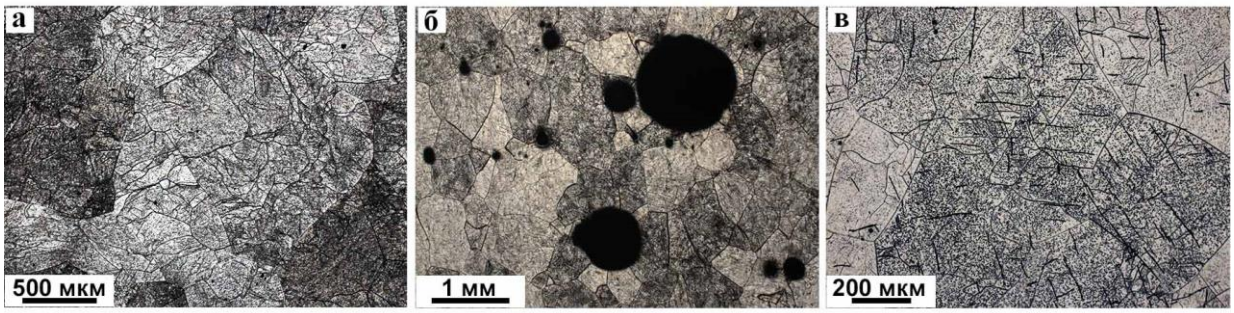
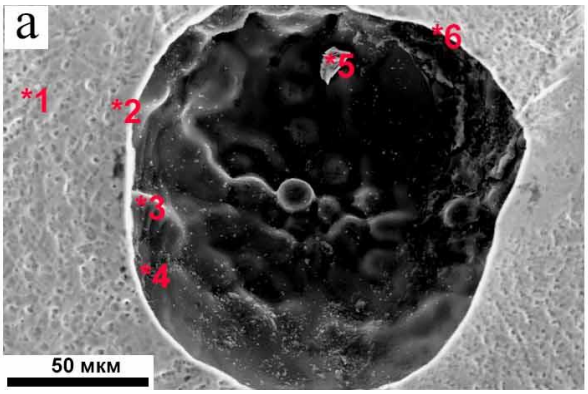


Рис. 2. Микроструктура сплава Ti6Al4V-7,5Fe

Из рисунка 2 б видно, что в сплаве Ti6Al4V-7,5Fe формируется большое количество пор со средним размером 354 ± 140 мкм. Также по краям стенки Ti6Al4V-7,5Fe наблюдаются микропоры, которые постепенно сливаются между собой, образуя трещины со средним размером 134 ± 37 мкм, распространяясь вдоль границ зерен сплава (рис. 2 в).

Использование проволоки СВ08Г2С-О, плакированной медью, во время ЭЛАП приводит к испарению меди и формированию газовых пор в месте скопления меди (рис. 3). Об этом свидетельствуют результаты EDS анализа, который показывает, что вблизи поверхности поры наблюдается увеличение концентрации меди по сравнению с основным материалом (рис. 3, а, б, спектры 1-6).



б

№ спектра	Химический состав, ат.%				
	Al	Ti	V	Fe	Cu
1	6,0	83,2	2,4	6,6	1,8
2	6,8	83,4	1,9	6,3	1,6
3	6,2	79,0	3,6	3,5	7,7
4	7,4	77,3	4,2	3,2	7,9
5	9,3	76,4	2,1	3,6	8,6
6	7,2	80,3	2,4	6,5	3,6

Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и EDS-анализ (б) поры сплава Ti6Al4V-7,5Fe

Заключение

В работе продемонстрирован способ электронно-лучевого аддитивного производства с одновременной подачей в ванну расплава двух проволок титанового сплава Ti6Al4V и железа с формированием двух типов зеренной структуры первичных β-зерен. Таким образом, с увеличением концентрации железа от 2,5 до 7,5 вес. % происходит измельчение первичного β-зерна и осуществляется переход от столбчато-равноосной к полностью равноосной структуре со средним размером равноосных зерен 380 + 160 мкм за счет формирования расширенной концентрационно переохлажденной зоны в результате легирования Fe. Одновременное добавление в ванну расплава двух проволок титанового сплава и СВ08Г2С-О, плакированной медью, при электронно-лучевом аддитивном производстве приводит к формированию в сплаве TiAl4V-7,5Fe дефектов в виде большого количества пор и трещин по краям стенки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Lütjering G. Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys // Materials Science and Engineering: A. – 1999. – Vol. 263, № 2. – P. 117–126.
2. Mitchell A., Kawakami A., Cockcroft S. L. Beta fleck and segregation in titanium alloy ingots // High Temperature Materials and Processes. – 2006. – Vol. 25, № 5–6. – P. 337–349.
3. Wang X. et al. Fe element promotes the transformation from columnar to equiaxed grains and the formation of ultrafine microstructure of Ti-6Al-4V alloy by laser wire deposition // Additive Manufacturing. – 2021. – Vol. 48. – P. 102442.

УДК 621.793.79

Исследование эффективности Pt/C каталитических слоев, осажденных методом магнетронного распыления

Д.Ю. Олейников, В.А. Грудинин, Д.В. Сиделёв
Научный руководитель: В.В. Сохорева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dyo3@tpu.ru

Study of the efficiency of Pt/C catalytic layers deposited by magnetron sputtering

D.Yu. Oleynikov, V.A. Grudinin, D.V. Sidelev
Scientific Supervisor: V.V. Sokhoreva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dyo3@tpu.ru

Abstract. *The effectiveness of Pt/C catalytic layers deposited by magnetron sputtering has been studied. The magnetron-deposited Pt/C layers has higher ECSA (in 2 times) in comparison with the commercial Vulcan catalyst (20 wt. % Pt). Despite on higher power fuel cell equipped by the catalytic layers with 40 wt. % Pt loading, the catalytic layers having 15 wt. % Pt can be more efficient.*
Key words*: magnetron sputtering, fuel cell, catalyst layer.*

Введение

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной в качестве электролита позволяют получать электрическую энергию из энергии химической реакции. Развитию и повсеместному распространению ТЭ мешает их высокая стоимость. Стоимость каталитических слоев (КС) составляет порядка 45 % от общей стоимости ТЭ [1]. Большая стоимость КС обусловлена использованием драгоценных металлов, в частности Pt в качестве материала катализатора. Уменьшение количества Pt и увеличение его долговечности является актуальным направлением исследований [2]. Ключ к решению данного вопроса лежит в разработке новой структуры катализатора, поэтому предлагается использовать метод магнетронного распыления, который позволяет регулировать структурные свойства покрытий, изменяя параметры осаждения.

Цель данной работы – исследование эффективности Pt/C каталитических слоев, осажденных методом магнетронного распыления.

Экспериментальная часть

В данной работе каталитические слои Pt/C формировались методом магнетронного распыления из составной мишени из Pt и C в атмосфере Ar. Нанесение КС проводили на ионно-плазменной установке, разработанной в НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ ТПУ. Для определения оптимального режима осаждения, каталитические слои осаждались на углеродную подложку для измерения электрохимически активной площади (ЭХАП) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), для этого был использован потенциостат-гальваностат P-45X (Electrochemical Instruments, Россия) с трёхэлектродной электрохимической ячейкой Э-7СФ. В качестве электролита использовался раствор 0,1М H_2SO_4. Перед измерениями ЭХАП выполнялось деаэрирование раствора потоком аргона через электрохимическую ячейку. При первом цикле ЭХАП измеряли по площади пика окисления CO. Окисление монослоя адсорбированного CO (CO-stripping) проводили путем продувки CO через электролит в течение 5 минут при потенциале рабочего электрода 0,1 В относительно потенциала нормального водородного электрода (н.в.э), затем в течение 30 минут продували электролит аргоном для удаления растворенного CO. После продувки

аргоном, ЭХАП измеряли повторно, оценивая его по пику десорбции водорода. ЦВА кривые регистрировались при 10 мВ/с в диапазоне потенциалов 0,05–1,0 В относительно н.в.э.

Для тестирований эффективности КС в составе ТЭ, каталитические слои осаждались на газодиффузионные слои (ГДС). Было подготовлено 4 серии образцов из гидрофильной ГДС с различной толщиной покрытий и их загрузкой платиной. Параметры для испытаний ТЭ были следующими: температура – 60 °С противодавление на электродах отсутствовало, влажность газов – 80 %.

Результаты

Кривые ЦВА приведены на рисунке 1. На первом цикле испытаний наблюдали одиночный широкий пик окисления $CO_{адс}$, из которого рассчитывали площадь активной поверхности $S_{уд}$ (Pt-CO). Из второго цикла ЦВА кривой, рассчитывали площадь поверхности платины $S_{уд}$ (Pt-H) из области десорбции водорода (H-UPD).

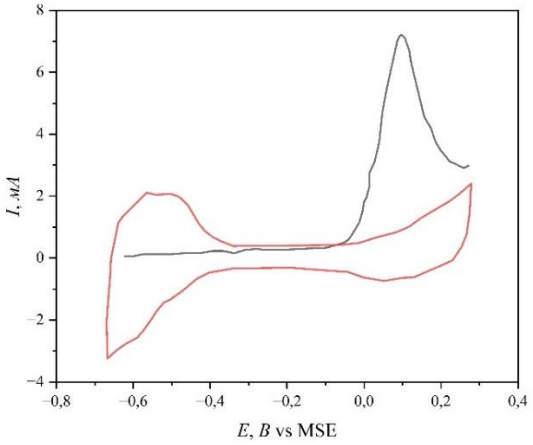


Рис. 1. ЦВА кривые: серая – окисление $CO_{адс}$; красная – фоновая, скорость развертки – 10 мВ/с, электролит – 0,1М H_2SO_4

В таблице 1 приведены рассчитанные значения ЭХАП КС.

Таблица 1

Рассчитанные значения ЭХАП КС

$S_{уд}$(Pt-H), м^2/г$_{Pt}$	$S_{уд}$(Pt-CO), м^2/г$_{Pt}$
124,2	163,6

Согласно табл. 1, в сравнении с коммерческим катализатором Vulcan (20 мас. % Pt) со средним размером частиц 4–5 нм, удельная площадь поверхности которого оценивается в 65 м^2/г$_{Pt}$, достигнуто двукратное повышение удельной площади поверхности покрытия. Данный результат хорошо коррелирует с литературными данными [3], указывающими на приоритетное использование коммерческих катализаторов типа Vulcan с 20–30 мас. % содержанием платины.

Следующим этапом для исследования эффективности было испытание непосредственно в ТЭ. В таблице 2 приведены параметры 4 серий образцов, подготовленных для испытаний.

Таблица 2

Параметры ГДС с платиноуглеродными покрытиями

№	Толщина, нм	Содержание Pt, мас. %	Загрузка Pt, мкг/см^2
см100	100	40,1	21,7
нм100	100	15,3	9,8
см300	300	40,1	65,1
нм300	300	15,3	29,4

На рисунке 2 показаны поляризационные кривые с применением гидрофильных ГДС с КС, характеристика которых приведена в таблице 2.

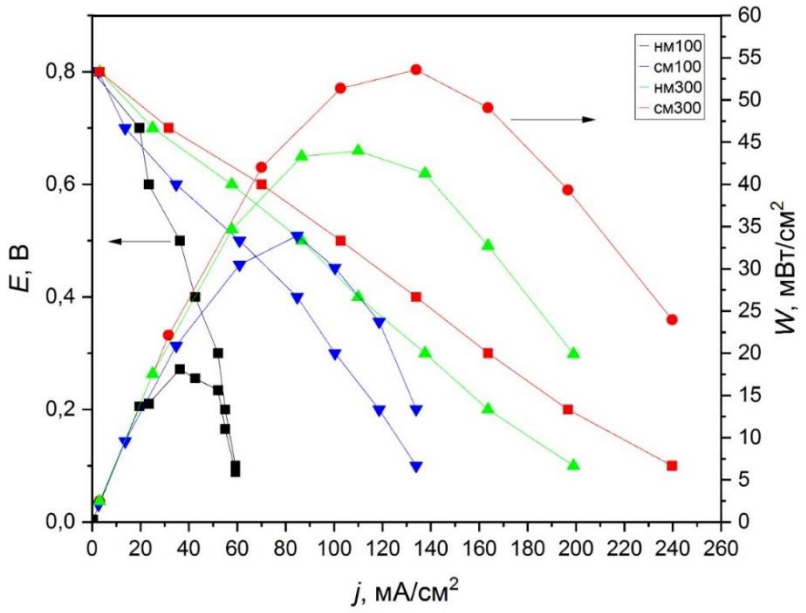


Рис. 2. Поляризационные кривые ТЭ при использовании гидрофильной ГДС с КС

По данным на рис. 2 следует, что с увеличением загрузки Pt наблюдается повышение плотности тока в ячейке ТЭ и, соответственно, удельной мощности (W), снимаемой с ТЭ, с 15 до 43 мВт/см^2 и с 32 до 53 мВт/см^2 для обоих типов образцов, с 15,3 и 40,1 мас. % содержанием Pt в покрытии, соответственно.

Заключение

В результате работы были получены КС методом магнетронного распыления на ГДС. Установлено, что с увеличением загрузки и содержания Pt, происходит увеличение мощности с 15 до 53 мВт/см^2. Следует отметить, что несмотря на более низкую удельную мощность ТЭ при использовании ГДС с покрытием с 15,3 мас. % загрузкой Pt, прирост удельной мощности, снимаемой с ТЭ, более значительный по мере повышения загрузки Pt в покрытии путём увеличения толщины.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет – 2030-НИП/ЭБ-051-375-2023.

Список литературы

1. Banham D., Ye S. Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial Perspective // ACS Energy Letters. – 2017. – Vol. 2, № 3. – P. 629–638.
2. Ostroverkh A., Johánek V., Dubau M. Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering: A Special Issue with the Papers Selected from the 7th World Hydrogen Technologies Convention // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, № 35. – P. 19344–19356.
3. Uchida M., Aoyama Y., Tanabe M., Yanagihara N., Eda N., Ohta A. Influences of Both Carbon Supports and Heat-Treatment of Supported Catalyst on Electrochemical Oxidation of Methanol. // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – P. 2572–2576.

УДК 621.793.79

Исследование процесса сульфирования протонообменных мембран из радиационно-привитых пленок ПВДФ

Д.Ю. Олейников
Научный руководитель: В.В. Сохорева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dyo3@tpu.ru

Study of the sulfonation process of proton exchange membranes from radiation-grafted PVDF films

D.Yu. Oleynikov
Scientific Supervisor: V.V. Sokhoreva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dyo3@tpu.ru

Abstract. *Polymer electrolyte membranes (PEM) with a conductivity around 100 mS/cm were obtained, showing satisfactory water uptake. The relationship between proton conductivity and water uptake of PEM was studied over sulfonation time. Membrane electrode assemblies assembled from these PEM exhibited a current density of 1.15 A/cm² and a power density of 0.45 W/cm².*
Key words*: fuel sell, membranes, sulfonation*

Введение

Топливный элемент (ТЭ) представляет собой устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую без сжигания топлива, благодаря чему, получение энергии данным способом получается экологически чистым.

Рост потребления энергия и как следствие использования природных ресурсов, ведет к загрязнению среды. Данная проблема для своего решения требует разработки устойчивых и возобновляемых источников энергии. Одним из таких источников могут быть топливные элементы с протонообменной электролитной мембраной (ПЭМ) [1]. Ожидается что топливные элементы позволят уменьшить выбросы парниковых газов от автомобилей, переведя их на водород [2]. Однако, одна из ключевых проблем широкого применения ТЭ с мембраной на основе «Нафиона» и его аналогов заключается в том, что при температурах выше 80 °С происходит обезвоживание мембраны, что приводит к снижению протонной проводимости. Высокая коммерческая стоимость перечисленных выше мембранных материалов ограничивает их применение.

Целью данной работы является исследование закономерностей сульфирования мембран для придания им протонпроводящих свойств.

Экспериментальная часть

Для синтеза ПОМ облученные и привитые пленки из ПВДФ, толщиной 50 мкм, сульфировали в концентрированной H_2SO_4. Сульфирование H_2SO_4 проводилось в растворе с дихлорэтаном ($C_2H_4Cl_2$) в соотношении 80 % и 20 % соответственно при температуре 75 °С.

Для основных параметров оценки мембран были выполнены измерения степени сульфирования, протонной проводимости и влагопоглощения. Степень сульфирования определялась гравиметрически, по разности масс до и после сульфирования. Оценка влагопоглощения была выполнена аналогичным образом, мембрана взвешивалась до и после увлажнения.

Измерение протонной проводимости проводилось в двухэлектродные ячейки в потенциометрическом режиме, влажность мембраны составляла 80 %. Для этого был использован потенциостат-гальваностат P-45X (Electrochemical Instruments, Россия).

Для исследования эффективности работы ПЭМ были собраны мембрано-электродные блоки (МЭБ). В качестве катализаторов использовался порошок Pt/C (40 масс. % Pt). Загрузка катализаторов на двух электродах составила 300 мкг/см^2. Сборка МЭБ осуществлялась методом горячего прессования. Прессование происходило при температуре 120 °C, в течении 90 с. Температура МЭБ при измерение поляризационных кривых составляла 60 °C, влажность газов 80 %.

Результаты

На рисунке 1 представлена экспериментальная зависимость степени сульфирования от времени реакции.

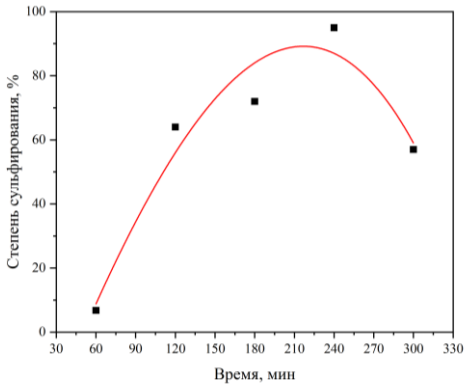


Рис. 1. Зависимость степени сульфирования от времени

Из графиков следует что максимум степени наблюдается при 240 минутах и соответствует 90 %. Далее спад кривой можно объяснить тем, что все сульфирующие группы присоединились и для дальнейшего протекания процесса недостаточно агентов прививки.

На рисунке 2а приведена зависимость проводимости ПЭМ в зависимости от времени сульфирования. Максимум протонной проводимости наблюдается при 180 минутах, после чего происходит спад. Вероятно, это связано с избыточным влагопоглощением у ПЭМ, которое увеличивается экспоненциально в зависимости от времени сульфирования (рисунок 2б).

а) б)

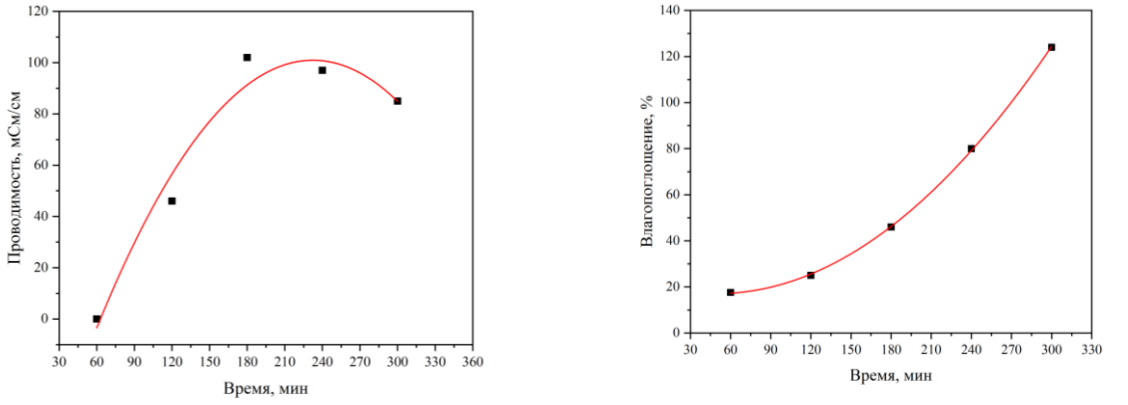


Рис. 2. Основные параметры ПОМ: а) зависимость протонной проводимости от времени сульфирования; б) зависимость влагопоглощение ПОМ от времени сульфирования

Исходя из полученных данных протонной проводимости и влагопоглощения были выбраны наиболее оптимальнык ПЭМ для сборки МЭБ. На рисунках 3 показаны поляризационные кривые для ПЭМ сульфированной 180 минут. Для вывода на рабочий режим было проведено циклирование в диапазоне потенциалов 0,9–0,3–0,9 В (рисунок 3а).

После вывода на рабочий режим была снята зависимость поляризационных кривых от противодавления на электродах (рисунок 3б).

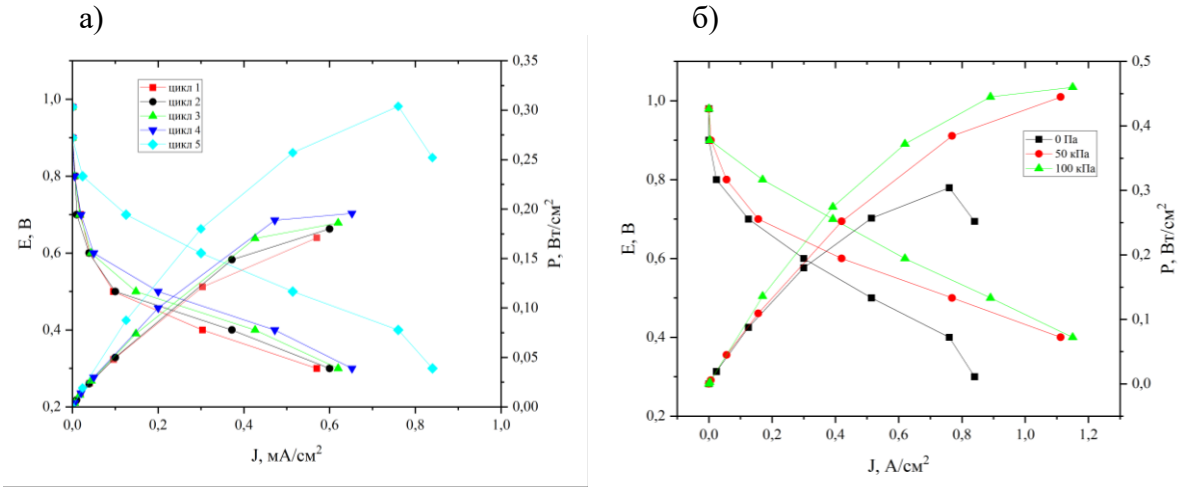


Рис. 3. Работа МЭБ: а – поляризационные кривые, полученные при первом запуске ТЭ; б – поляризационные кривые в зависимости от противодавления на электродах

После первого рабочего цикла происходило постепенное увеличение плотности тока. Плотность тока при 1 цикле составляла 0,3 А/см^2 при 0,4 В. На 5 цикле МЭБ предположительно вышел на рабочий режим. Плотность тока после выхода на рабочий режим при 0,4 В составила 0,8 А/см^2, при максимальной мощности 0,32 Вт/см^2. С увеличением давления до 100 кПа происходило увеличение плотности тока до 1,15 А/см^2 при 0,4 В, максимальная мощность составила 0,45 Вт/см^2

Заключение

В ходе выполнения данной работы были синтезированы ПЭМ из коммерчески доступного полимерного материала ПВДФ. Были получены ПЭМ с проводимостью порядка 102 мСм/см при удовлетворительном влагопоглощении. Установлена зависимость протонной проводимости и влагопоглощения ПЭМ от времени сульфирования. Из синтезированной ПЭМ были собраны МЭБ способные генерировать плотность тока 1,15 А/см^2 и мощность 0,45 Вт/см^2.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет-2030-НИП/ЭБ-051-375-2023.

Список литературы

1. Maiti T.K., Singh J., Dixit P., Majhi J., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S. Advances in Perfluorosulfonic Acid-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications: A Review // Chemical Engineering Journal Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 100372.
2. Staffell I., Scamman D., Abad A.V., Balcombe P.E., Dodds P., Ekins P., Shah N.R., Ward K. The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System // Energy & Environmental Science. – 2019. – № 12. – P. 463–491.

УДК: 53.09

Научно-исследовательская станция для томографических и радиографических исследований крупных объектов посредством нейтронного излучения

А.А. Павельева, Е.В. Алтынбаев, Д.Н. Трунов
Научный руководитель: Е.В. Алтынбаев
НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Россия, г. Гатчина, Орлова роща 1, 188300
E-mail: paveleva_aa@pnpi.nrcki.ru

Research station for tomographic and radiographic studies of large objects using neutron radiation

A.A. Paveleva, E.V. Altynbaev, D.N. Trunov
Scientific Supervisor: E.V. Altynbaev
St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B.P. Konstantinova, Russia, Gatchina, Orlova Roshcha 1, 188300
E-mail: paveleva_aa@pnpi.nrcki.ru

Abstract. *This work is introductory to the experience of the world scientific community on the use of neutron radiation in the field of neutron tomography.*
Key words*: neutron tomography, materials science, neutron radiation, neutron diffraction.*

Введение

Цель данной работы заключается в отражении актуальности создания станции для томографических и радиографических исследований крупных объектов посредством нейтронного излучения на базе реакторного комплекса ПИК.

Методическое развитие нейтронной визуализации следует тенденциям в области рентгеновской визуализации, но подчеркивает специфические особенности нейтронов: более высокую проникающую способность, специфический контраст для нескольких изотопов, использование магнитного момента, интерференционные особенности. Более высокое пространственное разрешение, доступ к третьему измерению (томография) и изучение явлений, зависящих от времени, значительно расширяют возможности современной визуализации.

Еще одной важной особенностью нейтронной визуализации по сравнению с рентгеновскими вариантами является меньший эффект лучевого упрочнения в случае более толстых слоев материала, поскольку спектральный отклик детектора гораздо менее энергочувствителен. Это позволяет гораздо лучше реконструировать томографию для более толстых образцов.

Применение нейтронной томографии и радиографии открывает возможность исследовать и оценить качество и целостность готовых изделий различной формы, толщины и размеров без разрушения. Возможность различать изотопы элементов, исследовать магнитные структуры, керамики и органические соединения толщинами более 30 мм с разрешением до 100 мкм указывает на широкие перспективы развития науки и промышленных отраслей посредством данного метода. В данной работе рассмотрены возможности использования нейтронной томографии для исследований в области материаловедения.

Экспериментальная часть и результаты

Как известно, большое влияние на механические свойства металлов и сплавов оказывает их фазовый состав. Таким образом, благодаря томографическим исследованиям, изменяя применяемую длину волны нейтронов, удалось различить феррит и мартенсит на толщине образца в 1,5 см (рис. 1), что нам демонстрируют авторы работы [1].

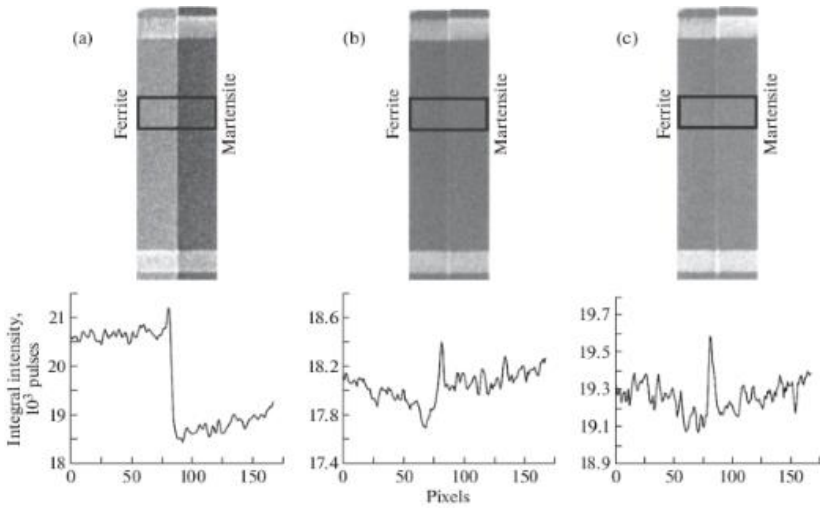


Рис. 1. Верхний ряд — рентгенограммы исследуемых образцов, полученные на длинах волн a) 4,1, b) 2,86, c) 3,7 Å; Нижний ряд - профили интенсивности для выбранной области [1]

Водород в металлах долгое время является актуальным вопросом в материаловедении. Обнаружение водородного охрупчивания в объеме без деформации, так же возможно благодаря нейтронной томографии (рис 2).

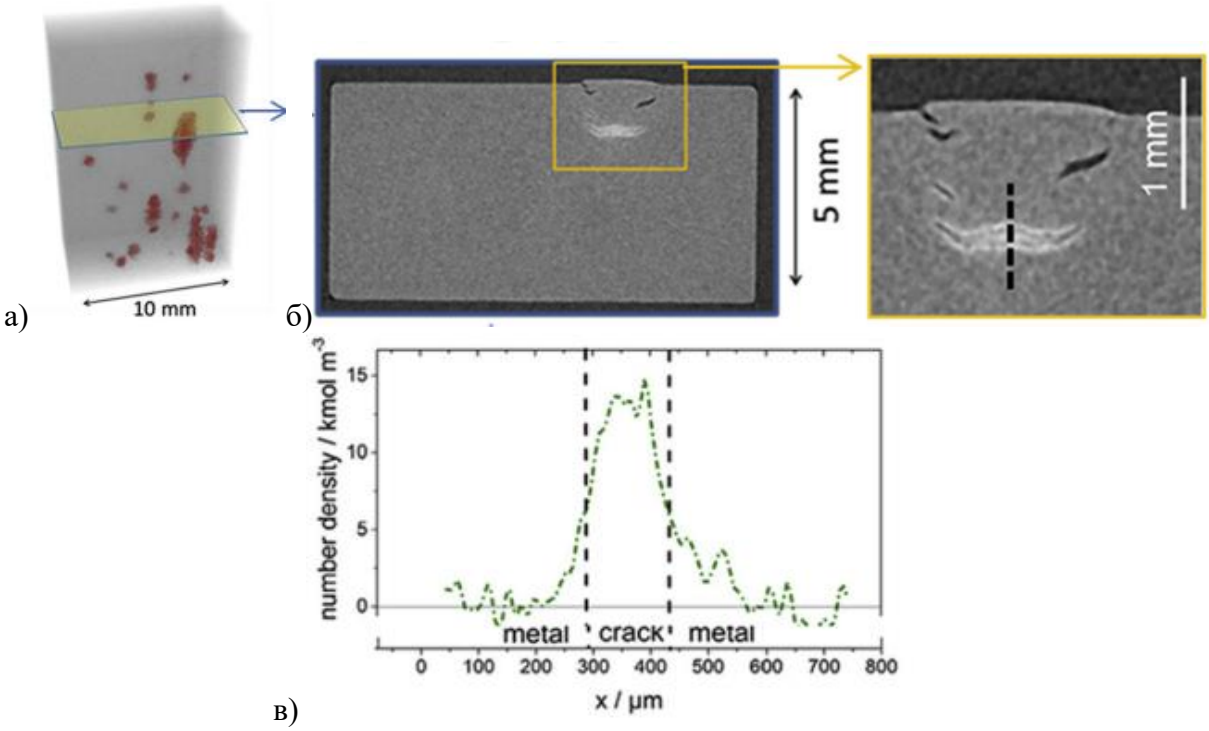


Рис. 2. а) Пример томографии высокого разрешения железа, электрохимически насыщенного водородом. Водород отмечен красным. б) Эффекты охрупчивания и образования пор. Поры заполнены водородом – светлые, поры вблизи поверхности свободны от водорода -темные. в) Профиль концентрации водорода вдоль пунктирной линии на, о чем рассказывают нам авторы работы [2].
Таким образом, становится возможным исследование материалов – накопителей водорода с оценкой степени их деградации при циклах сорбции и десорбции

Дифракционный контраст, возникающий из-за брэгговского рассеяния на плоскостях кристаллической решетки, обычно используется для визуализации фазовых различий и выявления текстурных неоднородностей как в инженерных образцах, так и в артефактах

культурного наследия. В большинстве случаев карты деформации, полученные с помощью профилей краев Брэгга дают неоценимую информацию (рис. 3).

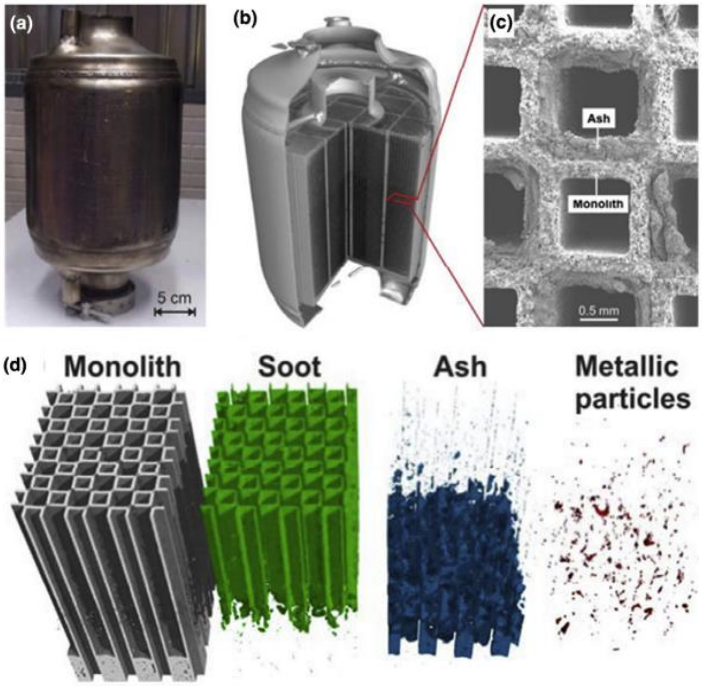


Рис. 3. a) Фотография герметичного сажевого фильтра. b) Данные нейтронной томографии. Стальная оболочка не является барьером для нейтронов и позволяет проникнуть внутрь нагруженного монолита. c) Сканирующая электронная микрофотография, показывающая слой сажи толщиной 250 мм на поверхности стенки фильтра. d) Нейтронная томография высокого разрешения с применением времяпролетной технологии: сегментация отдельных компонентов образца

Заключение

Несмотря на то, что в прошлом большинство применений нейтронной радиографии было сосредоточено на неразрушающем контроле в дополнение к рентгеновским методам и в качестве альтернативы им, современные подходы также направлены на дальнейшее развитие научных применений. Тем не менее, методический прогресс и повышение производительности систем нейтронной визуализации могут принести пользу и промышленным применениям.

Таким образом, можно прийти к выводу, что нейтронные технологии представляют собой перспективный комплекс методов исследования с широким спектром возможного применения как в науке, так и в промышленных отраслях.

Список литературы

1. Bilheux H.Z., Song G., An K. Bilheux J-C. C. Advances in Neutron Radiography: Application to Additive Manufacturing Inconel // Advanced Materials and Processes. – 2016. – Vol. 718. – P. 16.

2. Murashev M.M., Glazkov V.P., Em V.T. Visualization of the Diffraction Contrast between the Ferrite and Martensitic Phases of Steel by the Method of Neutron Radiography // Instruments and Experimental Techniques. – 2021. – V. 64. – Iss. 3. – P. 491–495.

УДК 537.9, 548.734

Численное моделирование эксперимента на время пролётной установке малоуглового рассеяния нейтронов

К.А Павлов, А.И. Иваньков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н., С.В. Григорьев
НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Россия, г. Гатчина, Орлова роща 1, 188300
E-mail: fairy.neutrons@yandex.ru

Simulations of the experiment at a time-of-flight small-angle neutron scattering instrument

K.A. Pavlov, A.I. Ivankov
Scientific Supervisor: Prof., Dr., S.V. Grigoriev
St. Petersburg Institute of Nuclear Physics named after B.P. Konstantinova, Russia, Gatchina, Orlova Roshcha 1, 188300
E-mail: fairy.neutrons@yandex.ru

Abstract. *In the present work we perform virtual experiments at the neutron scattering instruments using McStas ray tracing package. For two instruments – existing YuMO@IBR-2M (JINR, Dubna) and MURENA machine being now developed for DARIA CANS – simulated was a number of SANS experiments on a simple model objects. It is shown that the expected experimental capabilities of the MURENA are inferior to YuMO in terms of neutron flux density, however, MURENA can be used to solve a number of problems in a narrower range of transferred momentum. The data obtained can be useful in developing a new setup for estimating the real limit of the measurement range caused by the background, which cannot be calculated numerically. An assessment can be made by comparing data from a real experiment on a real-life instrument with a theoretical calculated range obtained on a model of the same instrument with a sample illustrating the real one.*
Key words*: small-angle neutron scattering, Monte Carlo simulations, compact accelerator-driven neutron source.*

Введение

Разработка источников нейтронов нового поколения для нужд физики конденсированных сред сегодня является одним из основных направлений развития инструментария в нейтронной физике. Компактные источники призваны заменить устаревшие или дополнить действующие реакторы малой и средней мощности, а также открыть возможности рутинного использования методов рассеяния нейтронов. Источник такого класса изначально уступает несколько порядков нейтронного потока большому ускорительному источнику; однако значительная часть этих потерь может быть компенсирована глубокой проработкой оптики и адаптацией временно́го режима работы ускорителя к индивидуальным потребностям каждой установки. Российский проект такого источника DARIA ведётся авторами и коллективом коллег [1]. DARIA реализуется на низкоэнергетичном сильноточном протонном ускорителе и бериллиевой мишени и предназначен для размещения 3-7 установок рассеяния тепловых и холодных нейтронов. Общий план представлен на рис.1.

В число приборов высшего приоритета на пилотном источнике проекта DARIA входит установка малоуглового рассеяния (МУРН), имеющая рабочее название МУРЕНА [2]. Методика МУРН, востребованная в структурных исследованиях, к настоящему моменту не реализована в пользовательском режиме ни на одном из компактных источников в мире, что обосновывает актуальность демонстрации принципиальной возможности работы установки. Целью данной работы является сопоставление результатов работы численных моделей разрабатываемой установки МУРЕНА проекта DARIA и существующего время пролётного малоуглового инструмента ЮМО на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) [3, 4].

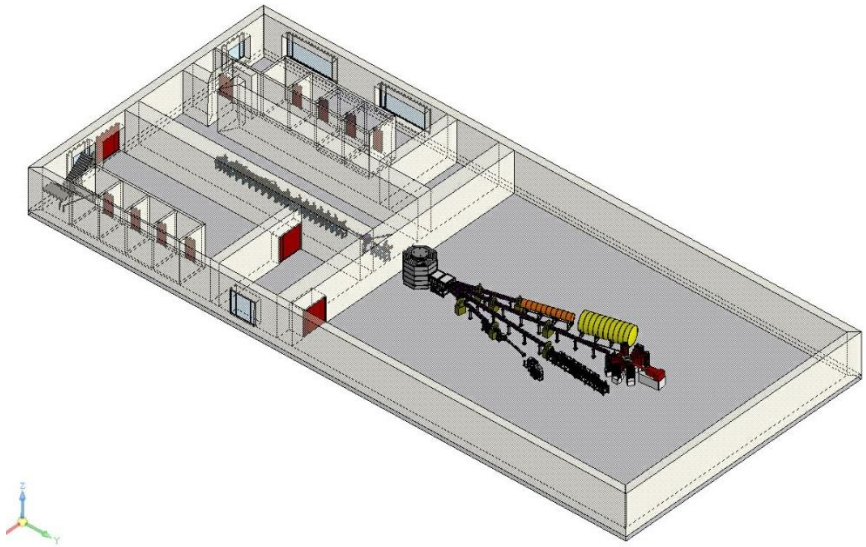


Рис. 1. Общий план проектируемого компактного нейтронного источника DARIA

Экспериментальная часть

Основным рабочим инструментом исследования является программный пакет McStas, реализующий моделирование трассировки нейтронного пучка и рассеяния нейтронов методом Монте-Карло [5]. Используются также и аналитические методы – к примеру, для учёта ослабления нейтронного пучка на воздухе или для аппроксимации исходного спектра.

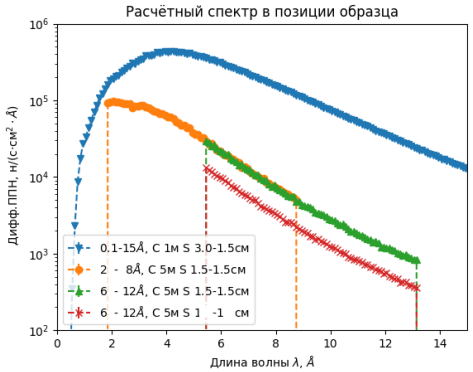


Рис. 2. Пример результата расчётов параметров установки - спектр пучка в позиции образца для различных режимов работы установки МУРЕНА@DARIA

Результаты

В программном пакете McStas [5] разработаны математические модели обеих установок. Для МУРЕНы использованы расчётные и проектные параметры установки, подробно описанные в [2]. Для предполагаемого набора режимов работы установки вычислены параметры пучка (такие как плотность потока нейтронов и расходимость) в позиции образца. Результаты расчётов проиллюстрированы на рис.1, где приведены спектры пучка. Получена приемлемая плотность нейтронного потока не менее 10^4 н/(с·см^2) и до 10^6 н/(с·см^2).

Для ЮМО использован расчётный спектр 4 канала ИБР-2 и реальные параметры прибора. Расчётный поток нейтронов в позиции образца составляет от $1 \cdot 10^7$ до $4 \cdot 10^7$ н/(с·см^2), что совпадает с измерениями и верифицирует выбор исходных данных.

Функционал McStas позволяет строить теоретическую картину рассеяния от простых систем. Для расчётов было взято два модельных образца: раствор контрастных однородных шаров известной плотности и концентрации и раствор частиц вида «ядро-оболочка» заданных

размеров и концентрации. На рис.2 приведены результаты виртуального эксперимента на ЮМО на образце, соответствующем раствору в воде кварцевых частиц радиусом 8 нм.

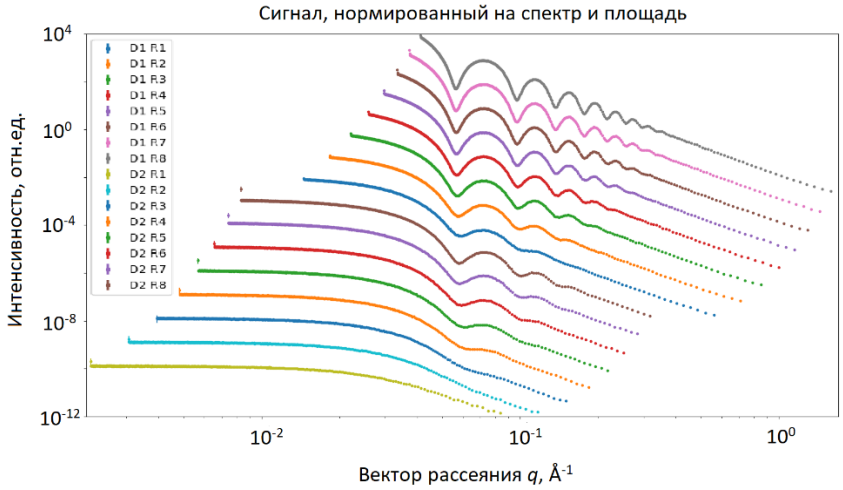


Рис. 3. Пример результата моделирования эксперимента – кривые рассеяния от модельного образца на установке ЮМО@ИБР-2М

Заключение

Показано, что ожидаемые экспериментальные возможности установки МУРЕНА уступают ЮМО по величине плотности потока нейтронов, однако МУРЕНА может быть использована для решения ряда задач в более узком диапазоне по переданному импульсу 10–0.5Å^{-1}. Полученные данные могут быть полезны для оценки реальной границы измерительного диапазона, обусловленной фоном, который невозможно рассчитать численно. Оценка может быть выполнена путём сравнения данных настоящего эксперимента на существующей установке с теоретическим расчётным диапазоном, полученным на модели этого же инструмента с образцом, иллюстрирующим реальный.

Список литературы

1. Павлов К.А., Коник П.И., Коваленко Н.А., Кулевой Т.В., Серебренников Д.А., Субботина В.В., Павлова А.Е., Григорьев С.В. Компактные источники нейтронов для физики конденсированного состояния в России и мире: состояние дел и перспективы // Кристаллография. – 2022. – Т. 67, № 1. – С. 5–20.

2. Павлов К.А., Коваленко Н.А., Азарова Л.А., Кравцов Е.А., Кулевой Т.В., Григорьев С.В. Установка малоуглового рассеяния нейтронов для компактного нейтронного источника DARIA // Поверхность. – 2023. – № 7. – С.1–9.

3. Вагов В.А., Кунченко А.Б., Останевич Ю.М., Саламатин И.М. Установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2 // Сообщения ОИЯИ. – 1983. – С.14-83–898.

4. Куклин А.И. и др. Малоугловое рассеяние на импульсном источнике нейтронов ИБР-2: настоящее и будущее // Кристаллография. – 2021. – Т. 66, № 2. – С. 230–241.

5. Willendrup P.K., Lefmann K. McStas (i): Introduction, use, and basic principles for ray-tracing simulations// Journal of Neutron Research. – 2020. – Т. 22, №. 1. – С. 1–16.

УДК 620.184.3

Особенности структуры и фазового состава композитов на основе алюминиевой бронзы, полученных электронно-лучевым аддитивным производством

А.О. Панфилов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Features of the structure and phase composition of aluminum bronze-based composites produced by electron beam additive manufacturing

A.O. Panfilov
Scientific Supervisor: Prof., Dr., E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Abstract. *In this study, composites based on aluminum bronze with various stainless steel contents were obtained by the method of wire electron beam additive manufacturing. The macro- and microstructure of the obtained materials was studied by optical and electron microscopy methods. To determine the plasticity and tensile strength of the obtained composites, uniaxial tensile tests were performed, and microhardness was measured over the entire height of the samples.*
Key words: *electron beam additive manufacturing, composite*

Введение

Хорошо известно, что проволочное электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) является перспективным методом 3D печати. Метод ЭЛАП обладает высокой скоростью печати и в большей степени способен устранять дефекты в готовом изделии [1, 2]. Кроме того, одной из ключевых особенностей данного метода является возможность получать новые материалы с новыми уникальными свойствами.

Такими материалами являются композиты на основе алюминиевой бронзы с добавлением различных элементов материалов, например, нержавеющей стали.

Алюминиевая бронза обладает высокой коррозионной стойкостью, достаточно хорошей прочностью и пластичностью. Этот материал является крайне востребованным в различных отраслях. Наряду с бронзой, нержавеющая сталь активно используется в машиностроении, атомной промышленности и т.д. Нержавеющая сталь обладает хорошими показателями коррозионной стойкости и прочности. Этот материал также активно применяется в промышленности.

Разработка композитов сталь/бронза является перспективным направлением, поскольку они включают в себя теплопроводность бронзы и хорошие механические свойства и коррозионную стойкость нержавеющей стали.

Экспериментальная часть

Модельные образцы композитов «бронза/сталь» получали на лабораторной установке ЭЛАП с одновременной подачей двух филаментов ро мхеме, приведенной на рисунке 1. В качестве исходных материалов использовались филаменты алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и нержавеющей стали 06Х18Н9Т. Микроструктуру полученных композитов исследовали методами оптической микроскопии (Altami MET 1C) и электронной микроскопии (LEO EVO 50). Микротвердость измеряли методом Виккерса на твердомере AFFRI DM-8. Для определения предела прочности и относительного удлинения были проведены испытания на одноосное растяжение на универсальной испытательной машине УТС -110М.

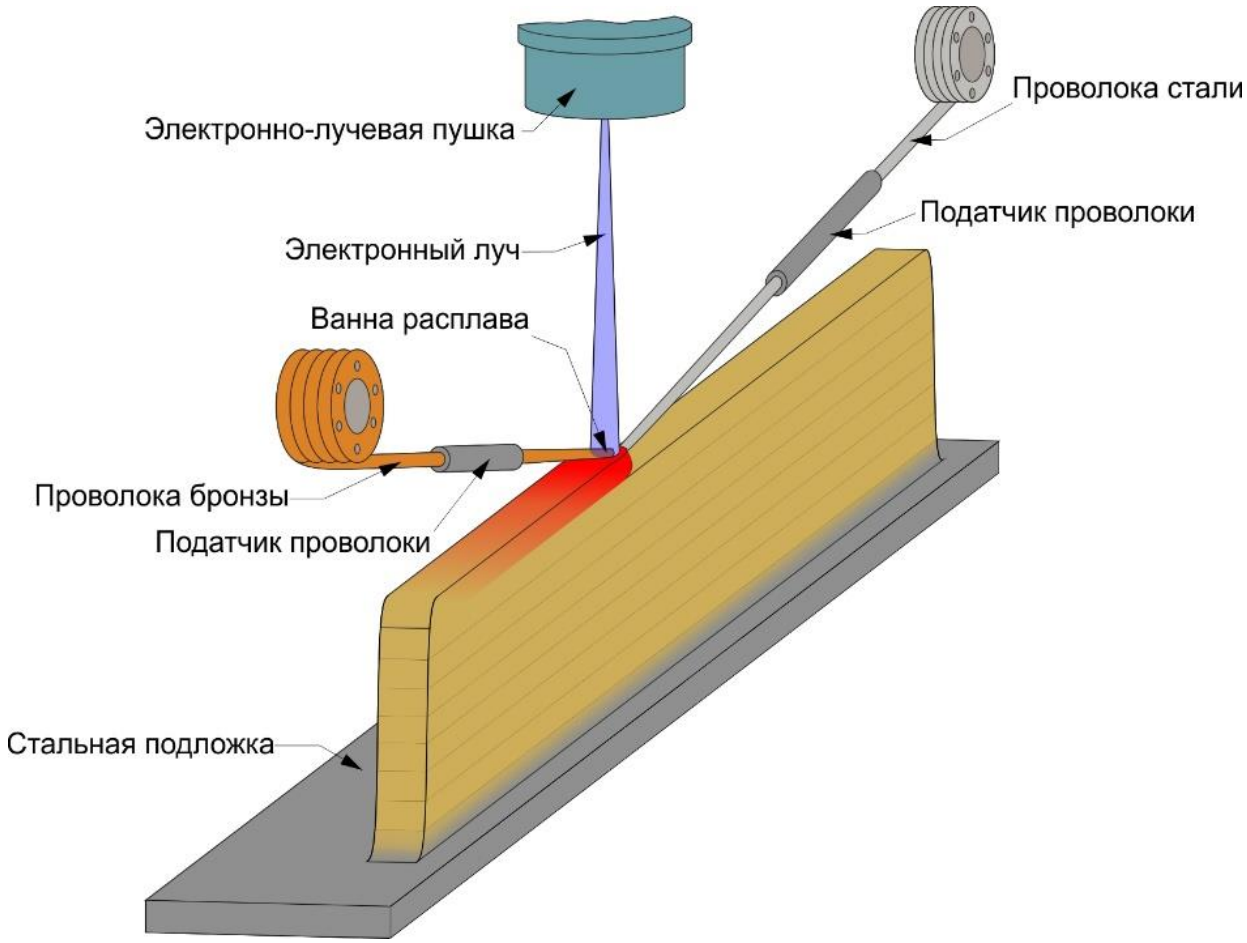


Рис. 1. Схема процесса электронно-лучевого аддитивного произовдства композитов «бронза-сталь»

Результаты

На рисунке 2 приведены оптические изображения микроструктуры алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и композитов “бронза-сталь” с различным содержанием нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Микроструктура алюминиевой бронзы (рис. 2) представлена крупными зернами твердого раствора α-Cu и высокотемпературной мартенситной фазой β’. В композите с 10 % об. нержавеющей стали наблюдается неполное подавление β’ фазы и образование железосодержащих частиц шаровидной формы (рис. 2 б). В композите с 25 % Fe об. наблюдается полное подавление фазы β’ за счет перераспределения элементов алюминиевой бронзы и нержавеющей стали. Также происходит укрупнение железосодержащих частиц. Частицы преимущественно сохраняют шаровидную форму. В композите с 50 % нержавеющей стали наблюдается образование дендриов, основным компонентом которых является Fe. Присутствуют также частицы шаровидной формы. Микроструктура композита с 75 % нержавеющей стали представлена тремя составляющими: твердый раствор на основе меди α-Cu, аустенит (γ-Fe) представлен светло-серыми участками и темные участки–пересыщенный твердый раствор хрома в α-Fe.

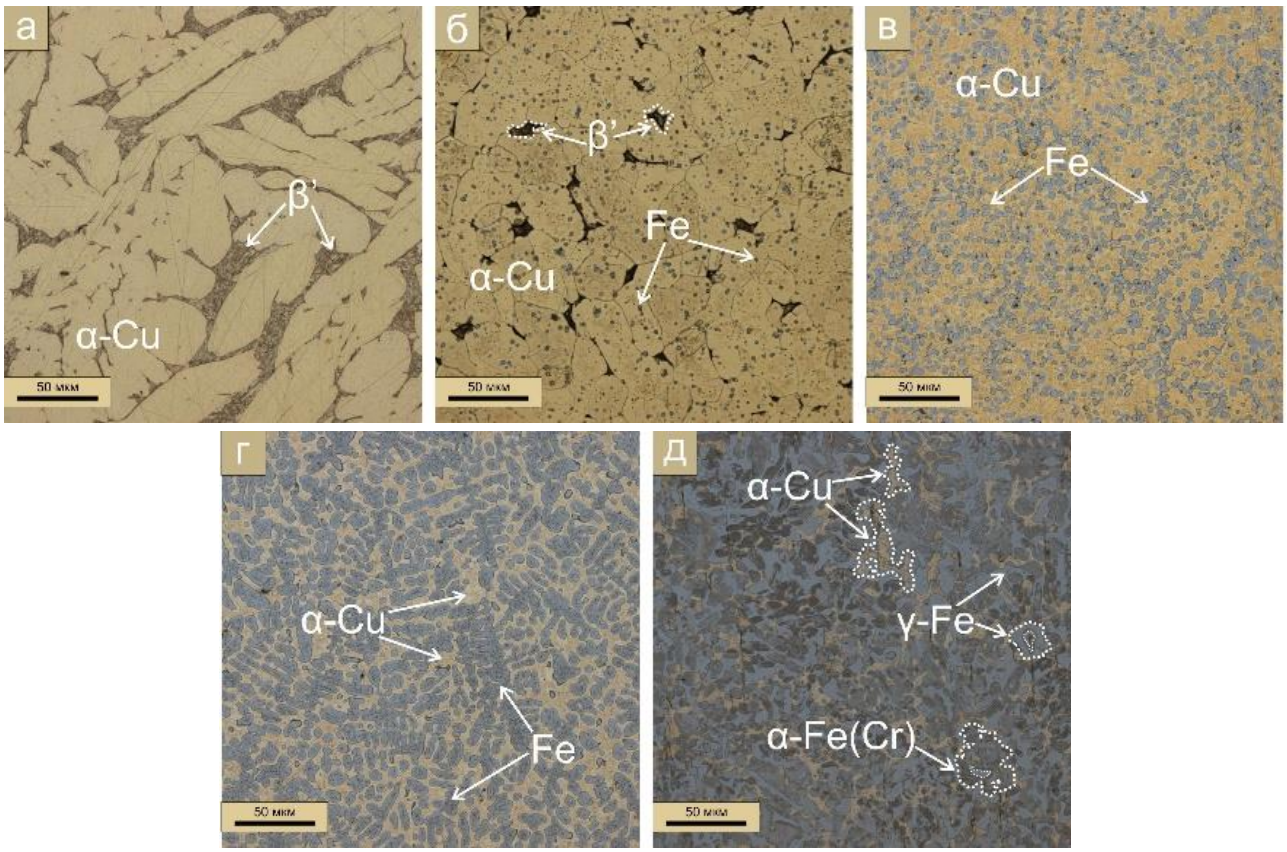


Рис. 2. Микроструктура алюминиевой бронзы (а) и композитов "бронза-сталь" с содержанием нержавеющей стали 10 % (б), 25 % (в), 50 % (г) и 75 % (д)

Заключение

В результате проведенных исследований были получены композиты на основе алюминиевой бронзы БРАМц9-2 с содержанием нержавеющей стали 06Х18Н9Т 10 %, 25 %, 50 % и 75 % с гомогенной структурой. Установлено, что с увеличением объемного содержания нержавеющей стали наблюдается образование и укрупнение железосодержащих частиц, что приводит к росту микротвердости и увеличению предела прочности при растяжении, однако при этом пластичность данных материалов уменьшается.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Yilei Shi, Shuili Gong, Haiying Xu, Guang Yang, Junnan Qiao, Zhuang Wang, Jianchao Zhang, Bojin Qi. Electron beam metal additive manufacturing: Defects formation and in-process control // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – Vol. 101. – P. 386–431

2. Osipovich K., Kalashnikov K., Chumaevskii A., et al. Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing: A Review // Metals. – 2023. – Vol. 13. – P. 1–39.

УДК 538.911; 548.4

Влияние продолжительности механической активации на структурно-фазовое состояние и микротвердость порошковой смеси 3Ti-1.15Al

В.Д. Пасько
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Осипов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vladimirpasko84@mail.ru

The effect of mechanical activation duration on the structural-phase state and microhardness of 3Ti-1.15Al powder mixture

V.D. Pasko
Scientific Supervisor: Ph.D. D.A. Osipov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vladimirpasko84@mail.ru

Abstract. *The effect of the duration of preliminary mechanical activation on the structural state, phase composition and microhardness of 3Ti-1.15Al powder precursors has been studied.*
Key words: *powders, mechanical activation, microhardness.*

Введение

Механическая активация (МА) часто применяется в качестве эффективного способа получения прекурсоров из порошков металлов и их смесей. Помимо диспергирования, этот метод позволяет осуществлять перемешивание плохо взаимодействующих или несмешиваемых при обычном сплавлении компонентов, а в некоторых случаях даже обеспечивает реализацию низкотемпературного синтеза соединений [1].

В случае высокоэнергетической МА в порошках металлов наблюдается формирование высокодефектных субмикрокристаллических и наноструктурных состояний, аналогично методам больших пластических деформаций [2]. В соответствии с современными представлениями, увеличение плотности дефектов кристаллического строения повышает запасенную энергию системы, что может содействовать росту реакционной способности и, как следствие, снижению температуры синтеза интерметаллидных соединений [3].

Выявление особенностей формирования высокодефектных состояний в прекурсорах на стадии МА представляет большой интерес, как для развития фундаментальных представлений, так и для разработки новых и развития существующих технологий получения и синтеза порошковых материалов. Исследования в этом направлений находятся среди актуальных задач физики и химии твердого тела.

В вышесказанном, система Ti–Al является удобным материалом для исследования особенностей трансформации структурно-фазовых состояний в зависимости от условий МА. В свою очередь сплавы на основе системы Ti–Al применяются в качестве жаропрочных материалов в аэрокосмической промышленности [4]. Данные сплавы обладают уникальным набором физико-механических свойств: высокая прочность, низкая плотность, стойкость к окислению, высокая температура плавления.

Целью настоящей работы является изучение влияния продолжительности предварительной МА на фазовый состав и микротвердость прекурсоров из порошковой смеси 3Ti–1,15Al.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на смеси порошков 3 Ti (99,9 %, марки ПТОМ-2) – 1,15 Al (98 %, марки ПА-4), механически активируемой в планетарной шаровой мельнице АГО-2

с водяным контуром охлаждением. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы – 160 см^3. Диаметр шаров – 8 мм, масса шаров в каждом барабане – 200 г, масса образца – 10 г. Центробежное ускорение шаров – 400 м/с^2 (40 g). Для предотвращения окисления обработку и выгрузку образцов осуществляли в атмосфере аргона. Продолжительность МА составляла 1,5, 3,5, 5,5 и 7,5 минут, при этом на заключительном этапе (0,5 минуты) перед выгрузкой смеси обработка производилась с добавлением спирта для предотвращения слипания порошковой смеси.

Морфология прекурсоров исследована с применением сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (30 кВ). Исследования методом рентгеноструктурного анализа выполнены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием излучения Cu K_α. Полнопрофильный рентгенофазовый анализ проведён модифицированным методом Ритвельда (функцией «псевдо–Войта») в программном обеспечении Powder Cell 2.4 и “Match!” с использованием базы данных PDF-4 (The Powder Diffraction File 4).

