МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

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

22–25 апреля 2025 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 1. Physics

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

April 22–25, 2025

Национальный исследовательский Томский государственный университет

FIRMITAS · UTILITAS · VENUSTAS ТГАСУ

Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук

ТУСУР TUSUR UNIVERSITY
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Томский политехнический университет

Томск 2025

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 22–25 апреля 2025 г.) : в 7 томах. Том 1. Физика / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2025. – 299 с.

П27

ISBN 978-5-4387-1256-5 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1255-8

Сборник содержит труды участников XXII 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 978-5-4387-1256-5 (т. 1)
ISBN 978-5-4387-1255-8

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

Neutron diffraction analysis of Sr_2FeMoO_6 as influenced by temperature and elemental substitutions
A.S. Abiyev, I.A. Hrekau, K.M. Hasanov..... 8

Convection in a thin liquid layer with local heating in the absence of marangoni effect
A. Fahmy..... 11

Comparative CFD evaluation of turbulators for enhanced heat transfer in a double pipe counter-flow heat exchanger
E.K. Ketter..... 14

Transient analysis of temperature distributions in the hot channel of a VVER-1200 reactor using COMSOL Multiphysics
C.J. Odii..... 17

Влияние мощности ультразвука при микродуговом оксидировании на морфологию кальций-фосфатных покрытий
Е.Б. Акимова, Е.Г. Комарова, Е.А. Казанцева..... 20

Структурные, механические и адгезионные исследования покрытий на основе гидроксиапатита с легирующими элементами
В. Анорин, М. Козадаева..... 23

Возможность создания системы пассивного отвода тепла от бассейна выдержки отработавшего ядерного топлива
А.Г. Аношина, А.А. Фиськов..... 26

Математическое моделирование теплообмена в печах фильтрационного горения с учетом вторичного ввода окислителя
Д.С. Астахов..... 29

Особенности деформации приповерхностных слоев при наноструктурирующем выглаживании стали AISI 52100
А.Ж. Ахметов, А.С. Скоробогатов..... 32

Различие характеристик в различных формах призматических образцов из тетрахирального метаматериала
Л.Р. Ахметшин..... 35

Исследование структуры, фазового состава и магнитных свойств наночастиц магнетита, допированных галлием, для биомедицинских приложений
А.И. Бакшеев, А. Маматова, М.А. Сурменева..... 38

Изучение температуры выхода водорода из композита на основе гидрида магния и наноалюминия в зависимости от среднего размера частиц
П.А. Баранова..... 41

Лазерная наплавка металлокерамических покрытий TiB_2-Ni с использованием вакуумной металлизации
Е.О. Баянова..... 44

Проектирование держателя спиральной мишени для проведения эксперимента по генерации закрученного излучения от релятивистских электронов
Н.С. Бердников..... 47

Роль электронный состояний в процессе распространения возмущений водородной подсистемы в системе палладий-водород
И.В. Богданов..... 50

Галактическое излучение и его влияние на оборудование и экипаж космических аппаратов
Г.В. Бондаренко..... 53

Влияние размера фокального пятна на качество рентгеновских изображений
Д.А. Ботезату..... 56

Изучение влияния параметров режимов печати на структуру стеклонаполненного пластика с применением рентгеновской томографии
В.А. Бурган..... 59

Экспериментальная установка по определению проницаемости полимерных материалов для устройств хранения водорода под высоким давлением хроматографическим методом
И.В. Волков..... 62

Влияние распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr на характер связи водород-металл
Д.Б. Врублевский..... 65

Спектр высокого разрешения дейтерированного сероводорода в высоковозбужденных колебательных состояниях
Е.В. Гаппель…….. 68

Первый глобальный высокоточный анализ абсолютных интенсивностей линий поглощения 24 полос октады молекулы SiH_4
Е.Д. Горбачева, В.Е. Николаева…….. 71

Образование дефектов ряда примесей в α_2-Ti_3Al: расчет из первых принципов
Н.Д. Горев, А.В. Бакулин…….. 74

Анализ интенсивности линий инфракрасного спектра $^{12}CD_4$ в области пентады
Гуань Синьжань……..……. 77

Механические свойства и износостойкость многослойных покрытий Ti-Al-Ta-N, полученных с помощью сильноточного импульсного магнетронного распыления
А.Ю. Дербин, Е.Д. Кузьминов……..……..... 80

Структура и свойства композитных покрытий на основе оксинитрида титана и фосфата кальция
Т.Д. Джамбулова, К.А. Просолов...……. 83

Структура Ag покрытия, нанесенного на NiTi
К.М. Дубовиков, Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова…..... 86

Структура и свойства микродуговых покрытий на магниевом сплаве МА14
Л.М. Ермоленко, К.А Просолов ……..……. 89

Исследование радиационных характеристик авиалевых опорных блоков в целях их сортировки
З.А. Ефанов, Г.А. Барышев, Д.А. Ижойкин..…….. 92

Влияние старения на развитие высокотемпературной сверхэластичности в монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$
М.В. Жердева, Е.Е. Тимофеева……..……. 95

Исследование механического поведения образцов из никелида титана, полученных методом селективного лазерного плавления
К.А. Жеронкина, Г.А. Байгонакова, К.У. Нишонбоев…..……. 98

Формирование поддержек Al_2O_3 экструзионной аддитивной технологией
Ж.Г. Забанов……..……. 101

К аналитическому расчету температурных напряжений в слоистых композитах с учетом зависимостей термомеханических свойств от температуры
В.А. Зимина..……..……. 104

Анализ стадийности кривых пластического течения акустическим методом
П.В. Исхакова, Е.И. Чупаев..……..……. 107

Влияние продолжительности механической активации на структурно-фазовое состояние порошковой смеси Nb-Al
А.Д. Ишков, Д.А. Осипов…….…….. 110

Рентгеноструктурные исследования аддитивно полученного образца титанового сплава Ti-6Al-4V при газофазном наводораживании
К.Д. Камелина...……..……..... 113

Особенности взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и ниобии
Д.А. Картавый……..…….…..... 116

Численное исследование влияния условий зажигания на эффективность сгорания в циклоидальном поршневом двигателе
Д.В. Касаев……..……..…. 119

Влияние длительного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали
А.В. Ким, П.А. Пахолкина……..……..... 122

Влияние скручивания двухмерной тетрахиральной структуры на трехмерный метаматериал
С.С. Киселев, Е.А. Казанцева, К.В. Иохим, Л.Р. Ахметшин…… 125

Формирование потоков пластифицированного материала в процессе фрикционной перемешивающей обработки на примере Al-Mg сплава с добавлением порошка Ni
Е.О. Княжев…..……..……..... 128

Расчетно-экспериментальное исследование механического поведения сетки из никелида титана
М.А. Ковалёва, Д.В. Цаплина, А.А. Корсакова …….. 131

Ультразвуковая обработка металлических метаматериалов на основе листовых трижды периодических минимальных поверхностей с различной пористостью, полученных методом электронно-лучевого плавления
М. Козадаева, Д. Храпов…… 134

Исследование пьезо- и магнитоэлектрического отклика 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…… 137

Исследование реологических свойств металло-керамических и керамических композитов на основе MAX-фазы Ti_3SiC_2
Г.С. Копытов…… 140

Особенности взаимодействия атома водорода в высокоэнтропийном сплаве Nb-Ni-V-Zr-Co: расчеты из первых принципов
В.Г. Кругликов, С.О. Огнев…… 143

Физико-механические свойства керамики на основе карбонитрида циркония, консолидированной методом горячего прессования
Е.Д. Кузьменко…… 146

Влияние старения в свободном состоянии и в мартенсите на характеристики ОЦК-ГЦК мартенситного превращения в монокристаллах сплава FeMnNiAlCr
Д.А. Куксгаузен, И.В. Куксгаузен, Т.М. Жаникаева…… 149

Влияние содержания никеля на температуру десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, синтезированного методом электрического взрыва проводников
Е.С. Леонова…… 152

Влияние постоянного и переменного магнитных полей на процесс выделения водорода из циркония и титана
Ма Ли…… 155

HCl : Высокоточный ab initio потенциал и колебательный спектр
Линь Чэнь…… 158

Влияние поверхностной электронно-пучковой модификации на процессы деформации и разрушения никелида титана при квазистатических и циклических нагружениях кручением
В.В. Лобань, Ф.А. Дьяченко…… 161

Термическая обработка 3D-напечатанного титанового сплава Ti-6Al-4V
Т.А. Лобова…… 164

Микроструктура и микромеханизмы разрушения сплава системы Ni-Cr-Al, полученного методом электронно-лучевого аддитивного производства
М.А. Лысунец, Е.А. Загибалова, Д.О. Астапов…… 167

Влияние соотношения толщины керамического к металлическому слою на механические свойства ламинированных композитов на основе $Ta/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3
А.А. Ляхова…… 170

Центробежные эффекты высоких порядков в эффективном дипольном моменте молекул XY_2 симметрии C_{2v}
Ма Хаосян, Тан Минъян…… 173

Углеводородные покрытия с кремнием и кислородом, легированные металлом
Н.Е. Маджара, А.С. Гренадёров …… 176

Экспериментальное определение динамической прочности при растяжении крупногабаритных образцов бетона
К.А. Макаров, П.О. Петров, Г.В. Гаркушин…… 179

Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы типы асимметричного волчка, например, молекулы сероводорода
Тан Минъян, Ма Хаосян…… 182

Исследование методом многоуровневого моделирования влияния толщины слоев металл-интерметаллидных композитов на прочностные свойства при сжатии
Г.А. Мун, Я.Д. Липатникова…… 185

Влияние содержания Ta в покрытиях Ti-Al-Ta-N на механические, адгезионные и антимикробные свойства сплава ВТ6
А.В. Николаева, Е.Д. Кузьминов, В.Р. Чжоу…… 188