Микротвердость (H_v) определяли методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0,5 Н с выдержкой не менее 10 с. После механической активации измерения проведены на отдельных частицах порошка и их конгломератах, для чего изготовляли компакты на основе смеси порошков 3Ti–1,15Al с эпоксидным клеем.

Результаты

На рисунке 1 представлены электронно-микроскопические изображения порошковой смеси 3Ti–1,15Al после 1,5, 3,5, 5,5, и 7,5 мин МА. После 1,5 мин МА отсутствуют порошки исходной морфологии исходных элементов. После 1,5 мин МА наблюдается объединение частиц в крупные конгломераты, размеры которых не превышают 100 мкм (рисунок 1 а). Процесс трансформации порошковой смеси в случае МА продолжительностью 3,5 мин характеризуется образованием конгломератов различной формы. На фоне крупных (до 150 мкм) конгломератов овализированной формы встречаются более мелкие конгломераты пластинчатой формы (рисунок 1 б). После МА продолжительностью 5,5 мин происходит дробление крупных конгломератов, вследствие чего, размер частиц прекурсора варьируется от нескольких мкм до 70 мкм (рисунок 1 в). Увеличение продолжительности МА до 7,5 мин сопровождается дальнейшим диспергированием и овализацией конгломератов, размеры которых не превышают 50 мкм (рисунок 1 г).

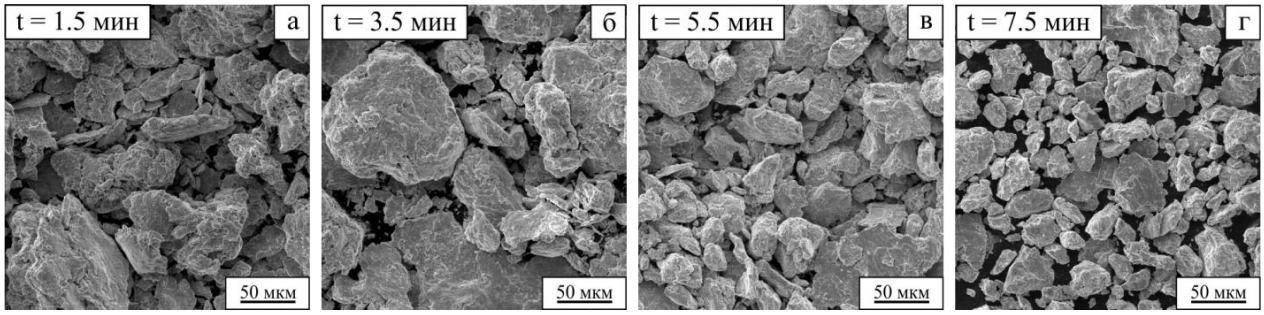


Рис. 1. Морфология порошковой смеси 3Ti–1,15Al в зависимости от продолжительности(t) МА

По данным рентгенофазового анализа в порошковой смеси 3Ti–1,15Al после МА продолжительностью 1,5 мин помимо фаз исходных компонентов (α-Ti, Al) были обнаружены следы оксидных фаз TiO_2 и Al_2O_3. При увеличении продолжительности МА до 3,5 мин наблюдается формирование до 4 % интерметаллидной фазы Ti_3Al. По мере увеличения продолжительности МА до 5,5 и 7,5 мин, наблюдается увеличение объемной доли Ti_3Al (до 8 % и 14 % соответственно), и появление, помимо указанных ранее фаз, β-Ti и интерметаллида TiAl.

Представленные выше особенности структурно-фазовой трансформации порошковой смеси 3Ti–1,15Al сопровождаются увеличением значений микротвердости до 4,66 ГПа

(рисунок 2). По мере увеличения продолжительности МА наблюдается уменьшение и частичная овализация конгломератов, которая сопровождается резким увеличением протяженности границ сопряжения титана и алюминия, фрагментацией кристаллической решетки и образованием высокодефектного структурного состояния, что, как известно [5], способствует синтезу интерметаллидных фаз. Формирование интерметаллидных фаз и увеличение их объемной доли, по-видимому, и обеспечивают повышение значений микротвердости прекурсора из порошковой смеси 3Ti–1,15Al.

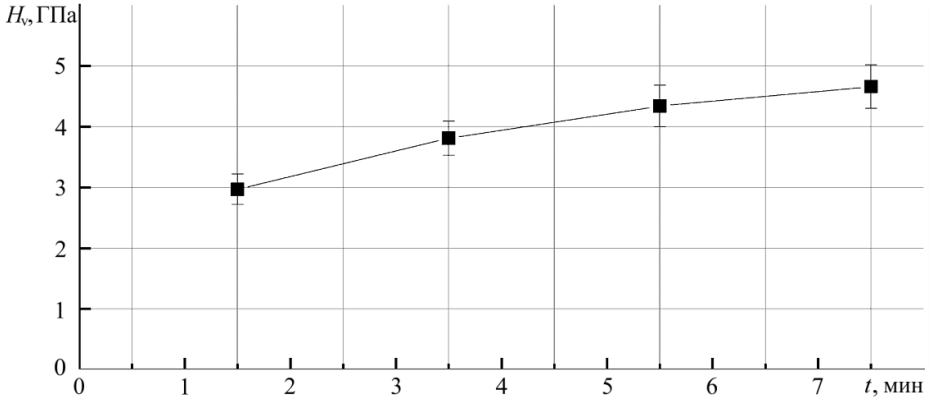


Рис. 2. Микротвердость прекурсоров порошковой смеси 3Ti–1,15Al в зависимости от продолжительности МА

Заключение

В результате исследований было выявлено, что с увеличением продолжительности высокоэнергетической МА порошковой смеси 3Ti–1,15Al формируются конгломераты из частиц титана и алюминия, размеры которых уменьшаются с увеличением продолжительности обработки. Кроме того, в процессе высокоэнергетической МА увеличивается плотность дефектов кристаллического строения, что обеспечивает условия для синтеза интерметаллидных фаз при температурах существенно ниже, по сравнению с температурой образования этих фазы в соответствии с фазовой диаграммой состояний. Указанные изменения структурно-фазового состояния обеспечивают поэтапное увеличение уровня микротвердости, максимальное значение которой достигает 4,66 ГПа после 7,5 мин МА.

Структурные исследования проведены с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ.

Список литературы

1. Suryanaayana C. Mechanical Alloying and Milling // Progress in Materials Science – 2001. – Vol. 46. – P. 1–184.
2. Tyumentsev A.N et al. Lattice curvature evolution in metal materials on meso- and nanostructural scales of plastic deformation // Phys. Mesomech. – 2013. – Vol. 16. – P. 319–334.
3. Filimonov V.Y et al. High temperature synthesis of single-phase Ti_3Al intermetallic compound in mechanically activated powder mixture // Powder Technol. – 2013. – Vol. 235. – P. 606–613.
4. Иванов В.И., Ясинский К.К. Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ti_3Al и TiAl для работы при температурах 600–800 °С в авиакосмической технике // Технология легких сплавов. – 1996. – Т. 3. – С. 7–12.
5. Ditenberg I.A et al. Influence of ball milling duration on the morphology, features of the structural-phase state and microhardness of 3Ni-Al powder mixture // Advanced Powder Technology. – 2021. – Vol. 10. – P. 3447–3455.

УДК 538.9

Структурные особенности пористого материала на основе никелида титана с реакционной добавкой

С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, Н.В. Артюхова
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.Г. Аникеев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: pakholkina200362@gmail.com

Structural features of a porous material based on TiNi with a reactive additive

S.A. Pakholkina, S.G. Anikeev, N.V. Artyukhova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD., S.G. Anikeev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: pakholkina200362@gmail.com

Abstract. *The work is aimed at improving the currently used rib endoprostheses based on TiNi alloys. Due to the reaction additive in the powder part of the endoprosthesis, which reduces the sintering temperature, both the high characteristics of the monolithic part (strength and cyclic stability) are maintained and biocompatibility is increased (due to a more developed surface). The optimal sintering temperature was determined for each ratio at which the material satisfies the goal of producing porous materials with a porosity range of 55–60%. It has been shown that due to the introduction of exothermic additives of Ti and Ni powders in different proportions to TiNi calcium hydride powder, the developed porous structure is preserved and the sintering temperature is reduced. X-ray phase analysis data show that the material contains the austenitic phase TiNi(B2), martensitic phase TiNi(B19'), as well as secondary phases Ti_2Ni, traces of the $TiNi_3$ phase.*
Key words: *TiNi alloys, reaction additive, structure.*

Введение

Для успешного функционирования имплантатов в организме необходимо использование таких материалов, которые обладают эластичными свойствами, имеют заданный гистерезис на деформационной диаграмме нагрузка-разгрузка и вызывают минимальную реакцию окружающих тканей, т.е. обладают высокой биохимической и биомеханической совместимостью с тканями организма. Важными характеристиками является наличие пористой проницаемой системы и заданного распределения пор по размерам в зависимости от вида тканей, которые хорошо смачиваются жидкими средами организма, что позволит тканевой жидкости проникнуть в поры.

С учетом данных требований, наиболее предпочтительным материалом для имплантации является никелид титана (TiNi). Сплавы на основе TiNi обладают эффектом памяти формы, сверхэластичности и высокой коррозионной стойкостью. Биомеханическая совместимость обеспечивается диссипативными потерями энергии при мартенситных превращениях, а биохимическая совместимость обеспечивается слоем оксида титана. А пористый никелид титана обладает важным свойством – проницаемостью, что позволяет имплантату стать более биосовместимым. Создание пористых материалов на основе TiNi с оптимальными характеристиками возможно при использовании метода порошковой металлургии: спекания.

Спеканием порошковой формовки называют нагрев и выдержку ее при температуре ниже точки плавления основного компонента с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств. В реальных технологических условиях спекание является сложным физико-химическим процессом. Физические явления, определяющие перенос массы

и кинетику уплотнения, а также химические процессы, зависящие от температуры и состава спекаемой системы, находятся в тесной взаимосвязи.

В результате диффузионного спекания порошковой системы TiNi и активации процессов диффузии, поверхностного и объемного массопереносов, возможно создание особой шероховатой террасовидной поверхности стенок пор в пористо-проницаемых материалах на основе никелида титана. Кроме того, метод диффузионного спекания порошка никелида титана позволяет регулировать необходимые макроструктурные параметры в широком интервале значений (пористость, распределение пор по размерам, средний размер пор) для максимального соответствия пористого материала структурным свойствам тканей организма человека.

Работа направлена на совершенствование используемых в настоящее время эндопротезов ребер на основе сплавов TiNi. За счет реакционной добавки в порошковую часть эндопротеза, которая снижает температуру спекания, сохраняется как высокие характеристики монолитной части (прочность и циклическая стабильность), так и повышается биосовместимость (за счет более развитой поверхности). Поэтому целью данной работы является исследование влияния реакционной добавки Ti и Ni в порошковую систему на основе TiNi.

Экспериментальная часть

Для создания экспериментальных образцов использовали порошок TiNi (ПВ–Н55Т45), полученный методом гидридно-кальциевого восстановления, а также порошки Ti (ПТЭМ-1) и Ni (ПНК–ОТ4). Исходные порошки TiNi, Ni и Ti сушили в сухожаровом шкафу и просеивали в калибровочных ситах для получения фракции (100–160) мкм, (0-63) мкм и (0–100) мкм, соответственно. Для получения равномерного распределения концентрации к смешенным порошкам Ti-Ni, добавляли порошок TiNi. Получено две смеси: А (TiNi-5Ti-0,5Ni) и Б (Ti-Ni), которые смешивали в различной пропорции ([1:1], [1:0,75], [1:0,5], [1:0,25]). Смешивание проводили в V-образном смесителе в течение 8 ч. Для спекания порошок засыпали в кварцевые капсулы, которые имели внутренний диаметр 13–14 мм и длину 65–80 мм. Начальная пористость насыпки составляла 60–65 %. Однократное спекание выполняли в течение 15 минут в электровакуумной печи СНВЭ-1,31/16-И4. Температурный режим подобран экспериментально в интервале температур 950–1100 °С. Нижний температурный предел привел к получению образцов с низким качеством спекания, а верхний к избыточной степени спекания и утрате пористой структуры материала. Спекание проводили при давлении $6{,}65 \cdot 10^{-4}$ Па со средней скоростью нагрева 10 °С/мин.

С целью изучения макро- и микроструктуры образцов пористого сплава TiNi готовили металлографические шлифы по стандартной методике. Структуру металлической матрицы полученных образцов исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов Axiovert–40 MAT и Quanta 200 3D, соответственно. Концентрационный состав фаз определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра EDAX ECON IV. Определение параметров макроструктуры пористых образцов проводили с помощью стереометрических методик, используя программу ImageJ. Пористость образцов измеряли по формуле:

$$П = \left(1 - \frac{\rho_{пор}}{\rho_{мон}}\right) * 100\%,$$

где $\rho_{пор}$ – плотность пористого образца, $\rho_{мон}$ – плотность монолитного образца.

Фазовый состав исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с Cu Kα-излучением (длина волны 1,541 Å) при 40 кВ и 30 мА. Съемки проводились в диапазоне углов дифракции 10–80° 2Θ с шагом 0,02° и скоростью сканирования 1 град/мин. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Параметр решетки установлен с помощью метода Ритвильда. Дифракционный профиль создается, исходя из теоретической модели решетки, который максимально точно описывает экспериментальную дифрактограмму.

В основе теоретического профиля лежит функция состояния материала, которая зависит от параметров ячейки решетки, пространственной группы, положения атомов и т.д. Анализ полученной функции позволяет уточнить параметры кристаллической структуры.

Результаты

Определена температура спекания для каждого соотношения, при котором материал удовлетворяет цели получения пористых материалов с интервалом пористости 55–60 %. Для образца с самой большой реакционной добавкой температура выдержки при спекании составила 1000 °C, для образца с наименьшей 1100 °C.

Показано, что благодаря внесению экзотермических добавок порошков Ti и Ni в различной пропорции к гидридно-кальциевому порошку TiNi сохраняется развитая пористая структура, снижается значение температур спекания (таблица 1).

Таблица 1

Структурные особенности порового пространства исследуемых образцов на основе TiNi

Тип образца	Пористость насыпки, %	Пористость, %	Средний размер пор, мкм	Средний размер межпоровых перемычек, мкм
Образец 1:0,25	58	56	108	116
Образец 1:0,5	61	57	134	97
Образец 1:0,75	54	53	138	76
Образец 1:1	57	54	137	123

Данные рентгенофазового анализа показывают, что в материале содержатся аустенитная фаза TiNi (B2, кубическая сингония, пространственная группа 221, a = 3,0015 Å), мартенситная TiNi (B19′, моноклинная сингония, пространственная группа 11, a = 4,6500 Å, b = 4,1074 Å, c = 2,9084 Å, β = 97,8 °), а также вторичные фазы, обогащённые по титану (Ti_2Ni) и никелю ($TiNi_3$). Эталоны фаз Ti2Ni и B19′ одновременно имеют пики на 41,5 °, что затрудняет правильную оценку качественного анализа содержания данных фаз. Предполагается снижение прочности материала из-за двух факторов: повышенного содержания мартенситной фазы (до 25–30 %) и фазы Ti_2Ni (до 20–25 %). Для образцов 1:0,75 содержание фазы $TiNi_3$ максимально (до 10 %).

Заключение

В ходе исследования получена температура спекания для каждого соотношения, при котором материал удовлетворяет цели получения пористых материалов с интервалом пористости 55–60 %. Для образца с самой большой реакционной добавкой температура выдержки составила 1000 °C, для образца с наименьшей, 1100 °C.

Показано, что благодаря внесению экзотермических добавок порошков Ti и Ni в различной пропорции к гидридно-кальциевому порошку TiNi сохраняется развитая пористая структура, снижается значение температур спекания. Данные рентгенофазового анализа показывают, что в материале содержатся аустенитная фаза TiNi(B2), мартенситная TiNi(B19′), а также вторичные фазы Ti_2Ni, следы фазы $TiNi_3$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10045.

УДК 538.915; 537.622

Электронная и магнитная структура $TbIr_2Si_2$

Д.А Перминова
Научный руководитель: в.н.с., д.ф.-м.н. С.В. Еремеев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055
E-mail: darya.work.perminova@ispms.ru

Electronic and magnetic structure $TbIr_2Si_2$

D.A. Perminova
Scientific Supervisor: Dr. S.V. Eremeev
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Academichesky str., 2/4, 634055
E-mail: darya.work.perminova@ispms.ru

Abstract. *In the present study, we performed the ab initio DFT calculations that allow the prediction of $TbIr_2Si_2$ behavior on the basis of quantum mechanical consideration.*
Key words*: $TbIr_2Si_2$, electronic structure, magnetism, cell parametrs.*

Введение

Соединения типа LD_2P_2, где L – лантаноиды с сильно локализованными *f*–электронами, а D и P – соответственно переходные *d*–элементы и *p*–элементы IV–V групп демонстрируют множество коррелированных явлений, где *f*–магнетизм может конкурировать с *d*–магнетизмом, и наблюдаются фазовые переходы при изменении температуры. Данные соединения принадлежат более широкому семейству «122». Кристаллографическая симметрия является одним из неотъемлемых факторов для определения электронной структуры соединения, которая во многом обуславливает его свойства. Вышеописанные соединения семейства «122» имеют две разные кристаллографические структуры. Но основным кристаллическим состоянием для данных соединений является центросимметричная тетрагональная структура типа $ThCr_2Si_2$, где слои лантаноида чередуются со слоями *d*–металла, сэндвичированными слоями *p*–элементов. Однако для ряда соединений наблюдается полиморфизм, где кроме низкотемпературной центросимметричной фазы типа $ThCr_2Si_2$ имеется высокотемпературная нецентросимметричная структура типа $CaBe_2Ge_2$ [1]. Таким образом, это семейство подходит для изучения влияния кристаллографических факторов на его физические свойства.

Нами будет рассмотрено соединение $TbIr_2Si_2$, впервые описанное М. Сласки в 1983 году [2]. Координационное окружение центрального атома тербия может рассматриваться как линейное из 2 атомов кремния, квадратная призма из 8 атомов кремния и квадратная призма из 8 атомов иридия. 8-координатное окружение атома иридия построено из тетраэдра атомов кремния и квадрата атомов иридия, образующих приплюснутый гиробифастигиум, описанный Джонсоном [3]. Атом кремния окружён квадратной антипризмой, противоположные квадратные грани которой построены из атомов тербия и иридия, в зависимости от расстояния между слоями [Ir_2Si_2] [4].

Экспериментально установлено, что $TbIr_2Si_2$ в основном состоянии является антиферромагнетиком с лёгкой осью [001], достаточно высокой температурой Нэеля (80 К) [1] и большим магнитным моментом на тербии, где кроме спинового имеется и ненулевой орбитальный момент.

Экспериментальная часть

Расчёты электронной структуры проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием метода проекционно-присоединённых волн (PAW)

[5, 6], который используется в расчетах ab initio в пакете VASP [6, 7]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) [8]. Стандартный потенциал четырёхвалентного тербия, в котором *4f*–электроны рассматриваются как валентные, использовался для расчета спин-поляризованной магнитной фазы, в то время как для расчётов парамагнитного состояния использовался потенциал, в котором *4f*–электроны включены в остов. Для корректного описания высококоррелированных *4f*–электронов тербия, использовался гибридный функционал HSE06 [9]. Для определения местоположения *f*–зоны тербия использовалась ферромагнитная ячейка (рис. 1a). Результаты расчёта с гибридным функционалом использовались для определения параметров Хаббарда (*U*) и Хунда (*J*) в методе GGA+*U* [10]. Значения U (эффективный параметр кулоновского взаимодействия) и J (параметр обменного взаимодействия), дающие хорошее согласие с HSE06, были найдены равными 6,7 эВ и 0,7 эВ соответственно. Для лучшего описания гибридизации между глубокими Tb–*f* и Si–*pxy* орбиталями дополнительно используем метод коррекции DFT-1/2 [11, 12] с частично ионизированным потенциалом кремния.

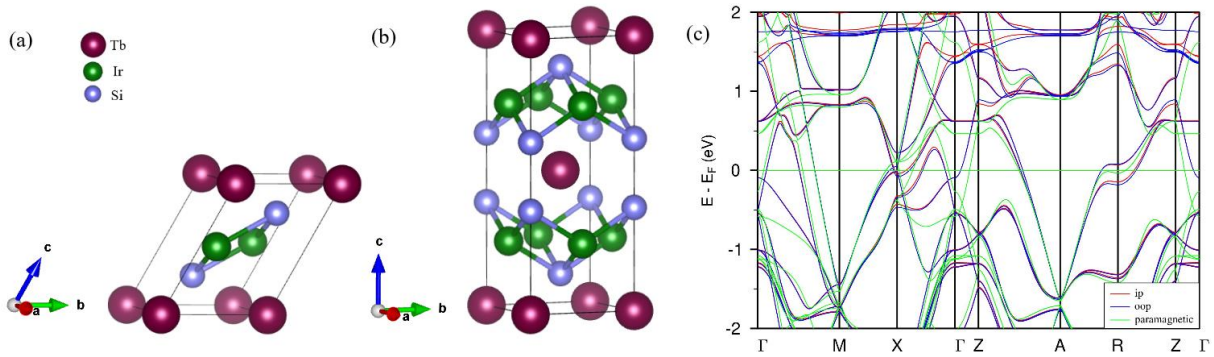


Рис. 1. Элементарная ячейка $TbIr_2Si_2$: (a) примитивная, (b) тетрагональная, (c) зонный спектр $TbIr_2Si_2$: парамагнитная фаза (зелёные линии); антиферромагнитная фаза с in-plane (красные линии) и out-of-plane (синие линии) магнитным упорядочением

Результаты

Как известно из эксперимента, $TbIr_2Si_2$ является антиферромагнетиком (АФМ) [13]. Наши расчёты полной энергии подтверждают АФМ фазу материала – полная энергия данной фазы на порядка 10^{-2} эВ ниже энергии ферромагнитной фазы. Были проведены расчёты магнитной анизотропии для антиферромагнитной фазы в тетрагональной ячейке (рис. 1b), содержащей два атома тербия, как для экспериментальных параметров ячейки, так и для полностью оптимизированных. При этом использовались два GGA функционала – PBE [14] и PBEsol [15]. Оба функционала приводят к уменьшению параметров *a* и *c*, а также к сужению межплоскостных расстояний. При этом, результаты PBE расчётов предсказывают выгодность in-plane анизотропии, что противоречит эксперименту [13]. Расчёты с PBEsol функционалом правильно воспроизводят магнитную анизотропию с лёгкой осью [001]. Используя PBEsol функционал, правильно воспроизводящий магнитную структуру материала, были проведены расчёты электронной структуры $TbIr_2Si_2$ и проведено её сравнение со спектром парамагнитной фазы. Проанализировано влияние *f*–*d* гибридизации орбиталей тербия на электронный спектр вблизи уровня Ферми (рис. 1c).

Заключение

Результаты исследований позволили нам получить больше информации об электронных свойствах $TbIr_2Si_2$. Выявленная зависимость магнитной анизотропии от обменно-корреляционного функционала и полученные оптимальные параметры ячейки $TbIr_2Si_2$

позволили получить энергетически выгодную структуру. В дальнейших исследованиях это обеспечивает более глубокое понимание электронных и магнитных свойств этого материала, что имеет решающее значение для прогнозирования и разработки новых магнитных устройств на его основе.

Список литературы

1. Shigeoka T., Kurata Y., Nakata T., Fujiwara T., Matsubayashi K., and Uwatoko Y. Crystal field effects in polymorphic compound $TbIr_2Si_2$ // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 75. – P. 837–844.
2. Ślaski M., Leciejewicz J., and Szytula A. Magnetic ordering in $HoRu_2Si_2$, $HoRh_2Si_2$, $TbRh_2Si_2$ and $TbIr_2Si_2$ by neutron diffraction // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1983. – Vol. 39. – P. 268–274.
3. Johnson N. W. Convex polyhedra with regular faces // Canadian Journal of Mathematics. – 1966. – Vol. 18, № 1. – P. 169–200.
4. Shatruk M. $ThCr_2Si_2$ structure type: The “perovskite” of intermetallics // Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – Vol. 272. – P. 198–209.
5. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, № 24. – P. 17953–17979.
6. Kresse G. and Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1758– 1775.
7. Kresse G. and Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. – P. 1169.
8. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46, № 11. – P. 6671–6687.
9. Krukau A.V., Vydrov O.A., Izmaylov A.F., and Scuseria G.E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals // The Journal of chemical physics. – 2006. – Vol. 125, № 22. – P. 224106.
10. Anisimov V.I., Zaanen J., and Andersen O.K. Band theory and Mott insulators: Hubbard *U* instead of Stoner *I* // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44, № 3. – P. 943–954.
11. Ferreira L.G., Marques M., and Teles L.K. Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78, № 12. – P. 125116.
12. Ferreira L.G., Marques M., and Teles L.K. Slater half-occupation technique revisited: the LDA-1/2 and GGA-1/2 approaches for atomic ionization energies and band gaps in semiconductors // AIP Advances. – 2011. – Vol. 1. – P. 032119.
13. Kliemt K., Peters M., Feldmann F., Kraiker A., Tran D.M., Rongstock S., Hellwig J., Witt S., Bolte M., and Krellner C. Crystal growth of materials with the $ThCr_2Si_2$ structure type // Crystal research and technology. – 2019. – Vol. 55, № 2. – P. 1900116.
14. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
15. Perdew J.P., Ruzsinszky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 100, № 13. – P. 136406.

УДК 532.529.5

Экспериментальное исследование структуры факела распыла керосина с добавками поверхностно-активных веществ

К.Г. Перфильева, Н.Н. Золоторев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: k.g.perfiljeva@yandex.ru

Experimental study of the spray cone structure of kerosene with added surfactants

K.G. Perfil'eva, N.N. Zolotorev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: k.g.perfiljeva@yandex.ru

Abstract. *The methodology and results of an experimental study of the spatial distribution of droplet concentration in the spray cone of the ejective sprayer of two types (with direct-flow and swirling gas supply) when spraying kerosene with additives of surfactants are presented. It has been shown that the introduction of ~1 wt. % silicone surfactants leads to a decrease in the surface tension coefficient of the solution without changing its viscosity. A decrease in the surface tension coefficient of kerosene leads to a more uniform distribution of the droplet mass concentration in the spray cone.*
Key words*: ejective sprayer, spray cone structure, kerosene, surfactants, experimental study*

Введение

В настоящее время существует большое количество технических систем, работающих на углеводородных топливах – двигатели внутреннего сгорания, жидкостные и газотурбинные ракетные двигатели [1] и т.д. Для повышения эффективности работы этих систем активно исследуется применение различных добавок в топливо в качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ). Введение ПАВ (спиртов, масел и силиконовых жидкостей) влияет на дисперсность капель в факеле распыла и, в конечном счете полноту сгорания топлива [2].

Аналитический обзор научно-технической литературы по исследованию физических характеристик топлив с добавками, а также закономерностей процесса их распыливания, горения и выделения вредных веществ в атмосферу показал, что основной объем данных посвящен исследованию процессов в двигателях внутреннего сгорания [2]. Однако немаловажным является исследования влияния различных добавок в топливо на процесс их диспергирования и горения в камерах сгорания жидкостных ракетных двигателей.

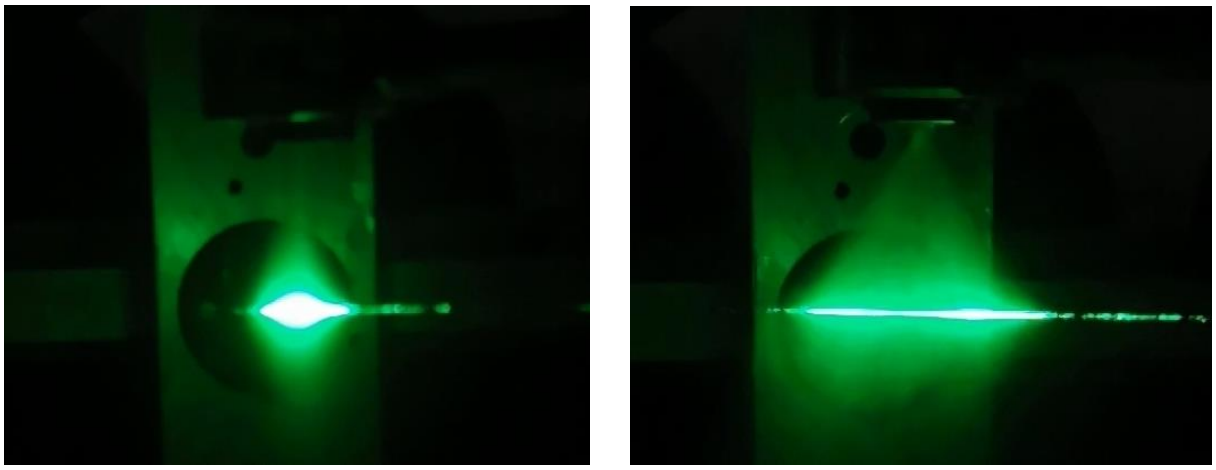
В настоящей работе представлены методика и результаты экспериментального исследования влияния силиконовых поверхностно-активных веществ на пространственное распределения концентрации капель керосина в факеле распыла эжекционных форсунок разных типов.

Экспериментальная часть

Для исследования структуры факела распыла эжекционной форсунки использовалась экспериментальная установка [3], включающая исследуемую форсунку, систему подачи жидкости и газа, а также систему оптической диагностики. Для обеспечения безопасной работы с горючими жидкостями установка была оборудована системой принудительной вытяжной вентиляции.

В процессе экспериментов применялось два типа эжекционных форсунок: с прямоточной (форсунка Ф1) и закрученной подачей газа (форсунка Ф2). На рис. 1 представлен фотография факела распыла эжекционных форсунок (использовались форсунки с диаметром

выходного сечения 1 мм). Форсунка с прямоточной подачей газа имеет массовый расход жидкости (Q_m = 1.07 г/с), ширина факела распыла на расстоянии 10 см от форсунки равняется 5 см. При закрученной подачи газа расход жидкости возрастает (Q_m = 2.41 г/с) в 2 раза, а ширина факела на расстоянии 10 см от форсунки увеличивается до 7 см.



а *б*

Рис. 1. Фотография факела распыла эжекционной форсунки Ф1 (а) и Ф2 (б)

Для определения пространственного распределения концентрации капель в факеле распыла эжекционной форсунки применялся метод спектральной прозрачности. Данный метод измерения спектрального коэффициента пропускания с использованием лазерного сканирования факела распыла форсунки определяет коэффициент пропускания на разных участках сечения факела по его длине. Радиальное распределение массовой концентрации капель в факеле распыла определяется с использованием обращения интегрального уравнения Абеля [3].

Результаты

При проведении экспериментов в качестве рабочей жидкости использовался авиационный керосин марки ТС-1, в качестве добавок ПАВ в топливо применялись полиметилсилоксановая (ПМС-5), полидиэтилсилоксановая (ПЭС-4), полидиметилсилоксановая ZZSIL DM 60000 (ПДМС) жидкости и силиконовое ПАВ типа RO-408.

Предварительно было проведено экспериментальное исследование влияния добавок различной концентрации на коэффициент поверхностного натяжения керосина. На рис. 2 представлены зависимости коэффициента поверхностного натяжения растворов керосина с различными добавками от их содержания *C*. При введении в керосин добавок происходит монотонное снижение коэффициента поверхностного натяжения с увеличением концентрации ПАВ на (4.0÷11.7) %.

Дополнительно проведено измерение динамической вязкости всех растворов шаровым вискозиметром HÖPPLER KD 3.1 с относительной погрешностью ~ 2 %. Показано, что коэффициент динамической вязкости керосина и всех растворов при максимальном содержании добавок в количестве 1 мас. % в керосине составляет $\mu = (1.10 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$ Па·с при температуре окружающей среды 25.5 ºС.

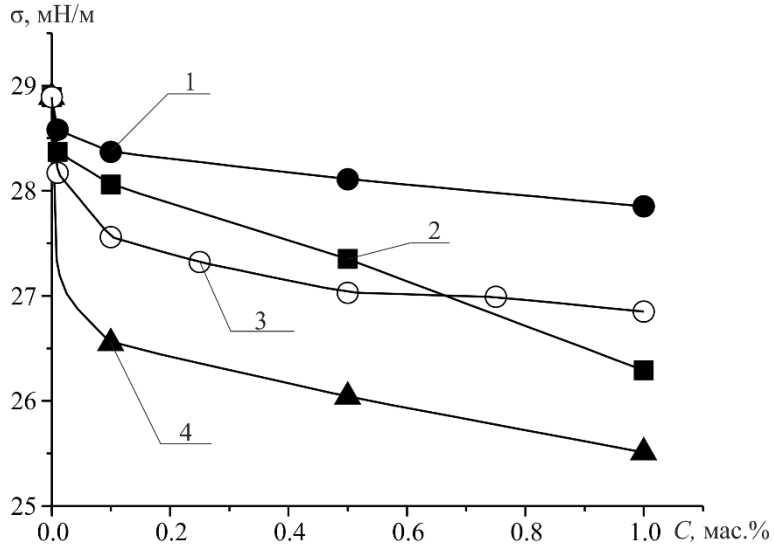


Рис. 2. Зависимости коэффициента поверхностного натяжения керосина от содержания добавок: 1 – ПЭС-4; 2 – ПМС-5; 3 – RO-408; 4 – ПДМС

Анализ экспериментальных данных показал, что радиальное распределения концентрации капель растворов керосина с силиконовыми добавками имеет монотонный характер с максимумом на оси симметрии факела распыла. Аналогичная структура факела распыла наблюдалась при распыливании растворов дистиллированной воды с ПАВ [3]. Снижение коэффициента поверхностного натяжения керосина приводит к более равномерному распределению массовой концентрации капель керосина в факеле распыла.

Заключение

Представлены методика и результаты экспериментального исследования пространственного распределение концентрации капель керосина в факеле распыла эжекционной форсунки двух типов (с прямоточной и закрученной подачей газа) при распыливании растворов керосина – добавок ПАВ. Показано, что введение добавок до 1 мас.% приводит к снижению коэффициента поверхностного натяжения на (4.0÷11.7) %; при этом не изменяет его вязкости. Показано, что радиальное распределения концентрации капель растворов керосина с силиконовыми добавками имеет монотонный характер с максимумом на оси симметрии факела распыла. Определено, что снижение коэффициента поверхностного натяжения керосина приводит к более равномерному радиальному распределению массовой концентрации капель в факеле распыла эжекционной форсунки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00092, https://rscf.ru/project/22-79-00092/.

Список литературы

1. Луканин В.Н., Морозов К.А., Хачаян А.С. Двигатели внутреннего сгорания. Теория рабочих процессов. Москва: Высшая школа, 2010. – 479 с.
2. Васильев А.Ю., Медведев Р.С., Челебян О.Г. Особенности применения биотопливной смеси в камерах сгорания современных газотурбинных двигателей // VESTNIK of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering. – 2013. – Т. 12, № 3–2. – С. 57–62.
3. Arkhipov V., Basalaev S., Zolotorev N., Perfilieva K. Effect of liquid surface tension coefficient on spray cone structure of ejection sprayer // E3S Web of Conference. – 2023. – Vol. 459, № 04009. – P. 1–4.

УДК: 691.535

Исследование влияния добавки, содержащей карбидные частицы, на прочностные свойства цементных составов

П.О. Петров, Н.И. Кахидзе, А.А. Козулин
Научный руководитель: д. т. н. И.А. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: souzbeton_petrov@mail.ru

Investigation of the influence of additive containing carbide particles on strength properties of cement compositions

P.O. Petrov, N.I. Kakhidze, A.A. Kozulin
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Zhukov
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: souzbeton_petrov@mail.ru

Abstract. *Concretes of higher strength have significant economic and architectural advantages over concretes of normal strength. The introduction of micro- and nanoparticles into cement compositions helps to block the propagation of microcracks in concrete structures. The aim of this work is to investigate the effect of TiC particles on the strength properties of cement mixture. It was found that the addition of 0.01 wt. % TiC nanoparticles in cement-sand mixture provides an increase in flexural endurance by 7.4 times.*
Key words*: Concrete, Cement, Nanoparticles, Strength, Titanium Carbide.*

Введение

Бетон – искусственный каменный строительный материал. По объемам производства основной материал современного строительства. Классический состав бетона – цемент, вода, заполнители (песок, гравий, щебень) и специальные добавки для достижения необходимых технологических качеств смеси. Современные бетоны повышенной прочности позволяют существенно снизить материалоемкость и повысить эффективность строительства. Это объясняется применением бетонов повышенной прочности в особых экстремальных условиях, в конструкциях новых архитектурных форм, тонкостенных панелях, оболочках, трубах, резервуарах, покрытиях дорог и аэродромов, защитных элементов и т.д., где необходима повышенная трещиностойкость, прочность, высокая ударная вязкость, износостойкость и др. Высокопрочный бетон гармонично сочетается с окружающей средой, имеет неограниченную сырьевую базу, низкую стоимость по сравнению с равнопрочной сталью и несравненно более высокую долговечность. Именно поэтому такие бетоны станут основными конструкционными материалами в будущем [1].

Бетоны повышенной прочности имеют значительные экономические и архитектурные преимущества по сравнению с бетонами обычной прочности. Во-первых, бетоны повышенной прочности могут выдерживать ту же сжимающую нагрузку при меньшей стоимости, чем бетон обычной прочности. Во-вторых, бетоны повышенной прочности позволяют использовать меньшие по размеру в сечении колонны. Эти преимущества в совокупности с совершенствованием конструкций и обеспечением качества и долговечности привели к расширению области применения бетонов повышенной прочности.

Введение модификаторов в цементные системы в соответствии с подходом Баженова Ю. М., Иванова Ф. М., Батракова В. Г., Каприелова С. С., Тура В. В. [2–8] осуществляется с целью: снижения вязкости цементно-водных суспензий для улучшения технологических свойств бетонных смесей; регулирования скорости процессов гидратации цементов и твердения бетонов; изменения структуры сформированного цементного камня и

бетона с целью увеличения их прочности и стойкости к многократным физическим воздействиям [5, 9–11].

В связи с многокомпонентностью тяжелого бетона, в котором всегда присутствуют внутренние дефекты, проблема обеспечения необходимого уровня трещиностойкости значительно усложняется. Однако в случае применения дисперсного армирования возникают дополнительные механизмы повышения вязкости разрушения, связанные с появлением большого количества поверхностей раздела, вызывающих диссипацию энергии движения трещин. Такие механизмы роста трещиностойкости объясняются следующими друг за другом процессами «торможения» распространения трещин:1) разрушение границ раздела между волокном и матрицей; 2) вытягивание волокон из матрицы. Оба этих механизма действуют последовательно, и, таким образом, возникает дополнительное сопротивление трещинообразованию и развитию этого процесса [11]. Цель данной работы – исследование влияния частиц TiC на прочностные свойства цементной смеси.

Экспериментальная часть

Для получения образцов экспериментальных смесей использовался портландцемент М500 Д0 (ЦЕМ I 42,5Б), речной песок с модулем крупности 1,5–2,5, водопроводная вода. Соотношение цемента и песка было 1:1, воду затворения (24 % по цементу) водоцементное соотношение — в/ц 0,24). В смесь вводился жидкий суперпластификатор на основе поликарбоксилатов (1 % по цементу), в качестве упрочняющей фазы использовался порошок микро- и наночастиц TiC, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [12]. Компоненты смешивали двухвальным миксером в течение 2 минут при скорости вращения винтов 800 об/мин с промежуточным отстаиванием в течение 7 минут. Полученную смесь распределяли в силиконовую форму для получения образцов формы куба размерами 20×20×20 мм^3 и образцов-балочек размерами 20×20×80 мм^3. Через 5 часов форма с образцами укрывалась полиэтиленом. Через двое суток образцы извлекались из формы и выдерживались в полиэтиленовом пакете толщиной 90 мкм в течение 28 суток до проведения механических испытаний.

Испытания на сжатие и трехточечный изгиб проводились на электромеханической машине Instron 3369 со скоростью перемещения подвижной траверсы 1 мм/мин. Циклические испытания на трехточечный изгиб производились на универсальной сервогидравлической системе Instron 8801 в режиме жёсткого нагружения с размахом деформации 0.08 мм, частотой 10 Гц и расстоянием между опорами 50 мм.

Результаты

Экспериментальные данные показали, что добавление 0,01 мас. % наночастиц TiC обеспечивает повышение значений предела прочности при сжатии ($\sigma_{в,\ сж}$) с 11,3 до 21 МПа, предела прочности при изгибе ($\sigma_{в,\ изг}$) с 4,9 до 10 МПа и выносливости при изгибе (N; число циклов до разрушения при изгибе) в 3,8 раз цементного камня. Добавление 0,01 мас. % наночастиц TiC в цементно-песчаную смесь обеспечивает повышение значений предела прочности при сжатии с 15,9 до 31,5 МПа, предела прочности при изгибе с 7,1 до 10,8 и выносливости при изгибе в 7,4 раз при добавлении полипропиленового фиброволокна.

Таблица 1

Прочностные свойства разрабатываемых цементных составов

Состав смеси	Содерж. частиц	$\sigma_{в,\ сж}$, МПа	$\sigma_{в,\ изг}$, МПа	N
Цемент + песок + вода	0	13,6 ± 2,7	5,6 ± 2,3	3700 ± 1000
	0,01	28,1 ± 2,6	10,5 ± 1,1	17000 ± 4000
	0,1	20,7 ± 2,2	7,6 ± 3,8	15700 ± 6000
Цемент + песок + вода + фибра	0	15,9 ± 2,8	7,1 ± 1,4	3000 ± 1000
	0,01	31,5 ± 2,9	10,8 ± 2	22200 ± 2000
	0,1	26,6 ± 2,7	10,6 ± 2,2	12000 ± 5063

Цемент + вода	0	11,3 ± 1,6	4,9 ± 1,3	5850 ± 2150
	0,01	21 ± 2,4	10 ± 2,6	22150 ± 2188
	0,1	17,6 ± 1,9	6,3 ± 1,6	11000 ± 2000
Цемент + вода + фибра	0	12,9 ± 2,7	5,5 ± 1,3	4100 ± 3700
	0,01	28,8 ± 2,6	10,1 ± 2,1	16000 ± 3000
	0,1	27 ± 1,9	7,7 ± 2,1	11540 ± 2188

Заключение

Установлено, что добавление 0,01 мас. % наночастиц TiC обеспечивает повышение значений предела прочности при сжатии на 85 % предела прочности при изгибе на 104 % и выносливости при изгибе в 3.8 раз цементного камня. Добавление 0,01 мас. % наночастиц TiC в цементно-песчаную смесь обеспечивает повышение значений предела прочности при сжатии на 98 %, предела прочности при изгибе на 52 % и выносливости при изгибе в 7.4 раз при добавлении полипропиленового фиброволокна.

Список литературы

1. Леонович С.Н. и др. Прочность, трещиностойкость и долговечность конструкционного бетона при температурных и коррозионных воздействиях: монография: в 2 ч. Ч. 1 / Под ред. С.Н. Леоновича. – Минск : БНТУ, 2016. – 393 с.
2. Карпенко Н.И. К построению общей ортотропной модели деформирования бетона // Строительная механика и расчет сооружений. – 1987, № 2. – С. 31–36.
3. Корсун В.И. Расчет конструкций на температурные и силовые воздействия с учетом неоднородности свойств материалов: Дисс … докт. техн. наук. – К., 2004. – 375 с.
4. Ковлер К.Л. Прогнозирование развития силовых трещин в несущих стеновых конструкциях крупнопанельных зданий: Автореф. дисс ... техн. наук. – М., 1986. – 23 с.
5. Кожабеков Т.А., Пирадов К.А. Проектирование легких бетонов заданной трещиностойкости // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2000. – № 6. – С. 24–25.
6. Крылов Н.А., Калашников В.А., Полищук А.М. Радиотехнические методы контроля качества железобетона. – Л. : Стройиздат. – 1966. – 379 с.
7. Кудзис А.П. Оценка надежности железобетонных конструкций. – Вильнюс : Мокслас. – 1985. – 156 с.
8. Леонович С.Н., Лихачевский А.Я. Влияние объемной концентрации высокопрочного заполнителя на прочность и трещиностойкость тяжелого бетона с позиций механики разрушения // Известия ВУЗов. Строительство. 1996. – № 12. – С. 48–52.
9. Каминский, А.А., Пестриков В.М. Кинетика роста макротрещин в стареющих вязкоупругих телах под воздействием переменных нагрузок // Прикладная механика. – 1989. – Т. 25, № 12. – С.119–122.
10. Кфури, А., Райс Дж. Скорость высвобождения энергии деформации при увеличении размера трещины на конечную величину в упругопластической среде // Механика разрушения. Разрушение материалов. – М.: Мир, 1979. – С.19–39.
11. Звездов А.И. Железобетонные конструкции из бетонов на расширяющих цементах. Автореф. дисс. докт. техн. наук: 05.03.01, 05.23.05 / Росс. Госуд. откр. техн. ин-т путей сообщ. – М., 1997. – 47 с.
12. Амосов А.П., Мержанов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М. : Машиностроение, 2007. – 471 с.

УДК 669.017.539.4

Влияние формы монокристаллов на закономерности локализации сдвиговой деформации

В.А. Печковский, Т.С. Куницына, Л.А. Теплякова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.А. Теплякова
Томский архитектурно-строительный университет
Россия, г. Томск, пл. Соляная,2. 634003
E-mail: lat168@mail.ru

Influence of single crystals shape on the regularities of localization of shear deformation

V.A. Pethkovsky, T.C. Kunitsyna, L.A. Teplyakova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.A. Teplyakova
Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanya sq., 2. 634003
E-mail: lat168@mail.ru

Annotation. *The paper presents the results of crystallogeometric analysis of the deformation relief in faces of a Ni_3Fe single crystal under compression. The examined single crystal was a right-angle prism. The rules of localization of shear deformation were determined.*
Key words: *single crystal, deformation relief, localization of shear deformation*

Введение

В последние годы для ряда ГЦК-металлов и сплавов, деформированных сжатием, было установлено, что неоднородное напряженное состояние является основной причиной локализации сдвиговой деформации на макроуровне. Это состояние обусловлено наличием торцевого трения и «ребер жесткости» образца – ребер монокристалла. Как правило, для изучения закономерностей пластической деформации металлических материалов при нагружении одноосным сжатием, использовались образцы в форме прямоугольного параллелепипеда [1]. Изменение формы монокристалла при сохранении прочих условий, может существенно изменить поле напряжений и, как следствие, привести к иной картине локализации пластической деформации в монокристалле.

Материалы и методы исследования

В настоящей работе исследование пространственной организации сдвиговой деформации выполнено на [001]-монокристаллах сплава Ni_3Fe, имеющих форму прямого параллелепипеда и двух призм с основаниями в виде трапеции и неправильного пятиугольника. Деформация монокристаллов осуществлялась сжатием при комнатной температуре со скоростью $1{,}5 \times 10^{-2}$ $с^{-1}$ на машине «Инстрон» до степени деформации $\varepsilon = 0{,}05$. Ось нагружения была параллельна боковым ребрам кристалла и совпадала с кристаллографическим направлением [001], которое контролировалось с помощью лауэграмм. Исследование деформационного рельефа проводилось на оптическом микроскопе МИМ-10 с 250-кратным увеличением. Для определения количественных характеристик деформационного рельефа проводились измерения координаты следов скольжения вдоль реперов, проведенных перпендикулярно следам скольжения. По этим данным были определены расстояния между соседними следами скольжения и ширина следа. С использованием оптического (интерференционного) профилометра Zygo NewView 6000 измерялись высоты ступенек в следах скольжения и определялись величины средней мощности сдвига $\langle p \rangle$.

Влияние формы монокристалла на закономерности макролокализации сдвиговой деформации

На рис. 1 представлен оптический снимок деформационного рельефа, образованного на всех боковых гранях монокристалла Ni_3Fe при $\varepsilon = 0{,}05$. На каждой грани, как и следовало ожидать, формируются по две системы следов сдвига, близко ориентированных двум выходам равнонагруженных октаэдрических плоскостей. Как видно из рис.1 в локальных участках граней чаще наблюдается одна система следов сдвига, чем пересекающиеся системы следов. Это свидетельствует о развитии в исследованных монокристаллах макрофрагментации сдвиговой деформации.

Установление формы фрагментов сдвиговой деформации, как правило, является непростой задачей, поскольку макрофрагмент сдвига представляет собой объемный структурный элемент монокристалла, и на поверхности деформированного монокристалла можно наблюдать лишь сечение макрофрагмента плоскостью грани. Поэтому, исследуя картину деформационного рельефа на одной грани монокристалла, невозможно получить представление о его форме. Тем более, в случае [001]-монокристаллов с гранями {100} результаты даже такого анализа не являются однозначными, так как каждая система следов октаэдрического сдвига на любой из свободных граней монокристалла может быть образована сдвигом по двум пересекающимся октаэдрическим плоскостям.

Исследование деформационного рельефа, формирующегося при небольших степенях пластической деформации на всех свободных гранях призматических монокристаллов (рис. 2), показало, что в каждом из них происходит локализация сдвиговой деформации по двум пересекающимся семействам октаэдрических плоскостей.



Рис. 1. Деформационный рельеф в монокристалле 1

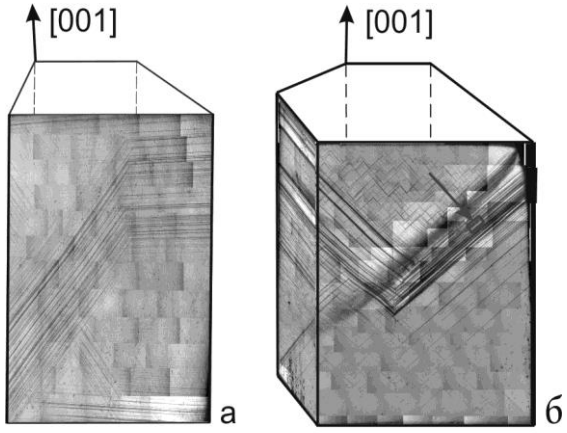


Рис. 2. Деформационный рельеф в монокристаллах 2(а) и 3(б)

В результате в кристаллах образуются по две макрополосы локализованного октаэдрического сдвига, а на гранях монокристаллов наблюдаются макропачки следов скольжения. В том и другом монокристалле одна из макрополос локализована в объеме облегченного сдвига (ОС), другая находится вне объема ОС монокристалла. Более того, вторая полоса в монокристалле с пятиугольным основанием (рис. 2б) локализована в объеме, с одной стороны контактирующем с торцом кристалла, т.е. в объеме стесненного сдвига. Последнее важно, поскольку ранее для ряда монокристаллов было установлено, что одним из условий, необходимых для развития макролокализации сдвиговой деформации по октаэдрическим плоскостям в монокристалле, является наличие в нем объема облегченного сдвига для этих плоскостей [1]. В монокристалле с кубической ориентацией всех граней (рис. 1) полосы локализованного сдвига не формируются, что согласуется с условиями макролокализации октаэдрического сдвига. Таким образом, изменение формы

монокристалла за счет изменения формы основания (квадрат → трапеция → неправильный пятиугольник) приводит к изменению характера локализации сдвиговой деформации по плотноупакованным плоскостям и нарушению условий, необходимых для ее реализации.

В настоящей работе были измерены количественные характеристики картины следов скольжения, образованных в результате сдвига в объеме макрополос. Как отмечалось выше, в работе были измерены средние значения мощности сдвига <*p*> в следах скольжения. Эти измерения были проведены для всех макропачек следов, сформированных на свободных гранях обоих призматических монокристаллов. По результатам измерений проведено усреднение по всем макропачкам в монокристаллах 2 и 3. Полученные данные представлены в таблице. Здесь также приводятся средние величины расстояний между соседними активными мезополосами сдвига <*s*> и средние толщины мезополос <*d*> в макрополосах, определенные по расстояниям между следами и ширине следа, соответственно. Поскольку в монокристалле 1 макрополосы не образуются, для него приведены величины <*s*> и <*d*> полученые усреднением по системе скольжения. Зная среднюю толщину мезополосы и среднее расстояние между мезополосами можно оценить относительную долю объема макрополосы в котором был локализован сдвиг (δ = <*d*>/<*s*>). Отношение <*p*>/<*s*> макрополосах монокристалла 3 и 2 составляют 9 и 11 %, соответственно.

Таблица 1

Характеристики следов скольжения

	<*s*>, мкм	<*d*>, мкм	<*p*>, мкм	δ
Монокристалл 1	18	6,4	-	0,40
Монокристалл 2	12	5,5	1,1	0,45
Монокристалл 3	19	8,5	2,2	0,45

Заключение

Картина деформационного рельефа, формирующаяся на поверхности исследуемых кристаллов, имеет существенные различия. Анализ количественных характеристик также показал, что в макрополосах монокристалла 3 вышеназванные характеристики примерно в два раза выше, чем макрополосах монокристалла 2. Между тем, отношение <*p*>/<*s*>, по сути, являющееся величиной сдвиговой деформации оказываются близкими. Практически одинаковой является доля объема (δ), втянутого в активную сдвиговую деформацию в макрополосах. Из всего этого следует, что на мезоуровне влияние формы монокристалла практически отсутствует.

Список литературы

1. Теплякова Л.А., Козлов Э.В. Формирование масштабно-структурных уровней локализации пластической деформации в металлических монокристаллах. Макроуровень // Физ. Мезомех. – 2005. – Т. 8, № 6. – С. 57–66.

УДК 621.3.038.612

Расчеты и измерения магнитного поля многополюсных систем ЭЦР-источников ионов

Д.С. Подойников, Д.К. Пугачев, К.И. Берестов
Научный руководитель: к.т.н. С.Л. Богомолов
Объединенный институт ядерных исследований
Россия, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980
E-mail: podoinikov@jinr.ru

Calculations and measurements of magnetic field of the ECR ion sources' multipolar systems

D.S. Podoinikov, D.K. Pugachev, K.I. Berestov
Scientific Supervisor: PhD., S.L. Bogomolov
Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie str., 6, 141980
E-mail: podoinikov@jinr.ru

Abstract. *The research work is devoted to carrying out calculations and measurements of magnetic field of multipolar magnets, using the DECRIS-5M and DECRIS-PM ion sources as an example. Numerical simulations were carried out using the COMSOL Multiphysics software package, and magnetic field measurements of ion sources hexapole magnets were carried out using automated system for measuring magnetic fields of multipole elements, developed in FLNR JINR.*
Key words: *magnetic field, hexapole, ECR ion source, cyclotron.*

Введение

ЭЦР-источники ионов, используемые в качестве инжектора многозарядных тяжелых ионов, находят широкое применение при проведении прикладных и фундаментальных исследований в области ядерной физики. Для удержания плазмы в ЭЦР-источнике используется конфигурация магнитного поля «минимум B». При такой конфигурации магнитное поле минимально в центре плазменной камеры и возрастает во всех направлениях от центра. Конфигурацию магнитного поля «минимум B» получают суперпозицией аксиального магнитного поля, создаваемого соленоидами или кольцами из постоянных магнитов, и радиального магнитного поля, которое создается многополюсным магнитом со структурой Хальбаха [1].

В данной работе описывается проведение расчетов и измерений магнитных полей многополюсных систем на примере ЭЦР-источников ионов DECRIS-5M (находится в процессе создания для ускорительного комплекса DC-140 [2]) и DECRIS-PM (эксплуатируется в ускорительном комплексе DC-280 [3]).

Экспериментальная часть

Основные параметры рассматриваемых ЭЦР-источников представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры ЭЦР-источников DECRIS-5M и DECRIS-PM

Параметр	DECRIS-5M	DECRIS-PM
СВЧ частота	18 ГГц	14 ГГц
Магнитное поле со стороны инжекции, B_{inj}	2,3 Т	1,3 Т
Минимальное магнитное поле в центре источника, B_{min}	0,55 Т	0,4 Т
Магнитное поле со стороны экстракции, B_{extr}	1,35 Т	1–1,1 Т
Радиальное магнитное поле, B_r	1,3 Т	1,05–1,15 Т
Внутренний диаметр плазменной камеры	74 мм	70 мм
Длина гексаполя	300 мм	263 мм

Магнитные системы рассматриваемых ЭЦР-источников представляют собой 24-секторные секступольные магниты (гексаполи). Моделирование и численные расчеты магнитных полей проведены с использованием программы конечно-элементного моделирования COMSOL Multyphysics. Вид 3D-моделей гексаполей представлен на рис. 1.

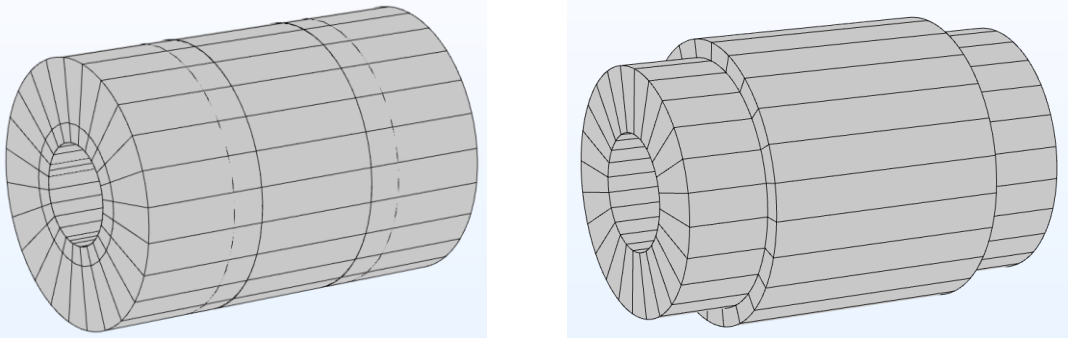


Рис. 1. 3D-модели гексаполей: слева – DECRIS-5M, справа – DECRIS-PM

Измерения магнитного поля проведены с помощью автоматизированной системы измерения магнитных полей мультипольных элементов, система управления и программное обеспечение которой разработаны в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Измерение магнитных полей производится с помощью датчика Холла. Датчик располагается на штанге требуемой длины. Штанга механически устанавливается параллельно оси системы на требуемый радиус в диапазоне 15–75 мм. Штанга с датчиком, оставаясь параллельной оси системы, имеет возможность азимутального поворота вокруг оси в диапазоне 0–360° с заданным шагом (минимальный шаг – 1°) при помощи шагового двигателя. Штанга с датчиком и механизмом азимутального поворота установлена на трехкоординатную юстировочную платформу линейного шагового двигателя, который обеспечивает линейное перемещение датчика вдоль оси системы с заданным шагом (минимальный шаг – 1 мм). После каждого шага происходит остановка датчика для измерения поля, затем производится следующий шаг. Управление линейным и азимутальным перемещениями и измерение поля обеспечивается с помощью программного обеспечения, разработанного в среде LabVIEW, вольтметра и блока управления датчиком и шаговыми двигателями.

Внешний вид системы измерения магнитных полей приведен на рис. 2.