Глобальный анализ квадрупольной сверхтонкой структуры в высоковозбужденных колебательных состояниях молекулы метилхлорида
В.Е. Николаева, Е.Д. Горбачева…….. 191
Упрочнение УМЗ-титана под действием имплантации ионами алюминия
А.В. Никоненко, Н.А. Попова, Е.Л. Никоненко…… 194
Фазовая стабильность решетки Ti в присутствии примесей Al, V и Mo
С.О. Огнев…….. 197
Структурно-фазовое состояние и микротвердость ферритно-мартенситной стали после высокотемпературных термомеханических обработок
В.В. Осипова, Н.А. Полехина…… 200
Решение проблемы возникновения высших порядков в нейтронном потоке после монохроматора PG (002)
А.А. Павельева, К.И. Бусуек……... 203
Моделирование трения скольжения между металлом и полиэтиленом с явным учётом шероховатости
И.Г. Павлов…….. 206
Моделирование каскада радиационных смещений в Zr методом молекулярной динамики
Н.С. Палей…….. 209
Особенности формирования микроструктуры сварного соединения оловянной бронзы и алюминиевого сплава в продольном сечении в процессе сварки трением с перемешиванием
А.О. Панфилов…….. 212
Трибологические свойства при сухом скольжении сплавов на основе алюминиевой бронзы с добавлением нержавеющей стали, полученных электронно-лучевым аддитивным производством
А.О. Панфилов…… 215
Особенности микроструктуры и механические свойства холоднодеформированной малоактивируемой аустенитной стали после отжига при 900 °C
П.А. Пахолкина, С.А. Аккузин, Н.А. Полехина…… 218
Влияние химической и механической обработки на структуру и свойства монолитного материала на основе TiNi
С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, Е.А. Большевич…….. 221
Электронная структура поверхности антиферромагнетика $TbIr_2Si_2$
Д.А Перминова…….. 224
Зависимость эффекта памяти формы и сверхэластичности от химического состава в монокристаллах высокоэнтропийных неэквиатомных сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB
В.А. Петраков, Д.А. Куксгаузен…….. 227
Соударение полимерных микрочастиц гидрогеля с гладкой поверхностью и нановолокнистым материалом
А.Е. Пискунова, Н.А. Хомутов…….. 230
Особенности взаимодействия кислорода с вакансиями в решетках хрома и альфа-циркония: расчет из первых принципов
А.А. Полищук, Д.Б. Врублевский…….. 233
Влияние различных методов пассивации на структуру, смачивание и коррозионную стойкость сплавов на основе никелида титана
В.Г. Рыжакова, Е.А. Большевич, С.А. Пахолкина …… 236
Влияние углерода на температуры ГЦК-ГПУ мартенситного превращения и эффект памяти формы в монокристаллах CrFeMnCoNi высокоэнтропийного сплава
А.А. Сараева…… 239
Новый уникальный метод точного определения потенциальной функции молекул на основе спектров микроволновых и субмиллиметровых волн: двухатомная молекула
С.С. Сидько…….. 242
Влияние Nb на проявление функциональных свойств в низконикелевых поликристаллах $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$
А.И. Тагильцев, А.С. Ефтифеева, М.В. Жердева…… 245
Влияние примесей He и H на характеристики электрон-позитронной аннигиляции в α-Zr и Nb
Д.В. Терентьева, А.Д. Ломыгин…….. 248

Модель рассеяния электронного пучка, выведенного на воздух через тонкую фольгу
Д.П. Тимофеева…… 251

Микроструктура и механические свойства спеченных образцов жаропрочной 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали
И.С. Тимошов, В.В. Осипова, А.Д. Рудаков ……..…… 254

Функциональные свойства и коррозионная стойкость закаленных монокристаллов CoNiAl(Fe)
И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева, С.Г. Аникеев ……..……..….. 257

Обоснование работоспособности пассивных систем безопасности АЭС в условиях протекания тяжелых аварий
А.А. Фиськов, И.А. Магола, А.Г. Аношина…….. 260

Сравнительный анализ особенностей формирования состава плазмы при магнетронном распылении карбида кремния с использованием охлаждаемой и горячей мишеней
М.Э. Фишер, В.А. Грудинин…….. 263

Особенности морфологического анализа пористых материалов
В.Б. Харченко…… 266

Первые исследования сверхтонкой квадрупольной вращательной структуры винилхлорида ($C_2H_3{}^{35}Cl$) в высоковозбужденных вращательных состояниях вплоть до 1,1 ТГц
Ю.В. Худякова……..……. 269

Механические свойства поверхностного Ti-Ni-Ta сплава, синтезированного на поверхности сплава TiNi, при испытаниях на кручение
Д. Чепелев, Ф.А. Дьяченко……...……. 272

Влияние параметров фрикционной перемешивающей обработки на организацию структурно-фазового состояния медного сплава БрБ2
А.М. Черемнов …….. 275

Микровзрывная фрагментация двухжидкостных капель на основе биодизеля: критические условия и вторичные фрагменты
В.М. Чоботова, Р.М. Федоренко…….…… 278

Перспективы использования водорода
А.Т. Шампиева…….…….. 281

Влияние длины цилиндрического канала в задаче Хагена-Пуазейля
А.А. Шнейдер……. 284

Анализ структурно-фазового состояния и уровня остаточных упругих напряжений в литом сплаве Ti-Ni-Cu-Zr
С.И. Южакова……...…… 287

Исследование напряженно-деформированного состояния и формостабильности вантовых конструкций космических антенн
А.В. Юстус, А.П. Жуков……..……. 290

Особенности формирования сварного шва при имитации электронно-лучевой сварки толстостенных образцов ВТ6, полученных электронно-лучевой аддитивной технологией
А.А. Яхин, С.А. Мартынов..…….. 293

Модификация микроструктуры в процессе ультразвуковой ударной электроискровой обработки сварных швов образцов ВТ6, полученных прокаткой и электронно-лучевой аддитивной технологией
А.А. Яхин, С.А. Мартынов…… 296

УДК: 537.9

Neutron diffraction analysis of Sr_2FeMoO_6 as influenced by temperature and elemental substitutions

A.S. Abiyev, I.A. Hrekau, K.M. Hasanov
Scientific Supervisor: Ph.D. V.A. Turchenko
Joint Institute for Nuclear Research, Russia, Dubna, Joliot-Curie St., 6, 141980
E-mail: afsunabiyev@gmail.com

Abstract. *Sr_2FeMoO_6 is a half-metallic ferromagnetic material with a high Curie temperature, making it suitable for spintronic applications. Its crystal structure, consisting of alternating Fe and Mo ions, results in unique electronic and magnetic properties. This study investigates the structural behavior of Sr_2FeMoO_6 and its modified forms, $Sr_2FeMo_{1-x}Ta_xO_6$ ($x = 0.05$) and $Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ ($x = 0.15$), using neutron diffraction at various temperatures. The findings reveal how temperature fluctuations and cation substitutions influence the unit cell dimensions, providing insights into the material's structural and thermal properties for potential technological applications.*

Key words: *neutron diffraction, Rietveld refinement, substitutions, low temperature.*

Introduction

The double perovskite oxide Sr_2FeMoO_6 is known for its half-metallic ferromagnetic nature and elevated Curie temperature, making it a potential material for spintronic technologies. Its crystal structure consists of alternating Fe and Mo ions, which give rise to distinctive electronic and magnetic characteristics [1]. Furthermore, Sr_2FeMoO_6 has been explored for applications in solid oxide fuel cells due to its strong electronic conductivity and thermal resilience [2]. The study [3] revealed that increasing the total sintering time significantly improved Fe/Mo cation ordering in Sr_2FeMoO_6, reducing antisite defects and increasing the degree of ordering from 44.9 % to 80.2 %. Rietveld refinement showed a gradual decrease in unit cell volume and bond lengths (Fe-O and Mo-O) with extended sintering, indicating a more compact and ordered crystal structure. Additionally, the Fe-O1-Mo bond angle increased with sintering time, reflecting reduced octahedral tilting and enhanced linearity along the Fe-O-Mo chains. A structural phase transition from cubic ($Fm\bar{3}m$) to tetragonal ($I4/m$) symmetry occurs in Sr_2FeMoO_6 near 400 K, accompanied by octahedral rotations and the onset of ferrimagnetic ordering. Neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy revealed a saturated Fe magnetic moment of ~ 4.3 μB and an intermediate Fe valence state, with approximately 6 % Mo-site vacancies contributing to local structural and magnetic inhomogeneity [4].

In this context, our research focuses on further understanding the structural behavior of Sr_2FeMoO_6-based systems under different doping strategies and temperature conditions using high-resolution neutron diffraction and Rietveld analysis.

Research methods

In this study, neutron diffraction experiments were carried out at various temperatures using the High Resolution Fourier Diffractometer (HRFD) located at the Joint Institute for Nuclear Research (JINR) in Dubna, Russia. The purpose was to investigate the structural behavior of the parent compound Sr_2FeMoO_6 and its cation-substituted derivatives, namely $Sr_2FeMo_{1-x}Ta_xO_6$ ($x = 0.05$) and $Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ ($x = 0.15$). The samples were synthesized with carefully controlled compositions to ensure uniformity and consistency, which is essential for obtaining accurate and reliable diffraction measurements. The experimental results provide important insights into the effects of temperature variation and B-site substitution (with Ta and V) on the unit cell parameters. These findings contribute to a deeper understanding of the structural and thermal behavior of these double perovskite materials under different physical conditions. The Rietveld approach was used to obtain the lattice parameters.

Results and discussion

Neutron diffraction experiments were conducted on Sr_2FeMoO_6-based samples at varying dopant concentrations and temperatures. The diffraction spectra were refined using the Rietveld method implemented in the FullProf Suite software.

In the initial undoped state, the diffraction pattern illustrates a well-defined structure, from which changes in lattice parameters with temperature were identified (Fig. 1 a).