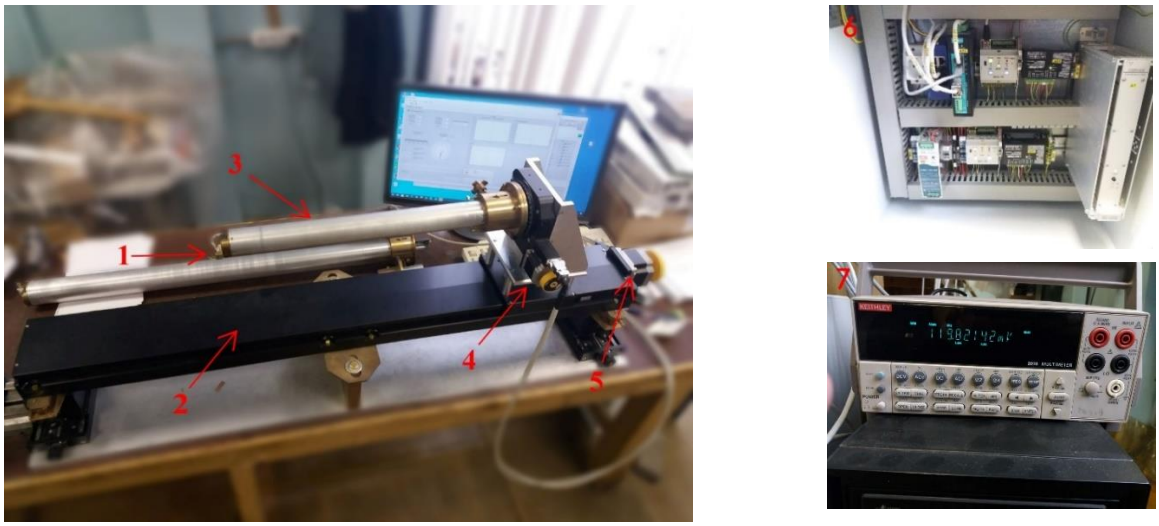


Рис. 2. Система измерения магнитных полей мультипольных элементов:
1 – датчик Холла, 2 – юстировочная платформа, 3 – штанга,
4, 5 – шаговые двигатели, 6 – блок управления, 7 – вольтметр

Результаты

Расчеты и измерения магнитной индукции проведены на радиусе 37 мм для гексаполя источника DECRIS-5M и 35 мм для гексаполя источника DECRIS-PM, что соответствует внутренней стенке плазменной камеры. Результаты представлены на рис. 3 и рис. 4.

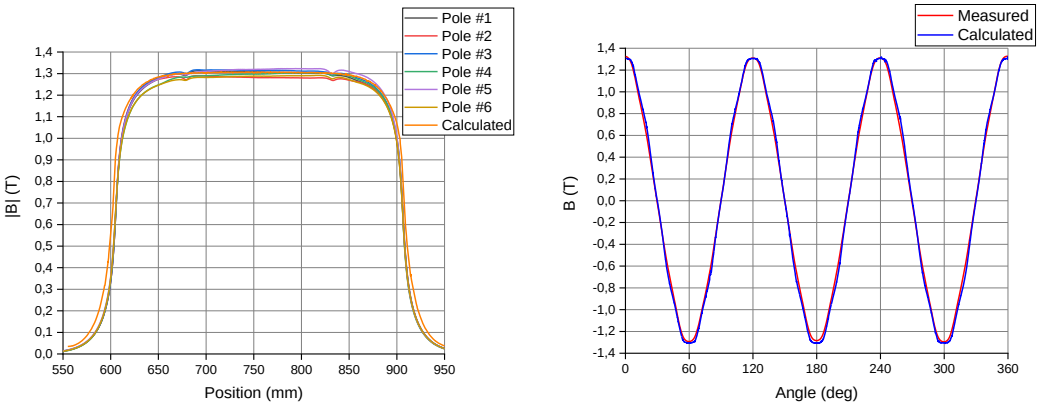


Рис. 3. Результаты расчетов и измерений магнитного поля для гексаполя источника DECRIS-5M: слева – осевое распределение радиального магнитного поля вдоль полюсов гексаполя, справа – азимутальное распределение радиального магнитного поля в центре гексаполя

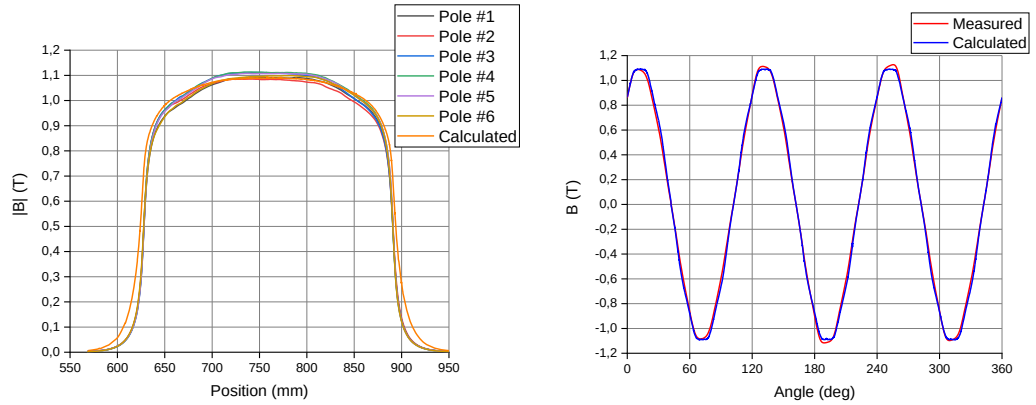


Рис. 4. Результаты расчетов и измерений магнитного поля для гексаполя источника DECRIS–PM: слева – осевое распределение радиального магнитного поля вдоль полюсов гексаполя, справа – азимутальное распределение радиального магнитного поля в центре гексаполя

Заключение

Проведены расчеты и измерений магнитного поля гексапольных магнитов ЭЦР-источников ионов DECRIS-5M и DERCIS-PM. Максимальное отклонение расчетных результатов от проведенных измерений не превышает 2 % и 3,5 % для источников DECRIS-5M и DERCIS–PM, соответственно. Максимальный разброс значений магнитного поля по полюсам составляет ≤ 2,5 %.

Список литературы

1. Halbach K. Strong Rare Earth Cobalt Quadrupoles // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 1979. – Vol. 26, № 3. – P. 3882–3884.

2. Mitrofanov S. et al. FLNR JINR accelerator complex for applied physics researches: state-of-the-art and future // Proceedings of 22nd Int. Conf. on Cycl. and their Appl. – 2019. – P. 358–360.

3. Gulbekyan G. et al. Development of FLNR JINR heavy ion accelerator complex in the next 7 years. New DC-280 cyclotron project // Proceedings of IPAC. – 2011. – P. 2700–2702.

УДК: 537.877

Исследование резонансного поглощения электромагнитных волн СВЧ диапазона в среде со спиральной симметрией

Д.Е. Понамарев
Научный руководитель: к.т.н. Н.Н. Кривин
Научный консультант: к.ф.-м.н. М.А. Шипуля
Томский университет систем управления и радиоэлектроники
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shipulya@tpu.ru, dmitri4ponamarev@gmail.com

Investigation of resonant absorption of microwave electromagnetic waves in a helical wired media

D.E. Ponamarev
Scientific Supervisor: Ph.D. N.N. Krivin
Scientific Consultant: Ph.D. M.A. Shipulya
Tomsk University of Control Systems and Radio Electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Email: shipulya@tpu.ru, dmitri4ponamarev@gmail.com

Abstract. *The phenomenon of resonant absorption of electromagnetic waves in a environment with spiral symmetry has been experimentally investigated. The detected resonant absorption is in good agreement with the theoretical model.*
Key words: *helical wired media, twisted electromagnetic wave, transmission coefficient, horn antennas.*

Введение

В настоящее время проводятся активные исследования возможностей применения так называемых «закрученных» электромагнитных волн (ЭМВ) [1] в технических приложениях. Подавляющие большинство данных приложений использует лишь достаточно узкий частотный диапазон, близкий к видимому спектру [2, 3], в то время как применения «закрученных» ЭМВ (ЗЭМВ) в классических приложениях радиочастотного диапазона, таких как радиолокация, радионавигация и радиосвязь, остаются все еще слабо изученными и пока не имеют широкого распространения [4, 5].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования влияния симметрии среды распространения на способность данной среды к поглощению сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона 3–4 ГГц, что соответствует длинам волн порядка 7,5–10 см. В частности, исследуется резонансное поглощение ЭМВ в среде, обладающей спиральной симметрией. Спиральная симметрия среды, согласно [1], обуславливает изменение характеристик ЭМВ, отраженных ею в пространство, так, что распределение волнового фронта таких волн приходит в соответствие с определением ЗЭМВ.

Экспериментальная часть

Экспериментальное исследование резонансного поглощения ЭМВ в среде, обладающей спиральной симметрией, проводилось при помощи скалярного анализатора цепей P2M-04A и программного обеспечения “Graphit P2M” [6]. Экспериментальная трасса распространения ЭМВ состоит из двух рупорных антенн: приемной (ПРМА) и передающей (ПРДА). ПРМА и ПРДА находится на расстоянии $l \sim 1$ м (порядка 10-и длин волн λ) в атмосферной среде с помещенным в середине экспериментальной трассы исследуемым образцом. Параметры

применяемых рупорных антенн позволяют считать излучаемые ими ЭМВ, распространяющиеся на участке исследуемой среды, плоскими. Схема проведения эксперимента представлена на рисунке 1.

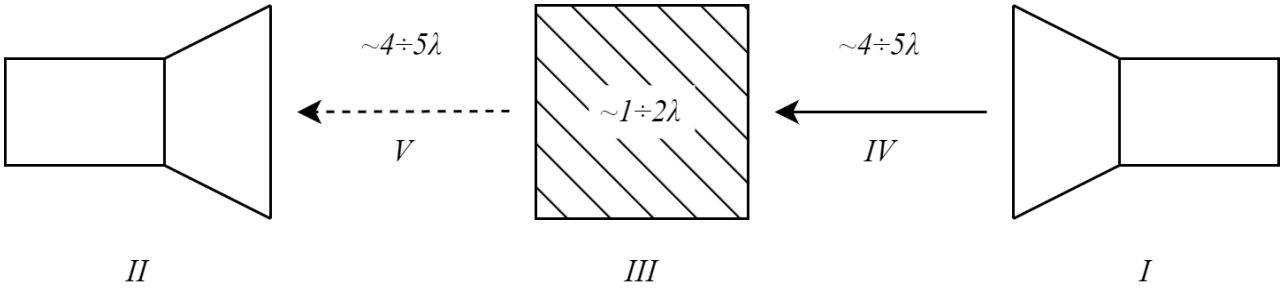


Рис. 1. Схема проведения эксперимента: I – ПРДА, II – ПРМА, III – исследуемая среда, IV – излучение до распространения в исследуемой среде, V – излучение после прохождения через указанную среду

Исследуемый образец обеспечивает наличие спиральной симметрии в среде. Образец состоит из диэлектрической подложки, прозрачной для ЭМВ в указанном частотном диапазоне. На данной подложке симметрично относительно центра располагаются 9 спиралей из проводящего материала. Размеры подложки составляют приблизительно 200x200 мм. Расстояние между их центрами $d = 80 \pm 2$ мм. Диаметр каждой из проводящих спиралей составляет $D = 35 \pm 3$ мм, их высота – $h = 160 \pm 2$ мм, а шаг между витками $s = 20 \pm 2$ мм. Таким образом, исследуемый образец, фактически, представляет собой массив спиральных антенн, рассчитанных на излучение ЭМВ с пиковой частотой в указанном выше диапазоне. Поглощение ЭМВ данным массивом, очевидно, соответствует наличию резкого ослабления коэффициента прохождения (КП) ЭМВ в экспериментальной трассе.

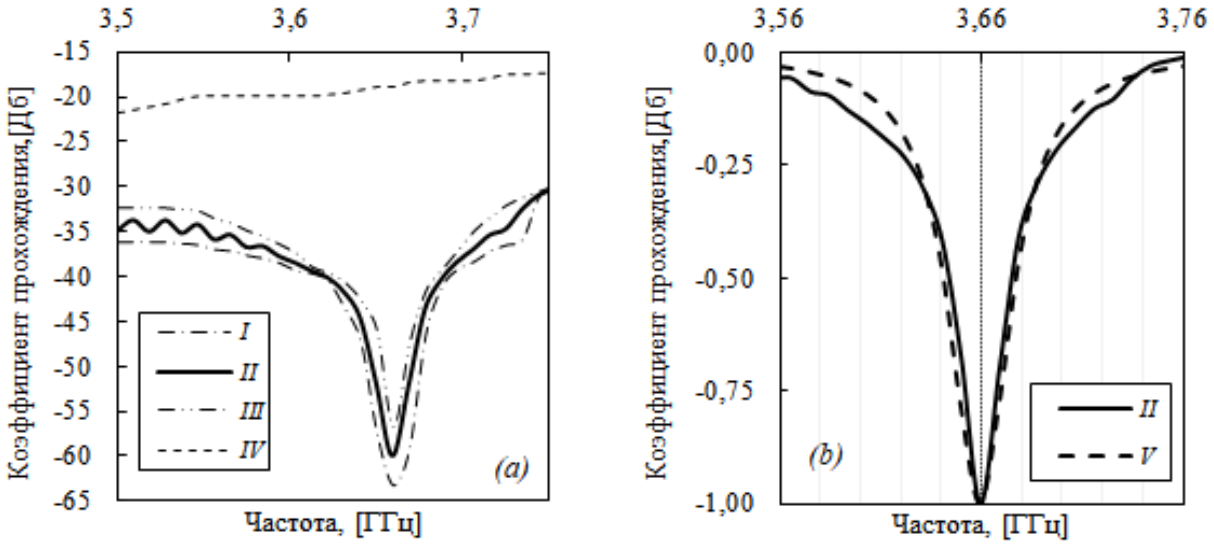


Рис. 2. КП экспериментальной трассы, (a) экспериментальные данные, (b) обработка результатов. Кривая 1 – минимальное значение, II – среднее значение, III – максимальное значение., IV – фон, V – аппроксимирующая кривая: резонанс на частоте 3,66 ГГц, ширина резонанса 36 МГц

Результаты

На рисунке 2 представлены зависимости $КП(\omega)$, полученные в ходе проведения экспериментальных исследований. Хорошо виден резкий пик $КП(\omega)$ коэффициента прохождения на частоте ω_0, равной 3,66 ГГц. Указанный пик после обработки данных,

заключающейся в фильтрации, свертки с аппаратной функцией и нормировки на максимальное значение, удается достаточно точно аппроксимировать лоренцовской кривой при выборе соответствующего параметра $\Delta\omega$ = 36 МГц. В итоге, нормированный $КП(\omega)$ с близкой к единице достоверностью описывается соотношением

$$\frac{КП(\omega)}{\max[|КП(\omega)|]} = \frac{(\Delta\omega/2)^2}{(\Delta\omega/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2}.$$

Следует отметить, что соотношение $\Delta\omega/\omega_0 \approx 0{,}01$ определяет достаточно узкую полосу частот для указанного резонанса, что, в свою очередь, свидетельствует о приемлемости разброса значения допусков для геометрических размеров в рамках проводимого эксперимента.

Таким образом, в исследуемом СВЧ диапазоне частот, коэффициент прохождения ЭМВ в случае распространения в среде, обладающей спиральной симметрией, проявил совершенно аналогичные свойства, как и в случае распространения ЭМВ оптического диапазона, подробное исследование которого было описано, например, в работе [7].

Заключение

Анализ результатов эксперимента позволяет сделать следующие выводы:

1. Наличие на трассе распространения ЭМВ участка проводящей среды, обладающей спиральной симметрией, приводит к резонансному поглощению падающей ЭМВ.
2. Характеристики резонансного поглощения обусловлены характеристиками спиральных антенн, составляющих участок среды со спиральной симметрией.
3. Зафиксированные характеристики резонанса удается с большой точностью аппроксимировать теоретическими значениями при соответствующем выборе параметров.

Список литературы

1. Allen L. Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes // Physical Review A. – 1992. – Vol. 45, № 11. – P. 8185–8189.
2. Barnett S.M., Babiker M. and Padgett M.J. Optical orbital angular momentum // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2017. – Vol. 375. – P. 1–9.
3. Liu J. et al. 1-Pbps orbital angular momentum fibre-optic transmission // Light: Science & Applications. – 2022. – Vol. 11. – P. 202.
4. Woo B. et al. Multiplexed Cassegrain Reflector antenna for simultaneous generation of three orbital angular momentum (OAM) modes // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 1–8.
5. Liu X. Y. et al. Generation of plane spiral orbital angular momentum waves by microstrip yagi antenna array // IEEE Access. – 2020. – Vol. 8. – P.175690
6. «Анализаторы цепей скалярные – Микран» [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.micran.ru/productions/IIS/kia/sna/r2m/
7. Hodgkinson I., Qi hog Wu. Inorganic chiral optical Materials // Adv. Materials – 2001. – № 12–13. – P. 889–897.

УДК 535.4

Широкополосное подавление паразитных эффектов фабри-перо в ТГц спектральном диапазоне с использованием газовой ячейки с дополнительным внешним окном

Г.К. Распопин, В.В. Николаев, Д.Р. Макашев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.В. Кистенев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: RaspopinGK@mail.tsu.ru

Wideband suppression of Fabry-Perot parasitic effects in the THz spectral range using a gas cell with an external window

G.K. Raspopin, V.V. Nikolaev, D.R. Makashev
Scientific Supervisor: Prof., Ph.D., Y.V. Kistenev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: RaspopinGK@mail.tsu.ru

Abstract. *A new hardware approach for suppression of the Fabry-Perot parasitic effects in the THz spectral range based on using standard two-window gas cell with an external movable optically transparent window is proposed. Based on the proposed approach, numerical simulation of the intensity spectra of the measuring cell was obtained. The results of numerical modeling show that the proposed implementation of the approach makes it possible to reduce the influence of parasitic Fabry-Perot effects and increase the spectral sensitivity of a standard two-window measuring cell*
Key words*: THz spectroscopy, Fabry-Perot effects, destructive interference*

Введение

В настоящее время в ТГц абсорбционной спектроскопии газовых сред широко используются спектроскопические методы с применением высокодобротных резонаторных измерительных ячеек, выполненных по принципу многолучевого интерферометра Фабри-Перо. Интерференционные эффекты Фабри-Перо, возникающие между падающей волной и волнами, многократно отраженными от входного и выходного окон ТГц волн в одно- и многопроходных газовых ячейках, приводят к увеличению спектральной чувствительности в одной области частот (конструктивная интерференция Фабри-Перо) и к ее падению в другой (деструктивная интерференция Фабри-Перо), тем самым искажая функцию пропускания ячейки. В результате, форма восстанавливаемого спектра поглощения оказывается значительно деформирована, а слабоинтенсивные линии поглощения и вовсе могут быть «скрыты» интерференционными эффектами.

Адаптация распространенного в ИК области подхода к оптимизации функции пропускания измерительной ячейки, варьированием фазы переотраженных волн подвижным выходным окном, соединенным с линейным пьезоэлектрическим актуатором, ограничивается его малым диапазоном перестройки (не более сотни мкм) в сравнении с необходимым в суб-ТГц и ТГц диапазонах – в несколько длин волн (единицы мм).

Таким образом, мы приходим к необходимости использования полностью отличного механизма регулировки спектральных параметров стандартной двухоконной измерительной ячейки без прямого изменения ее конфигурации. Для этого вводится дополнительное внешнее подвижное оптически прозрачное окно (далее по тексту – внешнее окно), не взаимодействующее со средой, и находящееся в воздухе при атмосферном давлении на оптической оси распространения пучка излучения.

Цель настоящей работы – численными методами оценить возможность подавления паразитных эффектов Фабри-Перо в ТГц диапазоне, путем совмещения стандартной двухоконной газовой ячейки и дополнительного внешнего подвижного оптически прозрачного окна.

Материалы и методы исследования

Путем численного решения волнового уравнения для электрической составляющей поля с граничным условием в виде в виде гауссова пучка плоско поляризованных волн рассчитывались спектры поглощения газовой пробы, находящейся в измерительной газовой ячейке.

Схематичное представление предложенного метода подавления паразитных интерференционных эффектов Фабри-Перо для стандартной двухоконной ячейки в широком ТГц спектральном диапазоне [1] приведено на рис. 1.

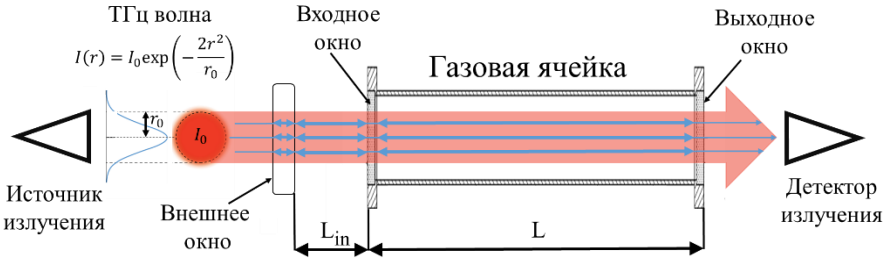


Рис. 1. Схематичное изображение реализованного подхода для подавления эффектов Фабри-Перо с использованием газовой ячейки с дополнительным внешним окном

Подавления паразитных эффектов Фабри-Перро на определенной длине волны осуществляется смещением дополнительного внешнего окна вдоль направления распространения терагерцового излучения на расстояние L_{in} порядка нескольких длин волн λ. Причем полное пространственное смещение внешнего окна $L_{in} \geq \lambda_{max}$ из интересующего диапазона длин волн (λ_{min}, λ_{max}). В качестве значения интенсивности прошедшего через ячейку излучения на данной длине волны выбирается максимальное значение интенсивности сигнала на детекторе $S(\lambda, L_{in})$, полученное в процессе перемещения внешнего окна. Тогда, учитывая, что сигнал на детекторе пропорционален интенсивности выходной ТГц волны, коэффициент поглощения $\alpha(\lambda)$ можно рассчитать следующим образом [2]:

$$\alpha(\lambda) = -\log\left(\frac{\max\left(S_{gas}(\lambda, L_{in})\right)}{\max\left(S_{ref}(\lambda, L_{in})\right)}\right)/L,$$

где $S_{gas}(\lambda, L_{in})$ – интенсивность сигнала на выходе измерительной ячейки, заполненной газовой пробой, $S_{ref}(\lambda, L_{in})$ - интенсивность сигнала на выходе измерительной ячейки, заполненной непоглощающим газом, L – длина измерительной ячейки, содержащей исследуемую пробу газа.

Результаты

На рис. 2 приводится сравнение результатов численного моделирования частотной зависимости функции пропускания стандартной двухоконной измерительной ячейки и ячейки с дополнительным внешним окном, заполненных газовой смесью NH_3 (концентрация 0,1 %) + N_2 (концентрация 99,9 %). Причем, для второго случая, спектр интенсивности получен операцией $\max(S(\lambda, L_{in}))$. Для численного моделирования использовалась измерительная ячейка круглого сечения с диаметром 25 мм и длинной L = 1 м, внешнее, входное и выходное окна которой выполнены из фторопласта (показатель преломления n = 1.46) толщиной 5 мм.

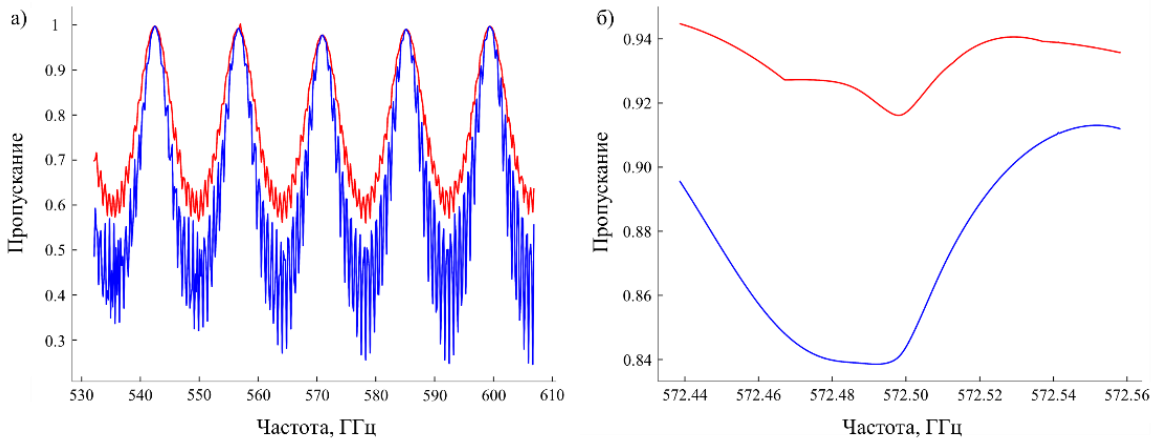


Рис. 2. Спектр пропускания для стандартной двухоконной ячейки (синий) и ячейки с дополнительным внешним окном (красный), заполненной газовой смесью NH_3 (концентрация 0,1 %) + N_2 (концентрация 99,9 %) при температуре 296 К и: а) при давлении 1 атм, б) при давлении и 10^{-3} атм

Для приведенных параметров ячейки, при температуре 296 К и давлении газовой пробы внутри ячейки в 1 атм (рис. 2а), смещением дополнительного внешнего окна на расстояние L_{in} = 1 мм с шагом 0,02 мм удалось увеличить значения функции пропускания в области между основными максимумами на более чем 40 %, по сравнению со стандартной двухоконной ячейкой, при этом, амплитуда вторичных резонансных мод уменьшилась более чем в 3 раза. Для более низкого давления газовой пробы (рис 2б) в измерительной ячейке увеличение функции пропускания менее выражено (менее 10 %). Это объясняется шириной профиля линии поглощения (~20 МГц), которая много меньше ширины интерференционных полос (~150 МГц) для данной конфигурации газовой ячейки при давлении 10^{-3} атм. Причем, эффективность реализованного подхода может варьироваться от выбора материала и толщины окна, а также – от геометрических размеров ячейки [3].

Заключение

В работе представлена реализация подхода к широкополосному подавлению паразитного эффекта Фабри-Перо совмещением стандартной двухоконной измерительной ячейки с дополнительным внешним подвижным оптически прозрачным окном. На примере численного моделирования показано, что пропускание ячейки, как функция расстояния смещения внешнего окна L_{in}, в значительной степени избавлена от паразитного влияния эффектов Фабри-Перо. Применение данного подхода наиболее эффективно при исследовании широкого спектрального диапазона с большим количеством линий поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 23-075-67362-1-0409-000172

Список литературы

1. Kistenev Y.V., Borisov A.V., Skiba V.E., Raspopin G.K., Tretyakov A.K. The Fabry-Perot effect suppression in gas cells used in THz absorption spectrometers // JQSRT. – 2024. – Vol. 315. – № 108891.
2. Kistenev Y.V., Skiba V.E., Prischepa V.V., Vrazhnov D.A., Borisov A.V. Super-resolution reconstruction of noisy gas-mixture absorption spectra using deep learning // JQSRT. – 2022. – Vol. 289. – № 108278.
3. Zakharova O.A., Raspopin G.K., Zuhayri H., Nikolaev V.V., et al. Reduction of the Fabry-Pérot effect influence on the terahertz absorption spectra of liquid and gas samples by variation of the measurement cell parameters // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. – 2023. – Vol. 12920. – № 1292012.

УДК 538.9

Эволюция строения агломератов при механической активации титана и никеля

Л.В. Резникова
Научные руководители: д.ф-м.н. О.В. Лапшин, к.т.н. О.А. Шкода
Томский научный центр, СО РАН
Россия, Томск, пр. Академический, 10\4, 634050
E-mail: mila.reznikova.03@mail.ru

Evolution of the structure of agglomerates during mechanical activation of titanium and nickel

L.V. Reznikova
Scientific Supervisors: Dr., O.V. Lapshin, Ph.D., O.A. Shkoda
Tomsk Scientific Centre, Russia, Tomsk, Akademicheskiy str., 10/4, 634050
E-mail: mila.reznikova.03@mail.ru

Abstract. *The aim of the work is to study in detail the process of mechanical activation in a titanium–nickel powder mixture and its effect on subsequent self–propagating high-temperature synthesis in the thermal explosion mode. The properties of the final synthesized product are related to the agglomerated powder structure formed during mechanical activation. The morphological changes of powder particles and formed agglomerates are investigated, and the dependence of changes in the average particle size on the time of mechanical activation is obtained.*
Key words*: mechanical activation, powder mixture, titanium, nickel, agglomerate, experiment.*

Введение

Одним из методов интенсификации химических процессов с участием твёрдых тел является механическая активация (МА). В процессе МА происходят значительные изменения физико-химических свойств материалов, рост реакционной способности, за счёт образования мелкодисперсных частиц с повышенной поверхностной энергией и возникновения дефектов в кристаллической решётке твёрдого тела.

Процесс диспергирования твёрдых тел в измельчителях-активаторах приводит не только к уменьшению размеров частиц измельчаемого вещества, но и к глубоким физико-химическим преобразованиям: нарушениям исходной структуры вплоть до достижения рентгеноаморфного состояния; образованию качественно новой поверхности частиц, в том числе возникновению пластических деформаций и точечных дефектов, разрыву химических связей и появлению свободных радикалов, что в конечном счёте приводит к повышению реакционной способности твёрдых веществ. Часть механической энергии, передаваемой твёрдому телу в процессе МА, запасается в виде энергии свежей поверхности, линейных и точечных дефектов на ней, различных радикалов и других активных центров. При механоактивации происходит изменение свободной энергии, которое обусловлено изменением поверхностной и внутренней энергии. Вклад поверхностной энергии составляет несколько процентов от всего эффекта механоактивации. Остальная часть связана с накоплением дефектов в кристаллах [1, 2]. Использование МА получило распространение как этап перед проведением СВС [3] для управления с целью получения нужного продукта. Изменяя условия предварительной МА, можно изменять параметры механоактивированной порошковой смеси, тем самым влиять на горения и продукты синтеза [4–7]. Несмотря на многочисленные исследования многие вопросы остаются малоизученными из-за многообразия явлений, происходящих во время МА.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовались порошки титана ПТС и никеля марки ПНКЛ7. Механическую активацию порошковой смеси состава Ti – Ni 55,06 масс. %. проводили в планетарной (60g) мельнице с водяным охлаждением в воздушной среде, от 0,5 до 10 минут МА. Соотношение массы порошка к массе шаров составляло 5:1. За это время механосинтезированных фаз, зафиксированных рентгенофазовым анализом, не образуется. После МА проводили тепловой взрыв и фиксировали температурные характеристики горения.

Морфологию порошков изучали на системе с электронным и сфокусированным ионным пучком Quanta 200 3D. Исследование фазового состава проводили на дифрактометрах XRD-6000. Сечения агломератов изучали на металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT/M. Анализ гранулометрического состава порошков проводили с использованием электронной микроскопии методом «секущих» или метод хорд А.Г. Спектора.

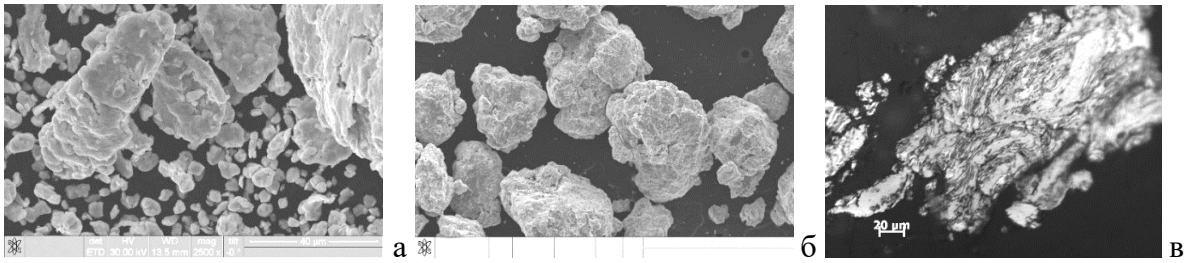
Результаты

На рис. 1 показан внешний вид исходных порошков никеля и титана. Уже после первых минут МА внешний вид порошков меняется и визуально невозможно отличить титан от никеля. Порошковая смесь состоит из агломерированных частиц различного размера. Размер агломератов постоянно меняется на всем протяжении МА. Во время МА происходят два основных и противоположных процесса: измельчение и агломерирование. Именно они оказывают влияние на формирование и размер агломератов. На рис. 2 показана порошковая смесь после 1 и 3,5 мин МА. На фото видно, что после 1 минуты МА есть мелкие частицы и незначительное количество агломератов. После 3,5 минут, все порошковая смесь состоит из крупных плотных агломератов. На рис.3 показана внутренняя структура таких агломератов, которая состоит из чередующихся слоев никеля (светлый) и титана (темный).



а б

Рис. 1. Внешний вид исходных порошков никеля (а) и титана (б)

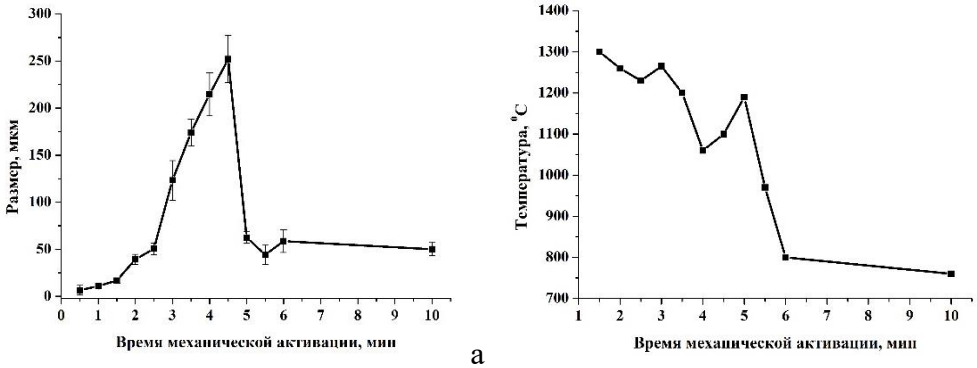


а б в

Рис. 2. Микрофотография порошковой смеси никеля и титана после 1 мин МА (а), после 3,5 мин МА (б) и сечение агломерата после 2 мин МА (в)

На рис. 3 показаны изменения средних размеров агломератов от времени МА. Видно, что размеры сильно зависят от времени МА. От 0,5 до 4,5 мин МА происходит их увеличение до 250 мкм, затем резкое уменьшение до значений 50 мкм и далее нет значимых изменений. Такие изменения свидетельствуют о том, что до 4 мин МА преобладают процессы агломерирования, а потом, сформированные, крупные агломераты начинают интенсивно разрушаться. Размер и строение сформированных агломератов оказывает воздействие на последующий процесс синтеза. На рис. 3, б представлены значения максимальной температуры синтеза после

различного времени предварительно МА, и на графике видно, что резкие, изменения температуры происходят именно в диапазоне максимально больших агломератов, в интервале 3,5–5 мин. МА.



а б

Рис. 3. Зависимости среднего размера агломератов от времени механической активации (а) и максимальной температуры горения при последующем синтезе от времени предварительной МА (б)

Заключение

Механическая активация порошковой смеси титана и никеля происходит с образованием агломератов, которые имеют слоистую структуру. Размер агломератов неравномерно изменяется на протяжении всего процесса МА. До 4 мин МА происходит увеличение средних размеров от 6 до 250 мкм, с 4 до 6 мин МА снижение до 58 мкм.

Изменение размеров агломератов влияет на максимальную температуру горения. При увеличении времени МА максимальная температура снижается от 1300 °С после 0,5 мин МА до 760 °С после 10 мин. МА. В интервале максимальных размеров агломератов фиксируются скачкообразные изменения максимальных температур.

Работа проведена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования.

Список литературы

1. Аввакумов Е.Г., Болдырев В.В., Стругова А.И. Механическое разложение нитрата натрия // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -– 1971. – № 4. – С. 122–124.
2. Болдырев В.В., Чайкина М.В., Крюкова Г.Н. и др. Структурные нарушения в кристаллах аппатита в результате механической активации // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 286. – С. 1426–1428.
3. Концепция развития СВС как области научно – технического прогресса/ под ред. А.Г. Мержанова. – Черноголовка.: Территория., 2003. – 368 с.
4. Шкода О.А., Влияние режимов предварительной механической активации на характеристики теплового взрыва порошковой системы титан-никель // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 3. – С .88–93.
5. Shkoda O.A., Raskolenko L.G. Thermal explosion in mechanically activated Ti-Ni powders: Relationship between process parameters and product composition // Int.J.SHS. – 2010. – Vol. 19, № 2. – P.128–134.
6. Korchagin, M.A., Lyakhov, N.Z., Self-propagating high temperature synthesis in mechanoactivated compositions // Russ. J. Phys. Chem. Ser. B. – 2008. – Vol. 2, № 1. – P. 77–82.
7. Shcherbakov, V.A., Gryadunov, A.N., Vadchenko, S.G., Influence of mechanical activation on structure of SHS produced composite // Pis'ma Mater. – 2015, Vol. 5, № 1. – P. 70–73.

УДК 538.975

Элементно-фазовый состав YAG:Ce покрытий, полученных при высокоскоростном магнетронном осаждении

А.А. Рунц
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Г.А. Блейхер
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aar74@tpu.ru

Element-phase composition of YAG:Ce coatings obtained by high-rate magnetron deposition

A.A. Runts
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.A. Bleykher
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aar74@tpu.ru

Abstract: *The paper presents a method of high-rate magnetron deposition of a thin-film phosphor composition YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) doped with cerium (Ce). The effect of annealing on the composition and structure of the resulting phosphor is investigated. The process of formation of the yttrium-aluminum garnet phase during long-term high-temperature annealing is proved.*
Key words: *phosphor, medium-frequency reactive magnetron sputtering, crystal structure.*

Введение

Люминофор – это вещество, способное преобразовывать поглощаемую энергию в видимое (световое) излучение. Эти материалы нашли широкое применение в различных областях, в том числе при изготовлении приборов электронной техники. Для некоторых из них, например, электронно-оптических преобразователей (ЭОП), используемых для отображения поглощаемой энергии, крайне важными являются толщина люминофорного слоя, размеры зерен и их расположение, которые определяют разрешающую способность устройства в целом [1, 2]. Поэтому при изготовлении подобных изделий люминофорные материалы необходимо наносить в виде покрытий на функциональные элементы. Для решения подобных задач вакуумно-плазменные методы осаждения являются весьма привлекательными, так как они позволяют обеспечивать высокую чистоту покрытий и повторяемость технологических процессов [3].

Экспериментальная часть

Схема расположения оборудования в вакуумной камере установки для осаждения люминофорных покрытий показана на рисунке 1.

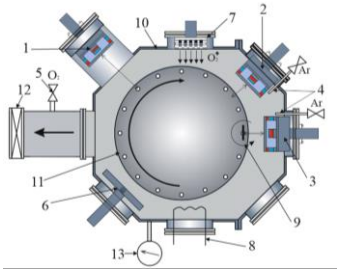


Рис. 1. Схема расположения оборудования в вакуумной камере установки для осаждения люминофорных покрытий: 1, 2, 3 – магнетроны с мишенями из церия, иттрия и алюминия соответственно; 4, 5 – электромагнитные клапаны для напуска рабочего (Ar) и реактивного (O_2) газов соответственно; 6 – радиочастотный генератор плазмы; 7 – ионный источник с замкнутым дрейфом электронов; 8 – трубчатый электронагреватель; 9 – подложка; 10 – корпус вакуумной камеры; 11 – карусель планетарного типа вращения; 12 – высоковакуумный затвор; 13 – вакуумметр

Осаждение покрытий производилось с помощью трёх магнетронов, оснащённых дисковыми мишенями (диаметром 9 см) из церия (99,999 %, поз. 1), иттрия (99,999 %, поз. 2) и алюминия (99,999 %, поз. 3). Напуск рабочего газа аргона производился через натекатели, расположенные рядом с распыляемыми мишенями из алюминия и иттрия (поз. 4). Для улучшения хемосорбции молекулы реактивного газа (O_2) подвергаются диссоциации и ионизации в пространстве камеры с помощью радиочастотного плазменного генератора (поз. 6). Рабочие параметры осаждения сведены в Таблице 1.

Таблица 1

Рабочие параметры осаждения покрытий

Мощность магнетронов (Вт) с мишенями из:			Мощность РПГ, Вт	Напуск газов, sccm		Полное давление, Па
Y	Al	Ce		Ar	O_2	
1000	1570	150	1250	45	42	0.4

Далее следует второй этап формирования тонкопленочного люминофора, который подразумевает высокотемпературный отжиг в печи при температуре 1200 °C в течение 6 часов. Процесс протекал либо в среде воздуха, при атмосферном давлении, либо в среде азота при повышенном давлении (1,5 атм.). Процесс необходим для рекристаллизации структуры и образования кристаллической фазы иттрий-алюминиевого граната. Также под действием отжига происходит внедрение атомов примеси в узлы кристаллической решетки. в среде азота или на воздухе.

Результаты

Все покрытия, структурные и функциональные свойства которых были проанализированы, осаждались методом среднечастотного распыления Y и Al мишеней в металлическом режиме в комбинации с среднечастотным распылением Ce мишени.

Сведения об элементном составе осаждённых покрытий до и после отжига, определённом с помощью энергодисперсионной спектроскопии, содержится в табл. 2. Анализировались образцы толщиной 7,2 мкм на кремниевых подложках.

Таблица 2

Элементный состав покрытий до и после отжига в разной газовой среде

Вид отжига	Концентрация, ат.%				Соотношение атомов			
	O	Y	Al	Ce	в покрытиях		в $Y_3Al_5O_{12}$	
					Y:Al	(Y+Al):O	Y:Al	(Y+Al):O
Без отжига	47.87 ±0.14	15.72 ±0.10	35.82 ±0.14	0.59 ±0.02	1:2.28	1:0.92	1:1.67	1:1.5
После отжига на воздухе	61.12 ±0.59	11.17 ±0.46	27.51 ±0.54	0.19 ±0.05	1:2.46	1:1.57		
После отжига в среде азота	61.42 ±0.57	11.98 ±0.26	26.45 ±0.35	0.15 ±0.02	1:2.21	1:1.59		

По сравнению со стехиометрическим составом соединения $Y_3Al_5O_{12}$, во всех покрытиях наблюдается небольшой избыток атомов алюминия по отношению к атомам иттрия. Это обстоятельство обусловлено завышением мощности магнетрона с алюминиевой мишенью.

Оба вида отжига привели не только к обогащению покрытий кислородом до концентрации, при которой может быть сформирован YAG, но и к формированию его кристаллической структуры. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа. На рис. 2 приведены рентгенограммы всех покрытий, а в табл. 3 содержится информация о характеристиках их фазового состава после отжига.

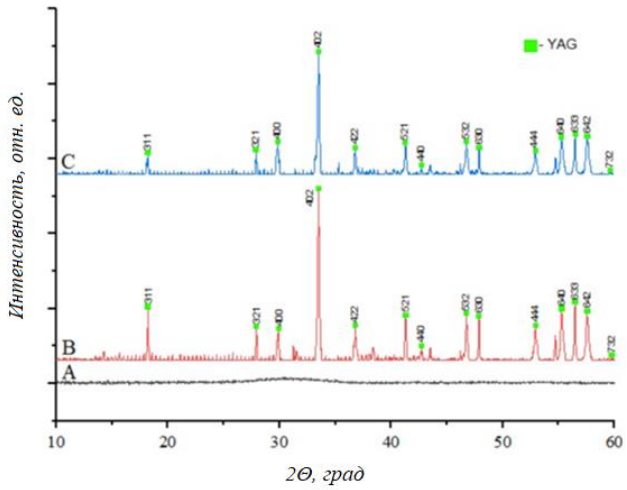


Рис. 2. Рентгенограммы сформированных покрытий: А – без отжига, В и С – после отжига в среде азота и на воздухе соответственно

На рис. 2 видно, что покрытия без процедуры отжига имеют аморфную структуру. Оба вида отжига, проведённые после магнетронного осаждения, привели к формированию фазы $Al_5Y_3O_{12}$ с кристаллической структурой YAG.

Таблица 3

Характеристики фазового состава покрытий после отжига

Вид отжига	Фаза	Содержание фазы, об. %	Параметры решетки, А	Размер кристаллитов по ОКР, нм	Микронапря-жение, $\Delta d/d*10^{-3}$
На воздухе	$Al_5Y_3O_{12}$	100	12.0283	73.19	0.976
В среде азота	$Al_5Y_3O_{12}$	100	12.0327	58.99	0.114

Содержание кристаллической фазы в обоих покрытиях, согласно данным в табл. 3, составляет 100 %. Среда отжига оказала некоторое влияние на параметры решётки, средний размер кристаллитов и остаточные микронапряжения.

Заключение

Покрытие без отжига имеет недостаточное количество атомов кислорода для формирования стехиометрического соединения $Y_3Al_5O_{12}$. Отжиг, проведённый как на воздухе, так и в среде азота, привёл к заметному увеличению содержания кислорода, которое практически соответствует стехиометрическому соединению $Y_3Al_5O_{12}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта FEWM 2024-0004.

Список литературы

1. Schauer P., Bok J., Study of spatial resolution of YAG:Ce cathodoluminescent imaging screens // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. –2013. –Vol. 308. – P. 68–73.
2. Li Y., Almeida R. M., Preparation and optical properties of sol–gel derived thick YAG:Ce^{3+} phosphor film // Optical Materials.– 2012. –Vol. 34 – P. 1148–1154.
3. Chao W.-H., Wu R.-J., Wu T.-B., Structural and luminescent properties of YAG:Ce thin film phosphor // Journal of Alloys and Compounds. –2010. –Vol. 506. – P. 98–102.

УДК 538.911, 620.193

Структура пористого сплава на основе никелида титана и методы исследования его коррозионной устойчивости

В.Г. Рыжакова, Е.А. Большевич, Н.В. Артюхова
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Н.В. Артюхова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: ryzhakova.v@yandex.ru

The structure of a porous alloy based on titanium nickelide and methods for studying its corrosion resistance

V.G. Ryzhakova, E.A. Bolshevich, N.V. Artyukhova
Scientific Supervisor: Ph.D., N.V. Artyukhova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ryzhakova.v@yandex.ru

Abstract. *In this work, the structural features of TiNi-based alloys are studied, including the phase composition, the crystallographic structure of the phases, and the state diagram of the Ti-Ni system. The methods of studying corrosion resistance are investigated.*
Key words: *titanium nickelide, phase diagram, corrosion resistance.*

Введение

Использование сплавов на основе никелида титана в медицине и технике стимулировало широкие исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах. Поскольку электрохимическое поведение TiNi в значительной степени определяется составом и способом получения [1], необходимо рассмотреть структурные особенности материала.

Результаты

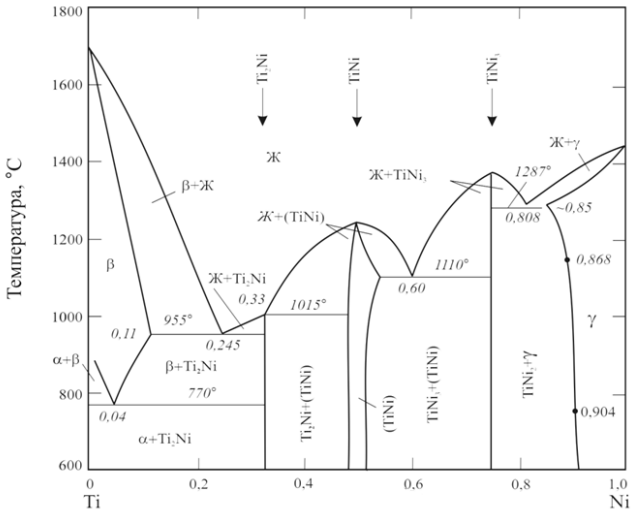


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Ti-Ni

Диаграмма состояния системы Ti-Ni представлена на рис 1. Установлено, что гомогенный интервал соединения TiNi лежит в пределах 49,5–51 ат. % Ni при температуре 400 °С [1]. Основная фаза TiNi имеет высокотемпературное и низкотемпературное

(R, B19, B19') состояния. За пределами области гомогенности образуются вторичные фазы: при обогащении титаном – Ti_2Ni, при обогащении по никелю – $TiNi_3$. Диаграмма характеризуется перетектической реакцией при 1015 ℃, тремя эвтектическими реакциями при 955, 1110 и 1287 ℃ и эвтектоидной – при 770 ℃ [1].

Фаза Ti_2Ni имеет кубическую структуру с параметром решетки a = 11.28 Å и возникает вследствие распада при высоких температурах. В данном случае существенна роль кислорода, стабилизирующего соединение $Ti_4Ni_2O_x$ с идентичным типом структуры и параметром решетки. Образование этой фазы возможно в сплавах никелида титана при наличии даже незначительного количество кислорода [2].

На рис 1 видно, что граница фазы TiNi на стороне богатой по титану почти вертикальна. Граница на стороне, богатой никелем, имеет наклон. Это связано с растворимостью никеля в соединении TiNi, при котором в зависимости от температуры и времени старения сплава появляются три фазы Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3 и $TiNi_3$ [2]. Они являются промежуточными, а диффузионные превращения происходят с увеличением температуры и времени старения в следующем порядке: $Ti_3Ni_4 \rightarrow Ti_2Ni_3 \rightarrow TiNi_3$ [3].

Основная фаза TiNi в высокотемпературном состоянии обладает структурой B2, с кубической решеткой и параметром решетки a = 3,02 Å. В такой решетке атом Ti занимает α положение (0,0,0), а атом Ni – β положение (1/2, 1/2, 1/2). Может возникнуть такой решеточный дефект, при котором только атомы Ni попадают в узлы подрешетки α [1].

R-фаза образуется до перехода в фазу B19', если несколько процентов никеля в сплаве 50 ат. % Ni замещается Fe или Al, а также если сплавы никелида титана с высоким содержанием никеля выдерживаются при определенных температурах, чтобы вызвать осаждение фазы Ti_3Ni_4 [3].

Элементарная ячейка R мартенсита описывается как ромбоэдрическая с параметрами a = 9,03 Å и α = 89,3° [1]. R - фаза признана предвестником/предмартенситным явлением, обусловленным волнами смещения, что необходимо для создания последующей мартенситной структуры B19' [3].

В сплавах на основе TiNi, легированных элементами Cu, Au, Pt, Pd образуется фаза B19. Элементарная ячейка B19 ромбическая с параметрами a = 2,92 Å, b = 4,29 Å, c = 4,50 Å [1].

Структура фазы B19' отличается от B19 с однородной деформацией, снижающей симметрию до моноклинной (B19') с параметрами a = 2,86 Å, b = 4,12 Å, c = 4,62 Å, β = 96,8°. Помимо однородной деформации при мартенситном превращении происходят перетасовочные смещения плоскостей {110} исходной структуры [1].

Фазовый состав сплава – один из факторов, оказывающий влияние на протекание процесса коррозии. Коррозия – самопроизвольное разрушение металлических материалов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой.

Распространенным и более простым методом оценки коррозионной стойкости в различных средах является изучение потенциала разомкнутой цепи. $E_{РЦ}$ представляет собой равновесный потенциал, который достигается между рабочим электродом и электродом сравнения, когда цепь разомкнута. Метод основан на определении потенциала образца при погружении в электролит в момент взаимодействия с ним. Величина потенциала разомкнутой цепи определяет термодинамическую тенденцию материала к электрохимическому окислению в коррозионной среде.

Вольтамперометрия – метод, основанный на получении и изучении поляризационных кривых, отражающих зависимость силы тока (I), протекающего через электрохимическую ячейку от приложенного к ячейке напряжения (E) [5].

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) основана на измерении тока при линейной развертке потенциала, подаваемого на стационарный рабочий электрод. Главная особенность метода заключается в цикличности изменения потенциала сначала в анодную, а затем в катодную область или наоборот [5]. Метод ЦВА может применяться для нахождения площади

электроактивной поверхности TiNi, а также для расчёта удельной ёмкости двойного электрического слоя, образующегося на поверхности материала.

Важным приложением метода вольтамперометрии является оценка скорости коррозии. Сущность метода линейная вольтамперометрия (ЛВА) заключается в экстраполяции линейных участков анодной и катодной кривых, отвечающих уравнению Тафеля, к потенциалу коррозии. Экстраполяция линейных участков дает значения плотности тока коррозии ($j_{кор}$), потенциала коррозии ($E_{кор}$). Для оценки коррозионной стойкости исследуемых образцов вблизи потенциала коррозии используют уравнение Штерна-Гири [4], позволяющее рассчитать поляризационное сопротивление (R_p):

$$R_p = \frac{b_k b_a}{2{,}303 j(b_k + b_a)},$$

где b_k и b_a – наклоны катодной и анодной ветвей на поляризационных кривых, j – плотность тока коррозии. Скорость коррозии материала рассчитывается с использованием значений плотности тока коррозии по следующей формуле (ASTM G102):

$$c^*_{corr} = 3{,}27 \times 10^{-3} I_{corr} EW \,/\, p,$$

где EW – эквивалентный вес материала, ρ — плотность материала, I_{corr} – полный анодный ток, мкА.

Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) – метод анализа, основанный на измерении частотных зависимостей импеданса исследуемой системы в ответ на внешнее воздействие в широком диапазоне частот [5]. Импеданс – это общее сопротивление электрической цепи переменному току. Основная цель при исследовании импеданса электрохимических и твердотельных систем заключается в получении информации о процессах, протекающих на границе раздела электрод – электролит [6].

Заключение

В результате данной работы изучены особенности структуры сплавов на основе никелида титана. Разобран фазовый состав, включающий в себя вторичные фазы Ti_2Ni, $TiNi_3$, Ti_3Ni_4, Ti_2Ni_3, $TiNi_3$ и низкотемпературные (R, B19, B19') и высокотемпературные состояния основной фазы TiNi. Рассмотрены такие методы исследования коррозионной стойкости материала, как измерение потенциала разомкнутой цепи, циклическая и линейная вольтамперометрия, спектроскопия электрохимического импеданса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00735.

Список литературы

1. Гюнтер В.Э., Ходоренко В.Н., Чекалкин Т.Л. и др. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы. – Томск: Изд-во «МИЦ», 2011. – Т. 1. – 534 с.
2. Пушин В.Г. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. – Екатеринбург : УрО РАН, 2006. – 414 с.
3. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50, № 5. – P. 511–678.
4. Stern M., Geary A. L. Electrochemical polarization. I. A. Theoretical analysis of the shape of polarization curves // Journal of The Electrochemical Society. – 1957. – Vol. 104. – P. 33–63.
5. Козицина А.Н., Иванова А.В., Глазырина Ю.А. и др. Электрохимические методы анализа: учебное пособие. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 128 с.
6. Емельянова Ю.И., Морозова М.В., Михайловская З.А. и др. Импедансная спектроскопия: теория и применение: учебное пособие. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 156 с.

УДК 535.361

Способы расчета светового режима в объеме полубесконечной диффузно рассеивающей среды методом Монте-Карло

И.А. Сайдазимов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.П. Ципилев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: august667@mail.ru

Ways for calculating the light regime in the volume of a semi-infinite diffusely scattering medium using the Monte Carlo method

I.A. Saidazimov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.P. Tsipilev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: audust667@mail.ru

Abstract. *This work describes two different methods for calculating illuminance enhancement in a diffusely scattering medium. One of the methods is analytical, the second is based on the Monte-Carlo method. The case of an infinity wide beam falling onto a semi-infinite scattering medium is considered. It has been established that for n = 1,5 illumination increases by 9,0, and for n = 2,0 by 15,4.*
Key words*: illuminance, scattering, Monte-Carlo.*

Введение

Задача моделирования светораспределения в сильно рассеивающих средах возникает в различных областях физики. Например, при изучении рассеяния света в атмосфере, при рассмотрении взаимодействия лазерного излучения с биотканью в лазерной медицине, при распространении света в прессованных порошках прозрачных материалов и т.п.

Наиболее популярным методом моделирования в задачах светорассеяния можно назвать имитационный метод Монте-Карло [1]. Несмотря на то, что применятся метод Монте-Карло для моделирования светораспределения в мутных средах начал в 80-х годах XX века [2], его до сих пор изучают и модернизируют.

Большинство работ, посвященных моделированию распространения света в мутных средах, ориентированы на расчет коэффициентов диффузного отражения и пропускания. Однако, в ряде задач важно знать световой режим, сформировавшийся в объеме диффузно рассеивающей среды (ДРС). В работе [3] представлены 3 типа алгоритма для расчета коэффициента связи F между освещенностью в объеме среды и освещенностью поверхности, задаваемую падающим направленным пучком: – метод воздействия пучком конечного радиуса, метод точечного воздействия бесконечно узким пучком и метод сложения потоков. При этом, результаты, полученные этими тремя способами, отличны друг от друга. Поэтому интерес представляет изучение этих методов и их модернизация, в частности, метод сложения потоков как потенциально тестовый метод.

Материалы и методы исследования

Метод сложения потоков: в случае воздействия широким пучком ($r_0 \to \infty$) на идеально прозрачную ДРС, максимум повышения уровня освещенности (коэффициента связи F) может быть рассчитан как бесконечная сумма потоков, формируемых за счет френелевского отражения от границы «ДРС - воздух».

$$F_{\max} = 4 \cdot \left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right] \cdot \left(1 + K + K^2 + K^3 + \ldots \right) = 4 \cdot \left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{1-K},$$

где n – показатель преломления ДРС, K – коэффициент внутреннего отражения от границы «ДРС - воздух» (коэффициент возврата).

Коэффициент возврата K рассчитывается по формулам Френеля с учетом плотности вероятности падающих на границу «ДРС - воздух» фотонов в зависимости от угла падения. Для случая сферической индикатрисы рассеяния с помощью аналитических рассуждений получено, что функция распределение фотонов f по углу падения α имеет следующий вид:

$$f(\alpha) = 2 \cdot \cos(\alpha).$$

Метод точечного воздействия бесконечно узким пучком и пучком конечного радиуса. Этот метод является одним из способов расчета коэффициента связи F методом Монте-Карло. В этом случае, плоскопараллельный пучок лазерного излучения, падающий на полубесконечную ДРС, заменяется бесконечно узким пучком, который пересекает поверхность в точке (0, 0, 0). В случае воздействия пучком конечного радиуса r_0 должно выполняться условие $x^2 + y^2 < r_0^2$. Принято считать, что при рассеянии света в порошке прозрачного материала на некоторой глубине формируется полностью сферическая индикатриса рассеяния. Таким образом, математическая модель имеет следующий вид:

$$x = x_0 + L \sin\theta \cos\varphi$$
$$y = y_0 + L \sin\theta \sin\varphi$$
$$z = z_0 + L \cos\theta$$
$$\cos\theta = 2\xi_1 - 1, \quad \varphi = 2\pi\xi_2$$
$$L = -\tau \ln(\xi_3)$$
$$\tau = 1/(\beta + \mu)$$
$$\Lambda = \frac{\beta}{\beta + \mu}$$

где x_0, y_0, z_0 – начальный координаты фотона; x, y, z, - новые координаты фотона; θ, ϕ – углы сферической системы координат; L – длина свободного пробега фотона; ξ_i – случайные числа от 0 до 1; β – коэффициент рассеяния; μ - коэффициент поглощения; Λ – альбедо рассеяния. Если $\xi_4 < \Lambda$, то происходит рассеяние, а если $\xi_4 > \Lambda$ – поглощение.

Формула для расчета коэффициента связи F в зависимости от радиуса пучка r_0 и рассматриваемого слоя ДРС k выглядит следующим образом:

$$F(k, r_0) = \left[1 - \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2\right] \cdot \frac{N(k, r_0)}{N_{dir}(0)},$$

где $N(k, r_0)$ – количество следов, оставленных фотонами в k-ом слое в пределах окружности с $r < r_0$, а $N_{dir}(0)$ – количество следов, оставленных прямыми фотонами в приграничном слое ДРС.

Для сравнения с методом сложения потоков расчеты проводились при $r_0 \to \infty$ и $\Lambda = 0{,}9999$.

Результаты

В таблице 1 приведены результаты расчетов коэффициентов возврата K и связи F_{max} методом сложения потоков и методом точечного воздействия при n = 1,5 и n = 2,0.

Из таблицы 1 видно, что полученные значения K и F_{max} практически полностью совпадают, в отличии от результатов, представленных в работе [3]. Для лучшего сравнения этих методов, необходима дальнейшая модернизация метода сложения потоков с целью расширения её области применения до случая плоскопараллельного пучка конечного радиуса r_0.

Таблица 1

Коэффициенты возврата и связи, рассчитанными разными способами

Показатель преломления n	Метод сложения потоков		Метод воздействия бесконечно узким пучком (Монте-Карло)	
	K	F_{max}	K	F_{max}
1,5	0,576	9,057	0,581	9,031
2,0	0,770	15,459	0,780	15,378

На рисунке 1 представлена зависимость падающих на границу «ДРС - воздух» фотонов от угла падения.

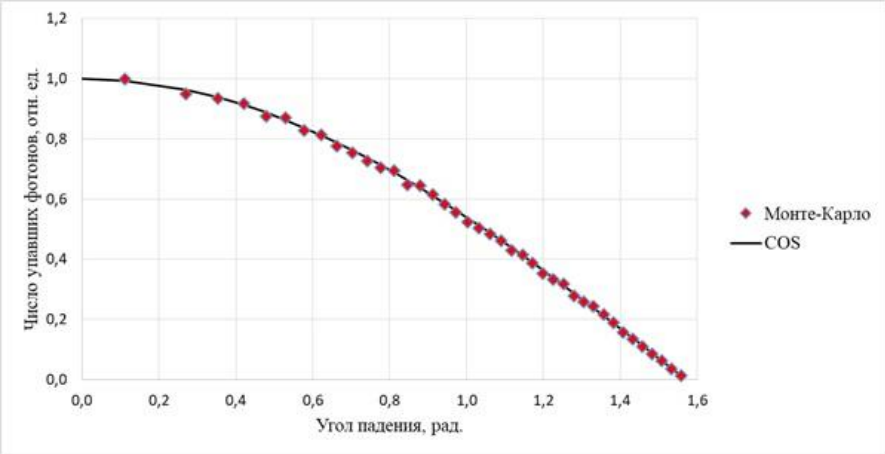


Рис. 1. Плотность вероятности падающих на границу «ДРС – воздух» фотонов в зависимости от угла падения (расчет методом Монте-Карло проводился при $\Lambda = 0{,}9999$ и $n = 1{,}5$)

Видно, что зависимость от угла падения по закону косинуса, полученная аналитически, и зависимость, полученная методом Монте-Карло, идентичны. Для дальнейшей модернизации метода сложения потоков необходимо аналитически получить функцию распределения по углам падения при $\Lambda < 1$.

Заключение

Описаны методы сложения потоков и воздействия бесконечно узким пучком для расчета уровня повышения освещенности в объеме диффузно рассеивающей среды по сравнению с освещенностью поверхности. Аналитически установлено, что падающие на границу «ДРС – воздух» фотоны распределены по закону косинуса для случая идеально прозрачной среды со сферической индикатрисой рассеяния. Получены коэффициенты внутреннего отражения и связи освещенности в слое ДРС с освещенностью поверхности двумя разными методами.

Список литературы

1. Соболь И.М. Численные методы Монте-Карло – Москва: изд-во «Наука», 1973. – 312 с.
2. Александров Е.И., Ципилев В.П. Особенности светового режима в объеме полубесконечного слоя ДРС при освещении направленным пучком конечной апертуры // Известия вузов. Физика. – 1988. - № 10. – С. 23–29.
3. Яковлев А.Н. Закономерности и особенности лазерного и электронно-пучкового импульсного инициирования энергетических материалов различных классов : дисс. … док. техн. наук : 1.3.14, 1.3.8 : защищена 24.10.23 – Томск, 2023. – 366 с.

УДК 536.24

Влияние геометрии металлогидридной системы хранения водорода на эффективность теплообмена и скорость зарядки

А.К. Саядян, Р.Р. Эльман
Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aks17@tpu.ru

Influence of geometry of metal-hydride hydrogen storage system on heat exchange efficiency and charging rate

A.K. Sayadyan, R.R. Elman
Supervisor: Ph.D., V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 30, 634050,
E-mail: aks17@tpu.ru

Abstract. *One of the most important problems in the field of hydrogen energy is hydrogen storage. Among the most promising areas is the metal hydride technology of hydrogen storage. In this work, a model of a TiFe-based metal hydride cylinder for hydrogen storage was created in the COMSOL software package. The effect of diameter on the heating and hydrogen sorption efficiency for the TiFe-based backfill tank was evaluated. It is shown that the tank configuration with a diameter of 39 mm is the most suitable for the considered metal hydride reactor based on TiFe powder.*
Key words: *metal-hydride, hydrogen storage,heat exchange efficiency, charging rate.*

Введение

Хранение водорода является одной из важнейших проблем широкого внедрения водородной энергетики. Существует множество исследований и разработок систем (материалов) для хранения водорода. Среди них баллоны высокого давления, хранение водорода в сжиженном состоянии, хранение водорода в различных структурах, таких как нанотрубки, в веществах (порошки металлов и их соединений), и тд. Одним из наиболее перспективных направлений является металлогидридная технология хранения водорода. Она, в отличие от тех же баллонов высокого давления, позволяет хранить большие количества водорода безопасно, так как водород в данном случае будет находиться в связанном твердофазном состоянии. Одним из таким материалов является соединение TiFeMn, способное обратимо сорбировать не менее 1,1 масс. % водорода в температурном диапазоне от 5 до 80 °C. Данный материал дешев в производстве и может применяться в крупных металлогидридных системах хранения водорода. Преимуществами данного материала являются высокая циклическая стабильность, высокая скорость сорбции и десорбции, низкая рабочая температура. [1]. На производительность металлогидридного реактора влияет не только материал-накопитель водорода, но и толщина слоя металлогидрида. Более тонкий слой металлогидридной засыпки позволяет обеспечить быстрое охлаждение/прогрев его объема. Большая же толщина металлогидридной засыпки обеспечивает более высокую теоретическую емкость системы по водороду, однако производительность системы снижается за счет неэффективного охлаждения/прогрева объема засыпки. Таким образом при проектировании системы хранения водорода необходимо соблюдать некий баланс между теоретической емкостью и эффективностью теплопередачи внутри реактора.

Экспериментальная часть

Оценка влияния диаметра резервуара с засыпкой на основе TiFe производилась при помощи численного моделирования в пакете программ COMSOL Multiphysics 6.1. Были рассмотрены диаметры трубок 19 мм, 29 мм, 39 мм, 49 мм и 59 мм. Длина рабочей части трубки составила 265 мм. Для ускорения процесса расчета была использована симметричная 2D модель (рис. 1).

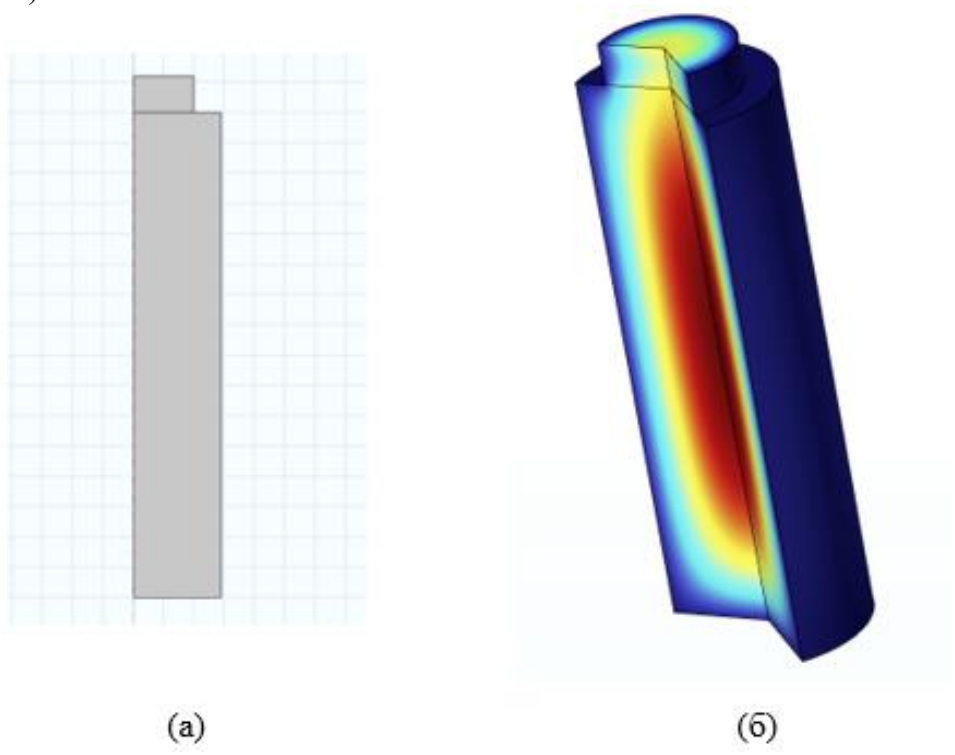


Рис. 1. 2D модель (а) и созданная на основе 2D модели с центром симметрии 3D модель (б)

Результаты

Моделирование проводилось для каждого диаметра трубки в течение 180 минут. В результате были построены зависимости массовой доли (а) и температуры (б) от времени для различного диаметра резервуара (рис.2).

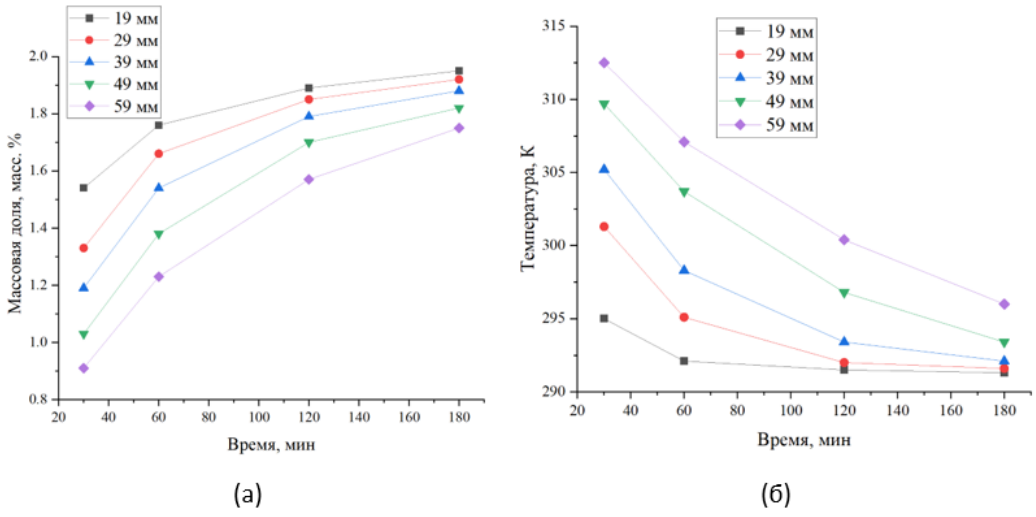


Рис. 2. Зависимости массовой доли (а) и температуры (б) от времени для различного диаметра резервуара

Также были построены зависимости между средней температурой металлогидридной засыпки, а также массовой доли поглощенного водорода, к диаметру резервуара на различных временных участках процесса сорбции (рис.3).

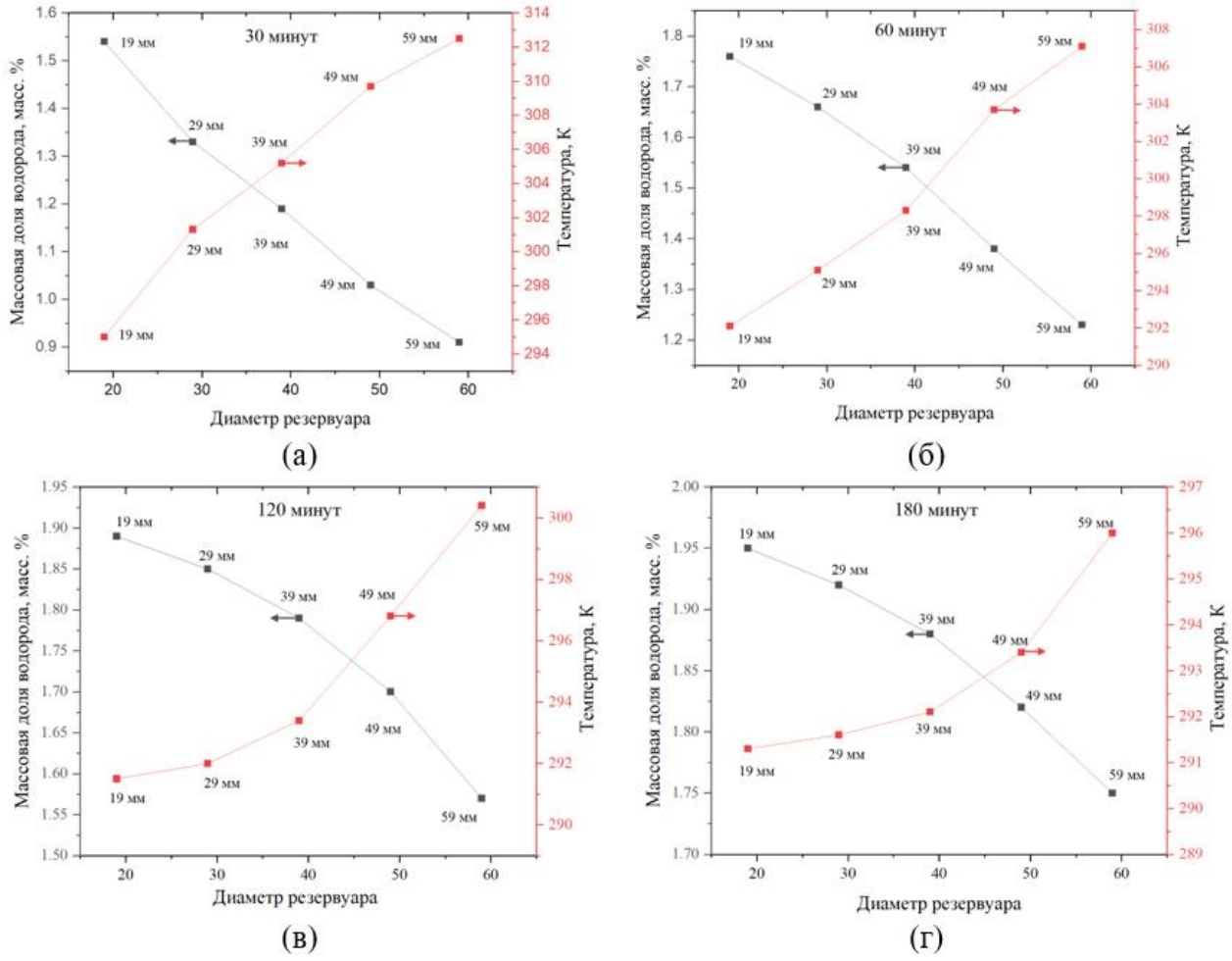


Рис. 3. Соотношения между средней температурой металлогидридной засыпки к диаметру резервуара на различных временных участках процесса сорбции

Выводы

По приведенным данным видно, что, с точки зрения сохранения как приемлемой температуры, так и значительного количества поглощенного засыпкой водорода, оптимальный выбор находится между конфигурациями с диаметром резервуара 29 мм и 39 мм в промежутке от 0 до 30 минут, и конфигурациями с диаметром резервуара 39 мм и 49 мм в промежутке от 30 до 180 минут. Принимая во внимание полученные при помощи численного моделирования результаты, была выбрана конфигурация резервуара с диаметром 39 мм как наиболее подходящая для рассматриваемого металлогидридного реактора на основе порошка TiFe.

Список литературы

1. Bläsius A., Gonster U. Mössbauer surface studies on Tife hydrogen storage material //Applied physics. – 1980. – Vol. 22. – P. 331–332.

УДК 538.971

Структура ближнего порядка в Ti-Ni-Nb поверхностном сплаве, полученном электронно-пучковым способом на TiNi подложке

В.О. Семин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: viktor.semin.tsk@gmail.com

Short-range order in Ti-Ni-Nb surface alloy fabricated by electron beam method onto TiNi substrate

V.O. Semin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055
E-mail: viktor.semin.tsk@gmail.com

Abstract. *The studies of the gradient structure of the Ti-Ni-Nb surface alloy formed by electron-beam method are shown. Using TEM, three types of structures (crystalline (α′(Ti,Nb)+(βTi,Nb,Ni)), amorphous and quasicrystalline) were found in the rapidly quenched surface layer. Based on nano-beam diffraction patterns, the radial distribution functions were resolved. Different types of the short-range order in the glassy phase were revealed. The relationship between the structure of topological short-range order in quasicrystals and glassy matrix was proposed.*
Key words*: surface alloy, glassy structure, TEM, radial distribution function.*

Введение

В настоящее время внимание исследователей привлекает относительно новый класс материалов – тонкопленочные металлические стекла (ТМС). ТМС, как правило, получают в виде покрытий толщиной до ~500 нм с помощью методов физического или химического осаждения газовой фазы на различные подложки [1, 2]. С практической точки зрения, целесообразность использования ТМС в индустрии микроэлектромеханических систем обусловлена их малыми размерами и быстрым деформационным откликом. Сильно неравновесные условия получения аморфного состояния являются одной из причин неустойчивости данного типа структуры, испытывающей фазовые превращения при повышенных температурах. Структура ближнего атомного порядка определяет практически значимые свойства ТМС и зависит от условий их получения. Поэтому усовершенствование методологических подходов к анализу структуры стеклообразного состояния представляются важными. Альтернативой ТМС, для которых проблема адгезионной прочности сцепления с подложкой остается основным препятствием их практического использования, являются поверхностные сплавы (ПС). В работе [3] описан способ синтеза ПС с помощью жидкофазного перемешивания систем [пленка/подложка] низкоэнергетическим (10–40 кэВ) сильноточным электронным пучком (НСЭП). Доказана эффективность электронно-пучкового способа для получения аморфных и нанокомпозитных состояний в ПС, синтезированных на подложке из TiNi [4]. Целью работы является анализ структуры ближнего атомного порядка в Ti-Ni-Nb ПС и взаимосвязи между существующими в сплаве аморфной и квазикристаллической фазами методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Экспериментальная часть

Подложками служили образцы размером 15×10×1 мм из TiNi сплава (МАТЕК-СПФ, Россия), вырезанные из листового проката. Химический состав сплава, согласно сертификату, составлял Ti–55.75 Ni–0.020 C–0.035 O–0.003 N–0.001 H–<0.1 ост. (вес. %). Предварительно

подложки подвергали химическому травлению, механической шлифовке, электролитической полировке в смеси концентрированных кислот (3 ч. CH_3COOH + 1ч. $HClO_4$) и ультразвуковой очистке. ПС формировали в едином вакуумном цикле на автоматизированной установке РИТМ-СП. Перед формированием ПС TiNi подложку обрабатывали импульсным НСЭП при плотности энергии E_S = 2.5±0.5 Дж/см^2, количестве импульсов n = 10 и длительности импульса τ = 2–3 мкс. Синтез Ti-Ni-Nb ПС включал в себя чередование операций магнетронного осаждения $Ti_{70}Nb_{30}$ (ат. %) пленки толщиной 100 нм и её совместного плавления с TiNi подложкой НСЭП при E_S = 1.7±0.3 Дж/см^2 и n = 10. Количество циклов синтеза системы «пленка $Ti_{70}Nb_{30}$(100 нм)/подложка TiNi» составляло N = 10. Структуру образцов изучали методами ПЭМ на микроскопах JEM 2100 и JEM 2100F (Jeol, Япония) в режимах светлого, темного полей и дифракции при ускоряющем напряжении 200 кВ. Обработку изображений высокого разрешения проводили с использованием скриптов, имплементированных в Digital Micrograph. На основе экспериментальных картин нанодифракции были восстановлены функции радиального распределения атомов (ФРРА).

Результаты

Согласно данным ПЭМ, синтезированный Ti-Ni-Nb ПС имеет слоистое строение (рис. 1). Наружный слой толщиной ~ 800 нм является преимущественно кристаллическим и представлен, согласно расшифровке кольцевой микродифракции (вставка к рис. 1 б), смесью двух фаз: α″(Ti,Nb) (группа симметрии Cmcm, символ Пирсона oC4) и (βTi,Nb,Ni) (группа симметрии Im-3m, символ Пирсона cI2). Зерна этих фаз имеют дендритную форму и размеры от ~100 до ~200 нм. В наружном слое кроме кристаллических фаз обнаруживаются квазикристаллы с икосаэдрической симметрией. Под наружным слоем сформировалась аморфная структура (рис. 1 а). Аморфный подслой имеет толщину ~900 нм и содержит наночастицы овальной формы (рис. 1 а–в). Область TiNi подложки со структурами эвтектического типа, разделяющая синтезированный ПС с нижележащими слоями, располагается на глубине ≥ 1.7 мкм (рис. 1 в, г). Эвтектический подслой в Ti-Ni-Nb ПС характеризуется следующим фазовым составом: B2(TiNi) + Ti_3Ni_4. При этом фаза B2 имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности. Столбчатые B2 зерна оказываются текстурированными вдоль направления N = [2 2 -1], совпадающего с нормалью к плоскости поверхности образца. Ниже располагается мартенситный подслой, представленный R(TiNi) фазой, имеющей форму тонких пластин с внутренними двойниками.

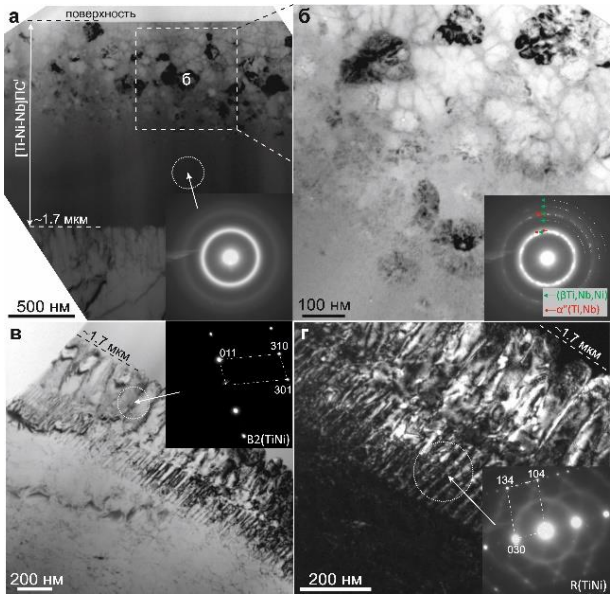


Рис. 1. Светлопольные (а-в) и темнопольное (г) изображения градиентной структуры Ti-Ni-Nb ПС. Во вставках приведены микродифракционные картины от выделенных областей

ФРРА G(r) от аморфной, кристаллической (βTi,Nb,Ni) и квазикристаллической фаз, восстановленные по картинам электронной нанодифракции, представлены на рис. 2. Видно, что общий вид всех ФРРА (рис. 2) качественно подобен, а межатомные расстояния на первой и второй координационных сферах отличаются не более, чем на 0.07 Å и 0.13 Å, соответственно. Сложный вид функции G(r) в интервале межатомных расстояний, соответствующих второй координационной сфере, является следствием формирования в аморфной и квазикристаллической фазах плотной упаковки из кластеров – координационных многогранников, содержащих от 12 до 15 ближайших соседей. Для описания структуры топологического ближнего порядка в аморфной фазе были предложены модели кластеров, имеющих оси симметрии 5-ого порядка.

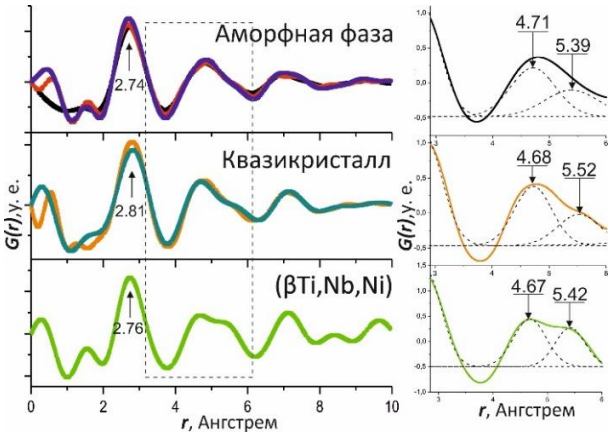


Рис. 2. ФРРА G(r), построенные на основе нанодифракций, полученных от аморфной, квазикристаллической и (βTi,Nb,Ni) фаз в Ti–Ni–Nb ПС. Справа – увеличенные участки ФРРА вблизи второго максимума

Заключение

Электронно-микроскопические исследования градиентной структуры Ti-Ni-Nb поверхностного сплава, сформированного электронно-пучковым способом, показали наличие в быстрозакаленном поверхностном слое трех типов структур – кристаллической (α"(Ti,Nb)+(βTi,Nb,Ni)), аморфной и квазикристаллической. Функции радиального распределения атомов, восстановленные по картинам нанодифракций, демонстрируют подобие ближнего атомного порядка в аморфно-кристаллической матрице и икосаэдрических квазикристаллах. Были предложены варианты кластеров, описывающие атомную структуру в аморфной фазе в масштабе среднего атомного порядка, представляющие собой координационные многогранники с осями симметрии 5-ого порядка.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Chu J.P., et al. Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 5097–5122.
2. Yiu P., et al. Thin film metallic glasses: Properties, applications and future // J. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 127. – P. 030901.
3. Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 125. – P. 49–56.
4. Meisner L.L., et al. Microstructural characterization of Ti-Ta-based surface alloy fabricated on TiNi SMA by additive pulsed electron-beam melting of film/substrate system // J. Alloys Comp. – 2018. – Vol. 730. – P. 376–385.

УДК 621.791.14:620.186

Закономерности формирования структуры и свойств высокопрочного алюминиевого сплава В95Т при фрикционной перемешивающей сварке с применением системы активного жидкостного охлаждения

Е.А. Сидоров
Научный руководитель: д.т.н. А.В. Чумаевский
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: eas@ispms.ru

Regularities of the structure formation and properties of high-strength aluminum alloy 7075 during friction stir welding using an active liquid cooling system

E.A. Sidorov
Scientific Supervisor: Dr., A.V. Chumaevskii
Institute of Strength Physics and Material Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: eas@ispms.ru

Abstract. *The work examines the influence of active liquid cooling on the formation of the structure and properties of a high-strength aluminum alloy of the Al-Zn-Cu-Mg system in the process of friction stir welding. The data obtained indicate the high efficiency of introducing cooling during welding to obtain equal-strength joints. The tensile strength of the weld after welding without active cooling was less than 0.65-0.70 of the tensile strength of the base metal, while with cooling this parameter was increased to 0.95-1.00. The destruction of samples obtained under optimal welding mode parameters occurs outside the weld seam and the heat-affected zone; without cooling, destruction occurs along the boundary of the weld seam and the heat-affected zone.*
Key words*: friction stir welding, properties, aluminum, high-strength.*

Введение

Фрикционная перемешивающая сварка или сварка трением с перемешиванием (friction stir welding) является одним из прогрессивных способов получения неразъемных соединений различных металлов и сплавов без плавления в пластифицированном состоянии [1]. Данный вид сварки обладает высокими технологическими характеристиками, производительностью и качеством формируемых соединений. Так как фрикционная перемешивающая сварка является одним из методов формирования неразъемных соединений с наименьшим негативным воздействием на структуру и свойства, одним из наиболее ожидаемых её применений является получение сварных швов из алюминиевых высокопрочных сплавов [1]. Различные алюминиевые сплавы систем Al-Zn-Cu-Mg, Al-Li-Cu-Mg Al-Cu-Mg, широко применяемых в промышленности, авиационной и ракетно-космической сфере, являются термически упрочняемыми и их прочность в первую очередь зависит от оптимального структурно-фазового состояния с наличием в металлической матрице мелкодисперсных упрочняющих частиц вторичных фаз. Преимущественно это достигается посредством закалки и естественного/искусственного старения заготовок, полученных методами интенсивной пластической деформации. Плавление металла с его последующей кристаллизацией приводят к формированию крупнозернистой неоднородной структуры с низкими механическими свойствами. По этой причине данные сплавы являются или ограниченно свариваемыми или несвариваемыми традиционными методами сварки плавлением и для получения неразъемных соединений из них требуется фрикционная перемешивающая сварка. Но, даже при сварке трением с перемешиванием достаточно высокое термическое воздействие на материал за инструментом, значительно превосходящее температуру искусственного старения, приводит к образованию избыточно крупных частиц вторичных фаз и обеднению твердого раствора.

Такое положение приводит к реализации достаточно низких механических свойств образцов таких сплавов, как В95, В1469, 7075 и т.д. после сварки трением с перемешиванием [2]. Избежать реализации перестаривания при сварке возможно с применением дополнительного активного жидкостного охлаждения материала непосредственно в ходе её реализации. При этом, несмотря на ведущиеся в данном направлении работы, отраженные в современной литературе, не всегда удается достичь равнопрочных сварных швов даже на широко выпускаемых промышленно сплавов системы Al-Zn-Cu-Mg [2]. Целью настоящей работы являлось получение сварных соединений высокопрочного алюминиевого сплава В95Т методом сварки трением с перемешиванием с активным жидкостным охлаждением.

Материалы и методы исследования

В работе использован листовой прокат сплава В95Т толщиной 5 мм в состоянии после прокатки, закалки и искусственного старения. Имевшаяся на исходных листах плакировка удалялась до сварки фрезерованием, а толщина пластин доводилась до 3 мм. Сварку осуществляли инструментом из стали 4Х4ВМФС с винтовым пином и спиральной нарезкой канавок на плечах. Сварку проводили на экспериментальной установке для сварки и обработки трением с перемешиванием (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Параметры сварки подбирали эмпирически. Скорость вращения инструмента составляла 350–400 об/мин, усилие прижима от 13 до 40 кН. Скорость продольного перемещения инструмента варьировали от 90 мм/мин до 1000 мм/мин. При введении активного жидкостного охлаждения, а также при увеличении скорости сварки требовалось повышение усилия прижима. После сварки производили на ряде образцов термическую обработку старением при температуре 130 градусов в течении 24 часов для определения эффективности сварки в охлаждающей среде с реализацией естественного и искусственного старения.

Образцы для исследований и испытаний вырезали из заготовки на электроэрозионном станке DK7750. Структурные исследования зоны перемешивания (ЗП), зоны термомеханического (ЗТМВ) и термического (ЗТВ) влияния в сечении, перпендикулярном направлению сварки, проводили на оптическом микроскопе Altami MET1-C. Микроструктурные исследования, определение элементного и фазового состава проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 и растрового электронного микроскопа Zeiss LEO EVO 50. Микротвердость измеряли методом Виккерса на твердомере AFFRI DM8 в горизонтальном направлении на поперечных шлифах на 1,5 мм ниже лицевой поверхности шва. Прочность на растяжение образцов определяли на универсальной испытательной машине «УТС 110М».

Результаты и обсуждение

После сварки в образцах сплава В95Т формировалась типичная структура для неразъемных соединений данного типа (рисунок 1). В центральной части расположена зона перемешивания с ультрамелкодисперсной зеренной структурой. По краям зоны перемешивания находится зона термомеханического влияния с вытянутыми в направлении течения пластически деформированными зернами.



Рис. 1. Макроструктура образца сварного шва в поперечном сечении: ЗП – зона перемешивания; ЗТМВ – зона термомеханического влияния; ЗТВ – зона термического влияния; ОС – отступающая сторона; НС – наступающая сторона

Строение зоны термомеханического влияния в значительной степени зависит от стороны соединения (наступающей или отступающей). За пределами зоны термомеханического влияния располагается зона термического влияния, в которой практически не имеется следов деформационного воздействия, но на которую при сварке оказывается значительное термическое влияние. Именно разупрочнение на границе зон термического и термомеханического влияния является основной причиной снижения сварных швов при сварке высокопрочных алюминиевых сплавов, о чем свидетельствует локализация разрушения при механических испытаниях. После сварки без охлаждения предел прочности образцов сплава В95Т варьировался в широких пределах от 250 до 375 МПа при исходном значении 535 МПа (рисунок 2). Разрушение происходило по границе зоны термического влияния. После сварки с применением активного жидкостного охлаждения предел прочности увеличился до 495 МПа. Применение дополнительного искусственного старения по окончании сварки позволило поднять этот показатель до 535 МПа. Разрушение образцов в первом случае происходило в зоне термического влияния, а во втором по основному металлу.

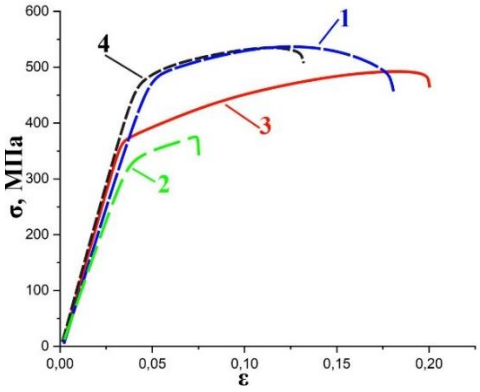


Рис. 2. Диаграммы «напряжение-деформация» образцов, вырезанных поперек сварного шва. Испытания на растяжение: 1 – основной металл В95Т, 2 – сварной шов, полученный СТП без охлаждения; 3 – сварной шов, полученный СТП с активным жидкостным охлаждением; 4 – сварной шов, полученный СТП с последующим искусственным старением

Заключение

Проведенные исследования показывают, что методом сварки трением с перемешиванием возможно получение неразъемных соединений высокопрочных алюминиевых сплавов типа В95Т с прочностными характеристиками, находящимися на уровне свойств основного металла. Для сварки необходимым является использование активного жидкостного охлаждения непосредственно в ходе получения соединений, без которого механические свойства образцов не превышают 0,65–0,70 от прочности основного металла. Дополнительное увеличение прочностных свойств возможно посредством проведения термической постобработки образцов сварных соединений на искусственное старение с достижением прочности порядка 0,95–1,00 от прочности основного металла.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0004.

Список литературы

1. Niu P. Low cycle fatigue properties of friction stir welded dissimilar 2024-to-7075 aluminum alloy joints // Materials Science and Engineering A. – 2022. – V. 832. – P. 142423.

2. Uroš Trdan et al. High-cycle fatigue enhancement of dissimilar 2017A-T451/7075-T651 Al alloy joint fabricated by a single pass FSW without any post-processing // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – V. 25. – P. 2333–2352.

УДК 543.422

Новая модель эффективного дипольного момента молекул типа аксиальной симметрии C_{3v}: приложения к исследованию абсолютных интенсивностей в полосе ν_6 молекулы $CH_3{}^{35}Cl$

С.С. Сидько
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленеков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sss60@tpu.ru

A new model of the Effective Dipole Moment Model for Axially Symmetric C_{3v} Molecules: Application to the Precise Study of Absolute Line Strengths of the ν_6 Fundamental of $CH_3{}^{35}Cl$

S.S. Sidko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenekov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sss60@tpu.ru

Abstract. *The effective dipole moment model for molecules of axial C_{3v} symmetry is derived on the basis of the symmetry properties of a molecule which, on the one hand, is of the same order of efficiency (but much simpler and clearer in applications) as the analogous models derived on the basis of the irreducible tensorial sets theory, and, on the other hand, mathematically more correct in comparison with concepts like the Herman–Walles function used in the models. For the ν_6 fundamental of $CH_3{}^{35}Cl$ the computer code was used for determination of the parameters of the derived effective dipole moment model.*

Key words: *$CH_3{}^{35}Cl$; effective rotational and effective dipole moment operators; absolute line positions and strengths; C_{3v}-symmetry molecule*

Введение

Метилхлорид (CH_3Cl) является токсичным, бесцветным и легковоспламеняющимся газом, который широко используется в качестве хладагента и имеет многочисленные промышленные применения. В производстве хлористого метила преобладают природные источники, но существуют и более мелкие, важные антропогенные источники, такие как сжигание биомассы и сельскохозяйственная фумигация.

Особый интерес к изучению метилхлорида возник в последние годы как к одному из хлорорганических соединений, оказывающих негативное влияние на процессы промышленной транспортировки и переработки нефтепродуктов [1]. Существуют также теоретические исследования, в которых обсуждались поверхности потенциальной энергии, вычисления уровней колебательной энергии и некоторые другие аспекты колебательно-вращательной теории применительно к молекулам аксиальной симметрии, в частности CH_3Cl [2].

Анализ спектров позволяет получать большие объемы информации, касающейся веществ, входящих в смесь газов, в которых был снят спектр. Так анализ положения линий спектра позволяет идентифицировать вещества, входящие в газовую смесь, а анализ интенсивностей линий позволяет получать концентрацию веществ, парциальное давление, температуру и др.

В общем случае интенсивности колебательно-вращательных линии, обусловленная переходами из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$, определяются выражением [3]:

$$S_{\nu_0} = \frac{8\pi^3\tilde{\nu}_0}{4\pi\epsilon_0 3hc}\left[1-\exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_B T}\right)\right] N \frac{g_i}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \mathcal{R}_i^f$$

где $\nu_0 = (E_f - E_i)/hc$ – волновое число перехода, а E_f и E_i – верхняя и нижняя энергии колебательно-вращательного перехода; g_i – статистический вес обусловленный ядерным спином; N − количество поглощающих молекул на единицу объема; Z(T) − статистическая сумма; T − температура; $\mathcal{R}_i^f$ – квадрат матричного элемента оператора дипольного момента.

Использование этой формулы для расчета выше перечисленных параметров газа невозможно без знания матричных элементов оператора дипольного момента.

В данной работе получена модель эффективного дипольного момента, основанная на свойствах симметрии молекулы с осевой симметрией C_{3v}, которая, в качестве иллюстрации работоспособности, была применена для анализа абсолютных интенсивностей полосы ν3 молекулы $CH_3{}^{35}Cl$.

Экспериментальная часть

Два спектра CH_3Cl были зарегистрирован в Техническом университете Брауншвайга в районе 500-1700 cm^{-1} с использованием Фурье-спектрометра Bruker (прототип ZP2001 IFS125 HR).

Спектрометр FTIR был объединен с двумя многоходовыми ячейками Уайта, длина основания которых составляет 1.0 и 24 m. ИК-источник излучения глобар, светоделитель KBr, а также детектор на основе антимонида индия (InSb) были использованы с подходящими ИК-фильтрами. Регистрация двух спектров проводилась при температуре (294,45 ± 0,3) K и давлении 50 (спектр 1) и 300 (спектр 2) Па.

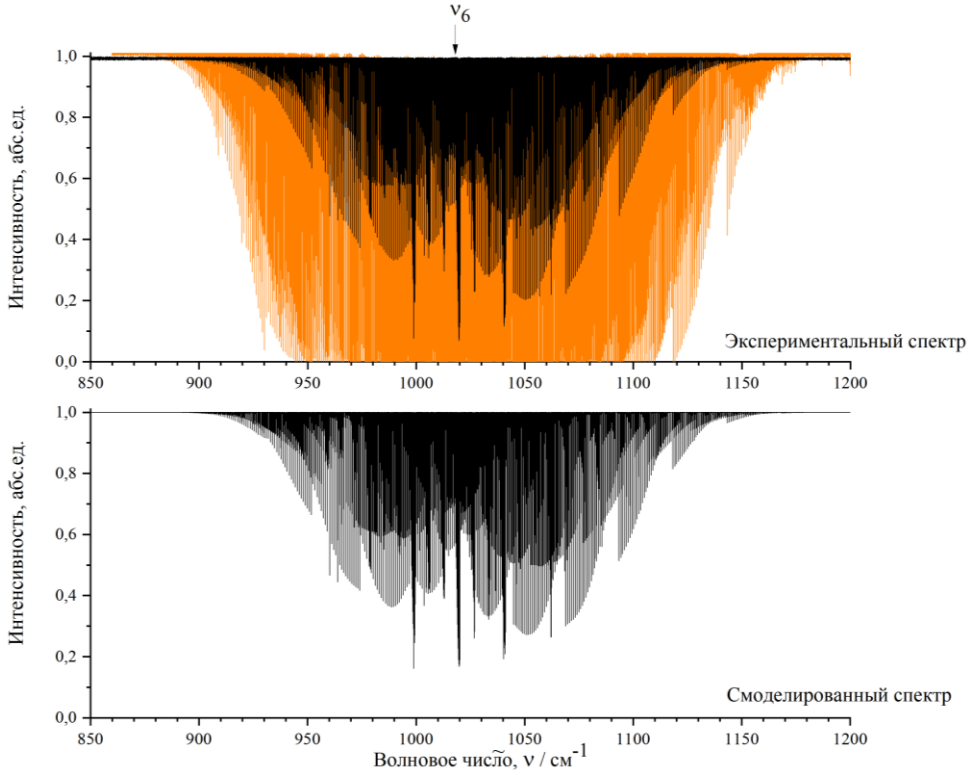


Рис. 1 Верхняя диаграмма: экспериментальные спектры 1 (черный) и 2 (оранжевый) CH_3Cl в области полосы ν_6 (условия эксперимента приведены выше). Нижняя диаграмма: смоделированный спектр 1

Специальные условия эксперимента (высокоточный контроль давления и температуры, а также обеспечение минимальных флуктуаций) были реализованы для экспериментального определения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий поглощения молекулы $CH_3{}^{35}Cl$ на основе использования контура спектральной линии Артмана-Тран [4].

Анализ энергетической структуры осуществлялся с помощью метода комбинационных разностей (см., например, в [5]).

Эффективный гамильтониан, который используется в исследовании, был получен с учетом результатов и теорем теории неприводимых тензорных систем [6] и симметрии C_{3v} молекулы CH_3Cl.

Результаты

Модель эффективного дипольного момента для молекул с осевой симметрией C_{3v} получена на основе свойств симметрии молекулы. Эта модель учитывает поправки четвертого порядка к основному параметру дипольного момента. Полученный оператор оказался намного более простым и понятным для использования в приложениях по сравнению с существующими моделями.

Благодаря усовершенствованной модели и значительно лучшими экспериментальными данными по сравнению с теми, что были выполнены ранее, нам удалось проинтерпретировать в полосе ν_6 более 5100 переходов с максимальными значениями квантовых чисел J = 68 и k = 21, что более чем в 1,5 раза больше по сравнению с тем, чем было до того известно в мировой литературе. Выполненный методом наименьших квадратов анализ позволил воспроизвести весь объем экспериментальных данных со среднеквадратичным отклонением $4{,}7 \cdot 10^{-5}$ $см^{-1}$, что в 2 раза лучше, чем было известно до сих пор.

Абсолютные интенсивности более 2080 переходов были получены из соответствия их форм профилю Артмана-Тран, а параметры эффективного дипольного момента полосы ν_6 были определены с помощью компьютерной программы, созданной на основе теоретической модели. Средняя воспроизводимость экспериментальных данных составила порядка 3,4 %, что в несколько раз лучше, чем было ранее известно в литературе.

Заключение

В данной работе был получен новый эффективный оператор дипольного момента, учитывающий поправки четвертого порядка к основному параметру дипольного момента. Полученные результаты были использованы для точного анализа абсолютных интенсивностей 2080 отдельных переходов $CH_3{}^{35}Cl$ в области его полосы ν_6 на основе профиля линии Артмана-Тран.

На основе экспериментальных данных, полученных из анализа Фурье-спектра высокого разрешения в районе поглощения полосы ν_6 молекулы $CH_3{}^{35}Cl$ в модели профиля линии Артмана-Тран были определены экспериментальные абсолютные интенсивности более 2080 переходов, а также на основе метода комбинационных разностей были определены положения более 5100 линий.

Список литературы

1. Gutzeit, Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion // NACE–International corrosion conference series − Corrosion. − 2000. – P. 135866.

2. A.S. Grossman, K.E. Grant, W.E. Blass, D.J. Wuebbles, Radiative forcing calculations for CH3Cl and CH3Br // J. Geophys. − Res. 102 − 1997. – P. 13651–13656.

3. Flaud, J.; Camy-Peyret, C. Vibration–rotation intensities in H2O–type molecules application to the 2ν2, ν1, ν3 band of H2 16O. // J. Mol. Spectrosc. − 1975. − 55. – P. 278–310. URL: https://doi.org/10.1016/0022-2852(75)90270-2.

4. Tran H., Ngo N.H., Hartmann J.–M., Efficient computation of some speed–dependent isolated line profifiles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. – 2013. – 129. – P. 199–203. − URL: https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.06.015.

5. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V., Sklyarova E.A., Buttersack T., Sydow C., Bauerecker S., High resolution FTIR study of 34S 16O2: The bands 2ν3, ν1 + ν2 and 2ν1 + ν2 − ν2 // J. Mol. Spectrosc. − 2015. – 318. – P. 26–33. − URL: https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.09.009

6. Fano U., Racah G., Irreducible tensorial sets // Academic Press. − New York. − 1959.

УДК 53.03

Использование клеточных автоматов для моделирования процесса образования нитевидных нанокристаллов в областях селективного травления

М.А. Тамошкин[1], М.А. Шипуля[2], Ю.Ю. Эрвье[3]
Научный руководитель: к.ф.-м.н. М.А. Шипуля[2]
Научный консультант: д.ф.-м.н. Ю.Ю. Эрвье[3]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Томский университет систем управления и радиоэлектроники
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ervye@mail.tsu.ru, mat48@tpu.ru, sma@main.tusur.ru

Cellular automata using for modeling the formation of nanowires in the media of selective etching

M.A. Tamoshkin[1], M.A. Shipulya[2], Yu.Yu. Hervieu[3]
Scientific supervisor: Ph.D. M.A. Shipulya[2]
Scientific consultant: Dr. Yu.Yu. Hervieu[3]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Tomsk University of Control Systems and Radio Electronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ervye@mail.tsu.ru, mat48@tpu.ru, sma@main.tusur.ru

Abstract. *The paper considers an example of the application of the theory of cellular automata to simulate the formation of nanowires in the media of selective etching.*
Key words*: cellular automata, nanowires, chemical vapor deposition.*

Введение

Под термином нитевидный нанокристалл (ННК) обычно принято понимать существенно одномерную структуру, имеющую характерные размеры порядка нанометров и одно выделенное направление [1]. Процесс образования таких структур при использовании метода осаждения из газовой фазы (CVD) связан с хаотичным движением частиц осаждаемого материала по поверхности подложки, на которой выращиваются ННК. Так, в работе [2] подробно описаны физические процессы, происходящие во время зарождения ННК, рассмотрено влияние различных технологических факторов на изменение формы кристаллов в ансамбле. В случае, когда поверхность подложки разбита на отдельные участки, образованные, например, при помощи метода селективного травления (ЕМ), для моделирования процесса становится целесообразным применять так называемые клеточные автоматы (СА) [3-5].

Результаты

Возможно считать, что при использовании метода (CVD) осаждаемые из газовой фазы атомы совершают хаотическое броуновское движение внутри некоторой области A рассматриваемой поверхности подложки, ограниченной с одной стороны ∂A внешней границей капли катализатора, и с другой стороны $\partial \bar{A}$ – внутренней границей, определяемой условиями процесса селективного травления. Граница капли катализатора в условиях однородности подложки представляет собой окружность радиуса r с центром, совпадающем с центром фигуры, определяющей внешнюю границу области. В простейшем случае такая область может представлять собой правильный многоугольник. Атомы, диффундирующие

по подложке, не выходят за внешнюю границу области и остаются на подложке до тех пор, пока не попадают внутрь капли катализатора. В этом случае они удаляются с подложки и вносят вклад в рост ННК. Данный процесс возможно описать упрощенно при помощи уравнения диффузии для плотности распределения диффундирующих атомов $\varphi(x,y,t)$ с соответствующими граничными и начальным условиями:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\kappa\nabla^2\right]\varphi(x,y,t)=0,\quad \varphi(x,y,0)=\varphi_0,\quad \varphi\big((x,y)\in\partial A\big)=\varphi\big((x,y)\in\partial\bar{A}\big)=0 \tag{1}$$

Здесь $\kappa-$ постоянный коэффициент диффузии, характеризующий скорость движения диффундирующих атомов по подложке. В качестве границ области, определяющей возможные перемещения атомов, выбраны, соответственно, квадрат со стороной $a=1$ для ∂A, и окружность с диаметром d, равным половине стороны квадрата $\partial\bar{A}$. Аналитическое выражение для $\varphi(x,y,t)$ представляется достаточно громоздким. Численное значение плотности, соответствующей решению (1) для различных значений времени представлено на рисунке 1. Как легко видеть, в силу симметричности указанных граничных условий рассматриваемой задачи, в зависимости от переменной t находится только максимальное значение $MAX[\varphi(x,y,t)]=\varphi_0$.

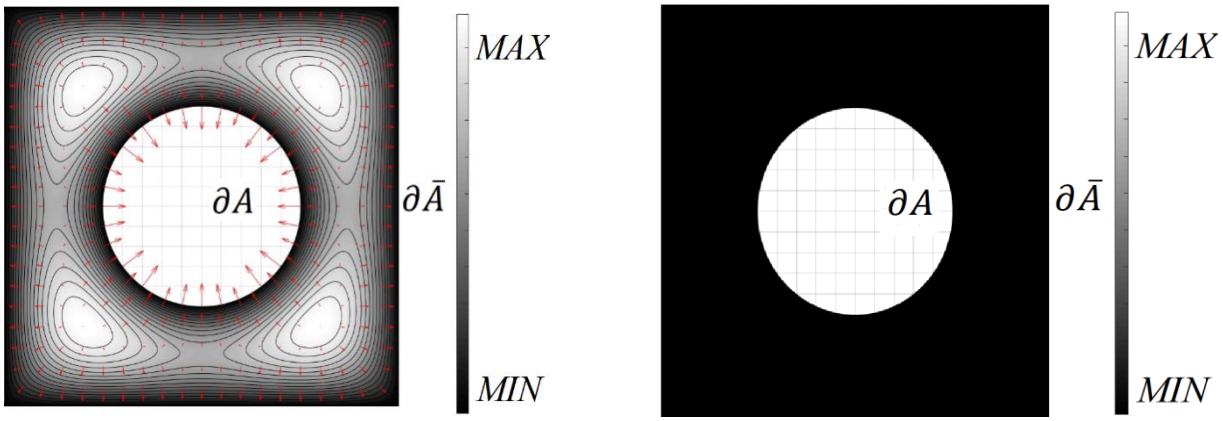


Рис. 1. Численное решение уравнения диффузии внутри области, ограниченной кривыми ∂A и $\partial\bar{A}$ в начальный (слева) и конечный (справа) моменты времени

Зависимость максимального значения плотности диффундирующих внутри рассматриваемой области атомов от времени t легко получить применяя для моделирования описанного процесса клеточные автоматы с окрестностью Мура [4] и равновероятными переходами между его состояниями. В частности, на рисунке 2 представлены относительные значения количества диффундирующих атомов, не попавших в область капли катализатора, в зависимости от числа шагов машины клеточного автомата для различных значений радиуса границы ∂A и начального значения $MAX[\varphi(x,y,t)]$.

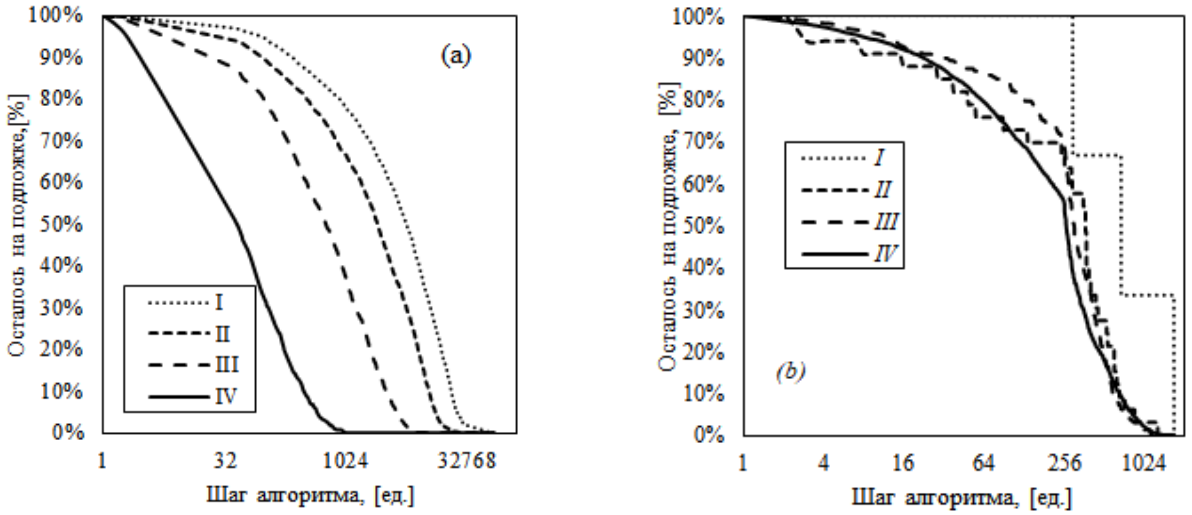


Рис. 2. Среднее значение количества атомов, содержащихся внутри области селективного травления в зависимости от числа шагов алгоритм
a) $j = 0.3$*: I.* $\chi = 3$*, II.* $\chi = 2$*, III.* $\chi = 1$*, IV.* $\chi = 0$
b) $\chi = 1$*: I.* $j = 3$*, II.* $j = 2$*, III.* $j = 1$*, IV.* $j = 0$

Легко понять, что число шагов машины клеточного автомата соответствует времени протекания процесса диффузии в рассматриваемой системе. Скорость процесса диффузии определяется коэффициентом κ, от которого, очевидно, зависит длина свободного пробега атомов по подложке. Данная величина также зависит и от отношения площадей областей, соответствующих границам ∂A и $\partial \bar{A}$. Вместе с тем, длина свободного пробега зависит и от числа частиц n, находящихся в этот момент внутри области между указанными границами, т.е. от плотности заполнения клеток машины размерности N в рассматриваемый момент времени. Данное соотношение, в свою очередь, определяется при помощи величины $j = -\lg(n/N)$, где $N-$ количество клеток автомата, ассоциируемое с числом атомов подложки в рассматриваемой области. Из рисунка 2 легко видеть, что как в первом, так и во втором случаях количество атомов, не попавших в каплю катализатора, зависит от времени экспоненциальным образом.

Заключение

В работе показано, что процесс диффузии атомов осаждаемого вещества на подложке в ограниченной области возможно описать при помощи машины клеточного автомата с окрестностью Мура. Легко видеть, что в данном случае зависимость концентрации осаждаемого вещества, оставшегося на подложке и не попавшего в каплю катализатора, имеет явно экспоненциальный вид.

Список литературы

1. Wagner R. S., Ellis, W. C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // Applied Physics Letters. – 1964. – V. 4. – p. 89.
2. Sabelfeld K. K., Kaganer V.M., Limbach F., Dogan P., Brandt O., Geelhaar L., Riechert H. Height self equilibration during the growth of dense nanowire ensembles: order emerging from disorder // Applied Physics Letters. – 2013. – V. 103. – P. 181–189.
3. John von Neumann. Theory of self-reproducing automata – URSS. 2010. – 384 с.
4. Тоффоли Т. Машины клеточных автоматов – М.: Мир, 1991. – 283 с.
5. Аладьев В.З., Ваганов В.А, Шишаков М.Л. Базовые элементы теории клеточных автоматов. – USA: Lulu Press, 2019. – 418 с.

УДК 53.087.45

Калибровка ионизационных мониторов с использованием проволочного профилометра на ускорителе У-400

К.Д. Тимошенко[1], С.В. Митрофанов[1], А. Исатов[1,2,3]
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Ю.Г. Тетерев[1]
[1]Объединенный институт ядерных исследований,
Россия, Московская обл., г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980,
[2]Евразийский национальный университет имени Гумилева,
Республика Казахстан, г. Астана, Сатпаева, 2, 010008
[3]Институт ядерной физики,
Республика Казахстан, Алматы, ул. Ибрагимова, 1, 050032
E-mail: timoshenkokd@jinr.ru

Calibration of ionization monitors via residual gas using a wire profilometer at the U-400 accelerator

K.D. Timoshenko[1], S.V. Mitrofanov[1], A. Issatov[1,2,3]
Scientific Supervisor: Ph.D., Yu.G. Teterev[1]
[1]Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Moscow Region, Dubna, 6 Joliot-Curie str., 141980
[2]Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana, Satpayeva str., 2, 010008
[3]The Institute of Nuclear Physics, Kazakhstan Almaty, Ibragimova str., 1, 050032
E-mail: timoshenkokd@jinr.ru

Abstract. *This work is dedicated to the calibration of the ionization monitor at the U-400 accelerator using a wire profilometer. The accuracy of measurements and the correctness of data interpretation are crucial for the successful completion of the scientific experiment. Special emphasis is placed on the calibration of the ionization monitor specifically positioned to determine the beam profile. The research goal is to establish correspondence between the monitor readings and the actual beam position in the ion beamline. The methodology involves comparing data with that from the wire Ionization monitors are installed on the DC-280, and regular calibrations ensure data reliability during operation. This work represents an important contribution to the field of detector calibration in accelerators, ensuring the reliability of scientific research results.*
Key words: *ionization monitor, wire profilometer, calibration.*

Введение

Ионизационный монитор является единственным средством контроля положения пучка при транспортировке его от ускорителя У-400 до мишени при работе с тяжелыми ионами с током до 50 мкА. Другие известные приборы разрушаются при таких условиях.

Работа представляет собой описание метода калибровки ионизационного монитора на ускорителе У-400 с применением проволочного профилометра. Основная задача калибровки заключается в установлении соответствия между показаниями ионизационного монитора и реальным положением пучка ионов в канале ускорителя. Мы рассматриваем калибровку как процесс подстройки положения пучка в соответствии с данными проволочного профилометра до достижения оптимального соответствия.

Методика калибровки

Методика калибровки ионизационного монитора на ускорителе У-400 включает использование проволочного профилометра, расположенного перед электростатическим сепаратором «ВАСИЛИСА» (SHELS) и детектирующей системой GABRIELA [1] в 3-м канале для контроля распределения ионного пучка. Ионизационный монитор установлен под углом

45° относительно фронтальной плоскости ионного пучка для одновременного измерения по двум ортогональным координатам [2–3].

Калибровки выполнялись на ускоренном пучке ионов $^{55}Cr^{5+}$. Применялся метод сравнения данных ионизационного монитора с проволочным профилометром, где значение последнего считалось эталонным. Дополнительные детали калибровочной процедуры могут быть обнаружены в работе по смежным исследованиям А.С. Гаврилова [4].

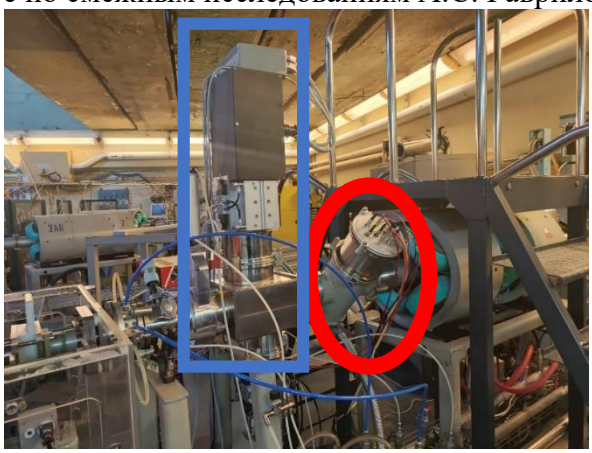


Рис. 1. Расположение проволочного профилометра (выделен синим цветом) и ионизационного монитора (выделен красным цветом) на канале

Экспериментальная часть

В экспериментальной части исследования были зафиксированы основные параметры ионного пучка при токе на мишени, который составил 0,29 микроампер. При указанном токе оба прибора могут быть использованы. Показания проволгчного профилометра (Рис. 2.) были приняты в качестве эталонных при проведении калибровки ионизационного монитора. Результаты измерений проволочного профилометра №3 показали, что полуширина пика по оси X и Y составила 8 мм.

Проведенные измерения подверглись статистическому анализу для создания гауссовой модели и определения среднеквадратичного размера пучка ионов. На основании этого в программном обеспечении Beam Profilometer, разработанном для ионизационного монитора, проведена корректировка.