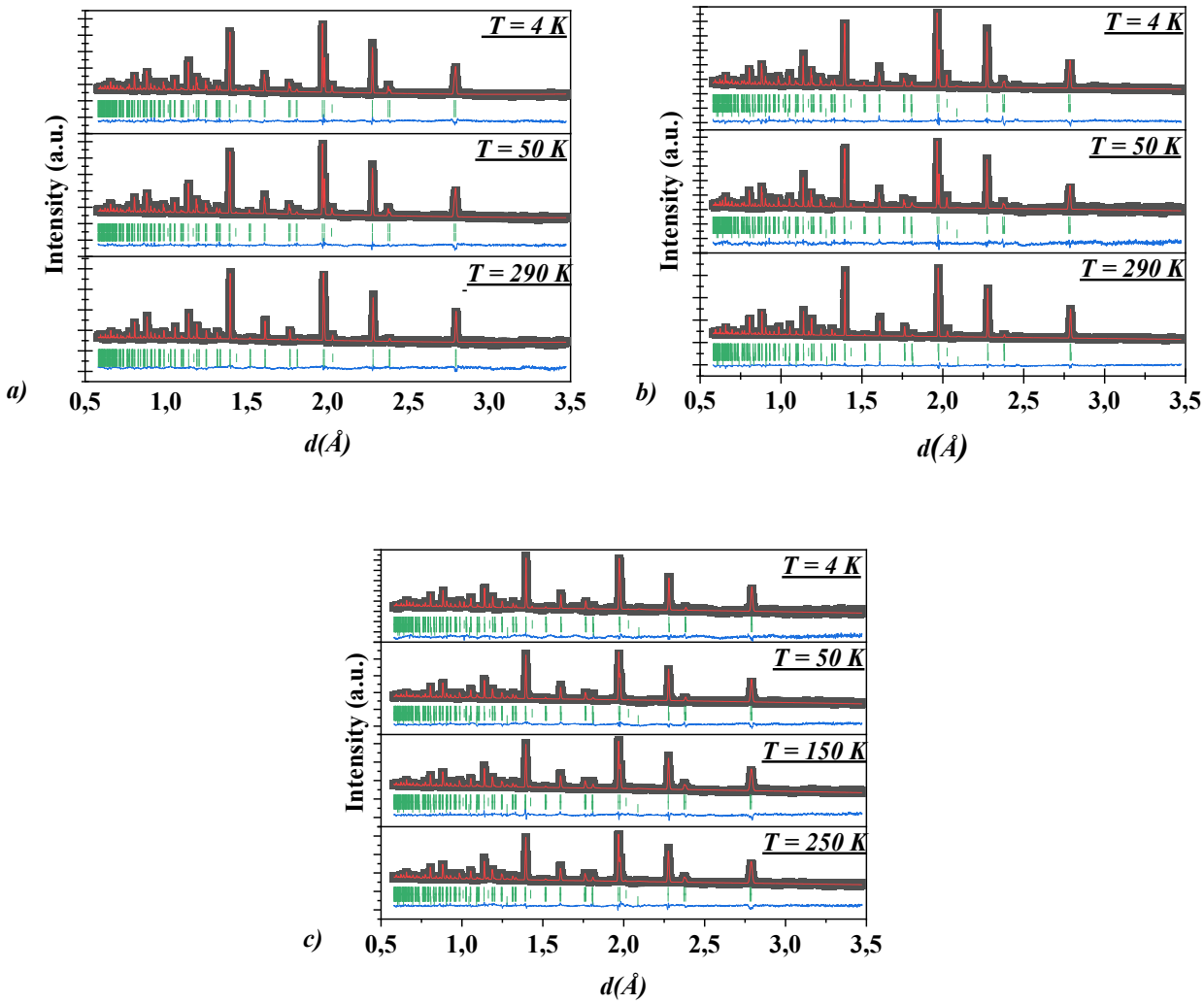


Fig. 1. Neutron diffraction patterns of (a) initial Sr_2FeMoO_6, (b) $Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ (x = 0.15), and (c) $Sr_2FeMo_{1-x}Ta_xO_6$ (x = 0.05) at different temperatures. Black dots represent experimental data, the red line is the Rietveld refinement fit, green vertical ticks indicate Bragg reflection positions, and the blue line shows the difference between observed and calculated intensities

Following vanadium doping (x = 0.15), diffraction patterns were recorded at three different temperatures. It is illustrated in Fig. 1 b. Additionally, further peaks are observed in the diffraction data that correspond to the presence of aluminum and copper. These reflections, which appear consistently, originate from the equipment used to secure the sample containers under the experimental conditions. In the Ta-doped compound $Sr_2FeMo_{1-x}Ta_xO_6$ (x = 0.05) (Fig. 1 c), the unit cell volume remains close to that of the undoped sample, with a slight increase observed at intermediate temperatures, reaching 245.95 Å^3 at 250 K. The a-axis shows minor expansion, while the c-axis remains relatively stable, indicating that the structural framework is largely preserved with Ta substitution. The structural evolution identified through Rietveld refinement is presented in

Table 1. In the undoped Sr_2FeMoO_6, the unit cell volume increases with temperature, rising from 244.63 Å³ at 4 K to 246.14 Å³ at 290 K.