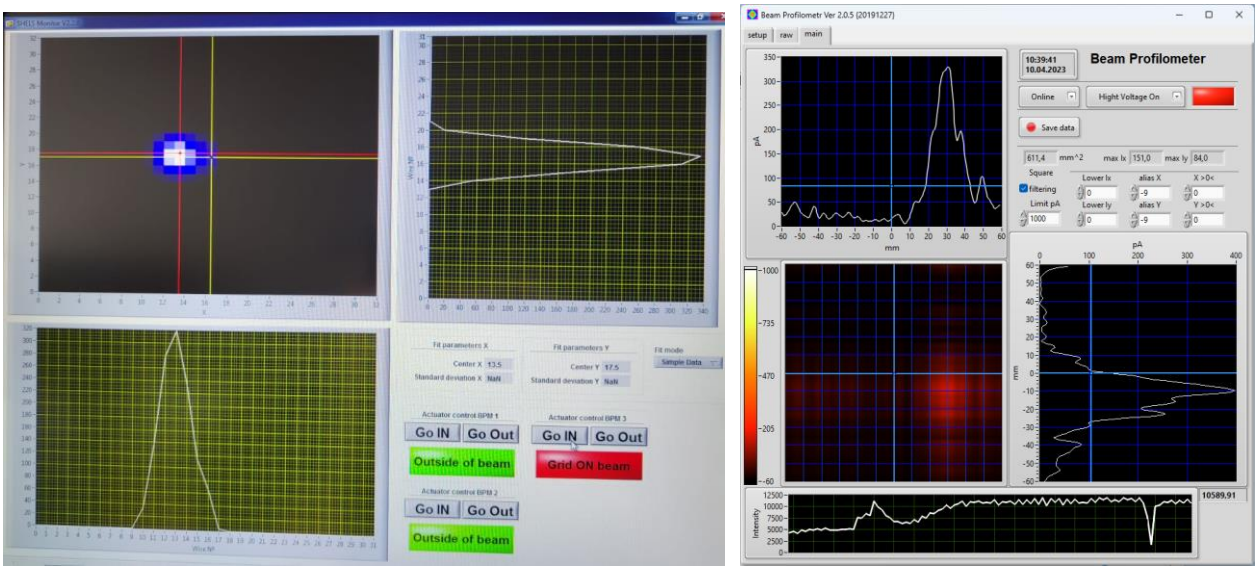


Рис. 2. Показания проволочного профилометра №3 (слева) и ионизационного монитора без корректировки (справа) при токе пучка 0,29 мкА

Результаты

Проведена калибровка ионизационного монитора на ускорителе У-400 с использованием проволочного профилометра. Выявленные скорректированные показания ионизационного монитора после внесения корректирующего коэффициента в программное обеспечение Beam Profilometer для ионизационного монитора (Рис. 3.) подтверждают коррекцию положения пучка. Это свидетельствует о том, что предложенная методика калибровки обеспечивает точное соответствие данных, полученных от ионизационного монитора, реальному положению ионного пучка в ускорителе У-400.

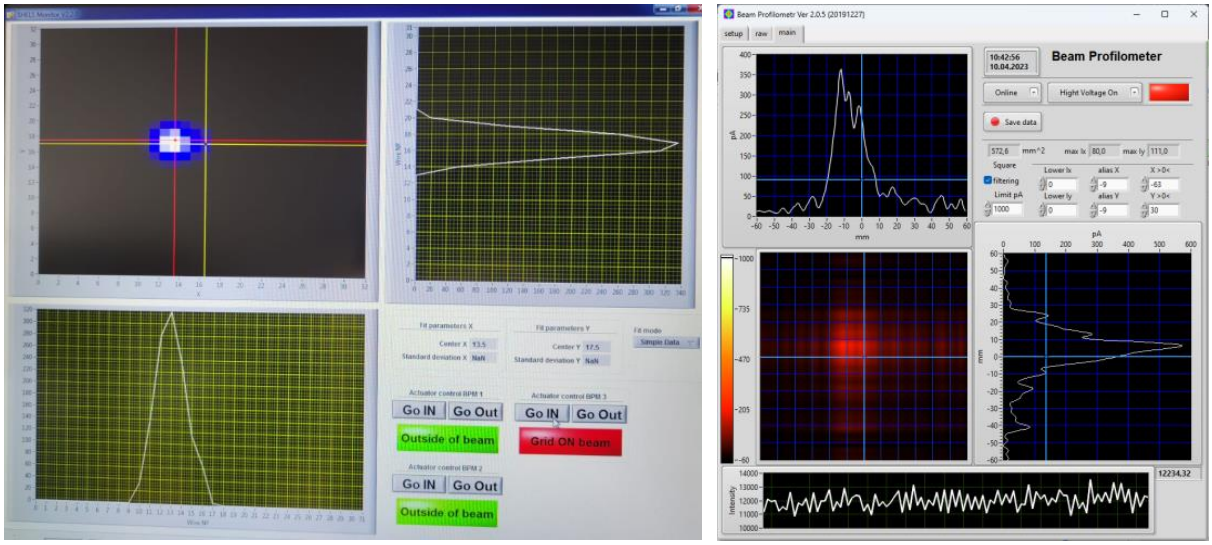


Рис. 3. Показания проволочного профилометра №3 (слева) и скорректированные показания ионизационного монитора (справа) при токе пучка 0,29 мкА

Экспериментальные результаты и анализ подтверждают успешность примененной методики калибровки, что создает основу для дальнейших исследований в области точности измерений на данном ускорителе.

Заключение

Исходя из проведенного исследования, можно заключить, что методика калибровки ионизационного монитора с использованием проволочного профилометра обеспечивает высокую точность и достоверность получаемой информации о распределении ионного пучка на ускорителе У-400.

Список литературы

1. Popeko, A.G., Belozerov, A.V., Briançon, C. et al. GABRIELA setup for nuclear spectroscopy of the transfermium element isotopes at the VASSILISSA separator. // Phys. Atom. Nuclei. – 2006. – Vol. 69. – P. 1183–1187. doi.org/10.1134/S1063778806070143

2. Teterev Yu.G., Kos'tsel'nyak F. Ionization Profilometer of the Beam Position on the Target of the COMBAS Fragment-Separator // Instruments and Experimental Techniques. – 2003. – Vol. 46 (2). – P. 149–152. DOI: 10.1023/A:1023653329694

3. Teterev Yu.G., Huong P.T. Upgrade of the beam profile ionization monitor for the KOMBAS fragment separator // Instruments and Experimental Techniques. – 2005. – No.2. – P. 189– 193.

4. Гаврилов С.А. Исследование метода двумерной неразрушающей диагностики поперечных характеристик пучков ускоренных заряженных частиц на основе ионизации остаточного газа: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. – Москва, 2013. – 24 с.

УДК 621.384.6

Спектры переходного излучения, генерируемого электронными пучками, на различных ускорителях в России: моделирование

М.М. Токтаганова
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mmt8@tpu.ru

Spectrum of transition radiation generated by electron beams at different accelerators in Russia: simulation results

M.M. Toktaganova
Scientific Supervisor: PhD., D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mmt8@tpu.ru

Abstract. *This paper presents the simulation results of the spectral-angular characteristics of transition and diffraction radiation from targets of finite dimensions, based on data from 8 research electron accelerators in Russia.*
Key words: *electron beam diagnostics, spectral distributions, angular distributions.*

Введение

Переходное излучение (ПИ), генерируется при взаимодействии кулоновского поля заряженной частицы, пересекающей границу раздела сред. Основное применение ПИ в ускорительной технике – диагностика поперечных и продольных размеров пучков. Для разработки методов диагностики требуется проведение экспериментальных измерений. Необходимы установки с соответствующей инфраструктурой. В настоящей работе проведено моделирование спектров ПИ на 8 установках России с целью анализа потенциальной организации исследований по разработке методов диагностики пучков [1].

Материалы и методы исследования

Код для проведения моделирования подробно описан в [2, 3]. На рис. 1 представлены схемы генерации ПИ в проведенном моделировании от одного электрона и его частного случая (исторически выделяемого в отдельный тип) дифракционного излучения (ДИ). Выбор установок к проведению анализа обусловлен наличием полной информации для возможности проведения моделирования. Информация об ускорителях представлена в [4]. Заметим, что полный список существующих установок не ограничивается 8-ю наименованиями.

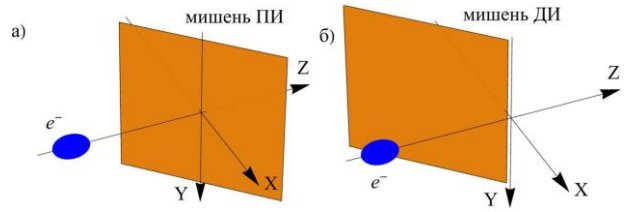


Рис. 1. Схема генерации ПИ (а) и ДИ (б) от мишени конечного размера

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены результаты моделирования спектрально-угловых (а) и спектральных (б) распределений 8-ми ускорителей из таблицы [4], каждой установке соответствует цифровой индекс.

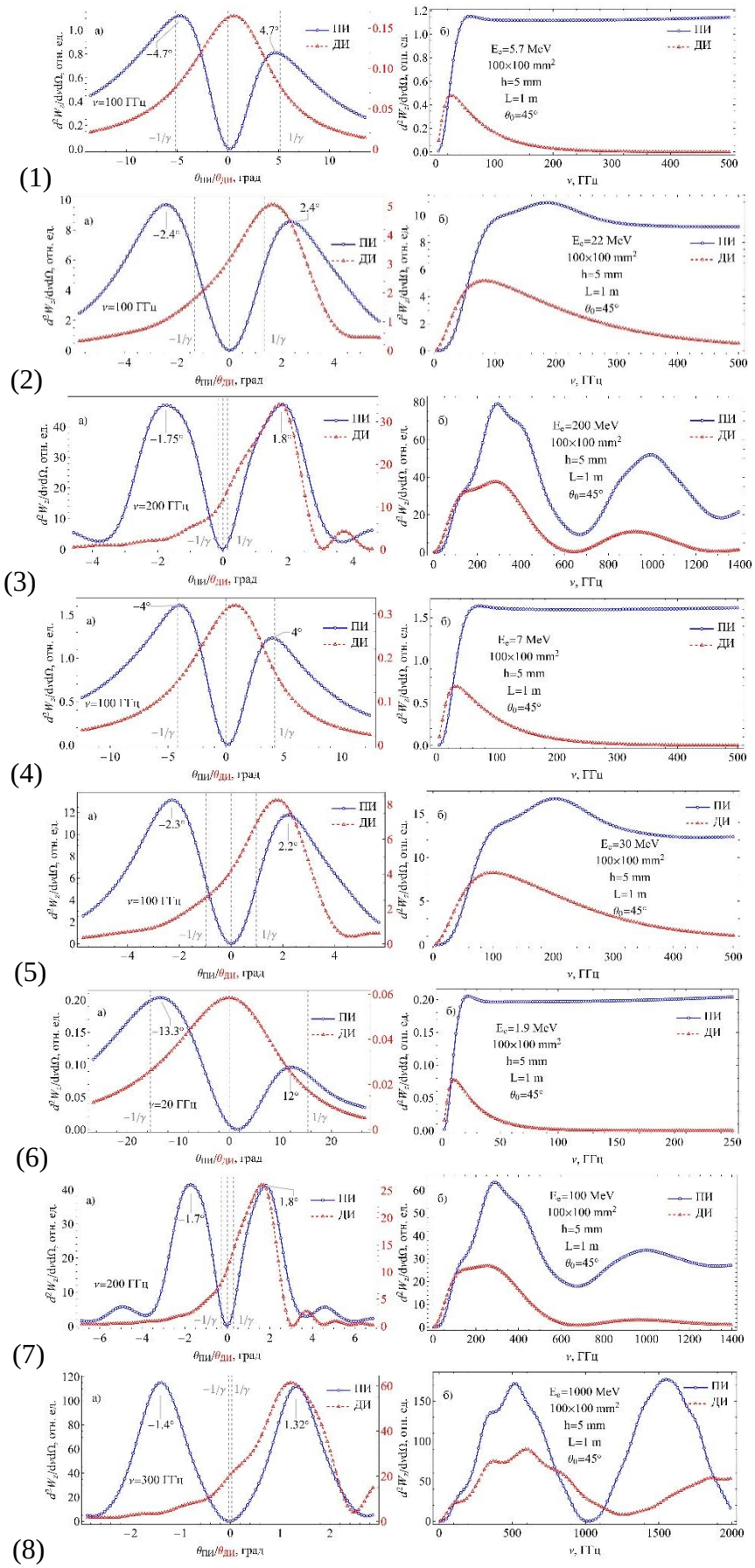


Рис. 2. Спектрально-угловые характеристики ПИ и ДИ от конечной мишени

На рис. 2.1(а) наблюдается небольшое смещение двух характерных пиков интенсивности ПИ относительно параметра 1/γ в сторону меньших углов. Пик ДИ смещен относительно 0 вправо. На рис. 2.1(б) можно видеть, что характерная линия ПИ выходит на плато в области высоких частотах, в то время как поведение линии ДИ имеет плавный нисходящий характер в той же области. При этом пик ПИ выше пика ДИ примерно в 2.4 раза. На рис. 2.2(а) наблюдается смещение пика ДИ относительно 0 градусов вправо. Пик ДИ находится около значения параметра 1/γ. Отклонение пиков ПИ от параметра 1/γ составляет около 1-го градуса. Анализируя спектр на рис. 2.2(б), можно сказать, что отношение высоты пика ПИ к пику ДИ составляет около 2. При этом, пики менее монохроматичны чем в примере 2.1. Спектр на рис. 2.3(б) интерес тем, что здесь наблюдается появление выраженного минимума около 650 ГГц и для ПИ, и для ДИ. Так же отсутствует регион плато для ПИ. В угловом распределении наблюдается совпадение пика ПИ и ДИ в угле 1.8 град. Случай на рис. 2.4, практически идентичен случаю 2.1, ввиду схожести параметров рассматриваемых ускорительных машин. Тоже можно сказать и о рис. 2.5, где основным отличием от случая, представленного на рис. 2.2 является большая (30 МэВ против 22 МэВ) энергия налетающего электрона, что выражается в небольшом смещении угловых характеристик и параметра 1/ γ, и о рис. 2.7, подобному случаю на рис. 2.3 (200 МэВ против 100 МэВ). Наиболее интересным представляется рис. 2.8(б) где можно заметить появление выраженного минимума интенсивности около 1000 ГГц для ПИ И 1250 ГГц для ДИ. При этом амплитуда следующего частотного пика ПИ не становится меньше предыдущего. В следующих работах планируется описать физические процессы, лежащие в основе полученных результатов спектрально-угловых характеристик ПИ и ДИ, и при наличии соответствующих данных, провести моделирования характеристик большего числа ускорителей из составленного списка.

Заключение

Представлены результаты моделирования спектрально-угловых спектральных характеристик переходного и дифракционного излучения от мишеней конечных размеров по данным 8-ми исследовательских ускорителей электронов России. Наблюдаемые различия в спектрах и угловых распределениях имеют значение для диагностики пучков и планирования экспериментов. Дальнейшие исследования будут направлены на более глубокое изучение физических процессов и расширение анализа на более широкий круг ускорителей. Расчёты выполнены на вычислительном кластере ТПУ.

Работа выполнена при поддержке ГЗ "Наука" №19.0003.ГЗБ.2023.

Список литературы

1. Шкитов Д.А., Токтаганова М.М. Экспериментальные установки для потенциальных исследований поляризационного излучения в России // Молодежь и современные информационные технологии сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, 22–26 марта 2021 г., г. Томск. – Томск: Изд-во ТПУ, 2021. – С. 172–173.

2. Shkitov D.A. Code for simulation of diffraction radiation from flat finite surfaces // Proceedings of RuPAC2018, Protvino. – 2018. – P. 510.

3. Шкитов Д.А., Токтаганова М.М. Код для моделирования переходного и дифракционного излучений от металлических мишеней конечных размеров с произвольными формами // Материалы XXVIII Российской конференции по ускорителям заряженных частиц (RuPAC’23), 11-15 сентября 2023 г., г. Новосибирск. – Новосибирск, 2023. – С. 28–30.

4. Таблица электронных ускорителей в России (версия 2). [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://portal.tpu.ru/SHARED/s/SHKITOVDA/eng/files/files (дата обращения 24.02.2023).

УДК 621.793.79: 620.178.151.6

Исследование влияния содержания кремния на стойкость к окислению покрытий Ti-Al-Ta-Si-N

В.С. Улько, Е.Д. Кузьминов, А.Ю. Дербин
Научный руководитель: д.ф.-м.н. АР. Шугуров
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: haisbary@gmail.ru

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SILICON CONTENT ON THE OXIDATION RESISTANCE OF Ti-Al-Ta-Si-N COATINGS

V.S. Ulko, E.D. Kuzminov, A.Yu. Derbin
Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov[1]
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk, Akademicheskiy str., 2/4, 634055
E-mail: haisbary@gmail.ru

Abstract. *The influence of silicon content on the oxidation resistance of Ti-Al-Ta-Si-N coatings obtained by direct current magnetron reactive sputtering has been studied. It has been shown that* $Ti_{0,35}Al_{0,40}Ta_{0,10}Si_{0,15}N$ *coatings, which are characterized by a two-phase amorphous-nanocrystalline microstructure without columnar grains, are the most resistant to oxidation and stable. Also, after 5 hours of annealing at 950 °C,* $Ti_{0,35}Al_{0,40}Ta_{0,10}Si_{0,15}N$ *coatings are characterized by the highest values of hardness and reduced Young's modulus.*
Key words: *Ti-Al-Ta-Si-N coatings, oxidation resistance, annealing.*

Введение

Развитие современной обрабатывающей промышленности и стремление к более высокой производительности требуют поддерживать долгосрочную и стабильную работу инструментов в неблагоприятных условиях эксплуатации. Основными проблемами являются эксплуатация инструментов в высокотемпературной среде, нагрев в результате фрикционных нагрузок, окисление и, как следствие, охрупчивание материала. На сегодняшний день одним из основных методов повышения износостойкости и защиты от температурного воздействия является нанесение на изделия покрытий из твердых растворов. Довольно перспективными являются покрытия из твердого раствора Ti-Al-Ta-N, которые обладают отличными износостойкостью, термической стабильностью и твердостью [1]. Однако увеличение содержания Ta в твердом растворе Ti-Al-Ta-N снижает прочность связей Ta-N и Al-N. Это приводит к снижению твердости покрытий Ti-Al-Ta-N. Кроме того, было выяснено, что микроструктура покрытий Ti-Al-Ta-N состоит из крупных столбчатых зерен с прямыми границами, что может способствовать распространению трещин в покрытиях при циклическом нагружении и быстрой диффузии кислорода при повышенных температурах. Одним из эффективных способов решения проблемы является формирование нанокристаллической структуры в покрытиях на основе Ti-Al-Ta-N с помощью добавления неметаллических элементов (B, C, Si) [2]. Легирование кремнием покрытий Ti-Al-Ta-N приводит к образованию аморфной фазы SiN_x, которая препятствует росту зерен Ti-Al-Ta-N. В результате нанокристаллиты Ti-Al-Ta-N в покрытиях внедряются в аморфную матрицу SiN_x, что обеспечивает существенное уменьшение размера зерен, сопровождающееся предотвращением диффузии кислорода при повышенных температурах. Однако этот подход до сих пор не использовался для улучшения стойкости к окислению и других свойств покрытий Ti-Al-Ta-N. Поэтому целью данной работы является получение покрытий Ti-Al-Ta-Si-N и исследование влияния содержания кремния на стойкость к окислению.

Материалы и методы исследования

Для высокотемпературных испытаний были подготовлены 6 партий покрытий |$Ti_{1-x-y}Al_xTa_ySi_zN$, содержащих 0, 4, 5, 6, 7,5 и 10 ат. % Si, что соответствует z = 0, 0,08, 0,10, 0,12, 0,15 и 0,20. Покрытия системы Ti-Al-Ta-Si-N наносили методом реактивного магнетронного распыления в среде из смеси газов аргона и азота на подложки из титана (ВТ6) и кремния (100). Титановые подложки подвергались механической шлифовке и полировке до зеркального блеска с последующей очисткой в ультразвуковой ванне в спирте. Перед нанесением покрытий подложки подвергались ионной очистке в атмосфере аргона в течение 20 минут при давлении 0,1 Па. Осаждение покрытий проводили с помощью двухмагнетронной распылительной системы с использованием мишеней TiAlSi (30/60/10 ат. %) и Ta (99,9 ат. %).

Методами энергодисперсионной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции были изучены элементный состав, микроструктура поперечного сечения и фазовый состав покрытий соответственно. Механические характеристики покрытий были исследованы методом наноиндентирования. Отжиг образцов проводился в воздушной атмосфере при температурах от 850 до 950 °C. Длительность выдержки при постоянной температуре варьировалась от 1 до 5 часов.

Результаты

Установлено, что после отжига при 850 °C в течение 1 и 5 часов интенсивность рефлексов твердого раствора Ti-Al-Ta-(Si)-N на дифрактограммах покрытий остается неизменной по сравнению с интенсивностью до отжига. Положение данных рефлексов и соотношение интенсивностей также неизменны, что указывает на термическую стабильность покрытий.

При температуре 950 °C уже после отжига в течение 1 часа на дифрактограммах покрытий, легированных Si, присутствуют пики, принадлежащие орторомбической фазе SiO_2, а в покрытиях содержащих 6 ат. % Si и более, выявляется фаза корунда. После отжига при 950 °C в течение 5 часов интенсивность пиков, соответствующих фазам TiO_2 и Ti_2N, уменьшается с ростом содержания Si в покрытиях, в то время как интенсивность пиков SiO_2 и Al_2O_3, напротив увеличивается. На дифрактограммах покрытий, содержащих 5 ат. % Si и более форма пиков, соответствующих твердому раствору, практически не изменяется и после 5 часов выдержки при 950 °C, что свидетельствует об их высокой термической стабильности.

После отжига покрытий $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ при температуре 950 °C в течение 5 часов в них формируется многослойная структура, которая представлена на рисунке 1. На поверхности покрытия образуется двухслойный оксид, который состоит из верхнего плотного слоя толщиной 60-70 нм, обогащенного Al, и нижнего пористого слоя толщиной 300-400 нм, обогащенного Ti. Под оксидом находится слой исходных покрытий, элементный состав и микроструктура которых практически не изменяются. В области границы раздела покрытия с подложкой образуется пористый слой, образовавшийся в результате взаимной диффузии между покрытием и подложкой ВТ6. Диффузионный слой преимущественно состоит из титана и азота. При этом у покрытий с содержанием Si $z \leq 0{,}15$ соотношение титана и азота в данном слое составляет 1,5–2, т.е. он в основном состоит из фазы Ti_2N, которая выявляется методом рентгеновской дифракции. У покрытия $Ti_{0,33}Al_{0,37}Ta_{0,10}Si_{0,20}N$ соотношение титана и азота в диффузионном слое возрастает до 3,3, т.е. содержание фазы Ti_2N в нем существенно снижается. Это подтверждается и снижением интенсивности пиков Ti_2N на дифрактограммах данного покрытия. Наконец, поверхностный слой подложки толщиной 300–500 нм, расположенный непосредственно под слоем Ti_2N, оказывается обогащен алюминием и азотом, что свидетельствует об их диффузии в подложку из нижнего слоя покрытия, который трансформируется в фазу Ti_2N.

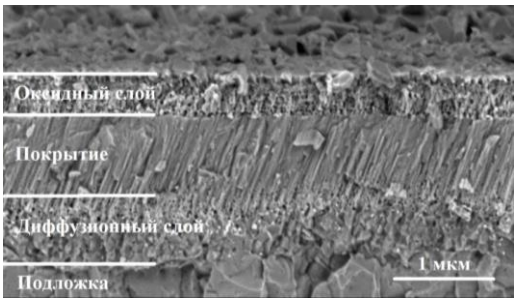


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения покрытия $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ после отжига при температуре 950 °C в течение 5 часов

В таблице 1 представлены значения толщины оксидного и диффузионного слоев в покрытиях $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ с разным содержанием Si после отжига при температуре 950 °C в течение 5 часов. Проведенный анализ показал, что толщина оксидного слоя и слоя Ti_2N снижается с ростом содержания Si, достигая минимума в покрытиях $Ti_{0,35}Al_{0,40}Ta_{0,10}Si_{0,15}N$.

Таблица 1

Толщина слоев в покрытиях $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ с разным содержанием Si после отжига при температуре 950 °C в течение 5 часов

Слой\z	0	0,08	0,10	0,12	0,15	0,20
Оксидный слой, нм	440	390	400	350	340	410
Диффузионный слой, нм	700	610	570	550	480	610

При повышении z до 0,20 толщина оксидного и диффузионного слоев вновь возрастает. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о повышении стойкости к окислению и термической стабильности покрытий $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ по сравнению с $Ti_{0,43}Al_{0,47}Ta_{0,10}N$. При этом наиболее стойкими и стабильными являются покрытия $Ti_{0,35}Al_{0,40}Ta_{0,10}Si_{0,15}N$.

Заключение

Проведено исследование термической стабильности и стойкости к окислению покрытий $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ с содержанием Si от z = 0 до z = 0,2 при изотермическом отжиге в воздушной атмосфере в диапазоне температур от 850 до 950 °C. Полученные результаты свидетельствуют о повышении стойкости к окислению и термической стабильности покрытий $Ti_{1-x-y-z}Al_xTa_ySi_zN$ по сравнению с $Ti_{0,43}Al_{0,47}Ta_{0,10}N$. На основе данных рентгеноструктурного анализа и изучения структуры поперечных сечений покрытий после отжига установлено, что наиболее стойкими и стабильными являются покрытия $Ti_{0,35}Al_{0,40}Ta_{0,10}Si_{0,15}N$, которые характеризуются двухфазной аморфно-нанокристаллической микроструктурой без столбчатых зерен.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ №22-19-00441. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Список литературы

1. Sun X. et al. Influence of Si and Ta mixed doping on the structure, mechanical and thermal properties of Ti–Al–N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2023. – Vol. 461, № 23–24. – P. 461–468.
2. Chen L. et al. Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206, № 11–12. – P. 2954–2960.

УДК 538.975

Особенности аннигиляции позитронов в наноразмерных металлических слоях Zr/Nb после облучения протонами

Ц. Фань, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Р.С. Лаптев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1195677254@qq.com

Characteristics of the annihilation of positrons in nanoscale metal coatings Zr/Nb after proton irradiation

J. Fan, A.D. Lomygin, R.S. Laptev
Scientific Supervisor: Ass. Prof., PhD., R.S. Laptev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1195677254@qq.com

Abstract. *Radiation damage limits the operating time of many structural materials under extreme conditions. Nanoscale multilayer coatings (NMCs) are a promising direction in developing materials that resist radiation damage and have improved physical and mechanical properties. This paper aims to experimentally understand changes in the defect structure of nanoscale multilayer coatings (NMCs) with alternating layers of Zr and Nb under irradiation. Zr/Nb NMCs with varying thicknesses of individual layers were fabricated using magnetron sputtering and then exposed to H^+ irradiation. The evolution of the defect state under proton irradiation was studied using positron annihilation spectroscopy (PAS). The structural defects were analyzed using Doppler broadening spectroscopy (DBS) with a variable-energy positron beam. Irradiation causes destruction of interfaces when the thickness of individual layers is less than 25 nm. However, there is no significant increase in the defect level. The S parameter (amount of open volume defects) before and after irradiation remains practically unchanged. After irradiating NMC Zr/Nb with 50 and 100 nm thick layers, the microstructure remains unchanged and the S parameter is significantly reduced.*
Key words: *nanoscale multilayer coatings; H^+ irradiation; positron annihilation; radiation defects*

Введение

Структурные материалы, способные выдерживать высокие дозы облучения, имеют большое значение для современных и перспективных ядерных энергетических систем [1]. Облучение конструкционных материалов приводит к образованию большого количества вакансий и междоузельных атомов, которые агломерируются с образованием дислокационных петель, тетраэдрических междоузлий или нанопор. Эти агломераты дефектов способствуют развитию набухания, упрочнения, аморфизации и охрупчивания, которые, в свою очередь, приводят к ускоренному разрушению материала при облучении [2]. В настоящее время разрабатываются различные подходы к повышению стойкости материалов к облучению. Теоретические исследования подтвердили способность границ зерен захватывать точечные дефекты и кластеры вакансий, вызванные каскадным выбиванием, как в ГЦК, так и в ОЦК металлах. Большинство границ зерен и интерфейсов являются эффективными поглотителями точечных дефектов [3]. Многослойные функционально-градиентные покрытия с различными кристаллическими структурами считаются потенциальными материалами с высокой устойчивостью к радиационным дефектам, поскольку дефекты вакансионного типа и междоузельные атомы рекомбинируют на границах раздела [4]. Исходя из этой концепции, металлы с различными кристаллическими структурами (ОЦК, ГЦК и ГПУ) рассматриваются для изготовления многослойных наноразмерных покрытий (НМП) с высокой радиационной стойкостью.

Исследования наноразмерных многослойных покрытий показали, что некогерентные и полукогерентные интерфейсы также являются источником точечных дефектов. Более того, развитые интерфейсы (а также дислокации и дефекты вакансионного типа) также оказывают существенное влияние на основные физические свойства металлических материалов. В таких многослойных нанокомпозитах образуется значительно меньше дефектов по сравнению с однослойными покрытиями при одинаковых условиях ионной бомбардировки. Однако некогерентные и полукогерентные нанокомпозитные интерфейсы с различными кристаллографическими ориентациями, составом и структурой, вероятно, будут иметь различную эффективность поглощения.

Целью данной работы является экспериментальное исследование изменение дефектной структуры наноразмерных многослойных покрытий с чередующимися слоями Zr и Nb после облучения протонами.

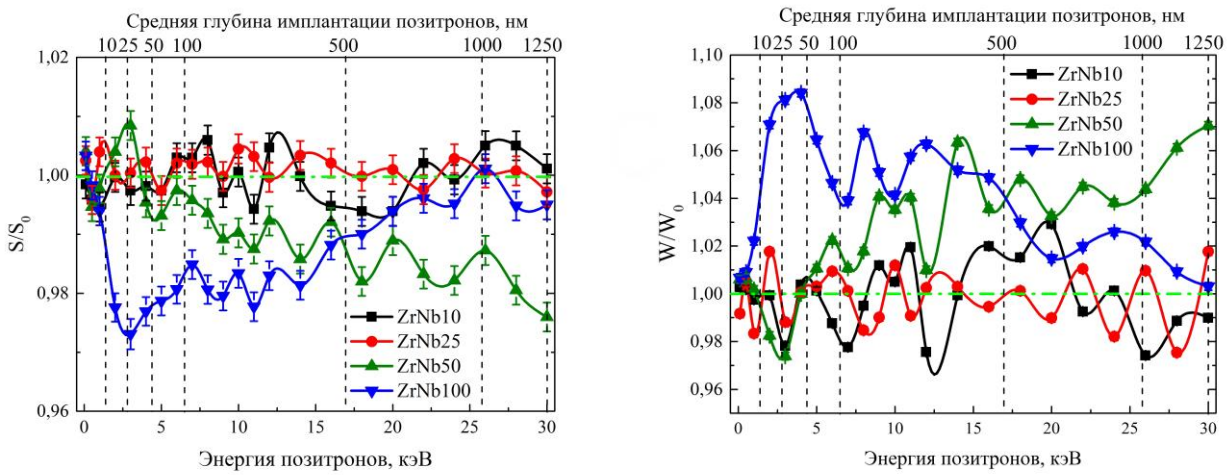
Экспериментальная часть

Образцы наноразмерных многослойных покрытий (НМП) с чередующимися слоями Zr и Nb были изготовлены методом магнетронного распыления на специализированной установке, разработанной в Исследовательском центре им Б.П. Вайнберга Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). Подложки монокристаллического кремния с ориентацией (111) закреплялись в экспериментальной камере с помощью системы осевого вращения. Было подготовлено несколько серий образцов НМП Zr/Nb с чередующимися толщинами слоев 10 нм (ZrNb10), 25 нм (ZrNb25), 50 нм (ZrNb50) и 100 нм (ZrNb100). Общая толщина покрытия для всех образцов составила 1,1 ± 0,2 мкм. НМП Zr/Nb облучали квазиперпендикулярным пучком протонов с энергией 1720 кэВ на электростатическом ускорителе Ван де Граафа ЭГ-5 в лаборатории нейтронной физики (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия); доза облучения составляла $3{,}4 \cdot 10^{15}$ ионов/см^2. Послойный анализ структурных дефектов проводился методом доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием позитронного пучка переменной энергии в ОИЯИ, г. Дубна, Россия. Использовался моноэнергетический позитронный пучок диаметром 5 мм и интенсивностью 10^6 с$^{-1}$. Диапазон энергий имплантируемых позитронов составлял от 0,1 кэВ до 30 кэВ.

Результаты

На рис. 1 показана зависимость относительных параметров S/S_0 и W/W_0 от энергии позитронов для НМП Zr/Nb после облучения протонами, где S_0 и W_0 - параметры до облучения, а S и W - параметры после облучения.

В результате анализа рисунка можно резюмировать следующее, когда толщина отдельного слоя была значительно меньше средней диффузионной длины, которая в наноматериалах обычно сопоставима с размером нанокристаллов (~32 ± 15 нм в данном случае), позитроны преимущественно аннигилировали в циркониевых подрешетках. Это связано с большим сродством циркония к позитронам, а также с наличием областей пониженной электронной плотности на границе раздела со стороны циркония. Поэтому значения параметров S/S_0 и W/W_0, близкие к единице, были аналогичны Zr для НМП даже при низких энергиях позитронов. Как видно, облучение протонами не привело к увеличению S и уменьшению W параметров в НМП Zr/Nb с толщинами отдельных слоев 10 нм и 25 нм.



(а) (б)

Рис. 1. Зависимость относительных параметров S и W от энергии позитронов $S/S_0 = f(E)$ (а) и $W/W_0 = f(E)$ (б) для НМП Zr/Nb после облучения протонами

Произошли лишь незначительные изменения формы параметров ДУАЛ, которые можно объяснить погрешностью эксперимента. Это свидетельствует об отсутствии структурных изменений в этих слоях. Однако такие изменения наблюдались для Zr/Nb с толщинами 50 и 100 нм. Согласно данным ДУАЛ, эти системы характеризовались более низким относительным значением S/S_0 и более высоким W/W_0, что обычно указывает на уменьшение свободного объема в результате отжига дефектов. При этом в НМП Zr/Nb с толщиной слоя 50 нм наиболее значительные изменения происходили в более глубоких слоях (~100 ÷ 1000 нм), а в НМП Zr/Nb с толщиной слоя 100 нм - в интервале глубин ~10 ÷ 700 нм. Физическая причина этого эффекта остается неясной и требует дальнейшего изучения. Изменения относительных параметров ДУАЛ обусловлены как микроструктурными особенностями НМП Zr/Nb, так и особенностями позитронной аннигиляции в этих системах.

Заключение

В результате изучения влияния протонного облучения на состояние дефектов были получены следующие результаты, послойный анализ методом ДУАЛ с использованием позитронного пучка переменной энергии не выявил дополнительных дефектов в НМП Zr/Nb после протонного облучения. Параметр S оставался неизменным или уменьшался.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-79-10343.

Список литературы

1. Zinkle S. J., Busby J. T. Structural materials for fission & fusion energy // Materials today. – 2009. – Vol. 12, № 11. – P. 12–19.
2. Victoria M. et al. The microstructure and associated tensile properties of irradiated fcc and bcc metals // Journal of nuclear materials. – 2000. – Vol. 276, № 1–3. – P. 114–122.
3. Zhuo M.J. et al. Interface-enhanced defect absorption between epitaxial anatase TiO_2 film and single crystal $SrTiO_3$ // Scripta Materialia. – 2011. – Vol. 65, № 9. – P. 807–810.
4. Ham B., Zhang X. High strength Mg/Nb nanolayer composites // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – Vol. 528, № 4–5. – P. 2028–2033.

УДК 538.951

Функциональные свойства в среднеэнтропийных монокристаллах сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$

И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева, М.В. Жердева
Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко, профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: fatkullin_92@mail.ru

Functional properties in medium-entropy single crystals of $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ alloy

I.D. Fatkullin, A.S. Eftifeeva, M.V. Zherdeva
Scientific Supervisors: Ass. Prof., Dr. E.Yu. Panchenko, Prof., Dr Yu.I. Chumlyakov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: fatkullin_92@mail.ru

Abstract. *It was established that $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ single crystals undergo B2-$L1_0$ martensitic transformations with the ratio of the temperatures of forward and reverse transformation $M_s>A_s$. A secondary phase with an ordered $L1_2$ structure, which does not undergo a transition to $L1_0$-martensite, was discovered. A shape memory effect, with a maximum reversible strain of 3,3 % and a martensitic transformation temperature ratio such that $A_s>M_s$ is observed in single crystals oriented along the $[001]_{B2}$-direction. The high-temperature superelasticity in the range from 323 K to 548 K with a maximum reversible strain of 3,2 % is observed in the studied single crystals.*
Key words*: Martensitic transformations, single crystals, shape memory effect, superelasticity.*

Введение

Сплав CoNiAl зарекомендовал себя, как материал способный испытывать термоупругие B2-$L1_0$ мартенситные превращения (МП) в широком температурном интервале [1]. Однако, путем легирования Fe этого сплава, возможно увеличить энтропию смешения, уменьшить диффузные процессы при повышенных температурах, улучшить пластичность, прочность, износостойкость, термомеханическую и циклическую стабильность функциональных свойств [2]. Сплав CoNiAlFe уже исследовался в поликристаллическом закаленном состоянии и было установлено [2], что добавление железа до 9 ат. % приводит к снижению температур МП более, чем на 200 К. В связи с этим оптимальным считается легирование тройного сплава CoNiAl железом до 4 ат. %, что улучшает функциональные свойства и их термо- и циклическую стабильность, не приводя к сильному снижению температур МП. В данной работе для исследования была выбрана $[001]_{B2}$-ориентация монокристаллов, так как она характеризуется максимальной теоретической деформацией превращения $\varepsilon_{CVP+detw}$ = -4,6 % и высоким пределом текучести высокотемпературной B2-фазы, как было показано на монокристаллах сплава CoNiAl [1]. Поэтому целью работы является исследовать функциональные свойства и микроструктуру в закаленных монокристаллах сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ ориентированных вдоль $[001]_{B2}$-направления.

Материалы и методы исследования

Монокристаллы выращивались методом Бриджмена. Образцы монокристаллов сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ после резки отжигали при температуре 1623 К в течение 6 часов в трубке с гелием и закаливали от 1643 К в ледяную воду. Температуры, характеризующие МП были определены методом температурной зависимости удельного электросопротивления. Механические испытания проводили на универсальной настольной электромеханической испытательной машине InstronVHS 5969 и испытательной машине на растяжение/сжатие ИМРС-1. Химический состав монокристаллов контролировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием растрового

электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN VEGA 3 (Томский материаловедческий центр коллективного пользования). Микроструктура монокристаллов исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Hitachi HT-7700 (Электронно-микроскопические исследования образцов выполнены на оборудовании Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН).

Результаты

Температуры B2-$L1_0$ МП в закаленных монокристаллах сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ равны $M_s = (300 \pm 2)$ К и $M_f = (252 \pm 2)$ К, $A_s = (268 \pm 2)$ К и $A_f = (318 \pm 2)$ К. Развитие МП происходит в широком интервале температур близких для прямого $\Delta_1 = M_s\text{-}M_f$ и обратного $\Delta_2 = A_f\text{-}A_s$ переходов $\Delta_1 \approx \Delta_2 = 48–50$ К. Температурный гистерезис между прямым и обратным переходом равен $\Delta T=(A_f+A_s)/2–(M_s+M_f)/2=17$ К. Видно, что обратное превращение начинается при более низких температурах, чем прямое $A_s < M_s$. Это связано с тем, что при развитии прямого МП накапливается значительная обратимая энергия, которая способствует развитию обратного МП в условиях противодействующей химической движущей силы, и рассеяние энергии при развитии обратимых переходов мало.

Элементное картирование, проведенное методом ЭДС, для монокристаллов сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ представлено на рисунке 1. Известно, что в тройных сплавах CoNiAl существуют области B2-аустенита и вторичная фаза с неупорядоченной ГЦК решеткой (γ-фаза) и/или упорядоченной $L1_2$ структурой (γ′-фаза), не испытывающая переход в $L1_0$-мартенсит [3]. Было установлено, что в закаленных монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ существует вторичная фаза размером более 100 мкм, которая обогащена Co и обеднена Al примерно на 10 ат. %, по сравнению с высокотемпературной B2-фазой (рис. 1). Такой химический состав характерен для γ/γ′-фазы [3, 4]. В свою очередь химический состав B2-матрицы близок к номинальному. При электронно-микроскопическом исследовании микроструктуры были получены микродифракции от вторичной фазы с осью зоны $[011]_{\gamma'}$, на которых есть сверхструктурные рефлексы $(100)_{L12}$ и $(011)_{L12}$, что свидетельствует о наличие упорядоченной $L1_2$-структура (рис. 2 а).

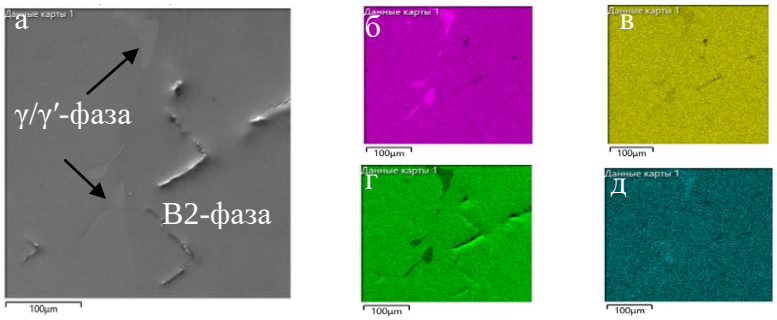


Рис. 1. Картирование химических элементов на поверхности закаленных монокристаллов $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ а – РЭМ изображение поверхности, б – распределение Co, в – распределение Ni, г – распределение Al, д – распределение Fe

Был исследован эффект памяти формы (ЭПФ) в циклах охлаждение/нагрев под сжимающей нагрузкой вдоль $[001]_{B2}$-направления в монокристаллах сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$. Установлено, что при нагрузки $\sigma = 25$ МПа достигается максимальная обратимая деформация $\varepsilon_{SME} = (3{,}2 \pm 0{,}3)$ % и температурный гистерезис равен $\Delta T^{\sigma} = (39 \pm 2)$ К, которые не меняются при дальнейшем увеличение сжимающих напряжений. В свою очередь, температуры начала прямого превращения M_s^{σ} становятся ниже, чем температуры начала обратного превращения A_s^{σ} в отличие от развития МП при охлаждении/нагреве без нагрузки. Такое поведение связано с увеличением температурного гистерезиса ΔT^{σ}, соответственно, и

увеличением рассеянной энергии по сравнению с данными полученными в свободном состоянии. Обнаружено, что с ростом внешних напряжений увеличивается температура начала прямого МП M_s в соответствии уравнением Клапейрона – Клаузиуса [5] (рис. 2 б).

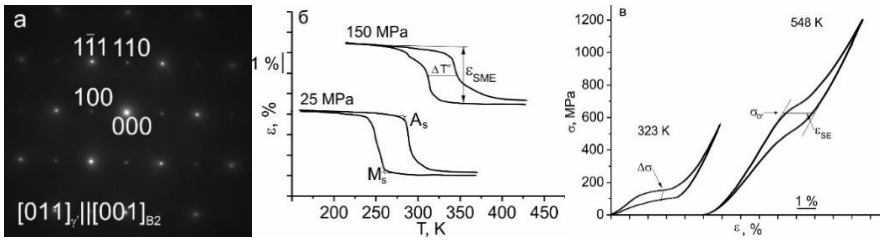


Рис. 2. Функциональные свойства и микроструктура в монокристаллах сплава $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ а – микродифракционная картина от вторичной фазы, б – ЭПФ, в – СЭ

Экспериментально установлено, что в монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ сверхэластичность (СЭ) реализуется в широком температурном интервале от 323 К до >548К с полностью обратимой деформацией ε_{SE} = (3,3 ± 0,3) % (рис. 2 в). При увеличении температуры испытания максимальная обратимая деформация падает в 1,7 раз от 3,3 до 2,0 %. Такое поведение можно объяснить увеличением упругой деформации высокотемпературной фазы и разницей модулей упругости аустенита и мартенсита, как было показано на $[001]_{B2}$-монокристаллах в тройных сплавов $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ [1]. В свою очередь критические напряжение σ_{cr}, необходимые для развития МП с ростом температуры увеличиваются от 120 МПа до 605 МПа (рис. 2 в).

Заключение

Установлено, что в монокристаллах $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ наблюдается B2-$L1_0$ МП при температурах: M_s = (300 ± 2) К, M_f = (252 ± 2) К, A_s = (268 ± 2) К и A_f = (318 ± 2) К. На растровом электронном микроскопе обнаружена вторичная фаза размером более 100 мкм, обогащенные Co и обедненные Al по сравнению с матрицей материала. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что включения имеют упорядоченную $L1_2$-структуру. В монокристаллах наблюдается ЭПФ с максимальной величиной обратимой деформации (3,2 ± 0,3) % и высокотемпературная СЭ величиной до (3,3±2) % в температурном интервале от 323 К до ≥ 548 К.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10093, https://rscf.ru/project/23-79-10093/

Список литературы

1. Eftifeeva A., [et al.]. Compressive response of high-strength [001]-oriented single crystals of a CoNiAl shape memory alloy // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 787. – P. 963–971.
2. Luo F.H., [et al.] Influence of Fe on martensitic and magnetic transformation of p based Co-Ni-Al alloy // J. Funct. Mater. – 2005. – Vol. 36. – P. 1862–1865.
3. Zhou Y., [et al.] Phase Equlibria in the Al-Co-Ni Alloy System // J. Phase Equilib. Diffus. – 2017. – V. 38. – P. 630–645.
4. Tanaka Y., [et al.] Martensitic transition and superelasticity of Co-Ni-Al ferromagnetic shape memory alloys with β+γ two-phase structure // Materials Science Engineering: A. – 2006. – V. 438–440. – P. 1054–1060.
5. Jani J.M., [et al.] A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Materials and Design – 2014. – V. 56. – P. 1078–1113.

УДК 666.3-121

Механические свойства композитов на основе Ti_3SiC_2, полученных искровым плазменным спеканием

М.С. Хорев[1], И.Е. Арлашкин[2]
Научный руководитель: к.т.н. Е.П. Седанова[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
Россия, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, д. 24–26/49 литера А, 190013
E-mail: msh8@tpu.ru

Mechanical properties of Ti_3SiC_2-based composites obtained by spark plasma sintering

M.S. Horev[1], I.E. Arlashkin[2]
Scientific Supervisor: PhD., E.P. Sedanova[1]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]State Institute of Technology, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskiy str., 24–26/49 A, 190013
E-mail: msh8@tpu.ru

Abstract. *Ti_3SiC_2-TiC-$TiSi_2$ composites were obtained by the method of combined sintering of Ti/Si/C and Ti/Si/TiC powder mixtures in a vacuum furnace and by spark plasma sintering technology. The microstructure and phase composition of the material were investigated. Mechanical properties including microhardness, modulus and flexural strength were determined.*
Key words*: MAX-phases, Ti_3SiC_2, spark plasma sintering, mechanical properties*

Введение

Традиционно применяемые в качестве конструкционных материалов металлические сплавы уже не могут соответствовать растущим требованиям к прочностным свойствам и стойкости к агрессивным условиям эксплуатации деталей и узлов высокотехнологичных установок. В связи с этим активно ведутся разработки по созданию керамических и металлокерамических композитов. Материалы на основе MAX-фаз, в частности Ti_3SiC_2, благодаря сочетанию свойств металлов и керамики, а также слоистой структуре зерен Ti_3SiC_2, характеризуются высокой прочностью при малых значения плотности, устойчивостью к коррозии и высоким температурам [1].

В рамках проведенного исследования монолитные композиты с разным содержанием Ti_3SiC_2 были получены оригинальным методом комбинированного синтеза, включающим в себя предварительную термообработку исходных порошковых смесей в вакууме и последующее искровое плазменное спекание (ИПС) полученных материалов. Целью работы являлась оценка механических характеристик полученных композитов.

Материалы и методы исследования

Для синтеза композитов были использованы следующие порошки: Ti (содержание основной фазы 99,0 %), Si (содержание основной фазы 99,8 %), TiC (содержание основной фазы 99,5 %), углерод (технический). Порошки смешивались с использованием вибрационной мельницы для получения следующих составов: 3Ti/1,2Si/2C (образец 1) и Ti/1,2Si/2C (образец 2). Избыток кремния в смесях обусловлен необходимостью минимизации его испарения при спекании, что важно для фазообразования Ti_3SiC_2. Полученные смеси формовались в компакты, которые помещались в графитовый контейнер и спекались в вакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО «Призма», Россия) при температуре 1400 ºС в течение 1 часа. Дополнительное спекание по методу ИПС осуществлялось с использованием установки SPS 10-4 (GT Advanced

Technologies, США) при температуре 1300 ºС и давлении 50 МПа. Длительность спекания варьировалась от 5 (образцы 1.1 и 2.1) до 10 минут (образцы 1.2 и 2.2).

В рамках работы был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) поверхностей, полученных после ИПС композитов. РФА проводился на дифрактометре XRD 7000S (Shimadzu, Япония), оснащенном 1280-канальным высокоскоростным детектором OneSight. Качественный анализ состава осуществлялся в программном пакете Crystallographica Search-Match с использование базы данных PDF-4. Количественный анализ содержания обнаруженных фаз выполнялся по методу Ритвельда в программном пакете Powder Cell. Плотность и пористость материалов оценивалась по методу гидростатического взвешивания с использованием аналитических весов ME 235S (Sartorios, Германия). Модуль Юнга был измерен по методу акустического резонанса толщиномером 45MG (Olympus, Япония). Микротвердость композитов оценивалось вдоль поверхности по методу Виккерса на микротвердомере KB 30S (Pruftechnik, Германия). Предел прочности на изгиб композитов был исследован методом трехточечного изгиба на испытательной машине Al-7000M (GOTECH, Тайвань). Фактографический анализ излома композитов проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN, Чехия).

Результаты

На рисунке 1 показаны дифрактограммы, снятые с поверхностей спеченных композитов. Фазовый состав полученных композитов представлен целевой фазой Ti_3SiC_2 и фазами TiC, $TiSi_2$ – промежуточными продуктами синтеза Ti_3SiC_2 [2].

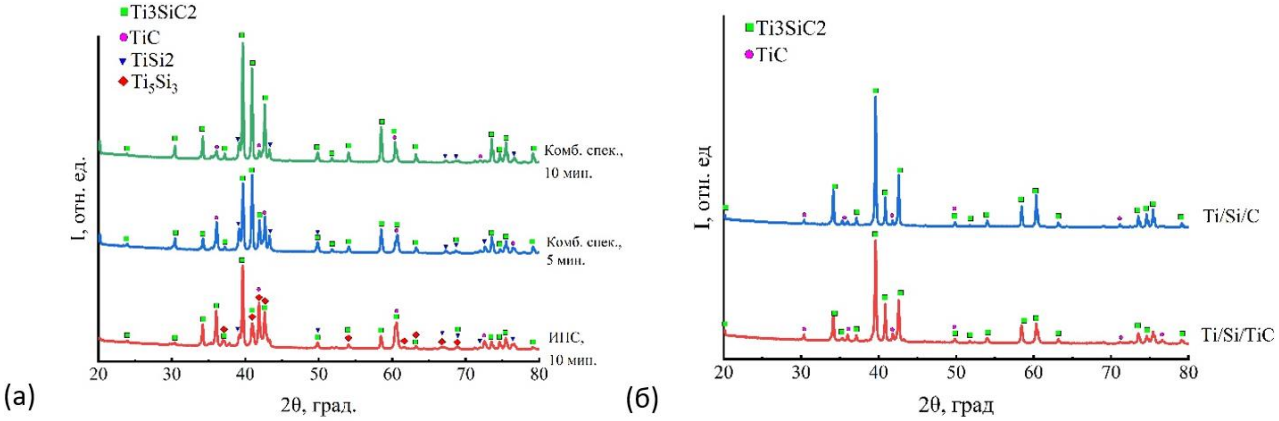


Рис. 1. Дифрактограммы композитов на основе MAX-фазы Ti_3SiC_2, полученных комбинированным спеканием порокшовой смеси: а- 3Ti/1,2Si/2C; б -Ti/1,2Si/2TiC

Результаты количественного анализа фазового состава, гидростатического взвешивание, оценки модуля Юнга, твердости и прочности при изгибе композитов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты оценки механических свойств композитов на основе Ti_3SiC_2

Шифр образца	Содержание Ti_3SiC_2, об. %	ρ, г/см^3	П, %	E, ГПа	HV, ГПа	σ, МПа
1.1	60	4,50	0,18	369	7,3	469
1.2	78	4,42	0,22	361	6,2	562
2.1	78	4,42	0,55	360	5,8	592
2.2	52	4,42	0,30	366	8,4	470

Как видно из результатов количественного анализа, максимальное содержание фазы Ti_3SiC_2 составляет 77,8 об. % и было достигнуто для образцов, полученных при ИПС в течение 10 минут для исходного состава 3Ti/1,2Si/2C и 5 минут для состава Ti/1,2Si/2TiC. Снижение количества целевой фазы из Ti/1,2Si/2TiC более чем на 20 % при продолжительной выдержке

связано с обеднением системы компонентами, необходимыми для фазообразования Ti_3SiC_2. Для состава 3Ti/1,2Si/2C продолжительная выдержка, наоборот, способствует фазообразованию.

Полученные композиты представляют собой плотные диски с показателем открытой пористости до 1 % и модулем Юнга (360–369) ГПа. Значения микротвердости и прочности на изгиб коррелируют с объемным содержанием фазы Ti_3SiC_2. Увеличение ее содержания с 52 до 78 об.% ведет к увеличению предела прочности композита с 470 до 592 МПа и снижению микротвёрдости с 8,4 до 5,8 ГПа, соответственно.

На СЭМ-изображениях поверхностей изломов композитов (рис. 2) показана структура вытянутых пластинчатых зерен Ti_3SiC_2 с агломератами промежуточных фаз TiC и $TiSi_2$. Данная структура композита позволяет выдерживать значительные нагрузки (до 636 МПа), благодаря механизмам поглощения энергии в процессе деформации, таким как образование микротрещин, расслоение, отклонение трещин, выталкивание и вытягивание зерен, а также выпучивание отдельных зерен [3].

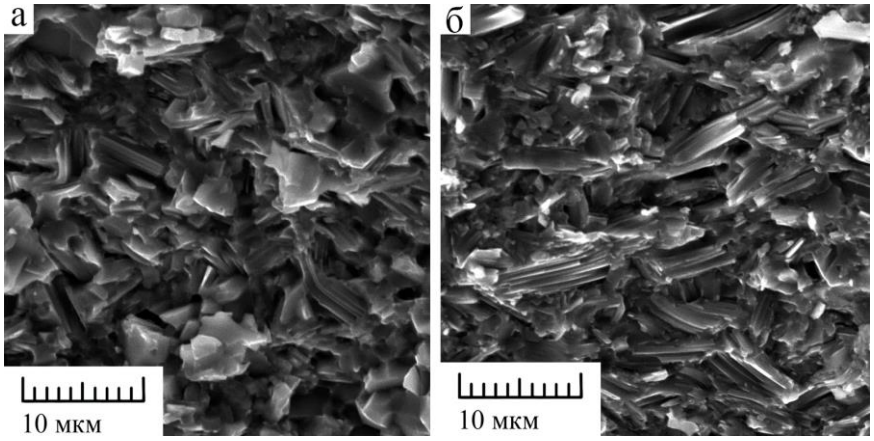


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхностей изломов композитов на основе Ti3SiC2, полученных комбинированным спеканием порокшовой смеси: а- 3Ti/1,2Si/2C; б -Ti/1,2Si/2TiC

Заключение

В работе были получены композиты Ti_3SiC_2-TiC-$TiSi_2$ комбинированным спеканием в вакуумной печи и ИПС. Содержание фазы Ti_3SiC_2 варьируется от 52,2 до 77,8 об.% в зависимости от длительности ИПС и состава исходной порошковой смеси. Исследованы механические свойства полученных материалов. При увеличении содержания MAX-фазы в образцах происходит увеличение прочности на изгиб, что связано с армированием композита вытянутыми слоистыми зёрнами Ti_3SiC_2, однако при этом средняя микротвёрдость материала падает, поскольку содержание относительно твёрдых карбида и силицидов титана снижается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01227.

Список литературы

1. Bilal C., Jerome R. Reactive sintering and thermodynamics of Ti_3SiC_2/SiC composites // Ceramics International. – 2022. – № 48. – P. 34635–34649.
2. Viala J.C. et al. Phase equilibria at 1000 C in the AlCSiTi quaternary system: An experimental approach //Materials Science and Engineering: A. – 1997. – Vol. 229, № 1–2. – P. 95–113.
3. El-Raghy T., Barsoum M.W., Zavaliangos A., Kalidinidi S. //Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 79. – P. 2855

УДК 543.422

Исследование субмиллиметрового спектра высокого разрешения молекулы $CH_2{}^{35}Cl_2$

Ю.В. Худякова
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: yvh7@tpu.ru

Submillimeter-wave spectrum of $CH_2{}^{35}Cl_2$: analysis

Y.V. Khudiakova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: yvh7@tpu.ru

Abstract. *In the present study, the analysis of high-resolution rotational spectra of $CH_2{}^{35}Cl_2$ was performed. The absorption spectra were registered in submillimeter-wave regions from 0.075 up to 1.090 THz in Universität zu Köln (Germany) and Université de Lille (France). 1466 multiplet centrum frequencies for the values of quantum numbers up to J_{max} = 101 and $K_{max\,a}$ = 19 were assigned to the v_4 band.*

Key words*: methylene chloride, submillimeter-wave spectroscopy, absorption, rotational spectroscopy*

Введение

Метиленхлорид (дихлорметан) CH_2Cl_2 относится к хлорорганическим соединениям (а именно, хлороалканам), это летучее, токсичное вещество. Дихлорметан широко применяется в промышленности в качестве растворителя, его попадание в окружающую среду с газовоздушными выбросами – один из факторов, приводящих к образованию озоновых дыр [1, 2].

Актуальной задачей в настоящее время является оперативный контроль содержания дихлорметана в нефти, нефтепродуктах, т.к. наличие в них хлорорганических соединений приводит к коррозии оборудования, его износу и, как следствие, - к значительным расходам на ремонт, к авариям [3, 4]. Разработки в этой области представляют большой практический интерес для нефтеперерабатывающей промышленности. Спектроскопические исследования закладывают фундаментальные основы таких методик и приборов контроля.

Выбор для анализа молекулы CH_2Cl_2 обусловлен ее недостаточной изученностью по сравнению с другими соединениями из класса хлороалканов. Ранее изучались спектры дихлорметана в среднем и дальнем инфракрасном (ИК), микроволновом диапазоне [5–7]. Интерпретация вращательных переходов в терагерцовой области для молекулы метиленхлорида до настоящего момента не проводилась.

Использование для анализа спектров субмиллиметрового (терагерцового) диапазона позволяет получить результаты с существенно большей точностью, чем ИК-исследования. Положения линий в таком эксперименте могут быть определены с погрешностью порядка 0,01 МГц, или 10^{-7} $см^{-1}$, в то время как для ИК-области характерны значения порядка 10^{-4} $см^{-1}$ [8]. В настоящей работе впервые проанализированы данные такой высокой точности для состояния $v_4 = 1$ молекулы CH_2Cl_2.

Экспериментальная часть

Экспериментальный спектр был зарегистрирован в Кёльнском университете (Германия) и Университете Лилль (Франция) в диапазоне 0,075–1,090 ТГц.

Измерения проводились при комнатной температуре, при давлениях 1,5–10 Па, с использованием генератора сигнала R&S®SMF100A в качестве источника излучения и, в

зависимости от спектральной области, диода Шоттки либо охлаждаемого жидким гелием InSb (QMC Instruments Ltd) в качестве приемника.

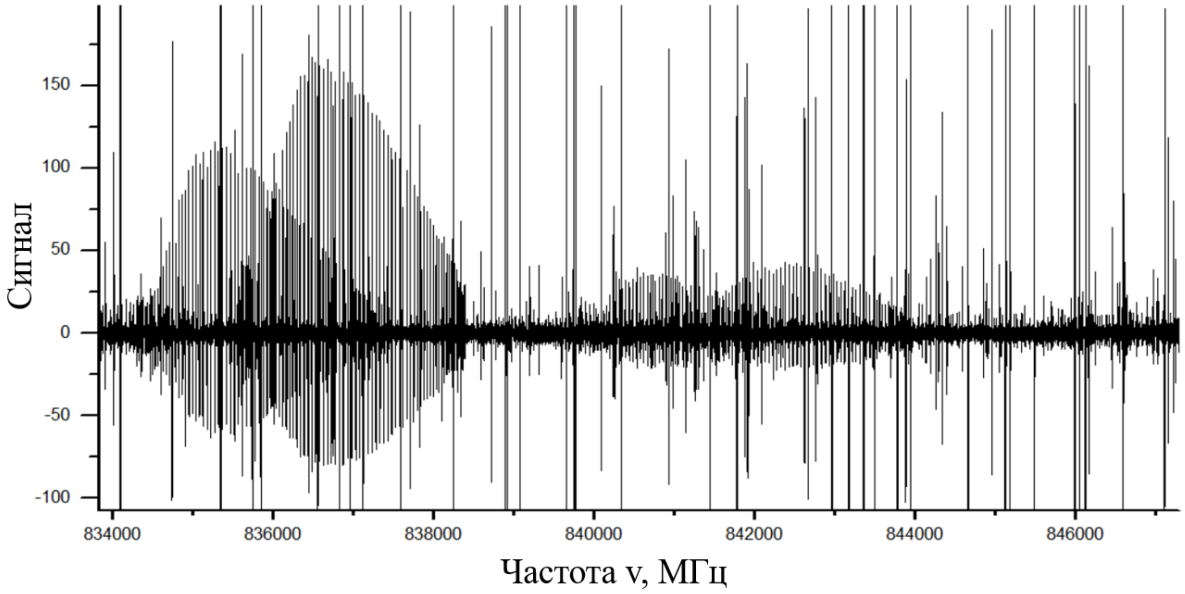


Рис. 1. Фрагмент спектра полосы ν_4 молекулы $CH_2{}^{35}Cl_2$

Дихлорметан CH_2Cl_2 относится к молекулам типа асимметричного волчка с группой симметрии, изоморфной точечной группе C_{2v}. Исследовалась вращательная структура колебательного состояния $\nu_4 = 1$ (полносимметричное ножничное колебание Cl-C-Cl, первое возбужденное состояние) изотополога $CH_2{}^{35}Cl_2$. Для искомых переходов в Q-ветви выполнялись правила отбора $\Delta J = 0, \Delta K_a = \pm 1$.

Для решения обратной спектроскопической задачи требуется провести расчет параметров эффективного гамильтониана Уотсона, имеющего следующий вид [9]:

$$H^{vv} = E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)\right]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J_{xy}^2 - \Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v\left[J_z^2, J_{xy}^2\right] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + \left[J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4\right] + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^6 + \left[J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6\right] + P_K^v J_z^{10} + \left[J_{xy}^2, p_K^v J_z^8\right],$$

где J_x, J_y и J_z – компоненты оператора углового момента в молекулярно–фиксированной системе координат; $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$; квадратными скобками […, …] обозначены антикоммутаторы; E^v – колебательная энергия; A^v, B^v, C^v - вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями ν; остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различных порядков.

Исследуемый спектр дихлорметана также позволяет наблюдать сверхтонкую структуру спектральных линий, обусловленную эффектом квадрупольного расщепления. Данный эффект характерен для молекул, в состав которых входят ядра со значением спина больше, чем 1/2 (для Cl ядерный спин равен 3/2) [10, 11]. В настоящей работе определялись положения только центров мультиплетов, сверхтонкая структура будет проанализирована в дальнейшем. Исследование квадрупольного расщепления спектральных линий, отвечающих переходам между вращательными уровнями состояния $\nu_4 = 1$, будет проведено впервые.

Интерпретация проводилась вплоть до значений $J_{max} = 101$ и $K_{a\,max} = 19$, т.к. только линии, отвечающие переходам на данные K_a, присутствовали в зарегистрированном диапазоне.

В дальнейшем будут рассмотрены менее интенсивные линии двух других изотопологов дихлорметана, $CH_2{}^{35}Cl{}^{37}Cl$ и $CH_2{}^{37}Cl_2$, также наблюдаемые в экспериментальном спектре.

Результаты

Проведена интерпретация спектра молекулы $CH_2{}^{35}Cl_2$, в ходе которой определены положения 1466 вращательных переходов, отнесенных к полосе ν_4.

Заключение

В результате анализа вращательного спектра высокого разрешения молекулы $CH_2{}^{35}Cl_2$ в диапазоне 0,075–1,090 ТГц определены положения 1466 спектральных линий. Полученные данные необходимы для решения обратной спектроскопической задачи на основе модели эффективных операторов.

Список литературы

1. Sun, X. Removal of gaseous volatile organic compounds via vacuum ultraviolet photodegradation: Review and prospect // Journal of Environmental Sciences. – 2023. – Vol. 125. – P. 427–442.
2. Thurston, G.D. Outdoor Air Pollution: Sources, Atmospheric Transport, and Human Health Effects / G.D. Thurston – Text : direct // International Encyclopedia of Public Health. 2017. – P. 367–377.
3. Mitra, S. Organic Chlorides in Petroleum Crude Oil: Challenges for Refinery and Mitigations // ChemBioEng Reviews. – 2022. – Vol. 9, № 3. – P. 319–332.
4. Лестев, А.Е. Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперабатывающего оборудования // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 72, № 12. – С. 68–73.
5. Duncan, J.L., Nivellini G.D., Tullini F. Methylene chloride: The mid-infrared spectrum of an almost vibrationally unperturbed molecule // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1986. – Vol. 118, № 1. – P. 145–162.
6. Myers, R.J., Gwinn W.D. The Microwave Spectra, Structure, Dipole Moment, and Chlorine Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Methylene Chloride // The Journal of Chemical Physics. – 2004. – Vol. 20, № 9. – P. 1420–1427.
7. Tullini, F. The far-infrared spectrum of methylene chloride // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1989. – Vol. 138, № 2. – P. 355–374.
8. Ulenikov, O. High–resolution spectroscopy of C_2H_3D: Line positions and energy structure of the strongly interacting ν 10, ν 7, ν 8, ν 4 and ν 6 bands // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 279. – P. 121401.
9. Watson, J. K. G. Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – Vol. 46. № 5. – P. 1935–1949.
10. Kisiel, Z., Białkowska-Jaworska E., Pszczółkowski L. Nuclear quadrupole coupling in Cl2C=CHCl and Cl2C=CH2: Evidence for systematic differences in orientations between internuclear and field gradient axes for terminal quadrupolar nuclei // The Journal of Chemical Physics. – 1998. – Vol. 109, № 23. – P. 10263–10272.
11. Mallick, P.K. Rotational Spectra // Fundamentals of Molecular Spectroscopy / ed. P.K. Mallick. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. – P. 13–53.

УДК 620.179.152.1

Оценка точности геометрических измерений сферических объектов методом рентгеновской томографии

Линьюэ Цзи, А.В. Батранин
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Батранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: batranin@tpu.ru

Accuracy assessment of geometric measurements of spherical objects using X-ray tomography

Lingyue Ji, A. V. Batranin
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., A. V. Batranin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: batranin@tpu.ru

Abstract. *In this work we measured the diameter of the glass spheres by both micrometer and X-ray tomography to derive the error produced by computed tomography in measuring the diameter. The 3d data of glass spheres were analyzed using the CTAnalyzer software. The results of the study help to assess the accuracy of the computed tomography geometry measurement.*
Key words*: computed tomography, image analysis, binary image, measure error.*

Введение

В настоящее время рентгеновская томография широко применяется в разнообразных сферах научной и практической деятельности. Она успешно задействована как в области медицины, так и в промышленности для неразрушающего контроля [1–3]. Проводя процедуру сегментации из томографических изображений, получают цифровые объекты, которые обладают измеримыми геометрическими характеристиками. В данной работе приводятся результаты измерений диаметров стеклянных шариков, выбранных в качестве тестовых объектов, которые получены методом рентгеновской томографии. Приведено сравнение с измерениями диаметров с помощью микрометра. Целью данной работы является оценка точности геометрических измерений методом рентгеновской томографии высокого разрешения.

Экспериментальная часть

Томография выполнялась на экспериментальной установке Орел-МТ, разработанной в ТПУ. Объектом исследования был стеклянные шарики малого размера. При томографическом сканировании образцы помещались внутрь пенополистирола с целью их фиксации в процессе сканирования [1]. Использовалось три режима съемки с разным напряжением на рентгеновском аппарате: U = 60 кВ, 100 кВ, 130 кВ при токе 35 мкА. Объект поворачивался на 360 ° с шагом 0,4 °, для получения 900 проекционных снимков. Геометрическое увеличение было одинаковым для всех режимов, и было выбрано таким, чтобы размер пикселя изображений был равен 10 мкм. В результате томографической реконструкции были получены 8-битные индексированные изображения – томограммы [2]. Индексом в диапазоне 0–255 кодируется плотность материала: от черного, равного нулю, что соответствует воздуху, до белого, равного 255, что соответствует максимальной плотности объекта исследования. После получения набора томограмм их импортируют в программное обеспечение CTAnalyzer для сегментации и количественного анализа. Сегментация представляет собой процедуру выделения областей изображений, индекс которых превышает некоторое пороговое значение. Изображения становятся бинарными: фон, как правило,

кодируется нулем, а выделенный объект – единицей. Дополнительно была выполнена визуализация методом объемного рендеринга объекта исследования в программе CTvox [3] (см. рисунок 1).

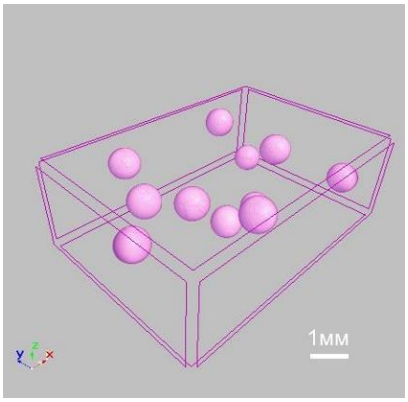


Рис. 1. Визуализация объекта исследования, стеклянных шариков, в программе CTvox

Результаты

Измерение диаметров 15 стеклянных шариков, выбранных случайно из партии, состоящей из примерно 500 шариков, производилось микрометром с электронной индикацией, с точность 1 мкм. По данным измерений микрометром средний диаметр шариков составил 1.107 ± 0.014 мм.

Для проведения томографии измеренные шарики размещали в небольшом кусочке пенополистирола таким образом, чтобы между ними было некоторое расстояние. Это делалось, чтобы области контакта между отдельными шариками не возникало, так как наличие физического контакта очень усложняет расчет. Разместить компактно удалось 11 шариков из 15, что сузило выборку и увеличило ошибку среднего.

Мы хотели изучить, как режим томографии влияет на ошибку измерения средних значений. Поэтому томография была проведена на трех режимах, при разных значениях ускоряющего напряжения. Сегментация томограмм шариков проводилась в автоматическом режиме методом Оцу, предусмотренном в программе CTAnalyzer. Значения порога сегментации при этом варьировались, в виду различий в режиме томографической съемки. В процессе измерений выяснилось, что автоматическая сегментация дает значительную ошибку, поэтому для всех образцов повторно был выбран порог сегментации вручную, с визуальным контролем результата сегментации.

В программе, после сегментации, можно получать довольной широкий список численных значений разных геометрических и морфологических параметров. Были выбраны те, которые имеют отношение к вычислению диаметров изучаемых шариков. Был вычислен объем, значение диаметра по эквивалентному объему, значение диаметра по эквивалентной площади поверхности сферы, а также степень сферичности объектов. Доверительный интервал среднего рассчитывался по формуле:

$$CI = \pm A\frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

где A – критическое значение t-распределения для 95 % вероятности по выборке; S_n – среднеквадратическое отклонение среднего; X_n - выборочное среднее; n – размер выборки.

Результаты измерений приведены в таблице №1 и на рисунке 2. Считая измерения, проведенные с помощью микрометра более точными, можно отметить, что измерения путем сегментации томограмм дают завышенные значения, т.е. наблюдается инструментальная погрешность. Это может быть связано с ошибкой измерения размера пикселя исходных изображений. Кроме этого, измерения диаметра методом подгонки по поверхности (surface-equivalent sphere diameter, ESDs) дают большую ошибку, чем измерения диаметра

методом подгонки по объему (volume-equivalent sphere diameter, ESDv). Это ошибка алгоритмов программы CTAnalyzer, на что указывает и то, что параметр «сферичность», связанный с ESDs и ESDv, не равен единице, как можно было ожидать для сферических объектов. Также, использование сегментации в автоматическом режиме приводит к еще большему отклонению от истинного значения. Режим сканирования заметного вклада в рост погрешности не вносит. В целом, расхождения измерений по томограммам с измерениями микрометром не превышают 10 % во всех случаях.

Таблица 1

Результаты измерений диаметров шариков при трех режимах сканирования

Параметр	Значение					
Напряжение, кВ	60		100		130	
Порог	108	145	104	145	101	145
Объем, мм³	0.794±0.040	0.762±0.041	0.801±0.041	0.764±0.041	0.796±0.041	0.755±0.042
ESDv, мм	1.148±0.020	1.132±0.021	1.152±0.020	1.133±0.021	1.149±0.020	1.129±0.022
ESDs, мм	1.201±0.020	1.183±0.022	1.205±0.020	1.185±0.022	1.221±0.026	1.187±0.022
Сферичность	0.915±0.003	0.917±0.001	0.913±0.003	0.914±0.001	0.887±0.029	0.905±0.003

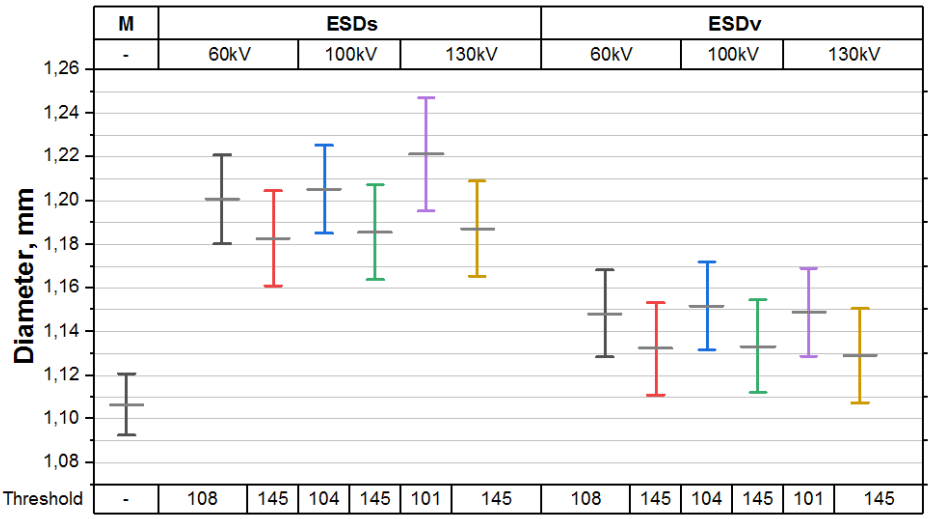


Рис. 2. Результаты измерений диаметров стеклянных шариков (M - микрометр; ESDs - эквивалентный диаметр по объёме; ESDv - эквивалентный диаметр по поверхности)

Заключение

В данной работе показано, что рентгеновская томография на использованной установке Орел-МТ обеспечивает приемлемую точность геометрических измерений. Сам процесс томографии и используемое программное обеспечения вносят систематическую ошибку в измерения, что необходимо учитывать и, по возможности, корректировать. Полученные результаты мы планируем использовать при проведении измерений объектов со сложной внутренней структурой, например, вспененные металлические сплавы.

Список литературы

1. Tkac J. et al. Possibilities of analysis of porous structures using industrial computed tomography // Engineering Failure Analysis. – 2022. – V. 137. – P. 106296.

2. Ojeda-Magaña B. et al. Detection and quantification of pore, solid and gravel spaces in CT images of a 3D soil sample // Applied Mathematical Modelling. – 2020. – V. 85. – P. 360–377.

3. Kruth J.P. et al. Computed tomography for dimensional metrology // CIRP annals. – 2011. – V. 60, № 2. – P. 821–842.

УДК 666.3-187

Особенности формирования пористой Al_2O_3-керамики из прекерамических бумаг

Юй Цзяжуй[1], Ж.Г. Забанов[1], Д.Г. Кроткевич[1], Е.Г. Смирнова[2], Е.И. Симонова[2]
Научный руководитель: к.т.н. Е.П. Седанова[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2] Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
г. Санкт-Петербург, ул. И. Черных, 4, 198095
E-mail: 3553496826@qq.com

Formation of porous Al_2O_3 ceramics from preceramic papers

Yu Jiarui[1], Zh.G. Zabanov[1], D.G. Krotkevich[1], E.G. Smirnova[2], E.I. Simonova[2]
Scientific Supervisor: PhD., E.P. Sedanova[1]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Russia, Saint-Petersburg, I. Chernyh str., 4, 198095
E-mail: 3553496826@qq.com

Abstract. *The results obtained in this study demonstrate the different behavior of bacterial cellulose and plant-cellulose based preceramic papers during pyrolysis. It was observed the bacterial fibers decompose on heating without forming any residue. Porous ceramic materials obtained by spark plasma sintering of papers are characterized by open porosity and water absorption values higher than ceramics obtained from plant-cellulose based papers under the same sintering conditions. The results obtained demonstrate the potential of using bacterial cellulose for the manufacture of preceramic papers - a promising material for the production of porous supports for hydrogen membrane systems.*
Key words*: Al2O3, spark plasma sintering, ceramics, preceramic paper.*

Введение

Мембранная технология очистки водорода перспективна в связи со своей высокой эффективностью и лёгкостью интеграции в промышленные процессы [1]. Мембрана обычно состоит из разделительного слоя – тонкой пленки на основе водородопроницаемых металлов – и пористой керамической подложки. Благодаря своим свойствам, как прочность и стабильность при высоких температурах, керамические мембраны на основе Al_2O_3 имеют высокий потенциал применения.

В данной работе рассмотрен новый подход к получению пористой Al_2O_3-керамики с использованием прекерамических бумаг. Прекерамические бумаги, представляют собой матрицу из целлюлозных волокон с заключенным в нее порошком. Применение бумаг предполагает возможность составления многослойных бумажных композиций перед спеканием. Каждому слою можно придать требуемую форму, так как бумаги легко поддаются резке, а также определить его состав и чередовать слои бумаг с другими материалами [2].

Бактериальная целлюлоза считается в настоящее время одним из наиболее идеальных видов целлюлозы, используемых для производства бумаги [3]. При этом опыт использования такой целлюлозы для получения прекерамических бумаг в литературе на 2024 год не рассмотрен.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование особенностей формирования пористой Al_2O_3-керамики из прекерамических бумаг на основе целлюлозных волокон растительного происхождения и бактериальной целлюлозы.

Материалы и методы исследования

Для исследования были подготовлены высоконаполненные (90 масс. % наполнителя) прекерамические бумаги с порошковым наполнителем Al_2O_3. Для производства бумаги с использованием растительной целлюлозы использовалась целлюлоза из древесины хвойных пород и целлюлоза из древесины лиственных пород. В качестве наполнителя применялся порошок α-Al_2O_3 с фракцией (0,8–1,5) мкм. Для лучшего удержания порошка в бумагах использовались удерживающие добавки: анионный крахмал и полиакриламид. Перечисленные компоненты смешивались в водном растворе и подавались на бумагоделательную машину (SUMET, Германия) для формирования бумажного листа. Также для получения бумаг использовалась бактериальная целлюлоза, синтезированная на базе Санкт-Петербургского Государственного Университета Промышленных Технологий и дизайна. Для формирования листов бумаги с бактериальной целлюлозой удерживающие добавки в водную суспензию не добавлялись.

Для изучения процессов, протекающих при термообработке прекерамических бумаг, осуществлялся термический анализ, а именно термогравиометрия (ТГ). Измерения ТГ проводились на приборе Netzsch 449F3 TG/DSC. Температура печи была программирована на линейное повышение от 40 до 1000 ºС со скоростью 20 ºС /мин. Реакционная среда - аргон.

Из сформированных прекерамических бумаг с разной целлюлозой методом искрового плазменного спекания (ИПС) были получены образцы Al_2O_3-керамики. Бумажные диски, помещались в графитовую пресс-форму, которая размещалась в камере установки SPS 10-4 (GT Advanced Technologies, США). Искровое плазменное спекание осуществлялось в среде аргона при температуре 1400 ºС, давлении 10 МПа в течение 5 минут.

Фазовый состав полученных материалов анализировался на основе результатов, полученных методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuKα излучение, λ = 0,154 нм). Кажущаяся плотность, открытая пористость и водопоглощение полученных при ИПС керамик оценивалась методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 24409-80.

Результаты

На рисунке 1 представлены результаты термического анализа прекерамических бумаг.

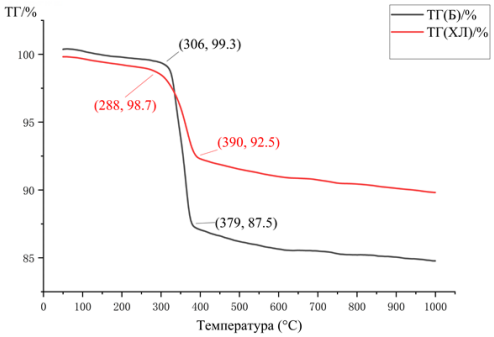


Рис. 1. Кривые термического анализа прекерамических бумаг на основе целлюлозы бактериального (Б) и растительного (ХЛ) происхождения

Анализируя кривые ТГ анализа для двух видов прекерамических бумаг, можно отметить, что в процессе термообработки потеря массы материала происходит в три этапа. Первому этапу соответсвует температурный диапазон от 40 до 300 ºС. Повышение температуры свыше 100 ºС способствует удалению влаги с поверхностей и из структуры органических волокон, что соответствует плавному снижению кривой в пределах (1–1,5) % до температуры нагрева 200 ºС. Входящие в состав бумаг с растительной целлюлозой удерживающие добавки также разлагаются до 200 ºС. Разложению компонентов растительной целлюлозы – гемицеллюлозы, лигнина – соответствуют температурные диапазоны (200–260) и (280–500) ºС, соответственно

[4]. Таким образом плавное снижение массы бумаги ХЛ при нагреве до 288 ºС демонстрирует начало процесса разложения целлюлозы. В случае с бактериальной бумагой также наблюдается плавное снижение массы до температуры 306 ºС. Дальнейший нагрев ведет резкому снижению массы прекерамической бумаги с растительной и бактериальной целлюлозой на 6,2 и 11,8 %, соответственно. В результате термического разложения растительной целлюлозы происходит образование некоторого количества углерода – порядка 20 % от массы волокон, смол [4]. Таким образом нагрев прекерамических бумаг с целлюлозой растительного происхождения до 1000 ºС (этапы два и три) ведет к разложению органических компонентов с образованием остатка. В случае с образцом Б снижение массы происходит интенсивнее, что может говорить о меньшем количестве или отсутствии продуктов разложения бактериальной целлюлозы.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, полученные при ИПС двух видов прекерамических бумаг образцы включают в себя только фазу α-Al_2O_3 с ромбоэдрической кристаллической решеткой с параметрами a = 4,80 Å и c = 12,92 Å.

Как видно из результатов гидростатического взвешивания (таблица 1), образцы керамики, полученные из бумаг с целлюлозой растительного происхождения, характеризуются большей плотностью (около 55 % от плотности Al_2O_3), чем образцы из бумаг с бактериальной целлюлозой (около 51 %). При этом образцы из бумаг с бактериальной целлюлозой характеризуются большими показателями открытой пористости и водопоглощения.

Таблица 1

Результаты гидростатического взвешивания образцов Al_2O_3-керамики

Шифр образца	Кажущаяся плотность, г/см^3	Открытая пористость, %	Водопоглощение %
Б	2,07	68	20
ХЛ	2,21	51	15

Заключение

Результаты, полученные в рамках исследования, демонстрируют различное поведение прекерамической бумаги на основе бактериальной целлюлозы и целлюлозой растительного происхождения при пиролизе. Установлено, что бактериальные волокна разлагаются при нагреве с меньшим количеством остатка. Керамические материалы, полученные при искровом плазменном спекании бумаг, характеризуются большими показателями открытой пористости и водопоглощения, чем для керамики из бумаг на основе целлюлозы растительного происхождения при аналогичных условиях спекания. Полученные результаты демонстрируют потенциал использования бактериальной целлюлозы для получения прекерамических бумаг – материала для производства керамики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГЗ Наука, проект FSWW-2024-0001.

Список литературы

1. Zito P.F., Brunetti A., Barbieri G. Hydrogen concentration and purification by membrane process: A multistage analysis // Renewable Energy. – 2023. – P. 119243.

2. Kashkarov E.B., Krotkevich D.G., Mingazova Y.R., Pushilina N.S., Syrtanov M.S., Lider A.M., Travitzky N., Functionally graded laminated composites fabricated from MAX-phase filled preceramic papers: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, № 5. – P. 2062–2072.

3. Torgbo S., Sukyai P. Biodegradation and thermal stability of bacterial cellulose as biomaterial: The relevance in biomedical applications // Polymer Degradation and Stability. – 2020. – Vol. 179. – P. 109232.

4. Sinha S. Modelling of pyrolysis in wood: a review // SESI Journal. – 2000. – Vol. 10, № 1. – P. 41–62.

УДК 539.124.6:621.315.592

Применение позитронной аннигиляционной спектрометрии для изучения изменений в стали 40CrNiMoA после высокоскоростной резки

Цзян Цуй[1], Р.С. Лаптев[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф-т.н. К.П. Арефьев
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ttszyan@mail.ru

Application of positron annihilation spectrometry to study changes in 40CrNiMoA steel after high-speed cutting

Jian Cui[1], R.S. Laptev[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. K.P. Arefiev
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ttszyan@mail.ru

Abstract. *40CrNiMoA steel is an important structural steel with high strength, corrosion resistance and good impact strength. It is used in a wide range of industrial applications to produce strong structures and parts capable of operating in harsh environments. The formation of a white layer on the material surface during high speed cutting is one of the problems associated with machining steel products. It has been shown that white layer formation depends on various high-speed cutting parameters including cutting speed, feed and depth of cut. Variations in these parameters affect the thickness and structure of the white layer as well as the properties of the steel being machined [1].*
Key words*: 40CrNiMoA hardrned steel, high-speed cutting, white layer, positron annihilation spctroscopy, atomic-scale defects.*

Введение

Сталь 40CrNiMoA – важная конструкционная сталь, обладающая высокой прочностью, коррозионной стойкостью и хорошей ударной вязкостью. Она используется в самых разных областях промышленности для изготовления прочных конструкций и деталей, способных работать в суровых условиях. Образование белого слоя на поверхности материала при высокоскоростном резании является одной из проблем, связанных с обработкой стальных изделий. Было показано, что образование белого слоя зависит от различных параметров высокоскоростного резания, включая скорость резания, подачу и глубину резания. Изменения этих параметров влияют на толщину и структуру белого слоя, а также на свойства обрабатываемой стали [1].

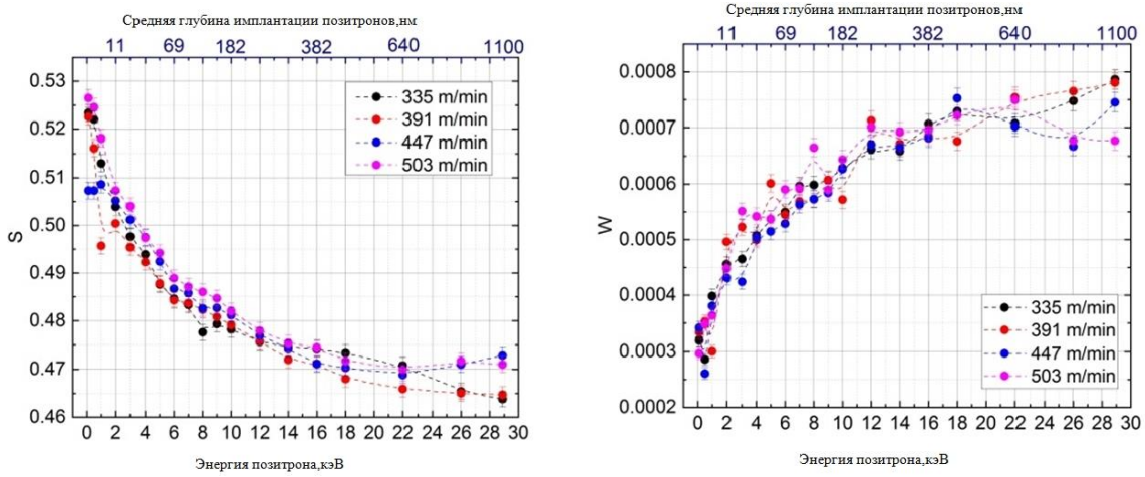
Экспериментальная часть

На токарном станке с ЧПУ MULTUS B400-W были проведены однофакторные испытания при сухом резании, т.е. без использования смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ). В качестве режущего инструмента использовались вставки из кубического нитрида бора (PCBN). Передний угол инструмента – гамма γ_0 = 5°, задний угол – α_0 = 7°, угол резания и наклона главный режущей кромки – k_r = 90° и λs = 0°, радиус при вершине – r_c = 0,8 мм. Испытательный материал - конструкционная сталь 40CrNiMoA, нагреваемая до 850 °C, удерживаемая в течение 2 часов, закаленная в 10 % соленой водой, отожжённая при 320 °C, затем выдерживаемая в течение 4 часов до твердости HRC60. Размер образца составлял 10x10x2 мм. Скорость резания изменялась от 335 м/мин до 503 м/мин.

Белый слой изучался с помощью доплеровского уширения аннигиляционной линии с переменной энергией позитронов на установке ОИЯИ в Дубне (Россия) [2, 3]. Использовался моноэнергетический поток позитронов диаметром 5 мм и интенсивностью 10^6 $э^+$/с. Диапазон энергий имплантируемых позитронов составлял от 0,1 до 30 кэВ. Проводились измерения доплеровского уширения и регистрировалось аннигиляционное γ-излучение с помощью HPGe-детектора модели GEM25P4-70 (AMETEK ORTEC, США) с энергетическим разрешением 1,20 кэВ, интерполированного на энергию 511 кэВ. Полученные спектры DBS анализировались путем выделения параметров S и W, определяемых как отношение зоны под центральной или крыльевой частью линии аннигиляции к общей площади под этой линией, соответственно.

Результаты

На рисунке 1 показаны результаты послойного анализа с использованием позитронного пучка переменной энергии для стали 40CrNiMoA после высокоскоростной резки с различными скоростями резания. Максимальная глубина анализа при энергии 30 кэВ с учетом пробега позитронов соответствует толщине ~ 1,1 мкм. Характерное увеличение параметра S для низкоэнергетических позитронов, наблюдаемое во всех спектрах, вызвано увеличением числа позитронов, аннигилированных из поверхностного состояния. При энергии выше 18 кэВ все позитроны аннигилируют внутри материала, и лишь незначительное число позитронов может диффундировать и аннигилировать на поверхностных дефектах. Обычно параметр S можно рассматривать как интегральную характеристику, представляющую общий уровень дефектов в открытом объеме, как показано выше, в случае высокоскоростной резки стали на него также влияют фазовые превращения. Фазовые превращения из мартенситной фазы в аустенитную сопровождаются снижением параметра S [4, 5]. Таким образом невозможно отделить вклад от фазовых превращений в стали при высокоскоростном резании, связанных с накоплением деформационных или закалочных дефектов, и далее мы будем рассматривать только их суммарный эффект.



(a) **(b)**

Рис. 1. Глубинный профиль параметров S (a) и W (b) для белого слоя в образцах из стали 40CrNiMoA при различных скоростях резания (*f=0,2мм/об, t=0,20мм*)

Заключение

Высокие значения параметра S и низкие значения параметра W для позитронов с низкой энергией, наблюдаемые во всех спектрах, указывают на высокую долю позитронов, аннигилировавших с электронами атомов тонкого поверхностного слоя и очевидно наиболее дефектного. Так же видно, что для образцов, разрезанных со скоростями 447 м/мин и 503 м/мин,

наблюдаются более высокие значения параметра S и низкие значения параметра W для позитронов с энергией ~ (25-30) кэВ по сравнению с образцами, разрезанными со скоростями 335 м/мин и 391 м/мин. Это свидетельствует о том, что высокая скорость резки приводит к увеличению плотности дефектов - позитронных ловушек во внутренней части образца.

Список литературы

1. Poulachon G, Albert A, Schluraff M. An experimental investigation of work material microstructure effects on white layer formation in PCBN hard turning // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2005. – V. 45 (2). – P. 211–218.
2. Horodek P. et al. Slow positron beam at the JINR, Dubna // Nukleonika. – 2015. – Vol. 60. – P. 725–728.
3. Horodek P.et al. Development of positron annihilation spectroscopy at LEPTA facility//Physics of Particles and Nuclei Letters. – 2014. – Vol. 11, № 5. – P. 708–712.
4. Rementeria R. et al. Positron annihilation spectroscopy study of carbon-vacancy interaction in low-temperature bainite // Scientific reports. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 1–6.
5. Horodek P., Dryzek J., Wr6bel M. Positron annihilation study of defects induced by various cutting methods in stainless steel grade 304 // Tribology Letters. – 2012. – Vol. 45, № 2. – P. 341–347.

УДК 620.179.16

Ультразвуковое исследование образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных методами аддитивного производства

М.М. Цыплаков
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Г.В. Гаранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mmc5@tpu.ru

Ultrasonic examination of titanium alloy Ti-6Al-4V samples produced by additive manufacturing methods

M.M. Tsyplakov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., G.V. Garanin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mmc5@tpu.ru

Abstract. *The main advantage of additive technologies is the layer-by-layer growth of products, allowing, in particular, to obtain parts with such geometric shape, which in many cases cannot be obtained by classical production methods (rolling, stamping, cutting, etc.). Microstructure formation in metal products of additive manufacturing is almost entirely determined by the configuration of printing settings: the speed of scanning of the energy beam over the surface layer of powder electron beam melting, the size of powder's particles, and the density of the energy flux supplied to the powder. Physical and technical features of ultrasonic control suggest the possibility of its implementation in additive manufacturing, since elastic waves of high frequencies propagating in the object of control, emitted and received by moving sensors, allow characterize defects and elastic properties in the volume of the printed product. In this paper, the attenuation gradient of ultrasonic wave along the construction direction of the product is measured and observed.*
Key words*: non-destructive testing, attenuation of ultrasound, additive manufacturing.*

Введение

Металлическое аддитивное производство (3D-печать) является перспективным методом изготовления специфических изделий со специальным назначением. Основным преимуществом аддитивных технологий является послойное выращивание изделий, позволяющее, в частности, получать детали с такими геометрическими формами, которые во многих случаях нельзя получить классическими методами производства (прокат, штамповка, резание и др.). По-прежнему основным недостатком аддитивной печати металлами и сплавами остаётся пористость и неравномерность микроструктуры в объеме напечатанного изделия: поры — являются концентраторами напряжений, понижают упругие свойства, и повышают риски трещинообразования, а отличие среднего размера зерна в разных участках изделия приводит к сильной анизотропии механических свойств, что в большинстве практических приложений недопустимо [1]. Дефектообразование в металлических изделиях порошкового аддитивного производства практически полностью обусловлено конфигурацией настроек печати, то есть скоростью сканирования энергетического пучка по поверхностному слою порошка, например, в случае электронного селективного спекания (EBM), размерами порошинок, плотностью потока энергии, подводимого к порошку [2, 3].

Микроструктура во многом определяет механические и прочностные свойства материалов. Вариация микроструктурных характеристик в ходе производства, например, металлических заготовок, приводит к неопределённости их механических характеристик. Таким образом формируется задача организации качественного контроля микроструктурных характеристик материалов. В серии работ Оливии Кук и соавт. [4–6] показано,

что ультразвуковые методы применимы к решению задач контроля некоторых микроструктурных характеристик, в частности, среднего размера зёрен и пористости изделий металлического аддитивного производства.

Целью настоящей работы было проведение неразрушающего ультразвукового контроля образцов титана ВТ6, полученных методом ЕВМ-печати, и установление корреляций между акустическими константами материала и его микроструктурными характеристиками.

Экспериментальная часть

Проводилось ультразвуковое исследования изделия, напечатанного методом электронно-лучевого спекания порошка сплава Ti-6Al-4V. Для акустического изучения отдельных участков изделия из него были вырезаны 14 образцов в виде пластинок толщинами около 4 мм, что схематически изображено на рисунке 1.

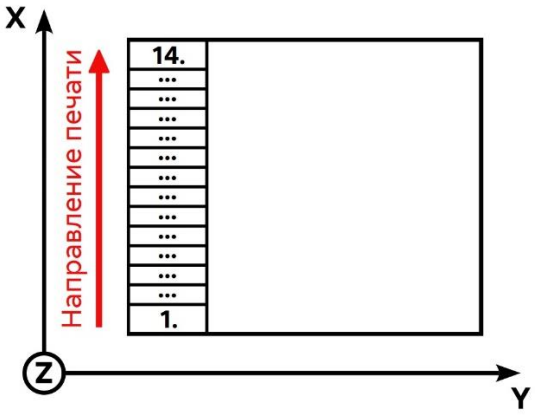


Рис. 1. Направление печати и схема нарезки образцов из изделия

Исследование проводилось в эхо-импульсном режиме одноэлементным пьезоэлектрическим датчиком-излучателем с рабочей частотой в 10 МГц, сканирующим объект контроля (ОК) в иммерсии. В качестве иммерсионной среды использовалась вода. На рисунке 2 приведены схема организации контроля и примерный вид снимаемых А-сканов.

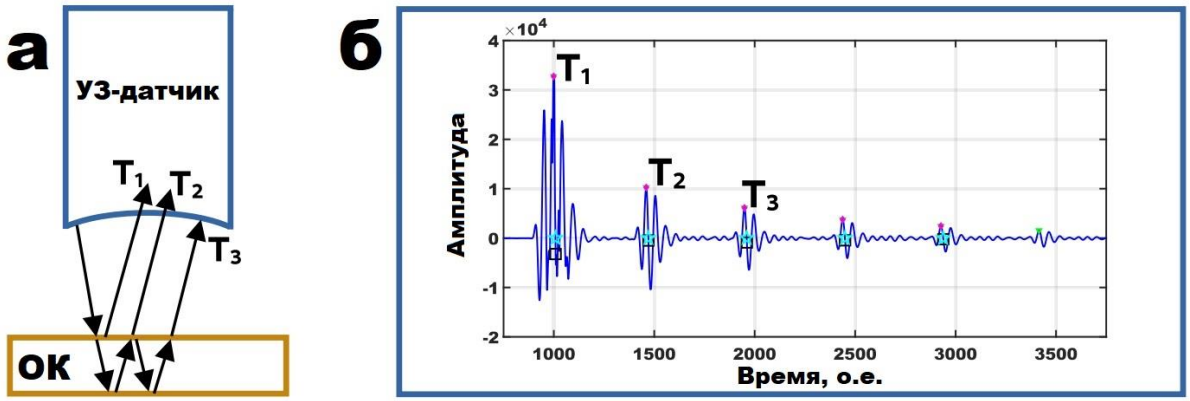


Рис. 2. Схема организации ультразвукового исследования:
(а) процесс сканирования и прием рефлекса, (б) временная развертка сигнала (А-скан)

Затухание ультразвука α (Нп/мм) в образцах определялась и рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = -\frac{1}{2t}\ln\frac{T_{n+1}}{T_n},$$

где α – коэффициент затухания ультразвука, t – время прохождения ультразвуковой волной сквозь толщу образца, T_n – амплитуда n-ого ультразвукового рефлекса, отраженной от дна образца волны, T_{n+1} – амплитуда следующего донного рефлекса.

Результаты

При обработке экспериментальных данных была выявлена следующая корреляция: затухание ультразвука тем больше, чем больше номер исследуемого образца (рисунок 3).

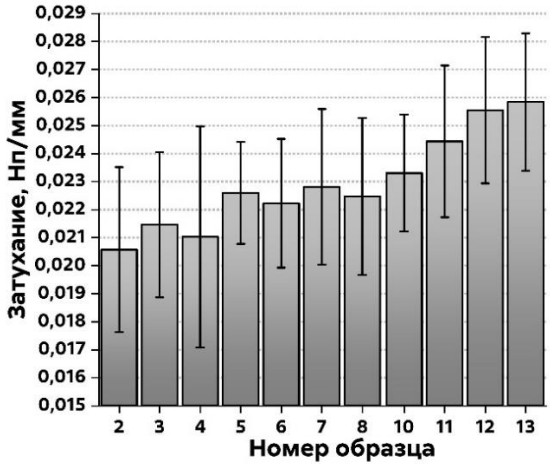


Рис. 3. Рост затухания в направлении печати исходного изделия

Легко заметить, что затухание ультразвука тем выше, чем дальше исследуемая зона изделия от его основания, то есть затухание растет вдоль направления печати.

Заключение

По итогам проведенного исследования установлено, что затухание ультразвука имеет разные значения в различных участках напечатанного изделия. В частности, замечено, что затухание звука повышается вдоль направления выращивания объекта контроля.

Среди прочих причин наблюдаемого явления, следует выделить возможное уменьшение среднего размера зерна вдоль направления печати. Проверка выдвинутого предположения является предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. Chakraborty, D., Tirumala, T., Chitral, S. et al. The State of the Art for Wire Arc Additive Manufacturing Process of Titanium Alloys for Aerospace Applications // J. of Materi Eng and Perform. – 2022. – V. 31. – P. 6149–6182. DOI: https://doi.org/10.1007/s11665-022-07128-1.

2. Daxin Ren et al. Wire arc additive manufacturing of porous metal using welding pore defects // Materials & Design. – 2023. – V. 233. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112213.

3. Amir Mostafaei et al. Defects and anomalies in powder bed fusion metal additive manufacturing // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2022. – V. 26, Issue 2. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100974.

4. Olivia Cook et al. Ultrasonic Characterization of Porosity in Components Made by Binder Jet Additive Manufacturing // Materials Evaluation. – 2022. – Vol. 80. – P. 37–44. DOI: https://doi.org/10.32548/2022.me-04266.

5. Olivia Cook et al. Use of ultrasound to identify microstructure-property relationships in 316 stainless steel fabricated with binder jet additive manufacturing // Additive Manufacturing. – 2022. – V. 51. DOI: https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102591.

6. Olivia Cook et al. Uncovering microstructural heterogeneities in binder jet printed SS316L through ultrasonic testing and X-ray computed tomography // Materials Characterization. – 2023. – V. 197. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112697.

УДК 532.54

Методика моделирования сброса хладагента при тушении пожаров

Ю.М. Чадин, Л.Ю. Марунченко, Д.С. Петров
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Архипов
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: chadinyuriy@icloud.com

Methodology for modeling refrigerant discharge during fire suppression

Y.M. Chadin, L.I. Marunchenko, D.S. Petrov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A. Arkhipov
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: chadinyuriy@icloud.com

Abstract. *A methodology for modeling refrigerant discharge using an unmanned aircraft and a model water-liquid device is proposed. An experimental unmanned aircraft system is developed, including an unmanned aircraft, a refrigerant discharge system, an external pilot station, control and monitoring lines, a telemetry transmission system, and a scientific data recording system. A nadir camera located on the unmanned aircraft and a high-speed camera system located in the refrigerant discharge region are used to capture experimental data.*
Key words*: aerial firefighting, liquid-droplet cloud, gravitational deposition, high-temperature environment, seat of fire, fragmentation and evaporation of droplets.*

Введение

Одним из эффективных способов тушения крупных пожаров, особенно в труднодоступных районах, является сброс хладагента в очаг пожара с борта самолета или вертолета. В качестве хладагента используется, как правило, тонкораспыленная вода. При воздействии распыленной воды на пламя реализуется объемно-поверхностный механизм взаимодействия. Тонкораспыленная вода охлаждает зону горения и одновременно за счет испарения блокирует паром доступ кислорода к горящим элементам. Эффективное использование этого способа базируется на закономерностях осаждения жидко-капельного облака и его взаимодействия со средой вблизи очага пожара. Эти закономерности являются фундаментальной основой для разработки оптимальных режимов использования средств авиации для тушения пожаров с учетом реальных условий.

При моделировании процессов тушения очага пожара необходимо рассматривать три стадии: процесс разрушения макрообъема жидкости, сбрасываемого из сливного устройства с образованием первичного облака полидисперсных капель [1, 2]; эволюция аэрозольного облака при осаждении в изотермических условиях [3]; взаимодействие жидко-капельного облака с очагом пожара [4, 5].

В настоящее время, в Российской Федерации для тушения крупных пожаров в труднодоступных районах, в качестве средств доставки и сброса хладагента применяются вертолеты МИ-8 с водосливным устройством типа ВСУ-5А. Проведение натурного эксперимента и параметрических исследований по определению плотности орошения поверхности и динамики движения и осаждения жидко-капельного облака с использованием ВСУ-5А приводит к большим материальным затратам. В связи с этим, в работе предложена методика по моделированию сброса хладагента с использованием беспилотного летательного аппарата и модельного водоливного устройства.

Экспериментальная часть

Для моделирования процессов сброса хладагента и определения плотности орошения, разработана экспериментальная беспилотная авиационная система, включающая в себя беспилотное воздушное судно, систему сброса хладагента, станцию внешнего пилота, линии управления и контроля, систему передачи телеметрии и систему фиксации научных данных. Общая схема экспериментального комплекса показана на рисунке 1.

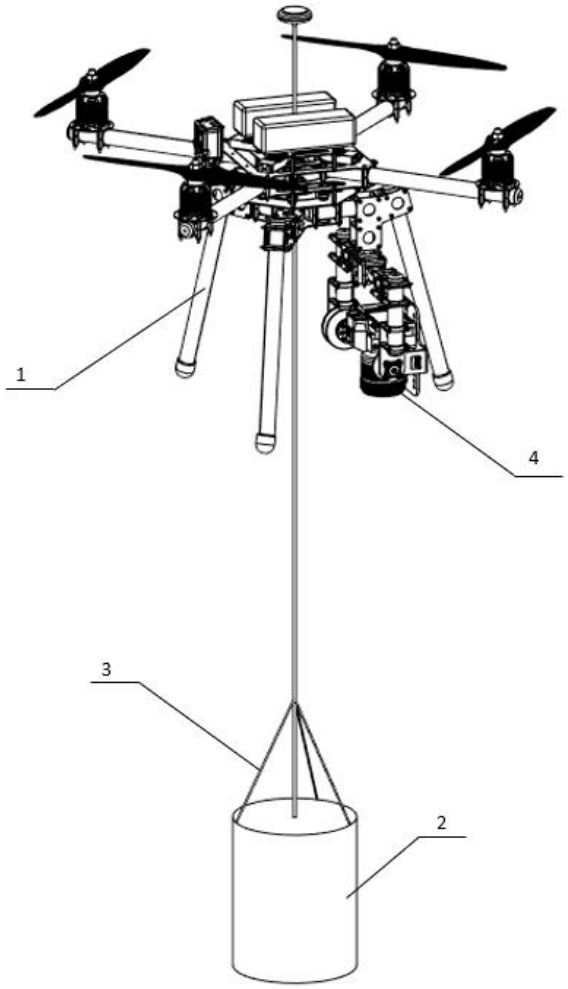


Рис. 1. Экспериментальная беспилотная авиационная система
1 – беспилотное воздушное судно, 2 – корпус водосливного устройства,
3 – несущие стропы, 4 – надирная камера

Системы сброса хладагента показана на рисунке 2 и состоит из следующих элементов: корпус водосливного устройства, запорная арматура, привод сброса воды, подвесы корпуса. Система сброса хладагента подвешивается к корпусу беспилотного воздушного судна с использованием комплекта боковых и одного центрального троса. Управление беспилотным воздушным судном и передача команды на сброс хладагента осуществляется со станции внешнего пилота как в ручном, так и в автоматическом режиме.

Для фиксации экспериментальных данных используется надирная камера, (плановая вертикальная) расположенная на беспилотном воздушном судне, и система высокоскоростных камер, находящихся в области сброса хладагента. Для обработки экспериментальных данных, поступающих с камер используются алгоритмы машинного зрения.

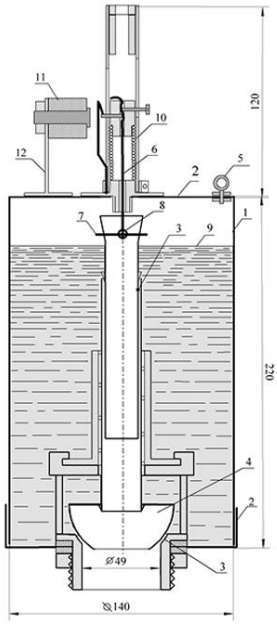


Рис. 2.Схема устройства для сброса хладагента
1 – корпус водосливного устройства, 2 – крышка водосливного устройства, 3 – клапан в сборе, 4 – полусферический запорный элемент, 5 – крепежные элементы несущих строп, 6 – управляющий тросик, 7 – шпилька крепления кольца, 8 – крепление управляющего тросика, 9 – уровень воды, 10 – пусковой пружинный затвор, 11 – электромагнит, 12 – кронштейн

Заключение

Предложена методика по моделированию сброса хладагента с использованием беспилотного летательного аппарата и модельного водоливного устройства. Разработана экспериментальная беспилотная авиационная система, включающая в себя беспилотное воздушное судно, систему сброса хладагента и систему фиксации научных данных. Для фиксации экспериментальных данных используется надирная камера, расположенная на беспилотном воздушном судне, и система высокоскоростных камер, находящихся в области сброса хладагента.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00307, https://rscf.ru/project/22-19-00307/.

Список литературы

1. Кудров М.А. Динамика объема жидкости в газовом потоке с учетом деформации дробления и срыва капель // Научный вестник МГТУ ГА. Аэромеханика и прочность. – 2010. – № 151. – С. 163–168.
2. Мешков Е.Е., Орешков В.О., Ямбаев Г.М. Образование облака капель при разрушении водяного ядра в процессе свободного падения // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 15. – С. 79–85.
3. Матвиенко О.В., Архипов В.А., Данейко О.И. [и др.] Моделирование динамики орошения подстилающей поверхности при авиационном тушении пожаров // Инженерно-физический журнал. – 2023. – Т. 96, № 5. – С. 1242–1254.
4. Алеханов Ю.В., Близнецов М.В., Власов Ю.А. и др. Метод исследования взаимодействия диспергированной воды с пламенем // ФГВ. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 57−64.
5. Волков Р.С., Кузнецов Г.В., Стрижак П.А. Анализ влияния начальной температуры распыленной воды на интегральные характеристики ее испарения при движении через зону “горячих” газов // Журнал инженерной физики и теплофизики. – 2014. – Т. 87, № 2. – С. 450–458.

УДК 538.975; 539.231; 539.951

Испытания на трёхточечный изгиб образцов сплава TiNi до и после двухсторонних ионно- и электронно-пучковых обработок поверхности

Д.В. Чепелев[1], Ф.А. Дьяченко[2]
Научный руководитель: 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, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: danielchep@inbox.ru

Three-point bending tests of TiNi alloy samples before and after double-sided ion- and electron-beam surface treatments

D.V. Chepelev[1], F.A. D'yachenko[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr., L.L. Meisner[1, 2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: danielchep@inbox.ru

Abstract. *In this study, the modified layers on the TiNi-substrate were produced by electron- (the beam energy density E_s = 3.8 J/cm^2, number of pulses n = 10) and ion- (irradiation dose D = 5.0*10^{16} cm^{-2}, accelerating voltage U = 30 keV) beam processing. The synthesis of the Ti-Ni-Ta-based surface alloy was carried out by 2-fold alternation of operations of deposition of a dopant film ($Ti_{60}Ta_{40}$ (at. %), ~100 nm thick) and liquid-phase mixing of the film/substrate using an electron-beam. The mechanical tests of the TiNi samples before and after treatments were investigated by quasi-static three-point bending tests. Electron microscopic analysis was performed by scanning electron microscopy. It has been found that double-sided treatments lead to a decrease in stresses during the accumulation stages of elastic and martensitic strains. At accumulated strains of up to ~4 %, the treatments did not lead to critical destruction of the modified layers. Microscopic cracks were found on the Ti-Ni-Ta-based surface alloy at accumulated strains of up to ~4 %.*

Key words: *nickel titanium alloy, ion- and electron-beam processing, 3-point bending tests, strength and ductility.*

Введение

Сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi) с эффектами памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ) широко используются для изготовления миниатюрных изделий медицинского и немедицинского назначения (хирургический инструментарий, имплантаты, актуаторы, датчики температуры и др.) [1]. В процессе эксплуатации данных изделий, при напряжениях больших, чем предел упругости, могут измениться их первоначальные размеры и форма, а размеры деформируемых областей при нагружении становятся соизмеримыми с размерами самой детали. Необратимое формовосстановление, часто наблюдаемое на практике, обусловлено снижением физико-механических свойств материала изделия.

Известно [2, 3], что поверхностное легирование сплавов TiNi способствует повышению их физико-механических свойств. Так, модифицировать поверхность сплавов TiNi, без критического влияния на интегральные физико-механические характеристики, можно с использованием ионно- и электронно-пучковых обработок. Тем не менее, не установлено, какое влияние оказывает модифицированный поверхностный слой на деформационное поведение сплава TiNi при механических испытаниях на трехточечный изгиб.

Цель работы – исследовать влияние двухсторонних ионно- и электронно-пучковых обработок поверхности на деформационное поведение сплава TiNi при испытаниях на трёхточечный изгиб.

Материалы и методы исследований

Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi марки ТН-1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава: Ti (баланс)-55.75 Ni-0.035 O-0.02 C-0.003 N-0.001 H (вес. %). В работе исследованы TiNi-образцы в виде прямоугольных пластин (120×10×1,3 мм), которые были вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката.

Подготовку пластин проводили следующим образом: 1) механическая обработка на виброгалтовке SP-A12 (Carlo De Giorgi, Италия) в наполнителе (фарфоровые цилиндры ZSP 3/5 (OTEC, Германия)) в течение ~100 часов. Образцы и наполнитель промывали через каждые ~50 часов галтования сначала в ацетоне, затем в воде; 2) ультразвуковая очистка поверхности (УЗО) в УЗВ-5,7 ТТЦ (Сапфир, Россия) с дистиллированной водой при $T \approx 298$ К, в течение $t = 30$ мин; 3) электролитическая полировка (3ч.CH_3COOH +1ч.$HClO_4$), время полировки t от ~5 до ~10 с., величина силы тока и напряжения $I \approx 1$ А, U от ~15 до ~20 В, температура водно-ледяной смеси $T \approx 278$ К; 4) УЗО поверхности в УЗВ-5,7 ТТЦ (Сапфир, Россия) с дистиллированной водой при $T \approx 373$ К, в течение $t = 30$ мин. TiNi-образцы, приготовленные таким способом обозначены как образцы TiNi-исходный.

Далее проведены двухсторонние обработки поверхности TiNi-образцов следующим образом: 1) Электронно-пучковую обработку низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) проводили на модернизированной установке «РИТМ-СП» (*ООО* «*Микросплав*», Россия) в следующем режиме: плотность энергии пучка $E_s = 3{,}8$ Дж/см^2, число импульсов $n = 10$ (далее – образцы TiNi-НСЭП).

2) Ионно-пучковую обработку выполняли с применением источника ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva 5.Ru и катода из тантала марки ТВЧ чистотой 99,7 масс. % (*ООО* «*Гирмет*», Россия) при дозе облучения $D = 5{,}0*10^{16}$ см$^{-2}$ и ускоряющем напряжении $U = 30$ кэВ (далее образцы TiNi-Ta^+).

3) Поверхностный сплав на основе Ti-Ni-Ta синтезировали на установке «РИТМ-СП» путем чередования операций напыления пленки на TiNi подложку и последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания системы пленка-подложка. Перед синтезом, для выглаживания поверхности и гомогенизации структуры и фазового состава поверхностных слоев, применяли НСЭП в режиме поверхностного плавления ($E_s = 2{,}5$ Дж/см^2, $n = 10$). Далее, на поверхность TiNi-образцов магнетронным методом, осаждали пленку химического состава $Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %) толщиной ~100 нм. Жидкофазное перемешивание выполняли с помощью НСЭП ($E_s = 2$ Дж/см^2, $n = 10$). Число N циклов синтеза (осаждения-плавления) повторяли 2 раза. Таким образом, ожидаемая эффективная толщина синтезированного ПС составляла ~200 нм (далее – образцы TiNi-[TiNi-Ta_{40}]ПС).

Механические испытания TiNi-образцов при квазистатическом нагружении изгибом: Испытания на трёхточечный изгиб проводили на машине серии «GP 30 DLC-0,5» («*Devotrans*», Турция) при температуре 298 ± 1 К, скорости нагружения ~0,5 мм/мин, до величины максимального перемещения траверсы равного ~18 мм. Накапливаемую и возвращаемую деформацию фиксировали в виде кривых «нагрузка F – перемещение траверсы ω», которые далее перестраивали в зависимости «напряжение σ – деформация ε». На каждый тип обработки к испытаниям на трёхточечный изгиб подвергали по 3 образца.

Результаты

По экспериментальным данным (диаграммам σ–ε, рисунок 1б) определяли напряжения начала накопления мартенситной деформации (σ_M), максимальные напряжения (σ_{max}), соответствующие максимальному перемещению траверсы до ~18 мм, а также величину пластической деформации ($\varepsilon_{пласт}$), накапливаемой в ходе испытаний.

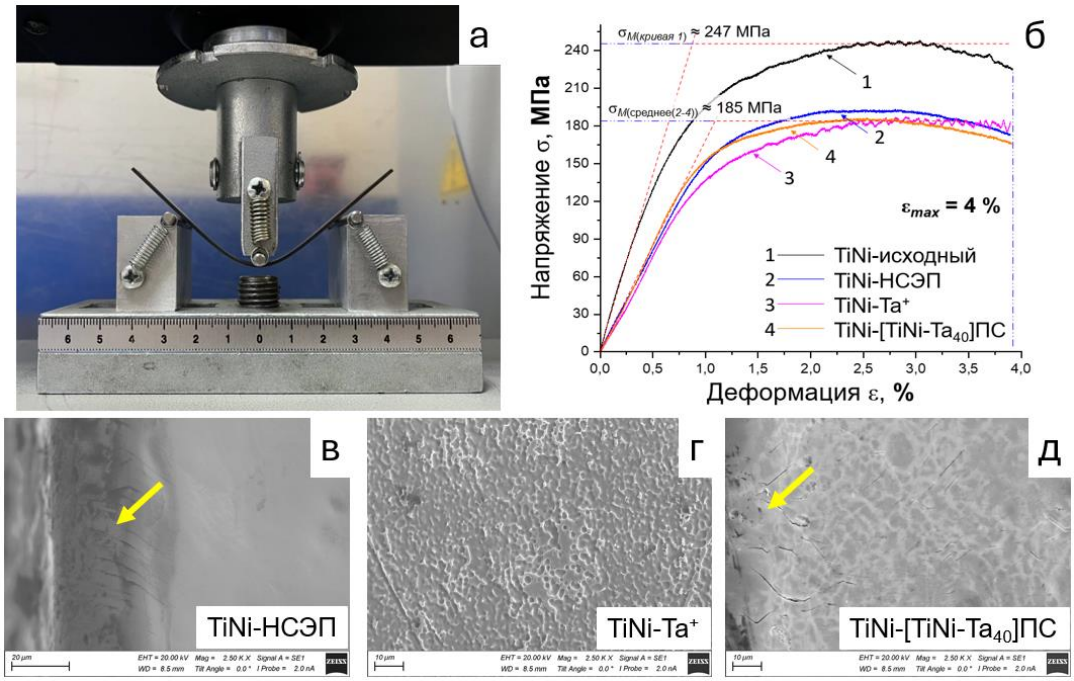


Рис. 1. Испытания TiNi-образцов на трёхточечный изгиб (а), диаграммы σ–ε, полученные при нагружении изгибом TiNi-образцов до и после модификации поверхности (б), электронно-микроскопические изображения поверхности TiNi-образцов после испытаний на изгиб (в-д, где в - образец TiNi-НСЭП, г - образец TiNi-Ta$^+$, д - образец TiNi-[TiNi-Ta$_{40}$]ПС). Стрелками показаны области с трещинами на краю образцов

Заключение

В результате исследований обнаружено, что двухсторонние ионно- и электронно-пучковые обработки поверхности образцов сплава TiNi приводят к понижению напряжений в зонах накопления упругой и мартенситной деформаций. Электронно-микроскопический анализ показал сохранение сплошности модифицированных слоёв к TiNi-подложке при квазистатическом нагружении изгибом. В областях максимальных растягивающих напряжений микротрещины не образуются на поверхности TiNi-образцов до и после ионно-пучковых обработок . В TiNi-образцах после электронно-пучковых обработок после испытаний на изгиб были обнаружены микротрещины (рисунок 1в, 1д).