In contrast, the V-doped sample $Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ (x = 0.15) exhibits a consistently smaller unit cell volume compared to both the undoped and Ta-substituted samples, with a minimum value of 243.99 Å³ at 4 K. The c-axis, in particular, shows a more significant reduction, suggesting that vanadium incorporation causes noticeable lattice contraction. This contraction is more pronounced than that observed with Ta doping, reflecting the stronger structural influence of vanadium.

Table 1

The changes in structural parameters after substitution

Space group_I 4/m m m	a	c	V
Sr_2FeMoO_6 T = 4K	5.5599(1)	7.9134(1)	244.627(6)
Sr_2FeMoO_6 T = 50 K	5.5607(1)	7.9138(2)	244.71(1)
Sr_2FeMoO_6 T = 290K	5.5785(1)	7.9096(2)	246.14(1)
$Sr_2FeMo_{1-x}T_{ax}O_6$ x = 0.05, T = 4K	5.5628 (2)	7.9059(2)	244.778(2)
$Sr_2FeMo_{1-x}Ta_xO_6$ x = 0.05, T = 50 K	5.5628(2)	7.9101(3)	244.78(1)
$Sr_2FeMo_{1-x}Ta_xO_6$ x = 0.05, T = 150 K	5.5676 (2)	7.9085 (3)	245.15(2)
$Sr_2FeMo_{1-x}TaxO_6$ x = 0.05, T = 250 K	5.576(1)	7.909(1)	245.95(5)
$Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ x = 0.15, T = 4 K	5.5560(1)	7.9040 (2)	243.994 (1)
$Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ x = 0.15, T = 50 K	5.5547(1)	7.9039(2)	243.98(1)
$Sr_2FeMo_{1-x}V_xO_6$ x = 0.15, T = 290 K	5.5730(1)	7.8986(2)	245.32(1)

These findings emphasize the role of B-site substitution in tuning the thermal and structural behavior of double perovskites. While Ta maintains structural integrity across temperature ranges, V leads to distinct lattice shrinkage, underlining the importance of dopant selection for potential applications where thermal and structural stability are critical.

Conclusion

In conclusion, the study demonstrates that temperature and elemental substitutions significantly influence the structural properties of Sr_2FeMoO_6. Thermal expansion caused a moderate increase in the unit cell volume of the pristine compound, with distinct behavior observed along the a- and c-axes. The introduction of Ta resulted in minimal changes, preserving structural stability, while V doping led to more substantial lattice contraction, particularly along the c-axis. These findings highlight the critical role of B-site doping in controlling the thermal and structural characteristics of double perovskites, offering insights for their potential applications in various technological fields such as spintronics and fuel cell technologies.

Reference

1. Liao Y., Xi X., Chen H., Liu J., Fu X.Z., Luo J.L. The emerging Sr_2FeMoO_6-based electrocatalysts for solid oxide electrochemical cell: synthesis, modulation and applications // Chem. Synth. 2024. – Vol. 4. – P. 18.

2. Suchaneck G., Kalanda N., Yarmolich M., Artiukh E., Gerlach G., Sobolev N.A. Magnetization of Magnetically Inhomogeneous $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ Nanoparticles // Electronic Materials. – 2022. – Vol. 3 (1). – P. 82–92.

3. Hu Y.C., Ge J.J., Ji Q., Lv B., Wu X.S., Cheng G.F. Synthesis and crystal structure of double-perovskite compound Sr_2FeMoO_6 // Powder Diffraction. – 2010. – Vol. 25. – P. 17–21.

4. Chmaissem O., Kruk R., Dabrowski B., Brown D.E., Xiong X., Kolesnik S., Jorgensen J.D., Kimball C.W. Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of Sr_2FeMoO_6 // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62. – P. 14197–14206.

УДК 532.5

Convection in a thin liquid layer with local heating in the absence of marangoni effect

A. Fahmy
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.I. Egorov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: fa0002@tpu.ru

Abstract. *In this study, we investigated convection dynamics in a thin liquid layer subjected to local laser heating in the absence of the Marangoni effect. Using a 1 mm water layer with a glass substrate in contact with the water surface to suppress surface tension-driven flows, we examined pure buoyancy-driven convection mechanisms. Particle Image Velocimetry (PIV) and thermal imaging techniques were employed to visualize flow patterns and temperature distributions. Our results revealed characteristic thermal equilibrium after 80–100 seconds of heating and the formation of a hexagonal convection pattern with six distinct divergence points.*
Key words*: Convection, liquid, Marangoni effect, local heating, thermogravitational convection.*

Introduction

Numerous industrial processes, including polymer extrusion, wire and fiber coating, food preparation, etc., use fluid flow and heat transfer in a thin liquid layer over a stretching sheet. In essence, the cooling process must be efficiently managed to achieve the required level of final product quality, and the fluid flow and heat transfer mechanism have a major impact on the cooling rate. Numerous studies have been carried out in recent decades to examine various aspects of the flow and/or heat exchange properties [1].