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Mehrpouya M., Bidsorkhi H.C. MEMS applications of NiTi based shape memory alloys: a review // Micro Nanosyst. – 2016. – Vol. 8. – P. 79–91

2. Мейснер Л.Л. Механические и физико-химические свойства сплавов на основе никелида титана с тонкими поверхностными слоями, модифицированными потоками заряженных частиц // Физическая мезомеханика. – 2004. – № 7. – С. 169–172.

3. Yan C. [et al.] Enhanced surface hardness and tribocorrosion performance of 60NiTi by boron ion implantation and post-annealing // Tribol. Int. – 2021. – Vol. 155. – P. 106816(1–11)

УДК 621.791:620.18:620.178.1

Структурно-фазовые превращения в композитах БрАМц9-2/W, полученных методом фрикционной перемешивающей обработки

А.М. Черемнов
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Е.А. Колубаев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: amc@ispms.ru

Structural and phase transformations in CuAl9Mn2/W composite prepared by friction stir processing

A.M.Cheremnov
Scientific Supervisor: Prof., Dr., E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Material Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: amc@ispms.ru

Abstract. *This article discusses tribological characteristics, structural and phase evolution of CuAl9Mn2/W composites containing 5 and 15 vol.% W prepared using multipass friction stir processing. According to XRD such phases as α-Cu, β′-Cu_3Al, and γ-Al_4Cu_9 have been formed in the FSPed matrix. Adding tungsten in matrix with FSP resulted in enriching samples with γ-phase and formation of κ-Al_2O_3. The maximum wear resistance was achieved on the sample containing 5 % W.*
Key words: *friction stir processing, copper alloy, tungsten*

Введение

Известно, что добавление тугоплавких и высокопрочных частиц вольфрама в медную матрицу с высокой проводимостью позволяет получать композиты с высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности и износостойкости. Такие композиты могут быть использованы для создания движущихся элементов машин и устройств, высоковольтных электрических контактов, горловин сопел для ракетных двигателей и т.д. [1–3].

Однако получение композитов Cu/W высокой плотности является сложной задачей из-за больших различий в значениях теплового расширения и температуры плавления и их взаимной несмешиваемости [4, 5]. Смешивание частиц армирующего материала на твердофазной основе с пластичной матрицей может быть достигнуто с помощью фрикционной перемешивающей обработки (ФПО). Использование многопроходной ФПО может быть способом минимизации перегрева и образования дефектов армированной матрицы [6]. Процесс ФПО осуществляется при температуре не выше 0,3–0,8 от температуры плавления металла матрицы, поэтому основные процессы формирования структуры определяются растворением компонентов, вызванным деформацией, в твердом состоянии и последующим образованием новых рекристаллизованных зерен [7, 8].

Целью данной работы стало получение композитов БрАМц9-2/W методом ФПО, исследование его структуры, фазового состава и износостойкости.

Материалы и методы исследования

Заготовки бронзы БрАМц9-2 имели форму пластин из прокатанного листа толщиной 2 мм. Порошок вольфрама загружали в отверстия, просверленные в заготовках, в концентрации 5 и 15 об. % для дальнейшего получения композитов методом фрикционной перемешивающей обработки. Процесс ФПО проводили в четыре цикла обработки на экспериментальной установке для сварки трением с перемешиванием (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Параметры обработки подбирали опытным путём: скорость движения

инструмента 150 мм/мин, скорость вращения инструмента 500 об/мин, усилие внедрения 1000 кг, усилие обработки 900 кг.

Образцы вырезали перпендикулярно направлению обработки для исследования структуры и вдоль направления обработки из зоны перемешивания для проведения трибоиспытаний. Структуру исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Carl Zeiss LEO EVO 50. Фазовый состав образцов исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-7, поверхностей трения – с помощью дифрактометра ДРОН-8Н. Испытания на износ проводили по схеме «палец-диск» на трибометре TRIBOtechnic.

Результаты

Металлографические исследования показывают формирование макроструктуры, типичной для образцов после ФПО с разделением на зоны перемешивания (ЗП), термомеханического воздействия (ЗТМВ), термического влияния (ЗТВ) и основной металл, не подвергнутый обработке (ОМ). Исходная бронза БрАМц9-2 представлена крупными неравноосными зёрнами (рисунок 1а). После ФПО форма зёрен бронзы в ЗП становится близкой к равноосной по всему объему ЗП, их размер уменьшается в сравнении с исходной бронзой в 18,11 раз (рисунок 1б).

ФПО образцов композитов с вольфрамом привела к скоплению частиц W преимущественно в одном слое в середине ЗП при концентрации как в 5, так и в 15 % (рисунок 1в, г). У композита БрАМц9-2/5 % W средний размер зёрен α-Cu в ЗП по сравнению с исходной бронзой, уменьшился в 18,71 раз, у композита с 15 % W – в 16,33 раз, их форма также близка к равноосной. Размер частиц W после ФПО уменьшился в 4,86 раз при содержании 5 %, в 5,04 раз – при 15 %.

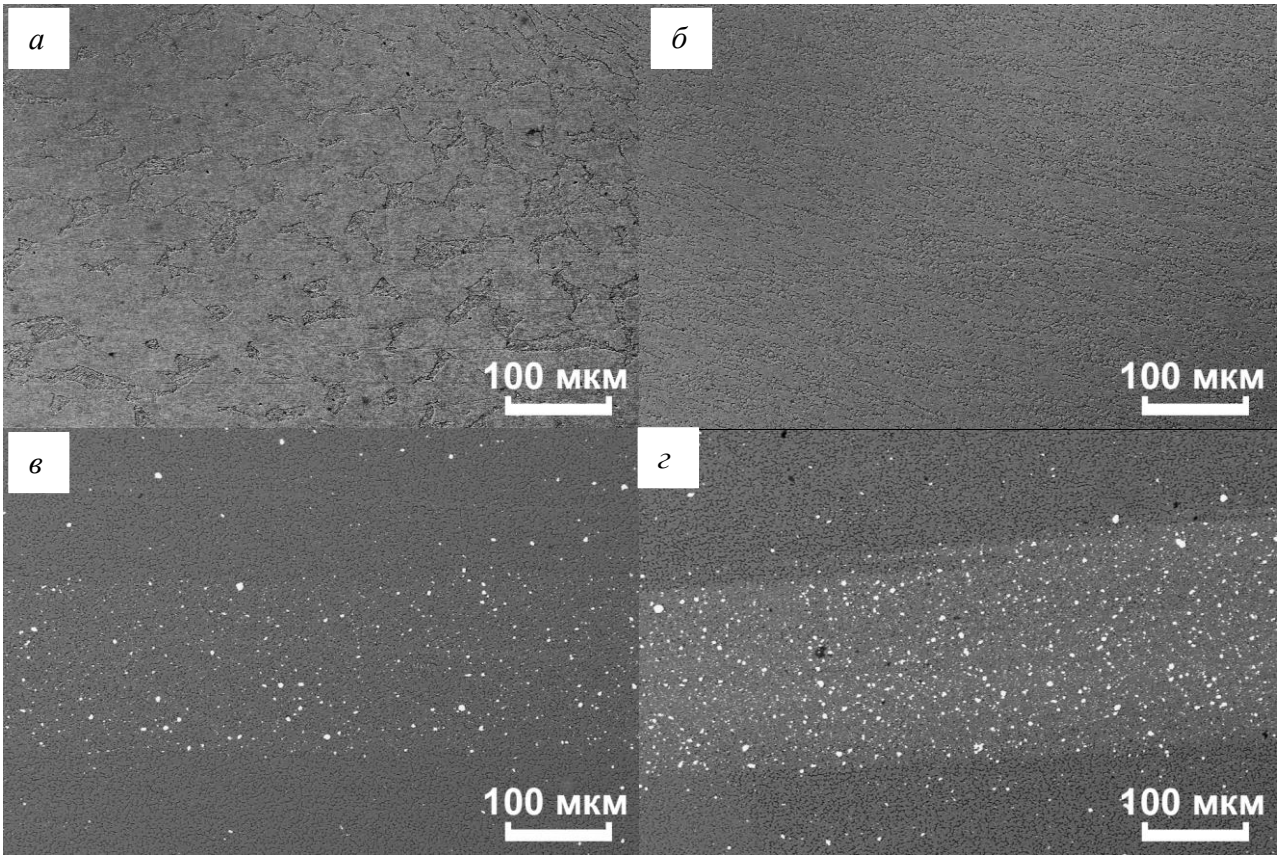


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры исходного медного сплава (а) и образцов после ФПО: БрАМц9-2 (б), БрАМц9-2/5 %W (в) и БрАМц9-2/15 %W (г)

Рентгеноструктурный анализ показал, что все образцы характеризуются наличием α-Cu и β′-Cu_3Al. Сильная пластическая деформация при повышенных температурах способствовала полному растворению β′-фазы в α-Cu(Al). При послойном переносе пластифицированного α-Cu(Al) в зону за инструментом ФПО этот металл подвергался рекристаллизации и распаду на α-Cu и β-Cu_3Al. Последний под воздействием высоких скоростей охлаждения может превращаться в β′-Cu_3Al. Добавление вольфрама при ФПО привело к обогащению образцов фазой γ-Al_4Cu_9. Процентное содержание Cu_3Al в композите с 15 % W несколько увеличивается, а γ-Al_4Cu_9 уменьшается. При этом вольфрамсодержащих соединений не было обнаружено, независимо от доли внедрённого вольфрама.

На поверхности износа образцов с вольфрамом после трения также была зафиксирована фаза κ-Al_2O_3, содержание которой уменьшилось с увеличением доли W. При этом фаз с оксидами вольфрама обнаружено не было. Наибольшая износостойкость была отмечена у образцов БрАМц9-2/5 %W (таблица 1).

Таблица 1

Трибологические свойства образцов бронзы: исходных, обработанных и легированных

Материал	БрАМц9-2 исх.	БрАМц9-2 ФПО	БрАМц9-2/5 %W	БрАМц9-2/15 %W
μ	0,3586	0,3535	0,3856	0,3681
Δ*l*, мм	0,52	0,55	0,44	0,75

Заключение

Фрикционную перемешивающую обработку применяли для получения композитов БрАМц9-2/5 и 15 об. W с равномерным распределением частиц в матрице. Структурно бронза состояла из α-Cu и β'-Cu_3Al. В результате ФПО в образцах наблюдали интерметаллид γ-Al_4Cu_9, количество которой увеличилось в образце с 5 % W и уменьшалось в образце с 15 % W. Испытания на износ показали наилучшую износостойкость образцов с 5 % W, в которых же эффект трибоокисления сопровождался образованием κ-Al_2O_3.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Lungu M.V. et. al. Tungsten-Copper Composites for Arcing Contact Applications in High Voltage Circuit Breakers // Material Science Research India. – 2020. – Vol. 17 (3). – P. 214–229.
2. Dong L.L. et. al. Recent progress in development of tungsten-copper composites: Fabrication, modification and applications // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – Vol. 75. – P. 30–42.
3. Ren F. et. al. Tribological and corrosion behaviors of bulk Cu-W nanocomposites fabricated by mechanical alloying and warm pressing // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 676 – P. 164–172.
4. Wang X. et. al. Tungsten/copper composite sheets prepared by a novel encapsulation rolling technique // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 884. – P. 161051.
5. Hou Ch. et. al. W–Cu composites with submicron- and nanostructures: progress and challenges // NPG Asia Materials. – 2019. – Vol. 11 (1). – P. 74.
6. Sharma V., Prakash U., Manoj B.V. Kumar Surface composites by friction stir processing: A review // Journal of Materials Processing Technology. – 2015. – Vol. 224. – P. 117–134.
7. Zykova A. et. al. Evolution of Microstructure in Friction Stir Processed Dissimilar CuZn37/AA5056 Stir Zone // Materials/ – 2021. – Vol. 14 (18) – P. 5208.
8. Zykova A.P. et. al. A Review of Friction Stir Processing of Structural Metallic Materials: Process, Properties, and Methods // Metals. – 2020. – Vol. 10 (6) – P. 772.

УДК 538.9

Структура, биодеградация и биосовместимость сплава Mg-Ca-Zn после микродугового оксидирования

А.А. Шишелова, А.П. Хрусталёв
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: arina.sh9906@gmail.com

Structure, biodegradation and biocompatibility of Mg-Ca-Zn alloy after microarc oxidation

A.A. Shishelova, A.P. Khrustalev
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: arina.sh9906@gmail.com

Abstract. *In this work, we studied the effect of microarc oxidation (MAO) on a magnesium alloy. The coating was obtained at different MAO durations from 5 to 15 minutes. The effectiveness of the coating was assessed in terms of structure, composition, adhesion, biodegradation and in vitro/in vivo studies. The results of the studies showed that a magnesium alloy with MAO coating is a promising alloy for biomedical applications.*
Key words*: magnesium alloys, coating, micro-arc oxidation.*

Введение

Магний и его сплавы часто используются в качестве биоразлагаемых костных имплантатов и стентов из-за хорошей биосовместимости и физико-механических свойств, таких как высокая прочность и низкий модуль Юнга. Однако нестабильное деформационное поведение в процессе биодеградации не позволяет прогнозировать их свойства в процессе заживления для успешной реабилитации [1, 2]. За последние годы проведено множество исследований по повышению механических характеристик сплавов на основе магния. Легирование кальцием и цинком позволяет добиться повышение прочности и жесткости магниевых сплавов и по сравнению с Mg увеличить коррозионную стойкость [3,4]. Однако сплавы Mg-Ca-Zn также имеют высокую скорость биодеградации, что не позволяет имплантатам выполнять свою опорную функцию. В качестве решения проблем коррозии применяются покрытия, полученные разными методами, фазовый состав которых существенно различается. Целью данной работы является создание покрытия методом микродугового оксидирования (МДО) для снижения биодеградации магниевых сплавов.

Экспериментальная часть

В данной работе покрытие наносили методом МДО на сплав Mg-Ca-Zn составом: Mg – 98 %, Ca – 0,5 %, Zn – 1,5 %. Образцы из полученного сплава Mg-Ca-Zn покрывали в ванне МДО объемом 10 литров из нержавеющей стали с барботажем для перемешивания электролита и змеевиками для его охлаждения. Температура электролита поддерживалась в интервале 20–25 °C. Охлаждение осуществляли с помощью чиллера. К ванне МДО подключали однополярный импульсный источник питания ARCCOR мощностью 6 кВт, разработанный АО ЭлеСи. Для покрытия использовали слабощелочной фосфатно-боратный электролит Manel-W (pH = 8–9), разработанный АО «МАНЭЛ». Использовали следующие режимы формирования покрытий: напряжение 450 В, длительность импульса 150 мкс, частота следования импульса 50 Гц. Для дальнейшего определения оптимального фазового состава и свойств поверхности образцы выдерживали в электролите 5, 10 и 15 минут.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры в поперечном сечении тонких фольг проводили на просвечивающем электронном микроскопе (TEM) JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 kV на оборудовании ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН. Микроструктура покрытий была характеризована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific, USA) в сочетании с микроанализатором элементного состава. Адгезионную прочность исследовали скретч-тестом с линейно возрастающей нагрузкой от 0,01 Н до 30 Н со скоростью нагрузки 29,99 Н/мин. Эксперимент проводили с помощью алмазного индентора Rockwell с диаметром 100 μm. Скорость движения индентора составила 5,25 мм/мин. Для оценки биоразложения, образцы в асептических условиях погружали в синтетическую культуральную среду DMPI-1840 с низким содержанием питательных микроэлементов и оценивали изменение массы образцов спустя 20 дней. Для исследования цитосовместимости поверхности сплавов с покрытием использовали мезенхимальные клетки, выделенные из жировой ткани. Для исследования биосовместимости сплавов Mg-Ca-Zn с покрытием было проведено хирургическое лечение бедренной кости кроликов. Экспериментальное исследование проведено на базе вивария Уральского государственного медицинского университета, в соответствии с «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных» и принципами, изложенными в конвенции по защите позвоночных животных, используемых для эксперимента и других целей (Страсбург, Франция, 1986). Экспериментальные исследования, направленные на изучение инновационного сплава Mg-Ca-Zn с покрытием одобрены локальным этическим комитетом УГМУ, выписка из протокола №6 от 17.06.2022.

Результаты

Из анализа ПЭМ-изображения установлено, что в результате микродугового оксидирования на поверхности сплава Mg-Ca-Zn формируется покрытие с градиентной структурой (Рис.1, а). Верхние части покрытия состоят из аморфного слоя, о чем свидетельствует характерное диффузное гало на картине микродифракции в выбранной области. Граница между аморфными слоями покрытия и подложкой является аморфно-нанокристалической. ЕДС картирование поперечного сечения тонких фольг (Рис. 1, б) показало наличие элементов Mg (30,7 ат. %), O (49,6 ат. %), P (6,1 ат. %), F (13,6 ат. %). Исследование морфологии на РЭМ показало, что сформированное покрытие имеет пористую структуру, характерную для микродугового оксидирования и обусловлено диэлектрическим пробоем слоёв МДО покрытия.

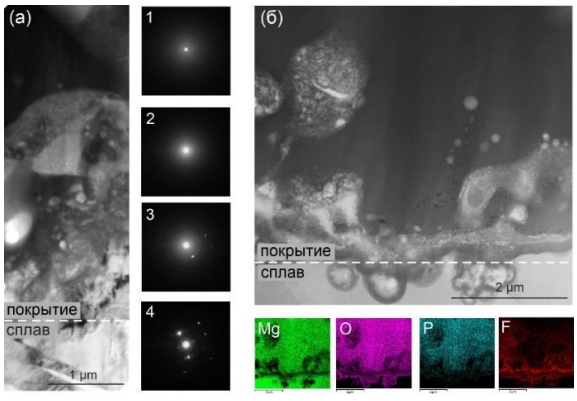


Рис. 1. ПЭМ-изображение поперечного сечения покрытия с микродифракцией выбранных участков (а) и ЭДС картирование по элементам (б) образца Mg-Ca-Zn с МДО 10 минут

Из исследования адгезионной прочности следует, что нагрузка, при которой начинается сглаживание шероховатости покрытия, уменьшается с ростом выдержки образцов в электролите. Это связано с ростом обшей шероховатости покрытия при увеличении времени выдержки образцов

Mg-Ca-Zn в электролите. С увеличением времени выдержки в электролите также растет толщина покрытия, в связи с этим полное отслоение покрытия наблюдается при большей нагрузке.

Все образцы Mg-Ca-Zn с покрытием демонстрируют существенное снижение потери массы по сравнению с образцом без покрытия после выдержки в культуральной среде DMPI-1840 в течение 20 дней. Для образцов Mg-Ca-Zn без покрытия потеря массы составила 0,16 г., а для образцов с МДО покрытием 0,03–0,04 г. Исследование цитосовместимости с мезенхимальными клетками показало, что на поверхности образца Mg-Ca-Zn без покрытия наблюдается большое количество ямок, которые образовались в процессе биоразложения спустя 24 часа культивирования. Активное биоразложение образца Mg-Ca-Zn без покрытия ограничило возможность прикрепления клеток. На поверхности образца с МДО покрытием наблюдается более плотное распределение клеточной массы.

Для исследования биосовместимости сплавов Mg-Ca-Zn с покрытием было проведено хирургическое лечение бедренной кости кроликов. При проведении клинической оценки результатов, в первые 28 дней от момента установки импланта, отмечалось полное отсутствие гнойно-воспалительных осложнений у всех животных. В зоне имплантации материала, пальпация безболезненная, местная температура не повышена, передвижение животных в клетке не затруднено. На 28 сутки, всем особям проведена компьютерная томография, на которой отмечена отсутствие выделения газа в мягкие ткани. Количество газа уменьшалось с увеличением толщины покрытия имплантатов. Имплантаты Mg-Ca-Zn с МДО 10 и 15 минут имеют четкий контур что может свидетельствовать сравнительно медленной биорезорбции в отличии от имплантата Mg-Ca-Zn с МДО 5 минут.

Заключение

Результаты проведенных исследований показали, что сплав Mg-Ca-Zn с МДО покрытием является перспективным сплавом для биомедицинского применения. В результате МДО на поверхности сплава Mg-Ca-Zn формируется покрытие с градиентной структурой. Оно успешно защищает сплав от биодеградации и увеличивает его цитосовместимость. В результате хирургического лечения бедренной кости кроликов с использованием сплавов Mg-Ca-Zn с покрытием наблюдалось полное отсутствие гнойно-воспалительных осложнений у всех животных. Однако в костномозговых каналах наблюдалось наличие газа, количество которого снижалось с увеличением толщины покрытия. Поэтому в дальнейшем необходимо проведение повторных экспериментов с ещё большей толщиной покрытия и определение оптимального времени МДО.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России проект №FSWH-2020-0022.

Список литературы

1. Wang J.L., Xu J.K., Hopkins C., Chow D.H.K., Qin L. Biodegradable magnesium-based implants in orthopedics—a general review and perspectives // Advanced science. – 2020. – Vol. 7, № 8. – Art. № 1902443.
2. Tsakiris V., Tardei C., Clicinschi F.M., Biodegradable Mg alloys for orthopedic implants–A review // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – Vol. 9, № 6. – P. 1884–1905.
3. Istrate B., Munteanu C., Antoniac I.V., Lupescu S.C. Current Research Studies of Mg–Ca–Zn Biodegradable Alloys Used as Orthopedic Implants // Crystals. – 2022. – Vol. 12, № 10. – Art. № 1468.
4. Bakhsheshi-Rad H.R., Idris M.H., Abdul-Kadir M.R., Farahany S., Fereidouni A., Yahya M.Y. Characterization and corrosion behavior of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn implant alloys // Applied Mechanics and materials. – 2012. – Vol. 121. – P. 568–572.

УДК 544.72

Столкновения капель жидкостей с компонентами водомасляных суспензий

С.А. Шуляев
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., А.Г. Исламова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: sas77@tpu.ru

Collisions of droplets with components of water-oil suspensions

S.A. Shulyaev
Scientific Supervisor: Ass. Prof.,PhD., A.G. Islamova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: sas77@tpu.ru

Abstract. *High concentrations of major anthropogenic gas emissions, such as sulfur, nitrogen and carbon oxides, are a key factor in air pollution in regions with intensive coal burning. Therefore, today the tasks of optimizing coal burning with minimal negative impact on the environment are relevant. The study presented the findings of experimental research on the behavior of droplets colliding with the surfaces of particles and substrates made of promising components of oil-water suspensions. The coal particles used had varying degrees of metamorphism and different levels of surface wettability. The properties of the resulting child droplets were calculated and maps were created to illustrate the various modes of interaction between droplets and particles. The obtained equations allow for predicting slight shifts in the boundary positions for different components of fuel mixtures. An increase in the values of the contact angle, lower values of the Weber number are required to implement the fracture mode. Additionally, differences in the characteristics of secondary crushing of droplets during the interaction with particles were identified.*
Key words*: collisions of droplets and particles; modes of interaction; oil; water; coal.*

Введение

Взаимодействие твердых частиц и капель жидкости широко распространено во многих отраслях промышленности, таких как производство электроники методом струйной печати [1], стабилизация эмульсий в пищевой [2], косметической [3] и нефтяной промышленности [3]. Такие взаимодействия критически влияют на динамику протекания технических процессов [4]. Столкновениям частиц и капель уделяется значительное внимание в области охраны окружающей среды [5]. Например, для повышения эффективности улавливания мелких частиц (<1 мкм), раствор для агломерации можно распылять в дымовые газы, таким образом контактируя с частицами летучей золы [6, 7].

Большинство исследований в данной области сфокусированы на соударении капель с плоскими твердыми поверхностями. В настоящее время выявлены основные факторы и параметры, влияющие на режимы столкновения капель жидкости с твердыми поверхностями, такие как скорость движения капли, угол столкновения и свойства поверхности [8]. Свойства жидкости, такие как вязкость, плотность и поверхностное натяжение, также играют значительную роль в процессе взаимодействия капли с частицей. Однако известно ограниченное количество исследований, посвященных столкновению капель с твердыми частицами [8, 9]. Достоверное прогностическое моделирование процессов в технологических блоках, узлах и агрегатах требует более полной информации. Математические модели, основанные на этих данных, должны учитывать некоторые особенности. Например, при столкновении капель с искривленными поверхностями, общая динамика процесса сильно зависит от кривизны поверхности мишени (частицы). Чтобы подтвердить возможность значительного вторичного измельчения капель суспензионных топлив при столкновениях,

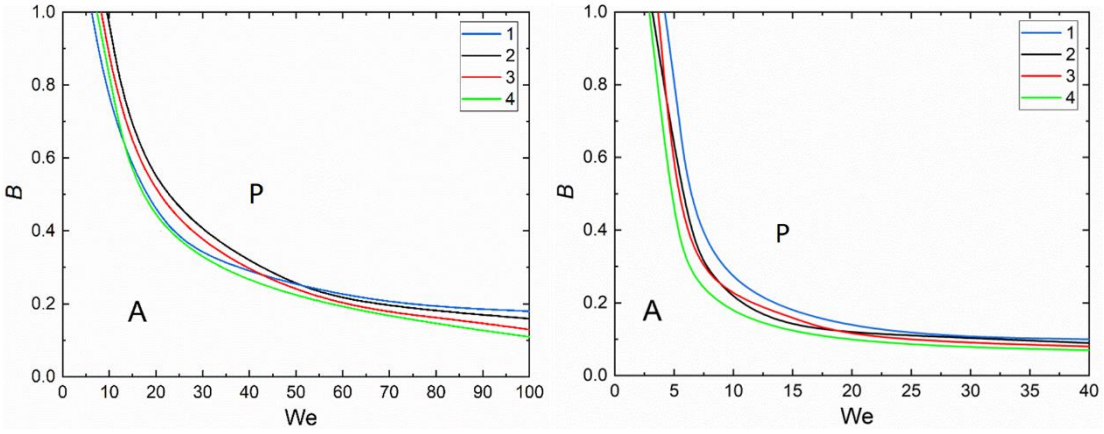
были созданы карты режимов и рассчитаны характеристики (количество, размеры, скорости движения, энергии, импульсы и т. д.) вторичных фрагментов [4]. Однако карты режимов соударений и их последствия при использовании соразмерных капель и частиц топлива пока не были изучены. Поэтому важно исследовать столкновения капель и частиц этих компонентов. Цель настоящей работы – построение карт режимов столкновений капель и твердых частиц при варьировании условий их взаимодействия.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования по изучению взаимодействия капель различных жидкостей (воды и масла) с угольными частицами проведены на основе методики, представленной в работе [8]. В качестве твердых частиц использовался уголь различных марок – фильтр-кек коксующегося угля (марка «К»), коксующийся уголь (марка «К»), бурый уголь и антрацит. При проведении экспериментов размер капель и частиц варьировался в диапазоне от 0,1 до 3,0 мм, результирующая скорость их взаимодействия составляла 0,5–2,8 м/с. Рассматривались случаи столкновения капель с сухими частицами, а также с заранее смоченными, воспроизводящими условия попадания второй и последующих капель на угольные фрагменты. При построении режимных карт использовался безразмерный линейный параметр взаимодействия (B), который позволял учитывать центричность удара, и число Вебера (We).

Результаты

На рисунке 1 представлены карты соударений капель воды и отработанного моторного масла с различными угольными частицами.



а *б*

Рис. 1. Карты режимов взаимодействия капель дистиллированной воды (а) и моторного масла (б) с углеродистыми частицами различных марок углей при $R_d = R_p$ = 1,1–1,2 мм: 1 – фильтр-кек коксующегося угля; 2 – бурый уголь; 3 – коксующийся уголь; 4 – антрацит. А – агломерация; Р – разрушение

При анализе экспериментальных результатов обнаружено, что марка угля оказывает слабое влияние на реализацию того или иного режима взаимодействия. При соударении капли жидкости с фрагментом фильтр-кека коксующегося угля происходит налипание угольной пыли на поверхность капли. Для дистиллированной воды и отработанного моторного масла в области B>0.5 зарегистрирован режим агломерации с частицами фильтр-кека коксующегося угля только при низких значениях числа Вебера (We<4). Этот эффект вызван угольной пылью, которая образуется при флотации угля в процессе его обогащения. При увеличении числа Вебера до 60–80 силы инерции преобладали над силами поверхностного натяжения, что приводило к разрушению капли. Снижение поверхностного натяжения у масла привело к смещению границы раздела между режимами разрушения и агломерации в сторону меньших значений числа Вебера по сравнению с каплями воды. Тем не менее, при разрушении капли, из-за большей вязкости масла, наблюдалось меньшее количество вторичных фрагментов.

Заключение

По результатам проведенных исследований сделан вывод о том, что для достижения устойчивой агломерации капли воды и угольной частицы требуется небольшая относительная скорость взаимодействия. Выделены основные режимы взаимодействия, построены режимные карты в координатах B(We). Результаты исследований представляют интерес для развития технологий вторичного измельчения капель жидкостей и агломерации частиц и капель. В частности, с их использованием можно решить известные проблемы налипания композиционных топлив на стенках проходных каналов форсунок и проблему разделения компонентов органоводоугольных топлив после первичного измельчения распылительными системами. Построенные карты режимов взаимодействия сухих и смоченных частиц с каплями жидкостей позволяют прогнозировать условия устойчивого формирования двух- и трехкомпонентных капель топлив.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-71-10040 (https://rscf.ru/project/23-71-10040/).

Список литературы

1. Tekin E., Smith P.J., Schubert U.S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles // Soft Matter. – 2008. – Vol. 4. – P. 703–13.

2. Dickinson E. Food emulsions and foams: Stabilization by particles // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2010. – Vol.15. – P. 40–9.

3. Hunter T.N, Pugh R.J., Franks G.V., Jameson G.J. The role of particles in stabilising foams and emulsions // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 137. – P. 57–81.

4. Yang B., Chen S. Simulation of interaction between a freely moving solid particle and a freely moving liquid droplet by lattice Boltzmann method // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – Vol. 127. – P. 474–84.

5. Zhan L., Chen H., Zhou H., Chen J., Wu H., Yang L. Droplet-particle collision dynamics: A molecular dynamics simulation // Powder Technology. – 2023. – Vol. 422. – P. 118456.

6. Cheng T., Gao Y., Chen L., Zhang Y., Zeng Q., Dong K., et al. Promoting the removal of fine particles by surfactants in a novel cyclone with heterogeneous-condensation agglomeration: A combined experimental and molecular dynamics study // Fuel. – 2022. – Vol. 322. – 125217.

7. Sun Z., Yang L., Shen A., Zhou L., Wu H. Combined effect of chemical and turbulent agglomeration on improving the removal of fine particles by different coupling mode // Powder Technology. – 2019. – Vol. 344. – P. 242–50.

8. Islamova A.G., Kerimbekova S.A., Shlegel N.E., Strizhak P.A. Droplet-droplet, droplet-particle, and droplet-substrate collision behavior // Powder Technology. – 2022. – Vol. 403. – P. 117371.

9. Mitra S., Evans G.M., Doroodchi E., Pareek V., Joshi J.B. Interactions in droplet and particle system of near unity size ratio // Chemical Engineering Science. – 2017. –Vol. 170. – P. 154–75.

УДК 538.9

Влияние синтеза поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta на фазовый состав и уровень остаточных напряжений в сплаве ВТ6

С.И. Южакова[1], М.Г. Остапенко[1,2]
Научный руководитель: 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, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: sofayjakova@gmail.com

Influence of surface modification on the phase composition and level of residual stress in Ti-Al-V alloy

S.I. Yuzhakova[1], M.G. Ostapenko[1,2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner[1,2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina str., 36, 634050
[2] Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskiy str., 2/4, 634055
E-mail: sofayjakova@gmail.com

Abstracrt. *The structural-phase state and residual stresses of the Ti–Ni–Ta-based surface alloy formed on the Ti-6Al-4V alloy substrate using the electron-beam synthesis have been studied. Surface alloy synthesis via an electron-beam melting of the [$Ti_{50}Ni_{35}Ta_{15}$(at.%)]/Ti6Al4V system leads to formation of the ~950 nm thick crystalline layer. It has been established that the formation of the surface alloy led to the occurrence of martensitic phase a′. Residual stresses of compressive-type appear in the near-surface TiNi layer and reach σ^I = - 409 MPa.*
Key words: *titanium-based alloys, surface alloy, structure, residual stresses.*

Введение

В современном мире титановые сплавы широко востребованы в различных областях промышленности [1, 2]. Одним из ведущих сплавов на основе титана является ВТ6, который используется как в авиастроении, так и в медицине [3, 4]. Тем не менее, возникает потребность в увеличении долговечности данных сплавов. Один из методов, который позволяет решить эту проблему – метод модификации поверхности с применением электронно-пучковых технологий. Известно, что обработка поверхности электронными пучками, может приводить к появлению остаточных упругих напряжений, которые могут приводить к изменению физико-механических свойств металлических материалов. Возникновение остаточных напряжений связано со структурно-фазовыми изменениями, происходящими в материале в зоне непосредственного воздействия и в прилегающих к ней областях материала. Поэтому целью данной работы является анализ влияния синтеза поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta на фазовый состав, структуру и остаточные упругие напряжения поверхностных слоев сплава ВТ6.

Материалы и методы исследования

Поверхностный сплав на образцах ВТ6 формировали путем чередования операций магнетронного осаждения пленки состава $Ti_{50}Ni_{35}Ta_{15}$ (ат. %) толщиной 100 нм на ВТ6 подложку, последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания при параметрах электронного пучка, использованного для обработки образцов TiNi. Образцы ВТ6 с данным типом ПС далее обозначены [Ti-Ni-Ta]ПС/ВТ6.

Рентгенодифракционные (РД) исследования всех образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН8Н в геометрии θ-θ с использованием линейного позиционно-чувствительного детектора MYTHEN 2R 1K. Использовались следующие параметры рентгеновских съемок: Cu-K_α излучение (λ= 1,5406 Å), напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 20 мА, интервал сканирования 2θ=20÷140 °, шаг 0.4°, время Δτ = 10 с. Проведенные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования" НАНОТЕХ" ИФПМ СО РАН (Россия, Томск). Структуру и химический состав образцов ВТ6 изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100, оснащенном системой энергодисперсионного анализа INCA Energy.

Анализ структурно-фазового состояния исследуемых образцов проводился с использованием базы данных PDF4+. Для анализа результатов в исследовании применяли стандартные пакеты программ ORIGIN, Renex и PowderCell 2.5.

Результаты

В работе был проведен анализ влияния синтеза поверхностного сплава на структурно фазовое состояние образцов ВТ6. На рисунке 1 представлена дифракционная картина для образцов ВТ6 – исходного и после синтеза поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta (рис. 1). Установлено, что исходный образец характеризуется матричной фазой α-Ti (группа симметрии P63/mmc, символ Пирсона hP8), (~90 об. %) и фазой β-Ti (группа симметрии Im-3m, символ Пирсона cI2), (~10 об. %).

Анализ дифракционных картин от образцов [Ti-Ni-Ta]ПС/ВТ6 показал, что после синтеза ПС наблюдается ряд эффектов. Во-первых, появляются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной α′′-фазе. Это также подтверждается результатами ПЭМ, приведенными ниже. Во-вторых, рефлексы основной α-фазы смещаются в область больших углов, а также полуширина данных рефлексов увеличивается относительно исходных значений. В третьих, синтез ПС приводит к уменьшению значения параметров решетки основной α-Ti фазы a = 2,9142 Å и c = 4,66929 Å, относительно значений a = 2,92459 Å и c = 4,67197 Å в исходном образце ВТ6.

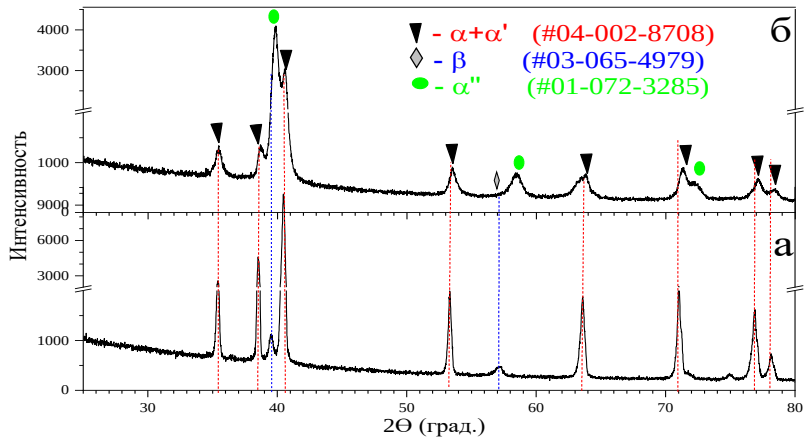


Рис. 1. Рентгенограммы от образцов ВТ6 -исходного (а) и [Ti-Ni-Ta]ПС/ВТ6(б). Симметричная схема съемки, Cu-K_α – излучение

Смещение дифракционных рефлексов и изменение параметров решетки, может быть обусловлено изменением химического состава и наличием в образцах остаточных упругих напряжений, сформированных в результате синтеза ПС.

Установлено, что синтез ПС привел к возникновению в подложке из ВТ6 значительных сжимающих (в направлении ⊥ к поверхности облучения) остаточных напряжений 1-го рода, достигающих значений $\sigma^{I}_{\perp} \approx$ - 409 МПа.

Согласно данным электронно-микроскопические исследования образцов [Ti-Ni-Ta]ПС/ВТ6 обнаружено, что толщина синтезированного поверхностного сплава составляет 950 нм. В наружном слое сформировалась преимущественно однофазная структура на основе орторомбической мартенситной фазы *a''*. В зоне термического влияния, расположенной под поверхностным сплавом, обнаруживается мартенситная *a'* фаза. Природа появления мартенситных фаз обусловлена легированием поверхностного слоя танталом (до 2 ат. %) и никелем (до 4 ат. %).

Заключение

В ходе исследования [Ti-Ni-Ta]ПС/ВТ6 было показано, что в результате синтеза поверхностного сплава на основе Ti-Ni-Ta под синтезированным слоем в материале подложки из ВТ6 сформировался подслой, который характеризуется мартенситной фазой α''. Обнаружено, что толщина синтезированного поверхностного сплава составляет 950 нм.

Анализ упруго-напряженного состояния образцов [Ti-Ni-Ta]ПС/ВТ6 показал, что после формирования на ВТ6-подложке поверхностного сплава наблюдается высокий уровень сжимающих остаточных напряжений, достигающий значений $\sigma^{I}_{\perp}\approx$-409 МПа.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0003.

Список литературы

1. Lai-Chang Zhang, Liang-Yu Chen. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. https://doi.org/10.1002/adem.201801215.
2. Paramjit Singh, Harish Pungotra, Nirmal S. Kalsi. On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications // Materials Today: Proceedings. – V. 4. – Iss. 8. – 2017. – P. 8971–8982.
3. Sujata M., MadanM., S. Bhaumik K. Fretting fatigue in aircraft components made of Ti-Al-V alloys // Procedia Engineering – 2013. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.03.284.
4. Gnedenkov, S.V., Sinebryukhov S.L., Kostiv R.E. In vivo Osteogenerating Properties of Calcium Phosphate Coatings on Ti-6Al-4V Titanium Alloy // Biomedical Engineering – 2017. DOI: 10.1007/s10527-017-9696-5.

УДК 538.975

Моделирование воздействия потока нейтронов высоких и тепловых энергий на полупроводниковые пленочные гетероструктуры

В.Р. Ямурзин
Научный руководитель: к.ф.-м. н., М.В. Булавин
Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ)
Россия, Московская область, г.Дубна, ул.Жолио-Кюри, д.6, 141980
E-mail: yamurzin.v@nf.jinr.ru

Modeling the impact of high and thermal energy neutron flux on semiconductor film heterostructures

V.R. Yamurzin
Scientific Supervisor: Ph.D., M,V, Bulavin
Joint Institute for Nuclear Research (JINR),
Russia, Moscow Region, Dubna, 6 Joliot Curie str., 141980
E-mail: yamurzin.v@nf.jinr.ru

Abstract. *This scientific study involves extensive numerical modeling using Geant4 software to examine the impact of neutrons with varying energies on semiconductor films. The research encompasses a wide range of reactions, including elastic collisions and inelastic processes. A key focus is the investigation of how neutron energy influences reactions within the semiconductor and the resulting secondary particle formation. This work is essential for comprehending the physical processes within semiconductors under neutron irradiation and has the potential to contribute to the development of new methods for controlling and manipulating semiconductor properties. The data obtained will enable more accurate prediction of semiconductor electro-physical characteristics under different conditions and may have applications in diverse fields such as nuclear energy, electronics, medical technology, and aerospace.*
Key words*: semiconduction, Geant4, SRIM, neutron.*

Введение

В настоящее время ведутся множественные работы по изучению радиационной стойкости плёнок на основе полупроводниковых гетеро-структур. Использование подобных электронных устройств открывает новые перспективы в различных областях современной науки: в электронных устройствах атомной промышленности и аэрокосмической аппаратуры.

В большинстве исследований радиационные испытания обычно фокусируются на самих электронных устройствах, а не на основных полупроводниковых материалах. Однако данные о радиационно-стимулированных изменениях параметров устройств (токи насыщения и утечки, коэффициенты усиления, напряжение пробоя) затруднительно использовать для получения информации о механизмах действия ионизирующих излучений на устройства. Поэтому актуальны исследования устойчивости фундаментальных оптических, электрических и структурных свойств полупроводниковых гетероструктур к ионизирующему нейтронному облучению [1].

В этой работе были исследованы эффекты одиночных событий, происходящих в исследуемом материале под действие ионизирующего нейтронного излучения. Численное моделирование проводилось путём прямого расчёта при помощи программного обеспечения Geant4 [2]. На основе данного моделирования в дальнейшем составляем анализ различных ядерных реакций, происходящих в материале после взаимодействия с нейтронами, образовавшихся вторичных частиц, линейной передачи энергии (ЛПЭ) и пробега.

Экспериментальная часть

Мы рассматривали мишень из объемного чистого материала с геометрией параллелепипеда (объём 1 $см^3$) и со следующими параметрами: Плотность 5.670 g/cm^3, радиационная длина 1.741 cm, ядерная длина взаимодействия 28.273 cm, Imean (средняя энергия ионизации) 424.674 eV. Элементный состав этой мишени представлен в таблице 1.

Таблица 1

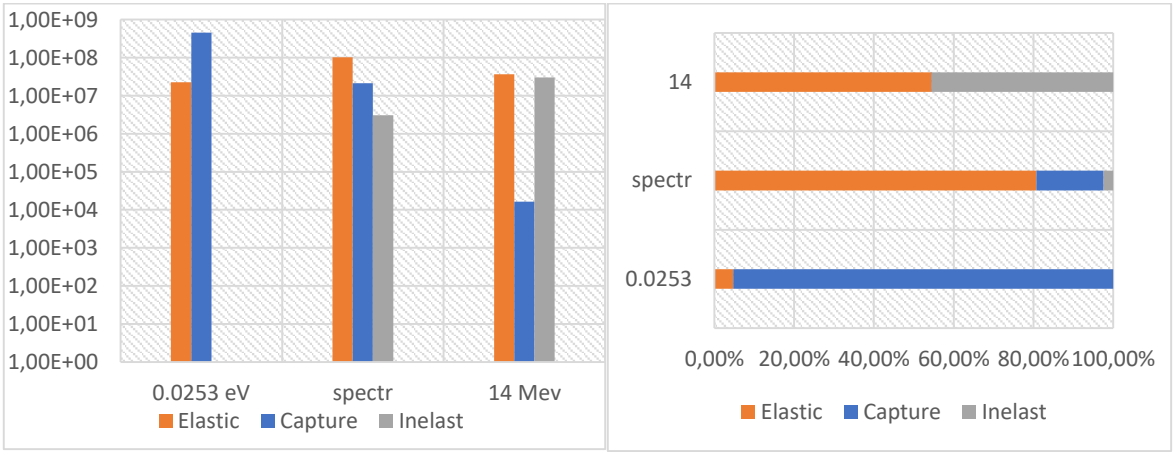
Таблица изотопов и изобилия элементов в материале мишени

Element	N	ElmMassFraction, %	Abundance, %	ElmAbundance, %
In	113	60	5	49.46
	115		95	
As	75	40	100	50.54

Каждая мишень виртуально облучалась нейтронами, прилетевшими перпендикулярно к поверхности, с энергией равной 0,0253 эВ, 14 МэВ и спектру. Последний был выбран равным спектру нейтронов экспериментального энергетического спектра нейтронов реактора ИБР-2 канала №3 на расстоянии 30 мм от водяного замедлителя.

Результаты

В ходе моделирования было определено количество произошедших реакций и образовавшихся вторичных частиц для каждой энергии нейтрона. Важным аспектом исследования было выявление процентного соотношения реакций, произошедших в материале под воздействием нейтронов. Эта информация позволяет оценить распределение вторичных частиц в материале в зависимости от энергии нейтронов и остается стабильной даже при различных потоках нейтронов, таких как поток в 10^{10} нейтронов.



a) b)

Рис. 1. Рассчитанная доля упругих, неупругих событий и реакций захвата для различных энергий нейтронного излучения a) в абсолютных единицах b) в процентном соотношении

Из анализа результатов становится ясно, что количество реакций каждого типа сильно зависит от энергии налетающего нейтрона. Эта зависимость объясняется значениями сечений реакций для элементов кристаллической решетки материала InAs, представленными выше. Для различных энергий налетающего нейтрона существует соответствующее сечение для каждого типа реакции. При энергиях тепловых нейтронов определенные реакции захвата (Capture) оказываются более вероятными в 95,24 % случаев, в то время как упругие реакции составляют всего 4,76 %. Большинство реакций захвата происходят именно на атомах индия (In), что подтверждается количеством образовавшихся ядер, равным зарядовому числу In (см. рис.).

При более высоких энергиях реакции упругих соударений становятся доминирующими (54,51 % - Elastic, 45,47 % - InElastic). Кроме того, быстрые нейтроны в основном вызывают радиационные дефекты, выбивая атомы из узлов кристаллической решетки.

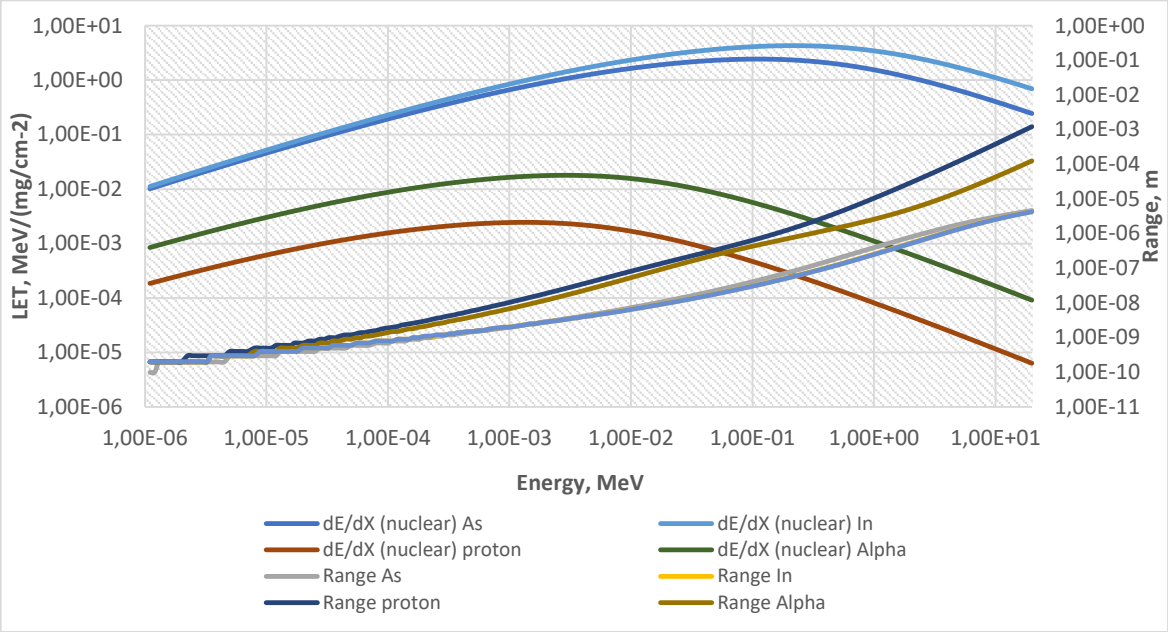


Рис. 2. Линейная передача энергии и длины пробега заряженных частиц внутри InAs в зависимости от энергии

Длина пробега заряженных частиц, отображаемая на рисунке 4, указывает на несколько важных особенностей. Лёгкие заряженные частицы, такие как протоны и альфа-частицы, способны пройти значительное расстояние в материале перед тем, как начать взаимодействие с другими частицами. С другой стороны, более тяжёлые частицы обладают меньшим пробегом и более высокими начальными значениями LET. Это приводит к образованию большого количества дефектов в точке взаимодействия этих заряженных частиц.

Тем не менее, важно отметить, что всесторонний и точный анализ должен также включать влияние электрического поля на собранный заряд, переходные процессы тока, а также рассматривать механизмы рекомбинации носителей для эффективного подтверждения этих наблюдений в реальных условиях.

Заключение

Анализ результатов свидетельствует о значительной зависимости количества реакций различных типов от энергии налетающего нейтрона в кристаллической решетке материала InAs.

В целом, результаты анализа позволяют лучше понять влияние нейтронного излучения на материал и его потенциальные последствия для устройств на его основе.

Работа выполнена рамках гранта МОН «Методы синхротронной и нейтронной диагностики материалов ядерной, термоядерной энергетики и сверхпроводящих материалов».

Список литературы

1. Bolshakova I.A., Kost Ya.Ya., Radishevskyi M.I. Resistance of Hall Sensors Based on Graphene to Neutron Radiation // Nanomaterials in Biomedical Application and Biosensors. – 2020. – P. 199–209.

2. Geant4. Physics Reference Manual // geant4 URL: https://geant4-userdoc.web.cern.ch/UsersGuides/PhysicsReferenceManual/html/index.html.

УДК 669

Electrochemical detection of lead based on laser reduced graphene oxide sensor in biological objects

SA. Aljasar, E.S. Marchenko, G.A. Baigonakov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Shujaaljasar93@gmail.com

Abstract. *In this work, a laser reduced graphene oxide (LRGO) sensor was fabricated for the electrochemical determination of lead metal in various objects. The sensor surface was characterized using a scanning electron microscope (SEM). Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was used to screen for lead in urine, river and tap water on laser reduced graphene oxide with a wide concentration range from 0.001 to 0.01 ppm and a lower limit of detection (LOD) of* 2×10^{-11} *mol/ l. Laser optimization was studied to obtain a highly conductive and stable sensor. The surface area of the electrically active sensor was increased after optimized deposition of the heavy metal lead onto the surface of laser-reduced graphene oxide. The manufactured sensor was used to detect lead in urine, river water and tap water. However, the manufactured sensors are promising for the electrochemical determination of heavy metals in real products.*
Key words*: graphene oxide, toxic metal, flexible sensor.*

Introduction

Heavy metals cause many health issues. Lead is one of the most dangerous heavy metals, which can severely damage nervous systems, reproductive systems, and cardiovascular systems. Lead exposure can result in such conditions as anemia, cancer, and developmental delays. A child's undeveloped body absorbs lead more easily, making it more dangerous. They should control food sources to ensure public safety, according to the World Health Organization (WHO) [1]. In addition to its ability to damage every organ and system in the body, lead has been determined to be a probable human carcinogen by the US Environmental Protection Agency (EPA). The concentration of heavy metals in food must be controlled and determined as high levels of lead exposure may cause miscarriage during pregnancy [2]. Thus, it is important for food safety authorities to ensure adequate monitoring and regulation of lead content in food sources. Electrochemical methods are some of the most commonly used methods for determining heavy metal. Inductively coupled plasma mass spectrometry [3], atomic absorption spectroscopy [4], and X-ray fluorescence [5] are some of these methods. Conventional methods can detect heavy metals with high precision and sensitivity. There are several limitations associated with their use, including complex sample preparation, high cost, large scale indoor analysis and need for high-skilled operators for experiments. For the determination of heavy metals, voltammetric methods are more cost-effective and easier to process. Compared to electrochemical methods, voltammetric methods have a better sensitivity and a faster process. It is crucial to find cost-effective methods for determining heavy metals in agriculture and biological objects. The heavy metal can have a detrimental effect on health, causing heightened sensitivity and potential health issues. The use of voltametric methods enables the identification of minimum concentrations of heavy metals, enhancing the accuracy of the analysis. The machine learning methods, which are also utilized, contribute to the examination of the deep analysis [6]. Voltametric methods prove to be a valuable tool for precisely detecting heavy metals.

In this work, we fabricated the laser integrated graphene oxide sensor on the flexible substrate for electrochemical determination of the real sample (river water). Solid state green laser power integrates the sensor. The sensor was characterized by SEM. It enhanced the electroactive area of the sensor after modifications. Under the optimization conditions, the lead was detected in the wide range from 0.001 to 0.01 part per million (ppm) under the limit of detection 2 x 10^{-11} mol/L. It showed that the fabricated sensor is promising for the detection of heavy metals in food products.

Research methods

Fabrication of sensor for heavy metal

First, the 10ml volume of graphene oxide with 4mg/ml concentration was taken and put into the 10ml tube for centrifugation. The centrifugation was done for 10 minutes to get the homogenous solution of graphene oxide. Then ultra-bath sonication was done for 10 minutes to get smooth solution of graphene oxide on the surface of flexible substrate. The PET was used as a substrate due to cost effective and green engineering [7]. The substrate was cut into the 35x12 mm from the green bottle, the substrate was washed three times with distilled water. Then the 350ul graphene oxide was deposited on the surface of substrate by using drop casting method. The sensor was dried for 24 hours at room temperature. Then the sensor was placed inside the laser machine to engrave the graphene oxide onto reduced graphene oxide. The optimal parameters were used to achieve the better conductivity of sensor for the determination of heavy metal. After laser treatment the sensor was carefully washed with the distilled water and dried for 1 hour at room temperature. Then the sensor was connected with copper wire to establish the electrical connection for further experiments.

Results and discussions

a. **Scan electron microscopy characterization of sensor**

Fig. 1 displays the images of the graphene oxide before and after the laser treatment, providing a visual representation of the changes it experienced. The structure of graphene oxide looks like flakes on the surface, and the white dot represents the oxygen functional groups (Fig. 1A). Fig. 1B shows that there are defects after the laser treatment because the oxygen function has been eliminated during the process of laser reduced [7]. According to [8], the laser integrated demonstrates superior conductivity compared to the graphene oxide. The graphene oxide is not a conductive material. The highly conductive material is very promising for analytical application.

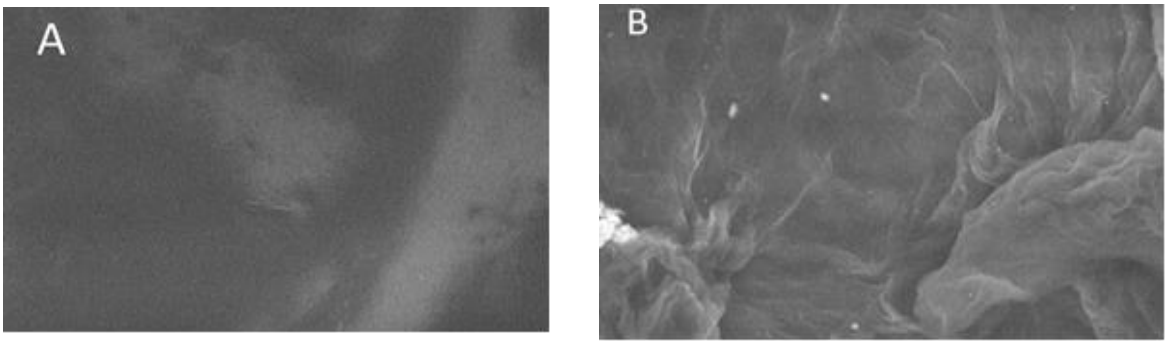


Fig. 1. SEM images of (A) before laser treatment GO and (B) after laser treatment rGO

b. Electrochemical determination of lead on graphene oxide sensor

The performance of the laser reduced graphene oxide sensor for lead determination was inquired by constructing a calibration curve for different concentrations of lead under optimal conditions [9]. According to the calibration curves obtained from the peak currents with respect to different lead concentrations a linear range of 0.001–0.01 ppm and a limit of detection (LOD) of 2×10^{-11} mol/L was obtained.

Conclusion

In this work, we fabricated a laser-based reduced graphene oxide sensor on a flexible substrate for the electrochemical determination of lead metal in urine, river water, and tap water. The sensor was manufactured under optimal laser conditions to maximize surface conductivity. The sensor surfaces were characterized using a scanning electron microscope, which indicated the presence of

surface defects, showing potential for detecting heavy metals on the surface of graphene oxide. The sensor demonstrated an excellent linear range of concentrations from 0.001 to 0.01 ppm, with a detection limit of less than 2 x 10^{-11} mol/L. The developed sensor was applied to real objects (urine, river water, strip water) to verify the sensitivity. This indicates that the developed sensor is promising for detecting real objects.

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Ministry of Education and Science of Russia project No. FSWM-2022-0022.

References

1. Francis N.S., Francis N.J., Xu Y., Saqib M., & Aljasar S.A. Identify Cancer in Affected Bronchopulmonary Lung Segments Using Gated-SCNN Modelled with RPN // In 2020 IEEE 6th International Conference on Control Science and Systems Engineering (ICCSSE). – 2020. – P. 5–9.
2. SRF N.J., SRF N.S., Aljasar S.A., Xu Y., & Saqib M. Analysis and Detection of Community Acquired Pneumonia Using PSPNET with Complex Daubechies Wavelets // Indian Journal of Computer Science and Engineering. – 2020. – P. 217–226.
3. Francis N.J., Francis N.S., Axyonov S.V., Aljasar S.A., Xu Y., & Saqib M. Diagnostic of cystic fibrosis in lung computer tomographic images using image annotation and improved PSPNet modelling // In Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – P. 12062.
4. Rafaqat S., Hafeez R., Mairaj R., Saleem A., & Rafaqat S. Pancreatic biomarkers: role in diabetes mellitus // Journal of Pancreatology. – 2023. –P. 169–177.
5. Dorozhko E.V., Gashevskay A.S., Korotkova E.I., Barek J., Vyskocil V., Eremin S.A., ... & Saqib M.A Copper nanoparticle-based electrochemical immunosensor for carbaryl detection // Talanta. – 2021. – P. 122174.
6. Dorozhko E., Kazachinskaia E., Kononova Y., Zaikovskaya A., Barek J., Korotkova E., ... & Saqib M. Electrochemical immunoassay of antibodies using freshly prepared and aged conjugates of silver nanoparticles // Talanta. – 2023. – P. 124028.
7. Rodriguez R.D., Shchadenko S., Murastov G., Lipovka A., Fatkullin M., Petrov I., ... & Sheremet E. Ultra-robust flexible electronics by laser-driven polymer-nanomaterials integration // Advanced Functional Materials. – 2021. – P. 2008818.
8. Avramchik O.A., Korotkova E.I., Plotnikov E.V., Lukina A.N., & Karbainov Y.A. Antioxidant and electrochemical properties of calcium and lithium ascorbates // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. – 2005. – P. 1149–1154.
9. Plotnikov E., Voronova O., Linert W., Martemianov D., Korotkova E., Dorozhko E., ... & Bokhan N. Antioxidant and immunotropic properties of some lithium salts // Journal of Applied Pharmaceutical Science. – 2016. – P. 86–89.

УДК 620.179.1:535.33

Advancing material characterization through positron annihilation spectroscopy

I.I. Mahmoud, A. Ibrahim
Scientific Supervisor: Dr. R. Laptev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: im01@tpu.ru

Abstract. *Positron annihilation spectroscopy has emerged as a robust technique for investigating the microstructure of condensed matter. This overview is tailored to users from diverse fields, offering insights into the method along with several illustrative applications.*
Key words*: positron-electron annihilation, positron lifetime, coincidence doppler broadening.*

Introduction

The positron annihilation spectroscopy (PAS) is a technique that uses positrons, the antiparticles of electrons, to study materials [1, 2]. When positrons encounter electrons in a material, they annihilate, releasing gamma-ray photons. By analyzing the characteristics of these photons, such as their energy and angular distribution, PAS provides information about the material's structure and defects. The fundamental concept behind utilizing positrons for defect detection is based on their sensitivity to changes in electron density caused by defects in materials.

When positrons encounter defects like vacancies or dislocations, the probability of annihilation with electrons varies, altering the characteristics of the emitted gamma-ray photons. By detecting and analyzing these changes, PAS can identify and characterize defects in materials, offering insights into their properties and structural integrity. The fundamental concept behind utilizing positrons for defect detection in techniques such as Doppler broadening spectroscopy (DBS), Coincidence Doppler broadening (CDB) spectroscopy, and positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) lies in the sensitivity of positrons to changes in electron density within material.

Research methods

Usage of positron annihilation spectroscopy (PAS) included both positron lifetime spectroscopy (PLS) and broadened Doppler spectroscopy (DBS) techniques. Positrons were generated either through radioisotopes or using a positron beam and injected into the subjects under investigation. PLS has been used to measure the lifetime of positrons before annihilation, providing information on the types of defects and densities within materials.

In addition, DBS allowed us to analyze the momentum distribution of electrons, yielding insight into the electronic structure of materials. By combining these techniques, we have gained a comprehensive understanding of the structural and properties of materials at the atomic level.

Results

The application of advanced PAS techniques has led to numerous exciting discoveries in materials science. For example, researchers have used PAS to study defects in semiconductors, including vacancies, dislocations, and dopant atoms. By understanding the behavior of these defects, scientists can optimize the performance of semiconductor devices such as transistors and solar cells. PAS can identify and characterize various types of defects in materials, including vacancies, dislocations, and point defects. In materials used in nuclear reactors, such as structural materials (e.g., stainless steel) and fuel cladding materials (e.g., zirconium alloys), defects can significantly affect mechanical properties, corrosion resistance, and irradiation behavior. PAS provides valuable information about the nature and distribution of defects, aiding in the assessment of material integrity and performance under irradiation conditions.

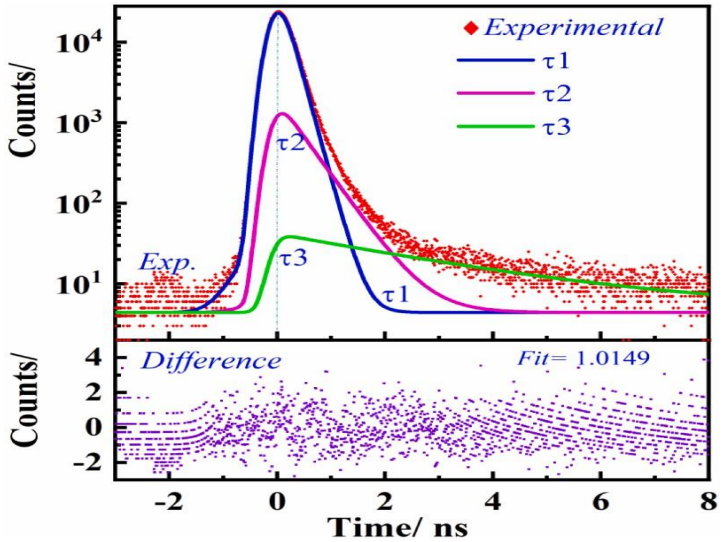


Fig. 1. An example of measured lifetime spectrum of $Y_3Al_5O_{12}$.
The graph displays the experimental data and the fitted lifetime components τ_1, τ_2, τ_3

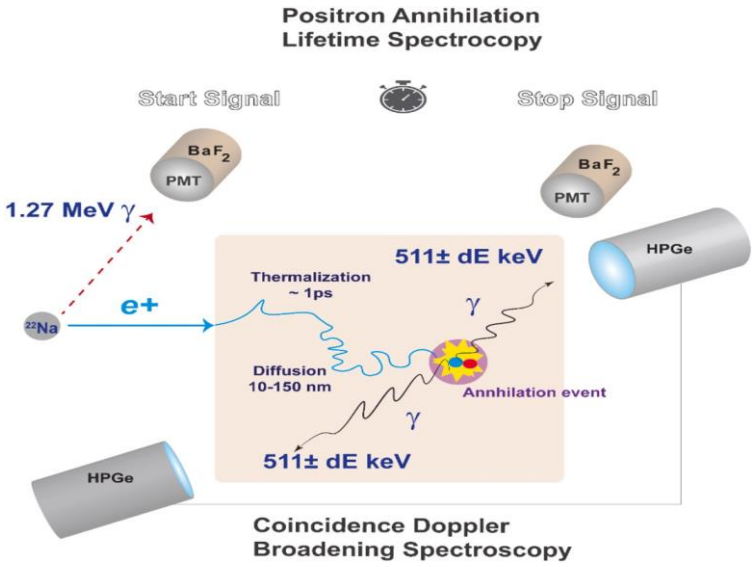


Fig .2. A schematic representation of PAS indicating basis of bulk PALS and CDB measurement

Conclusion

PAS has proven to be an effective method for studying the microstructures of condensed materials. It can explore microstructure details on an atomic scale, such as electrical structure and small-sized flaws. The primary advantages of PAS include its ability to detect minute flaws at low concentrations that are difficult to analyze using traditional techniques like TEM or X-ray diffraction. Additionally, PAS can test bulk characteristics near-surface regions, and layered structures.

Table 1

Comparison of positron annihilation techniques

Parameter	Standard PAS using radioactive sources	Slow positrons and variable energy positron beams	γ-Induced positron spectroscopy (GiPS) or accelerator-based PAS
Positron Source	Utilizes radioactive isotopes like Na-22.	Generated from radioactive decay, pair production from high-energy γ-rays, or nuclear reactions.	Positrons generated directly within the sample by pair production from high-energy γ-rays.
Positron Energy	Fixed energy, generally several hundred Kev up to 1 MeV.	Tunable energy from 0 to 30 keV, suitable for depth-resolved investigations	Determined by the energy of incident γ-rays. Spatial Resolution: Highly penetrating probe up to a centimeter of depth with atomic resolution.
Spatial Resolution	Limited, suitable For bulk defect measurements within a few hundred microns.	Provides depth-resolved probing from surface to approximately 1 μm in solids.	Suitable for bulk measurements, highly sensitive to open volume defects and dislocations. Valuable for assessing damage in structural materials, particularly in nuclear reactors.
Applications	Suitable for bulk defect studies but not for depth-resolved or surface investigations.	Ideal for surface studies, thin films, interfaces, and defects induced by ion irradiation. Suitable for both Doppler broadening spectroscopy (DBS) and positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS).	Suitable for bulk measurements, highly sensitive to open volume defects and dislocations. Valuable for assessing damage in structural materials, particularly in nuclear reactors.

References

1. Grimes R.W., Konings R.J., Edwards L. Greater tolerance for nuclear materials // Nat. Mater – 1972. – Vol. 7, № 5. – P. 683–684.
2. Ackland G. Controlling radiation damage // Science, – 2010. – Vol. 19, № 4. – P. 489–495.

УДК 519.246.87

Application of several time-frequency analysis methods to the spectral analysis of rock fracture signals

J. Luo[1], S.A. Dmitrieva[2]
Scientific Supervisor: Dr., A.A. Bespal'ko[3]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050
[2]Tomsk Research and Design Institute of Oil And Gas, Russia, Tomsk, Mira str., 70A, 634027
[3]Institute for Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Russia, Tomsk, Academichesky str., 10/3, 634055
E-mail: lulubvv@foxmail.com

Abstract. *From a signal processing perspective, the acoustic emission and electromagnetic signals emitted by rocks are non-stationary signals. The Fourier transform, which is commonly used for spectrum analysis, is not suitable for analyzing such signals. To address this problem, we used various time-frequency analysis techniques, such as the short-time Fourier transform, continuous wavelet transform, generalized S transform, and Hilbert-Huang transform (HHT). It was found that HHT provides more accurate time-frequency information and reflects a better frequency aggregation effect comparing to the other methods for analyzing such signals.*
Keywords: *short-time Fourier transform, continuous wavelet transform, generalized S transform, Hilbert-Huang transform.*

Introduction

The use of solid dielectric materials in products requiring mechanical loads can cause defects, leading to product destruction. Non-destructive testing (NDT) methods, such as Fourier transform analysis, can monitor and control defects [1, 2]. However, these methods do not provide time domain data for non-stationary signals. This paper introduces four time-frequency analysis methods: the short-time Fourier transform, Continuous Wavelet Transform, Generalized S-transform, and Hilbert Huang transform (HHT), and compares them with synthetic signals to select the most suitable method.

Research methods

The Hilbert Huang transform, consisting of empirical mode decomposition (EMD) and Hilbert Spectral Analysis (HSA), decomposes the signal into Intrinsic Mode Functions (IMFs) and calculates the IMF using the Hilbert transform to obtain the instantaneous frequency. The signal f(t) is then represented as a time-frequency spectrum of amplitude (energy) after HHT.

The signal f(t) can be expressed by the sum of the nth-order IMF component and the residual r(t), as shown in the equation (1).

$$f(t) = \sum_{i=1}^{n} c_i(t) + r(t) \quad (1)$$

However, the EMD method faces an endpoint problem, causing divergence in the upper and lower envelope of the cubic spline function. To address this, the Mirror Extending method is used. The measured signal in this paper has a characteristic of a jump change, leading to modal confusion in the decomposition process.

Results

In acoustic emission (AE) detection of dielectric materials, sudden frequency change signalsare the most common. In the meantime, it is necessary to add a frequency mutation signal and pulse signal due to friction between the experimental specimen and the fracture occurring inside the material. The simulated synthesized signal is set as shown in Table 1, the sampling rate is 1000 Hz, the number of data samples is 1000, and the synthesized signal is shown in Fig. 1.

Table 1

Expressions of synthetic signal

Expression	Time/s
$(1 + 0.2\sin(20\pi t))\cos(60\pi t + 0.5\sin(30\pi t)) + \sin(240\pi t)$	$0.5 \leq t \leq 1$
$\sin(400\pi t)$	$0 \leq t < 0.5$
-5	$t = 0.1$,$t = 0.2$
5	$t = 0.099$, $t = 0.199$

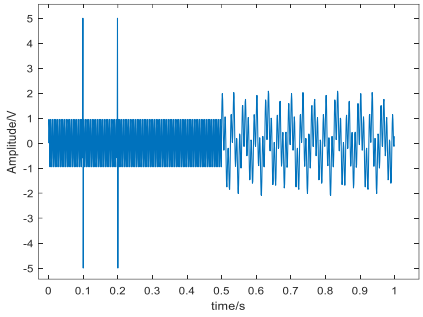


Fig. 1. Synthetic signal

As can be seen from Figure 2(A) (Fast Fourier Transform), the three frequency components of 60Hz, 240Hz and 400Hz contained in the signal are clearly identified, but do not show any frequency to time relation data. From Fig. 2(B), the three frequency components are well identified, and the time-frequency resolution remains consistent, but the display of the frequency mutation points is not clear, and the pulse signal cannot be effectively identified. From the wavelet transform time spectrum shown in Fig. 2(C) and the generalized S-transform time spectrum shown in Fig. 2(D), both can accurately distinguish the three frequency components and the two pulse components, with good time-frequency resolution, but the temporal aggregation of the pulse signal display is slightly worse. In Fig. 2(E), the three frequency components and the trend of the signal over time can be shown clearly, reflecting the sudden change of the signal at 0.5 s. The two pulse signals show at 0.1s and 0.2s respectively, but they are not clearly identifiable in the low frequency part of the figure due to their low frequency.

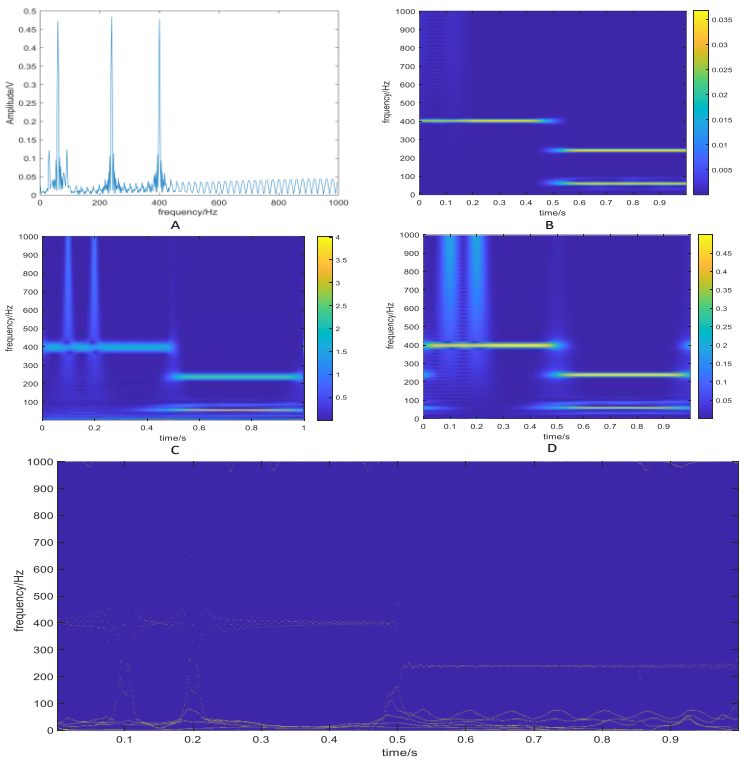


Fig. 2. Effect of different time frequency analysis methods: (A) FFT; (B) STFT; (C) CWT; (D) Gabor; (E) Empirical; (F) HHT

Conclusion

Through the analysis of synthetic data simulation experiment results, the paper presents different time-frequency methods for rock measurement data. As can be seen from the graph HHT time-frequency spectrum (Fig. 2 E), both the low-frequency component and the high-frequency component show excellent time-frequency resolutions. It is evident that with HHT we can obtain more accurate time-frequency information and reflect better frequency aggregation compared with other time-frequency analysis methods. In future work, we will use the time-frequency method proposed in this article to conduct time-frequency analysis of measured rock acoustic emission and electromagnetic radiation data.

References

1. Griffin D., Jae Lim. Signal estimation from modified short-time Fourier transform // IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing. – 1984. – Vol. 32, № 2. – P. 236–243.

2. Stockwell R.G., Mansinha L., Lowe R.P. // Localization of the complex spectrum: the S transform // IEEE Transactions on Signal Processing. – 1996. – Vol. 44, № 4. – P. 998–1001.

УДК 621.398

Denoising method of acoustic emission and electromagnetic signals of rocks

J. Luo[1], S. A. Dmitrieva[2]
Scientific Supervisor: Dr., A.A. Bespal'ko[3]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina str., 30, 634050
[2]Tomsk Research and Design Institute of Oil And Gas, Russia, Tomsk, Mira str., 70A, 634027
[3]Institute for Monitoring of Climatic and Ecological Systems, Russia, Tomsk, Academichesky str., 10/3, 634055
E-mail: lulubvv@foxmail.com

Abstract. *Nonlinear and non-stationary data are better analyzed with Hilbert-Huang Transform (HHT). Denoising signals are essential for various reasons. For better interpretation and improvement of signal quality and analysis of the non-stationary signals of acoustic emission and electromagnetic signals emitted by rocks, we introduce the CEEMDAN+Wavelet signal denoising algorithm using HHT, and the verified synthesized signal has demonstrated good results.*
Key words: *denoising algorithm, Hilbert-Huang transform, CEEMDAN+Wavelet*

Introduction

The Hilbert-Huang Transform (HHT) is a powerful tool for analyzing nonlinear and non-stationary data. It decomposes a signal into intrinsic mode functions (IMFs) using empirical mode decomposition (EMD), and then applies the Hilbert transform to each IMF to obtain instantaneous frequency information.

By incorporating HHT into the denoising process, we can potentially enhance the capabilities of CEEMDAN+Wavelet by better capturing the nonlinear and non-stationary characteristics of EEG signals. The combination could provide a more robust denoising approach, especially for EEG data that contains complex temporal dynamics [1]. In this paper, we introduce the novel method of CEEMDAN+Wavelet signal denoising algorithm.

Research methods

The measured signal of the research object in this paper has the characteristic of a jump change, therefore there will be the situation that the time scale is lost in the decomposition process, which leads to an uneven distribution of the extreme value points in the signal, and thus, the confusion of the decomposition, i.e., the situation of modal confusion.

The IMF components of each order obtained from the decomposition in this case are not physically meaningful. Therefore, here, the signal is decomposed by the method of Complementary Ensemble Empirical Mode Decomposition with Adaptive Noise (CEEMDAN) [2], which is based on the principle of adding white noise to cancel the noise mixed in the measured signal, thus alleviating the EMD.

In our study we use Spearman's rank correlation coefficient to select the IMFs obtained by CEEMDAN decomposition. The formula for calculating the Spearman rank correlation coefficient is shown in Equation (1):

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}} \quad (1)$$

Results

To validate the feasibility and effectiveness of the denoising algorithm presented herein, the simulated AE signal and electromagnetic radiation data is processed by adding random Gaussian white noise. The decomposition layer in the wavelet thresholding algorithm is 4 layers and the function is sym8. The mathematical expression of the AE signal model is shown in Equation (2). The AE waveform (sampling frequency is 1 MHz) is given in Figure 1, which parameters are shown in Table 1. AE data which has Gaussian white noise with standard deviation of 0.3 is denoised by using different methods and the results are shown in Figure 1.

$$f(t) = \sum_{i=1}^{n} A_i e^{-Q_i(t-t_i)^2} \sin\left(2\pi f_i(t-t_i)\right) \quad (2)$$

Table 1

Parameters of the synthetic signal

Parameter	Value
N	2
$\mathbf{A_1 = A_2}$	2
$\mathbf{Q_1}$	$6.14 * 10^8$
$\mathbf{Q_2}$	$1.28 * 10^8$
$\mathbf{t_1}$	$4 * 10^{-4}$s
$\mathbf{t_2}$	$5 * 10^{-4}$s
$\mathbf{f_1}$	80KHz
$\mathbf{f_2}$	50KHz

The SNR and RMSE are applied to compare the signal denoising effect, and since the noise is randomly generated, five sets of repeated experiments are done for comparison, and these results are shown in Table 2. We can deduce these two evaluation indexes that CEEDMAN+Wavelet method has better denoising effect in dealing with AE data with noise addition.

Table 2

Comparison of the effect of different denoising methods

SNR			RMSE		
Original signal (AE)	**Wavelet**	**CEEMDAN+Wavelet**	**Original signal (AE)**	**Wavelet**	**CEEMDAN+Wavelet**
5.1228	8.9428	10.6572	0.3073	0.1639	0.1473
5.1187	7.7583	10.1336	0.3074	0.1789	0.1538
5.4023	6.0087	7.9047	0.2975	0.2102	0.1910
5.4719	6.7554	9.6679	0.2951	0.1964	0.1634
4.9914	6.9252	9.3417	0.3119	0.1936	0.1671

The electromagnetic radiation data expression used in this study is presented in Equation (3). The signal-to-noise ratio and RMSE are also used to verify the five groups of noise-added electromagnetic radiation data, and the results are given in Table 3, which shows that the CEEMDAN+Wavelet method is more effective in dealing with noise-added denoising effect of electromagnetic radiation.

$$f(t) = 5(1 + \cos(18000\pi t)\ )\quad \sin(20000\pi t) + 4\ \sin(10000\pi t) + 2\ \sin(15000\pi t) \quad (3)$$

Table 3

Comparison of the effect of different denoising methods

SNR			RMSE		
Original signal (EMR)	**Wavelet**	**CEEMDAN+Wavelet**	**Original signal (EMR)**	**Wavelet**	**CEEMDAN+Wavelet**
6.6701	8.8295	16.2739	2.4877	1.8013	0.8033
6.6047	9.5136	17.6659	2.5065	1.7739	0.7267
6.7783	9.1228	17.4489	2.4569	1.7996	0.7178
6.5991	8.9833	15.9022	2.5082	1.7822	0.8419
6.7540	9.0019	15.9166	2.4638	1.7864	0.8321

Conclusion

This paper presents a time-frequency method for analyzing rock measurement data by utilizing the Hilbert Huang transform in conjunction with CEEMDAN+Wavelet. The procedure, illustrated in Figure 1, involves several steps: firstly, denoising of the rock measurement data using CEEMDAN+Wavelet; followed by decomposition and Hilbert transform; and ultimately, obtaining the time-frequency-amplitude relation.

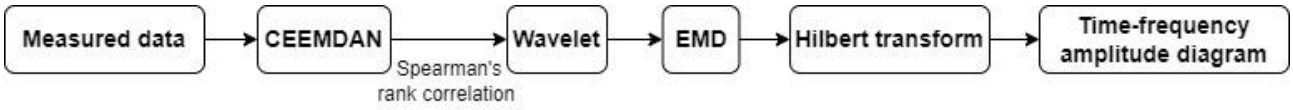


Fig. 1. Flowchart of the time-frequency analysis method

References

1. Boudraa A.O., Cexus J.C. EMD-based signal filtering // IEEE transactions on Instrumentation and Measurement. – 2007. – Vol. 56, № 6. – P. 2196–2202.

2. Zhang W., Qu Z., Zhang K., Mao W., Ma Y., Fan X. A combined model based on CEEMDAN and modified flower pollination algorithm for wind speed forecasting // Energy Conversion and Management. – 2017. – Vol. 136. – P. 439–451.

УДК 621.039.517.5:536.24

Prediction of minimum departure from nucleate boiling ratio in VVER-1200 reactor core using heat balance and direct substitution methods

C.J. Odii
Scientific Supervisor: Prof. A.G. Korotkikh
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: odii@tpu.ru

Abstract. *Based on the direct substitution and heat balance methods and using the Levitan-Lantsman correlation, a prediction of the minimum departure from nucleate boiling ratio (MDNBR) was made. The equilibrium quality at the exit of the VVER-1200 channel was directly substituted into the correlation to predict the critical heat flux (CHF) while keeping other parameters constant. This was done for 100 %, 105 %, 110 %, until the CHF and the maximum local heat flux intersected each other. The ratio of the CHF and the maximum local heat flux was also recorded for each power level. The point at which the MDNBR intersected the local heat flux was regarded as the operational limit of VVER-1200 with an MDNBR value of 1.445 at thermal power of 160 %. While the point at which the local heat flux intersects the CHF was regarded as the point of CHF occurrence with an MDNBR equaling to a critical power ratio (CPR) value of 1.195 and a CHF value of 1.83 MW m^{-2}. A statistical analysis was carried out to ascertain the accuracy of the predicted MDNBR. Furthermore, a comparison of the result was done with VVER-1200 PCTRAN Simulator, and a good result comparison was achieved.*
Key words*: MDNBR, CHF, correlation, thermal, power*

Introduction

Traditionally, the Departure from Nucleate Boiling Ratio (DNBR), which is the ratio of the predicted CHF to the actual local heat flux, has been used to express the CHF margin for low quality regions that are characteristic of PWR operating conditions. This method usually predicts the CHF based on an empirical correlation, where the CHF is a function of local flow conditions [1]. The minimum DNBR computed against different operating conditions is often compared to a DNBR limit spanning the correlation's uncertainty with the experimental data in order to determine the DNBR margin. Numerous authors have noted that the DNBR margin and the power margin-to-CHF can differ greatly [2, 3], and that the CHF correlation that is employed determines the DNBR's numerical value. In this work, we used a DNBR correlation with successive increase of power until reaching the CHF condition. This approach is more commonly used in the Pressurized Water Reactor (PWR) community since it can handle cross-flow and thermal mixing in open multiple channels, while requiring an iterative calculation of the CHF power against DNBR.

Research methods

Regardless of their form, CHF predictors for low and sub-cooled conditions fall into one of three types [3]: local, non-local, and semilocal predictors.

Local conditions dependent predictors (type 1 correlation) usually have the form of

$$q''_{CHF} = f\left(G, x_{eq}, p, D_h\right) \text{ or } q''_{CHF} = f\left(G, x_{eq}, p, D_h, L\right), \quad (1)$$

When the heated length is taken into account. Examples include the 2006 Groeneveld LUT [4], the 2011 Bobkov LUT [5], and the Biasi correlation [6], OKB Gidropress correlation and Levitan-Lantsman correlation. Nonlocal predictors include the Bowring correlation [7] and the EPRI generalized correlation, while the semilocal predictors include the W-3 correlation [8] and the PI-I correlation (Perniea and Cizck, 1991).

We employed the Levitan-Lantsman correlation which is a type 1 correlation with local conditions suitable for VVER-1200 under anticipated operational occurrence with increasing thermal power.

$$q''_{CHF}\left(8mm, G, p, x_{eq}\right) = \left[10.3 - 7.8\left(\frac{p}{98}\right) + 1.6\left(\frac{p}{98}\right)^2\right]\left(\frac{G}{1000}\right)^{1.2\left\{\left[0.25(p-98)/98\right]-x_{eq}\right\}} \cdot e^{-1.5\cdot x_{eq}} \quad (2)$$

The correlation is valid within the range of $29.4 \le P \le 196$ [*bar*] and $750 \le G \le 5000$ with an accuracy of ±15 %.

Result

By increasing the thermal power of the reactor at 5 % interval, we obtained an iterative table of MDNBR, CHF and maximum local heat flux. We plotted the MDNBR, CHF and maximum local heat flux against the thermal power (which translates to local equilibrium quality equivalent) as seen in Fig 1(a). It was observed that at about 160 % nominal thermal power, the MDNBR intersected the maximum local heat flux, with a value of 1.445.

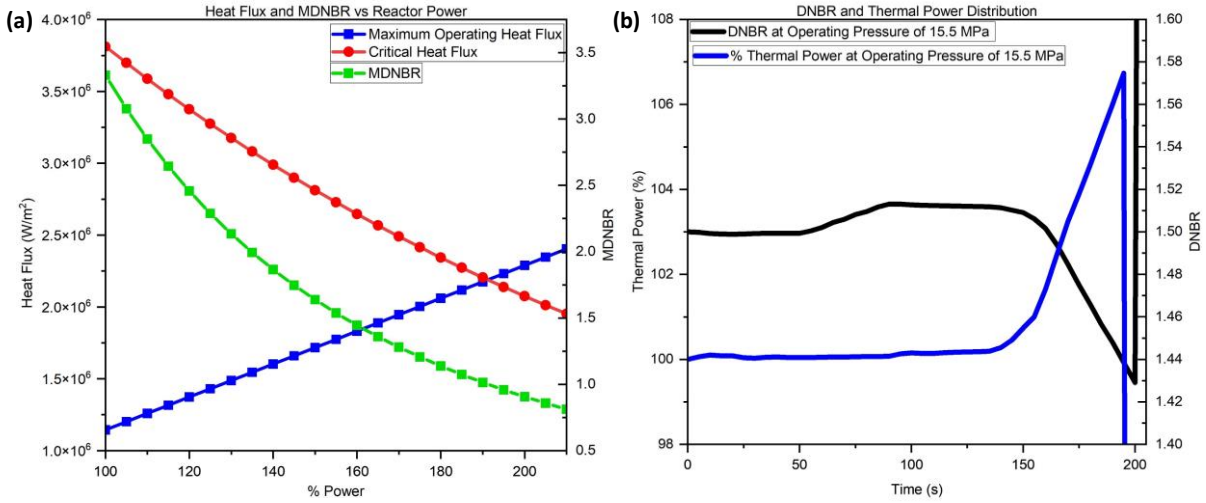


Fig. 1: (a) Heat flux, critical heat flux and MDNBR vs nominal thermal power of reactor; (b) Nominal thermal power of reactor and departure from nucleate boiling ratio (DNBR) vs simulation time (PCTRAN)

This point was predicted to be the operating limit of VVER-1200, which was verified with a PCTran Simulator for VVER-1200. The CHF intersected the maximum local heat flux at about 191.25 % thermal power with an MDNBR value of 1.195, which was equated to the CPR and a CHF value of 1.83MWm^{-2}. The point of intersection of the local and critical heat flux was regarded as the CHF occurrence point. The true margin for CHF occurrence was calculated to be 19.5 % overpower (119.5 %), while the margin at MDNBR limit was calculated to be 6.9 % overpower (106.9 %). The PCTRAN simulator was operated at 110, 115 and 120 percent turbine demand power. It was observed that for all cases, the maximum permissible power of the reactor before scram was 106 % power with an approximate MDNBR value of 1.428 as seen in Fig 1(b). This clearly validates our calculation of MDNBR of 1.445 at 106.9 % overpower.

By increasing thermal power, we tend to reduce MDNBR to be equal to DNBR correlation limit (LDNBR). For VVER-1200, we obtained the following values from our correlation analysis:

$$\left(Safety\right)_{margin} = 1 - \frac{LDNBR}{MDNBR};\ \overline{DNBR} = 1.095;\ K = 1.686;\ SD = 0.209,$$

where SD is standard deviation, $\overline{DNBR}$ is DNBR mean, and K is D.B Owen constant at 95 % probability and 95 % confidence. For the upper limit,

$$MDNBR = \overline{DNBR} + K \cdot SD;\ MDNBR = 1.095 + \left(1.686 \cdot 0.209\right) = 1.447.$$

For the lower limit,

$$LDNBR = \frac{1}{\overline{DNBR - K \cdot SD}}, \; LDNBR = \frac{1}{1.095 - \left(1.686 \cdot 0.209\right)} = \frac{1}{0.742626} = 1.34657,$$

$$\left(Safety\right)_{margin} = 1 - \frac{LDNBR}{MDNBR} = 1 - \frac{1.34657}{1.447} = 0.0694.$$

For VVER-1200, according to our Levitan-Lantsman Correlation analysis, the safety margin of 6.094 % is the MDNBR margin.

Conclusion

An attempt was made to predict MDNBR for VVER-1200 using an iterative procedure and validated with a VVER-1200 PCTRAN Simulator. It was observed that the point at which the DNBR intersected the maximum local heat flux is the MDNBR, and it is tied to the occurrence of onset of significant void (OSV) in reactor channel. This point was also regarded as the operational limit for the reactor.

References

1. Ahn, Seung-Hoon, and Gyoo-Dong Jeun. A heuristic application of critical power ratio to pressurized water reactor core design // Nuclear Engineering and Technology. – 2002. – Vol. 34, № 1. – P. 68–79.

2. G.S. Lellouche, The Boiling Transition: Analysis and Data Comparisons // Nucl. Engrg. & Des. – 1989. – Vol. 116. – P. 117–133.

3. Pavel Hejzlar and Neil E. Todreas, Consideration of CHF Margin Prediction by Subcooled or Low-Quality CHF Correlations // Nucl. Engrg. & Des. – 1996. – Vol. 163. – P. 215–223.

4. Groeneveld D.C. et al. The 2006 CHF look-up table // Nuclear engineering and design. – 2007. – Vol. 237, № 15–17. – P. 1909–1922.

5. Bobkov V.P. et al. A modified table for calculating critical heat fluxes in assemblies of triangularly packed fuel rods // Thermal engineering. – 2011. – Vol. 58, № 4. – P. 317–324.

6. Kumamaru H., Koizumi Y., Tasaka K. Critical heat flux for uniformly heated rod bundle under high-pressure, low-flow and mixed inlet conditions // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1989. – Vol. 26, № 5. – P. 544–557.

7. Kao S.P., Kazimi M.S. Critical heat flux predictions in rod bundles // Nuclear Technology. – 1983. – Vol. 60, № 1. – P. 7–13.

8. Tondreas Neils, Kazimi M.S. Nuclear systems. Volume 1: Thermal hydraulic fundamentals // Boca Raton, FL : Taylor & Francis, 2012.

УДК 621.039.526:620.197:621.793-034.71

Aluminum coating performance enhancement: novel coating and characterization techniques

A.M. Salman
Scientific Supervisor: Prof. A.M. Lider
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Soliman@tpu.ru

Abstract. *The study examines the use of improved coatings and new methods for determining the characteristics of surface modification based on aluminum coatings to increase productivity in fast neutron reactor systems. The aim of the project is to improve the behavior of materials by studying corrosion prevention measures during operation and evaluating the electrical properties of coatings for quality control. The interdisciplinary approach combines materials science and engineering approaches to create functional materials with increased corrosion resistance for nuclear applications.*

Key words: *aluminum surface coatings, advanced characterization technique, material performance enhancement.*

Introduction

In the field of materials science and engineering, the quest of strong solutions to resist difficult operational environments remains a priority. The need for improved materials capable of withstanding is clear, especially in applications utilizing aluminum coatings, such as those found in fast reactor systems, where severe temperatures, corrosive atmospheres, and mechanical strains all come together. Corrosion, that poses a significant challenge to the structural integrity and longevity of aluminum coating materials, is central in tackling these difficulties. Conventional corrosion prevention measures frequently fall short of providing long-term protection, necessitating research into novel strategies to improve material performance [1]. Furthermore, detailed characterization of material electrical properties is critical for improving performance in electrical systems, particularly on aluminum surfaces. However, current electrical characterization approaches may have difficulties in detecting minor differences in electrical behavior on aluminum coatings, emphasizing the need for novel methodologies with increased sensitivity and resolution targeted to aluminum coating materials [2]. This research aims to optimize aluminum coating materials for commercial applications, focusing on the synergistic impacts of enhanced surface coatings and unique characterization methodologies. It also explores the development of corrosion-mitigating coatings using innovative techniques like Thermo-Electromotive force (ThermoEMF) measurements [3].

Research methods

This research takes the interdisciplinary approach, focusing on materials science, chemistry, and engineering ideas. Advanced coating deposition techniques, such as physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD) [4], and electrochemical processes, were employed to add protective layers to coating materials. The coating effectiveness was assessed through various experimental approaches including corrosion testing, wear testing, and electrical characterization. Furthermore, new characterization techniques such as Scanning electron microscope (SEM), Four-point probe (FPP), and Eddy-current testing (E-CT) were utilized to evaluate material properties [5]. In addition, innovative characterization techniques such as ThermoEMF measurements, electron microscopy, and spectroscopic investigations were used to evaluate the characteristics and performance of the coated materials [6]. The coatings were applied using advanced techniques such as PVD and Magnetron Sputtering [7]. The latter is a method that generates a plasma of ionized gas by accelerating positively charged ions towards a target material, forming a thin film or coating with precise control over thickness and composition [8]. It provides such advantages as high deposition rates, excellent film adhesion, and the ability to deposit a wide range of materials. FPP analysis was

conducted to evaluate the coatings' corrosion behavior, with lower polarization potential indicating better resistance. This evaluation assists in selecting the most corrosion-resistant coating for aluminum coatings. ThermoEMF measurements were used to characterize the electrical properties of the coatings. A higher ThermoEMF variation indicates better thermal conductivity and stability, essential for applications involving electrical devices. By analyzing ThermoEMF behavior, the coatings suitability for electrical applications on aluminum coatings was evaluated, aiding in the optimization of material performance in diverse operational environments. Experiments were carried out in controlled environments to simulate real-world operational circumstances and assess the durability and usefulness of the coatings.

Results

Preliminary studies reveal promising results in material performance increase using sophisticated coatings and characterization techniques, see Table 1–7. Tailored coatings demonstrate enhanced corrosion and wear resistance, which has been proven through extensive testing. SEM, FPP, ECT, and Magnetron Sputtering procedures are useful for determining material properties. However, ThermoEMF measurements stand out for their effectiveness in catching small electrical fluctuations, providing a deeper insight and control over material behavior.

Table 1

Corrosion Testing Results on Aluminum Coating Surface

Coating Type	Corrosion Rate (mm/year)
PVD	0.015
CVD	0.008
Electrochemical	0.012

Table 2

Wear Testing Results on Aluminum Coating Surface

Coating Type	Wear Rate (mm/s)
PVD	0.002
CVD	0.001
Electrochemical	0.0015

Characterization techniques such as SEM, FPP, ECT, ThermoEMF methods provide valuable insights into material properties.

Table 3

SEM Analysis Results on Aluminum Coating Surface

Coating Type	Microstructural Changes
PVD	Uniform coating with fine grain structure
CVD	Dense and uniform coating morphology
Electrochemical	Presence of some porosity in the coating

Table 4

FPP Analysis Results on Aluminum Coating Surface

Coating Type	Electrical Resistivity (ohm·cm)
PVD	2.5 × 10^-6
CVD	1.8 × 10^-6
Electrochemical	2.2 × 10^-6

Table 5

ECT Analysis Results on Aluminum Coating Surface

Coating Type	Eddy Current Loss (%)
PVD	0.8
CVD	0.6
Electrochemical	0.7

Table 6

ThermoEMF Analysis Results on Aluminum Coating Surface

Coating Type	ThermoEMF Variation (mV/K)
PVD	0.8
CVD	0.6
Electrochemical	0.7

Table 7

Summary of Magnetron Sputtering Analysis Results on Aluminum Coatings Surface

Coating Type	Adhesion Strength (MPa)
PVD	45
CVD	55
Electrochemical	40

Conclusion

In conclusion, the study reveals that Chemical Vapor Deposition (CVD), Physical Vapor Deposition (PVD), and Magnetron Sputtering significantly enhance the performance of aluminum coatings. These methods provide superior protection against corrosion, mechanical wear, and electrical degradation. CVD and Magnetron Sputtering coatings have lower corrosion rates, wear rates, and polarization potentials compared to PVD coatings. Their dense and uniform microstructures and higher adhesion strengths enhance durability and reliability. CVD coatings are ideal for demanding environments like rapid reactor systems, while Magnetron Sputtering coatings offer superior thermal stability and conductivity. Future research should focus on optimizing the Magnetron Sputtering method and investigating its scalability for industrial applications.

References

1. Anatychuk L. William Thomson (Lord Kelvin) and thermoelectricity. – 2015. – P. 337–362.
2. Braunovic M. et al. Surface Analysis of Fretting Damage in Electricall Contacts of Aluminum 2 with Different Contalct Materials // Materials Science, Engineering. – 1984. – Vol. 7, Iss. 1. – P. 96–106.
3. Gudmundsson J.T., Anders A., Keudell A. von. Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance // Plasma Sources Sci Technol. – 2022. – Vol. 31, № 8. – P. 1–33.
4. Gudmundsson J. T., Lundin D. Introduction to magnetron sputtering // High Power Impulse Magnetron Sputtering: Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications: Elsevier – 2019. – P. 1–48.
5. Institute of Electrical and Electronics Engineers. Electrical and Chemical Characterization of Al2O3 Passivation Layer Deposited by Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition in c-Si Solar Cells // IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). – 2016.
6. Li J. et al. Experimental research on the wearability, corrosion resistance, and life assessment of an aluminum alloy bridge deck // Tsinghua Sci Tech. – 2010. – Vol. 15, № 5.
7. Maziz A. et al. Tuning the properties of silk fibroin biomaterial via chemical cross-linking // Biomed Phys Eng Express. – 2018. – Vol. 4, № 6.
8. Tien C. L. Special Issue “Advanced Coating Technology by Physical Vapor Deposition and Applications” // Coatings. – 2023. – Vol. 13, № 2.

УДК 538.91:538.97

Features of adsorption of silicon on TiN(111) compound in presence of substitution impurities Al and Ta: first principle calculations

S.O. Ognev
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin, Ph.D., L.M. Bolsunovskaya
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

Abstract. *We present the results of an ab initio study of silicon adsorption on the (111) surface of TiN with NaCl structure in the presence of substitutional impurities Al and Ta. All possible symmetric non-equivalent positions of the silicon atom on the (111) surface with titanium and nitrogen terminations were considered, and the binding energy of the silicon atom in these positions was calculated. The most energetically favorable positions for adsorption on the considered (111) surface were determined.*

Key words*: titanium nitride, surface, silicon, protective wear-resistant coating, density functional theory.*

Introduction

Many issues related to friction and wear are still relevant today. The increasing demands from modern industry on friction materials are forcing the search for new ways to improve their functional properties. To date, one of the main ways to improve the efficiency and durability of parts and mechanisms has been the application of wear-resistant protective coatings. One of the most promising directions for solving this problem is the use of nanocrystalline multi-component coatings based on the Ti-Al-N solid solution, which have high hardness combined with thermal stability and oxidation resistance [1]. In particular, the simultaneous introduction of tantalum and silicon into the Ti-Al-N nanocrystalline composition allows us to obtain coatings with improved properties characteristic of the $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ systems (high resistance to cracking, heat and oxidation [2]) and the $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ system (nanocrystalline structure and high hardness [3]). The study of the behaviour of Si atoms on the TiN surface in the presence of Al and Ta substitutional impurities will provide information on the interaction of silicon with both the surface atoms of the system and with the impurity atoms. This will reveal the role of the alloying elements (Al and Ta) in the formation process of the Ti-Al-Ta-Si-N composite.

Research methods

All total energy calculations were performed within the framework of electron density functional theory using the projected augmented plane wave method implemented in the ABINIT software package. The generalised gradient approximation in the Perdue-Burke-Ernzerhof [4] form was used to describe the exchange and correlation effects. The cut-off energy in the expansion of the wave function in terms of the plane wave basis was chosen to be 408 eV. At each iteration of the self-consistency of the electron density of the films, the Hamiltonian eigenvalues were calculated on a 7x7x1 grid of k-points generated using the Monkhorst-Pack scheme.

The adsorption positions of the Si atom on the (111) surfaces with nitrogen and metal terminations of the TiN film with NaCl structure were optimised in the presence of Al or Ta substitutional impurities. The Si binding energy on the surfaces is calculated using

$$E_b = E(\mathrm{Si}) + E(\mathrm{MeN}) - E(\mathrm{MeN\text{-}Si})$$

where E(Si), E(MeN) and E(MeN-Si) are the total energies of the silicon atom, the MeN film and the MeN film with one Si atom adsorbed, respectively, Me is the metal (Ti with Al or Ta substitutional impurities).

To study the interaction between the Si atom and the TiN(111) surface, a 25 % silicon coverage was considered. A 10-layer film was modelled (Figure 1) and the silicon atom was placed in one of

four non-equivalent symmetrical positions on the surface. Aluminium and/or tantalum atoms replaced the titanium atoms closest to the adsorbed silicon atom. In order to analyse the interaction of the Si atom with the studied surfaces, the valence electron density distribution and the Bader charge transfer were calculated and analysed (Table 1).

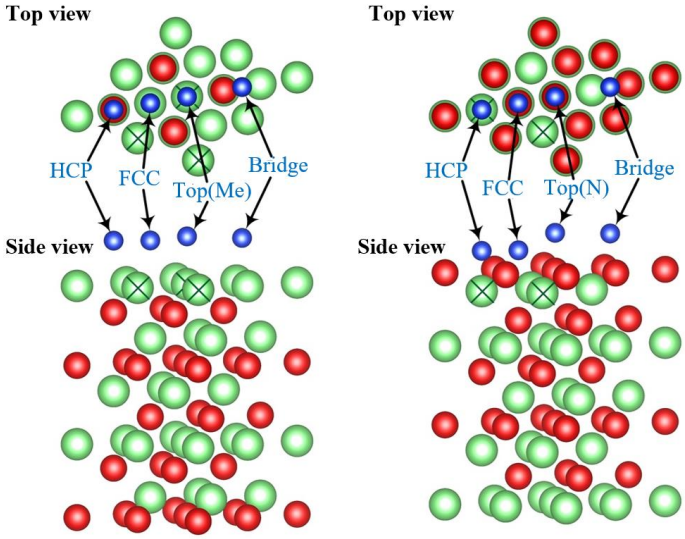


Fig. 1. Adsorption positions of Si atom on TiN(111) surface with metal (left) and nitrogen (right) terminations. Blue balls show the considered adsorption positions of the silicon atom. Green and red balls are metal and nitrogen atoms, respectively. The cross marks the positions of Ti atoms, which were replaced by Al and Ta atoms

Results

It was found that the binding energy of silicon is positive in all cases considered. On the (111) surface, the highest binding energies are observed when a silicon atom is adsorbed in the FCC sites. It was also revealed that Bridge positions are unstable, causing the silicon atom to leave and move towards the nearest FCC sites on the (111) surface. It was found that replacing a Ti atom with an Al atom in the immediate vicinity of the adsorbed Si atom on the TiN(111) surface reduces the binding energy of silicon with the surface. Conversely, replacing a Ti atom with a Ta atom generally increases the binding energy of silicon to the surface in the majority of cases considered. Exceptions to this rule include configurations where Ta or Al atoms close to a Si atom adsorbed in FCC or HCP sites on the N-terminated (111) surface. These configurations differ from the others in that there is more than one N atom in the first coordination sphere of the adsorbed Si atom. Aluminium enhances the binding of silicon to the surface atoms when more than one Si-N bond is formed. The subsurface layer of the nitrogen termination of surface (111) becomes unstable with the presence of Al or Ta atoms. This instability causes the Si atom to shift from the Top(N) position to the nearest FCC site due to relaxation. Table 1 shows that the substitution of Ti for Al or Ta does not affect the sign of the charge transfer on the Si atom, but only changes its magnitude, i.e. the degree of ionic bonding.

Conclusion

In the present work, the *ab initio* study of the features of the interaction of a Si atom with the (111) surface of TiN compounds in the presence of Al or Ta substitutional impurities was performed within the framework of the density functional formalism. It was revealed that depending on the position of Al and Ta atoms in the surface layers, the binding energy of Si to the surface of the $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ system can be higher or lower than its binding energy to the surface of the binary TiN compound. Non-uniform distribution of alloying elements in the surface layers of TiN, at elevated or non-zero temperatures, results in non-uniform distribution of silicon on the surface. As a result, the formation and growth of the Si_zN phase on the $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN(111)$ surface are in the form of islands rather than a continuous layer.

Table 1

The binding energy (in eV) of the Si atom with the TiN(111) surface and the Bader charge transfer in units of electron charge

Adsorption positions	Impurity	Binding energy	Bader charge transfer		
			Si atom	Substitution atom	
				clean surface	with Si adsorption
Metal termination					
Top(Me)	Ti	4.993	0.45	-	-
	Al_S	4.959	0.86	Al: -1.06	Al: -1.62
	Ta_S	5.175	0.08	Ta: -0.55	Ta: -0.33
FCC	Ti	6.043	0.84	-	-
	Al_S	5.682	0.97	Al: -1.06	Al: -1.53
	Ta_S	6.158	0.77	Ta: -0.55	Ta: -0.83
	Al_S+Ta_S	5.773	0.88	Al: 0,01 Ta: -0.86	Al: -1,46 Ta: -0.91
HCP	Ti	5.913	0.87	-	-
	Al_S	5.625	1.02	Al: -1.06	Al: -1.62
	Ta_S	6.037	0.70	Ta: -0.55	Ta: -0.74
	Al_S+Ta_S	5.692	0.88	Al: 0.01 Ta: -0.86	Al: -1.45 Ta: -0.85
Nitrogen termination					
FCC	Ti	7.096	-1.71		-
	Al_{S-1}	7.446	-1.82	Al: -2.31	Al: -2.39
	Ta_{S-1}	6.180	-1.84	Ta: -2.13	Ta: -2.05
	Al_{S-1}+Ta_{S-1}	6.449	-1.77	Al: -2.31 Ta: -2.20	Al: -2.40 Ta: -2.11
HCP	Ti	6.680	-1.84	-	-
	Al_{S-1}	7.171	-1.64	Al: -2.31	Al: -2.38
	Ta_{S-1}	5.349	-1.62	Ta: -2.13	Ta: -1.93
	$(Al_{S-1}+Ta_{S-1})^*$	6.403	-1.62	Al: -2.31 Ta: -2.20	Al: -2.39 Ta: -2.16
	$(Ta_{S-1+}\ Al_{S-1})^{**}$	5.851	-1.58	Ta: -2.20 Al: -2.31	Ta: -2.00 Al: -2.29

*Примечание. The subscripts S and S-1 for Al and Ta atoms indicate their localisation in the surface and subsurface layers, respectively. The symbols * and ** indicate variants of the position of Al and Ta atoms relative to each other. * Aluminium is located below the nitrogen atom, while the tantalum atom is next to it. ** Tantalum is below the nitrogen atom and the aluminium atom is next to it*

This work was financially supported by the Russian Science Foundation, research project №. 22-19-00441.

References

1. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – Vol. 342. – P. 58–79.
2. Bartosik M., Rumeau C., Hahn R., Zhang Z.L., Mayrhofer P.H. Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing // Sci. Rep.– 2017. – Vol. 7. – P. 16476.
3. Shugurov A.R., Kuzminov E.D., Kasterov A.M., Panin A.V., Dmitriev A.I. Tuning of mechanical properties of Ti1-xAlxN coatings through Ta alloying // Surf. Coat. Technol. – 2020. – Vol. 382. – P. 125219.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.

УДК 538.971

Features of interaction of adsorbed Cr and O atoms with hydrogen on the magnesium hydride surface

D.V. Terenteva, V.N. Kudiiarov
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
English language advisor: Ph.D, L.M. Bolsunovskaya
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dvt17@tpu.ru

Abstract. *In this paper, the first-principles study of the structural stability of the MgH_2, MgH_2–O, MgH_2–Cr, MgH_2–CrO systems was carried out to identify the features of influence of adsorbed chromium and oxygen atoms on the hydrogen binding energy with the magnesium hydride surface. It was revealed that the presence of oxygen prevents chromium from forming large clusters on the hydride surface. Chromium and oxygen atoms adsorbed on the surface of magnesium hydride weaken the Mg-H bonds potentially leading to the release of hydrogen at lower temperatures compared to pure MgH_2.*
Key words: *hydrogen desorption, magnesium hydride, surface, ab initio calculation.*

Introduction

Hydrogen energy is a promising candidate to replace traditional fossil fuels in terms of efficiency and ecology. From the hydrogen usage perspective, the effective, safe, technically and economically consistent hydrogen storage methods with high adsorption/desorption rate and capacity should be proposed. In terms of hydrogen transfer and storage, the use of solid-state hydrogen storage materials is considered to be the most efficient. Magnesium is the most promising material for this task due to its abundance (about 2.35% of the Earth's crustal mass), low density and sustainability. However, the application of magnesium-based alloys is limited by low cyclic stability and sorption/desorption rate, high sorption/desorption activation temperature and enthalpy (75 кJ/mol). To reduce these characteristics, magnesium is mixed with various catalytic additives and doped with transition metals [1]. Within the present work, the interaction of adsorbed chromium and oxygen atoms on the surface of magnesium hydride with hydrogen atoms is studied based on first principles. The structural stability of the MgH_2, MgH_2–O, MgH_2–Cr, MgH_2–CrO systems was studied to identify the features of influence of chromium and oxygen on the hydrogen binding energy with the magnesium hydride surface.

Research methods

The structural stability of the MgH_2, MgH_2–O, MgH_2–Cr, MgH_2–CrO systems was investigated theoretically based on first principles in order to reveal the characteristics of the hydrogen-chromium interaction on the surface of the magnesium hydride. Ab initio calculations were performed within the density functional theory using a projector augmented wave (PAW) method, implemented in the ABINIT code [2, 3]. The generalized gradient approximation in the form of Perdew, Burke, and Ernzerhof [4] was used to describe the exchange and correlation effects.

To perform the structural optimization and relaxation of the MgH_2, MgH_2–O, MgH_2–Cr, MgH_2–CrO systems, the supercell shown in Figure 6 was adopted. A 2×2×4 supercell was created to perform magnesium hydride (001) film and consists of 32 Mg atoms and 64 H atoms. The lattice parameters of $Mg_{32}H_{64}$ are a = 4.497 Å and c = 3.003 Å. The vacuum layer thickness was set to ~ 13.5 Å. The chromium and oxygen atoms were placed on only one surface of this film. Three non-equivalent symmetrical positions were chosen to deposit Cr or O atoms on the surface: bridge between H atoms (bridge(H)), bridge between Mg atoms (bridge (Mg)), and top position (Figure 1). In this case, the distance between Cr or O atoms is ~ 9 Å and the interaction between them is negligible. This allows us to claim that we study the interaction of a single Cr and O atom with the nearest hydrogen atoms of the considered surface. The chromium and oxygen atoms were initially placed

separately on the surface and then their combined effect was studied. The relaxation of the considered surface was carried out up to the fourth atomic layer and was deemed complete when the forces acting on the atoms became less than 2.5 meV/Å. For ease of discussion, the hydrogen atoms removed from the surface after adsorption of the Cr and O atoms were numbered. The k mesh grid was taken 8×8×3 and the cutoff energy for the plane wave basis was set to 700 eV.

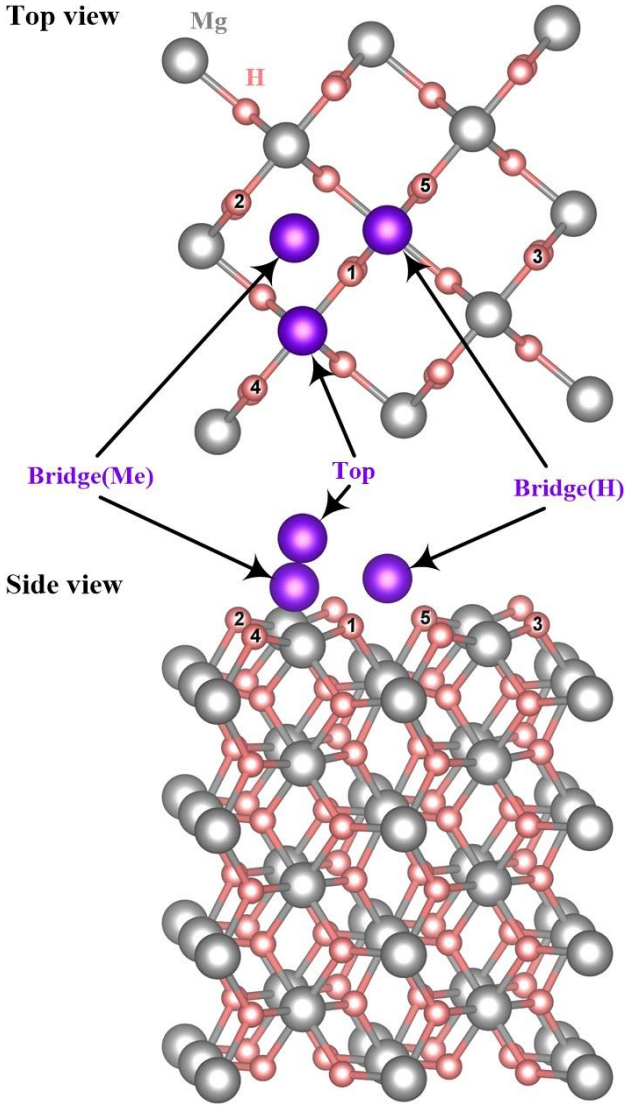


Fig. 1. Top view and side view of the MgH_2 film with a Cr or O atom adsorbed on the surface. The adsorption positions of the Cr or O atom are marked by purple spheres. The gray and pink spheres are magnesium and hydrogen atoms, respectively

To analyze the structural stability of the MgH_2, MgH_2-O, MgH_2-Cr, MgH_2-CrO systems the binding energies of hydrogen (E_H), chromium and oxygen (E_b) were calculated:

$$E_H = E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z} - Cr_xO_y) + \frac{z}{2} \cdot E_{tot}(H_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Cr_xO_y), \quad (1)$$

$$E_b = E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z}) + \frac{x}{2} \cdot E_{tot}(Cr_2) + \frac{y}{2} \cdot E_{tot}(O_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z} - Cr_xO_y). \quad (2)$$

Here $E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z}–Cr_xO_y)$, $E_{tot}(Mg_{32}H_{64}–Cr_xO_y)$ and $E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z})$ are the total energies of the $Mg_{32}H_{64-z}$ and $Mg_{32}H_{64}$ films with x Cr atoms and y O atoms adsorbed on their surface (x or y equals 1 or 0) and the clean $Mg_{32}H_{64-z}$ film; z is the number of removed hydrogen atoms in the $Mg_{32}H_{64-z}–Cr_xO_y$ and $Mg_{32}H_{64-z}$ supercells (z equals 2, 1 or 0); $E_{tot}(Cr_2)$ is the total energy of pure chromium (the total energy of 2 Cr atoms in the BCC unit cell); $E_{tot}(H_2)$ and $E_{tot}(O_2)$ are the total energies of the hydrogen and oxygen molecules, respectively.

Oxygen and chromium atoms were adsorbed at all the non-equivalent positions (marked purple in Figure 1) on the surface of the $Mg_{32}H_{64}$ film. The calculated chromium and oxygen binding energies (E_b) are presented in Table 1. The positive (O) and negative (Cr) values of the binding energy indicate whether the configuration is stable. The latter indicates that the chromium atoms tend to form large clusters on the MgH_2 surface. However, the formation of the Cr–O complex leads to the positive value of their binding energy. This means that oxygen increases the binding energy of the chromium atom adsorbed on the MgH_2(001) surface. Analysis of the calculation results showed that near the adsorbed chromium atom there is a noticeable weakening of the bond of hydrogen atoms with magnesium, but the desorption of a hydrogen molecule near chromium requires significantly more energy (2.173 eV) than on a clean magnesium hydride surface (1.501 eV). The oxygen atom forms a strong chemical bond with the nearest hydrogen atoms. However, the desorption of a hydrogen molecule near oxygen requires 0.472 eV. The mutual influence of adsorbed Cr and O atoms on the binding energy of H to the surface was also studied. Regardless of the location of chromium and oxygen relative to each other, in the $Mg_{32}H_{64-z}$–$Cr^{bridge(Mg)}O^{sub(H)}$ and $Mg_{32}H_{64-z}$–$Cr^{bridge(Mg)}O^{topCr}$ configurations the hydrogen atoms closest to the Cr–O complex have a binding energy of 0.657 eV and 0.127 eV, respectively, which is significantly lower than on the clean magnesium hydride surface (1.293 eV).

Table 1

The binding energy of Cr and O atoms with the magnesium hydride surface

System	Positions	E_b, eV	
$Mg_{32}H_{64}$–O	bridge(H)	1.874	
	bridge(Mg)	1.965	
	top* (sub(H))	4.777	
$Mg_{32}H_{64}$–Cr	bridge(H)	-5.650	
	bridge(Mg)	-5.292	
	top	-7.404	
$Mg_{32}H_{64}$–CrO	O in sub(H) and Cr in bridge(Mg)	1.272	
	O above Cr in bridge(Mg)	1.885	

Conclusion

The first-principles study of the features of the interaction of chromium and oxygen atoms adsorbed on the surface of magnesium hydride with hydrogen atoms was carried out. It was found that the presence of the Cr–O complexes on the magnesium hydride surface leads to a decrease in the hydrogen sorption/desorption characteristics due to the decrease in the hydrogen binding energy. Oxygen was shown to prevent chromium atoms from forming large clusters on the magnesium hydride surface.

References

1. Xinglin Y. et al. Progress in improving hydrogen storage properties of Mg-based materials // Materials Today Advances. – 2023. – Vol. 19. – P. 100387.

2. Gonze X., Amadon B., Antonius G., Arnardi F., Baguet L., The ABINIT project: Impact, environment and recent developments // Comp. Phys. Comm. – 2020. – P. 106–131.

3. Romero A.H., Allan D.C., Amadon B., Antonius G., Applencourt T. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities // J. Chem. Phys. – 2020. – Vol. 152. – P. 2582–2615.

4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

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

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