The thermal Marangoni effect on the free surface of the thin liquid layer leads to the formation of a strong sub-surface flow that typically contains a couple of the vortices occupying most of the surface during local heating [2]. The domination of the Marangoni convection determines the structure of the convective flow in the thin liquid layer as whole [3, 4], and the contribution of buoyancy-driven mechanisms is unclear in this case. The effects of local heating of the liquid in micro-channel cooling systems or different microfluidic chips where the effects derived from free surface are absent require an additional investigation.

We have experimentally observed differences in the flow structure of a flat water layer heated by a focused laser beam for both cases: with and without a free surface. The reasons for the pattern formation are discussed as well as corresponding peculiarities of heat transfer.

Research methods

Instantaneous velocity and temperature fields were visualized using optical techniques, specifically Particle Image Velocimetry (PIV), and Thermal Imager Measurements. As tracers, TiO_2 particles with a diameter of 1–2 μm were employed. The experimental investigation of convection and flow behavior under local heating was carried out using the configuration depicted in Fig. 1. A cuvette containing a thin layer of water with thickness of 1–1.5 millimeter was used. A glass substrate was added on the top of the cuvette in contact with the water surface to suppress the Marangoni effect. A small patch of light-absorbing material was positioned in the middle of the bottom surface of the bottom glass substrate. The water layer was locally heated by a laser beam (approximately 0.45 W) focused on the light absorber.

To visualize the velocity parameters of the flow, a Navitar ZOOM system with variable magnification was used, along with a Thorlabs DCC3240C video camera. An Optris Pi 640 thermal imaging device was used to measure the temperature fields on the water surface.

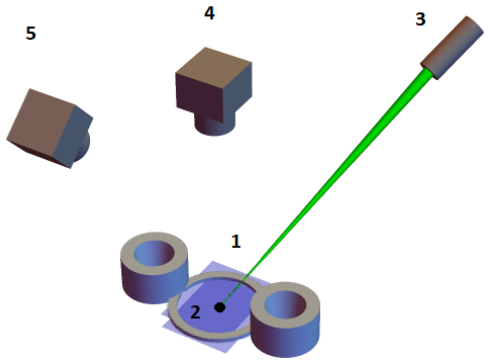


Fig. 1. The experimental setup. Cuvette containing a flat water layer (1), light-absorbing material (2), the laser source focused on the light-absorbing material (3), video camera (4), and thermal imaging device (5)

Results

Local heating of the flat liquid layer leads to the occurrence of a sharp temperature maximum in the liquid volume. As a result, Rayleigh convective flow occurs starting from the heated area. The buoyancy of hot water is greater than that of cold water. Thus, the vertical components of flow velocity are determined by this factor. The distribution of horizontal components of the flow velocity mostly depends on the configuration of the cavity walls, which interact with the flow, defining its additional bending. Fig. 2 a presents the temperature trends measured in the middle of the heating spot (on the bottom substrate) and at the corresponding point on the top side of the water layer (on the top substrate). Fig. 2 b shows the corresponding temperature difference and its derivative versus time. One can see that vertical temperature gradient achieves the steady state in approximately 100 seconds and, therefore, the convection flow velocity achieves its maximal value.

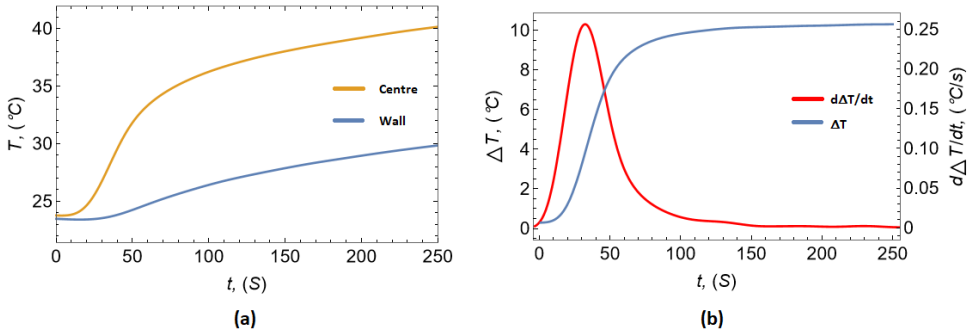


Fig. 2. Temperature of the liquid surface at the edge and center of the layer (a); Temperature gradient along the liquid surface, and the rate of change of the temperature gradient (b)

Fig. 3 shows instantaneous velocity distributions of the flow for both cases: when the liquid layer has a free surface (water-air border, measured earlier [1, 2]) and when it does not (measured by the setup shown in Fig.1). The Marangoni effect (Fig. 3 a) determines the formation of a couple of macroscopic vortices together with overall acceleration of the convection. Fig. 3 b shows the flow pattern corresponding to pure Rayleigh-Bénard convection. The numerous divergence and convergence points in the flow field show the presence of the strong localized vertical streams.

It should be noted that when the Marangoni effect is present (Fig. 3 a), the average flow velocity is an order of magnitude higher with the same heating flux. At the same time, the observed pure Rayleigh-Bénard convection pattern is much slower with a corresponding decrease in heat transfer efficiency.

When a thin fluid layer is heated locally, the temperature gradient reaches its maximum value compared to the uniform heating. The resulting convection exhibits the highest possible velocities for the liquid used in the presented geometry. The convective flow dissipates heat throughout the liquid

volume. It is evident that introduction of the effects related to modulation of surface tension (Marangoni effect) allows much more efficient heat transfer from the heating spot to other surfaces of the cavity. Furthermore, the steady state of the flow can be achieved much faster in this case.

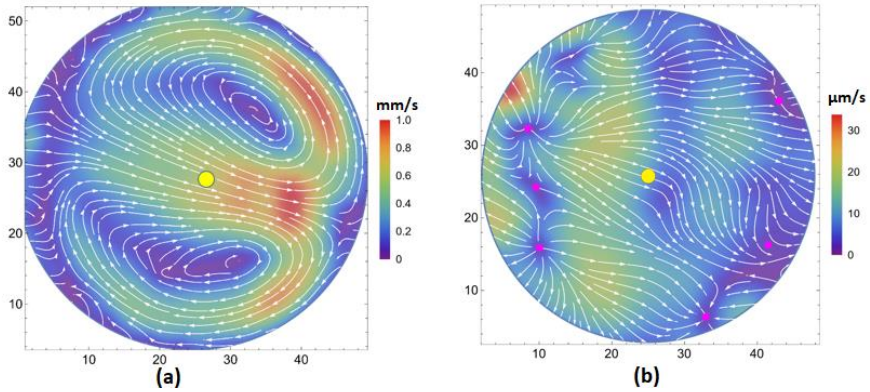


Fig. 3. Instantaneous velocity fields: with the Marangoni effect (a); without the Marangoni effect (b). The yellow circle indicates the heating spot position, and the magenta circles indicate divergence points

Conclusion

In this study, the convection dynamics was investigated in a thin liquid layer under local laser heating suppressing the Marangoni effect by using a glass substrate in contact with the water surface. Employing PIV and thermal imaging techniques, we characterized the temperature and velocity fields within the fluid. The findings demonstrate that after an initial transient period (80–100 seconds), the system reaches thermal equilibrium, and buoyancy-driven flows dominate. The numerous local vertical flows are driven solely by temperature-dependent density variations, emphasizing the effective suppression of transverse heat and mass transfer. The results highlight how the strong spatial inhomogeneities of heating can supply the convective patterns in the very different environment, offering valuable insights for applications ranging from microfluidic devices to materials processing where controlling or minimizing surface-driven flows is crucial.

References

1. Misyura S.Y., Egorov R.I., Morozov V.S., Zaitsev A.S. The behavior of heat transfer and entropy in a thin layer of liquid under laser heating // International Journal of Thermal Sciences. – 2023. – Vol. 185. – P. 108048.

2. Misyura S.Y., Egorov R.I., Morozov V.S., Zaitsev A.S. The velocity field behavior and the nature of deposition of microparticles in a thin layer of colloidal solution at wall heating from one and two laser beams // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – Vol. 678. – P. 132508.

3. Jia F., Peng X., Wang J., Wang T., Sun K. Marangoni-driven spreading of a droplet on a miscible thin liquid layer // Journal of Colloid and Interface Science. – 2024. – Vol. 658. – P. 617–626.

4. Wang J.-m., Liu G.-h., Fang Y.-l., Li W.-k. Marangoni effect in nonequilibrium multiphase system of material processing // Reviews in Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 32, № 5. – P. 551–585.

УДК 621.892.52

Comparative CFD evaluation of turbulators for enhanced heat transfer in a double pipe counter-flow heat exchanger

E.K. Ketter
Scientific Supervisor: Prof. A.G. Korotkikh
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: elvisketter09@gmail.com

Abstract. *This study evaluates five turbulator configurations – twisted tape, corrugated tube, conical ring, dimpled tube, and a hybrid design (conical ring + twisted tape) – in a double pipe counter-flow heat exchanger using CFD simulations. The goal is to compare their impact on heat transfer efficiency and pressure loss. The results show that the hybrid turbulator offers the highest thermal performance but also leads to the highest-pressure loss, highlighting the trade-offs engineers must consider when optimizing heat exchanger performance.*
Key words*: turbulators, heat transfer, double pipe counter-flow, pressure loss.*

Introduction

Heat exchangers are vital components in various industrial systems, such as chemical processing, energy production, and HVAC, where efficient heat transfer is crucial [1]. Double pipe counter-flow heat exchangers are commonly used due to their robustness and efficiency [2]. However, laminar flow within the tubes can reduce heat transfer by forming a thermal boundary layer [3].

Turbulators, which are inserts that disrupt flow, are used to induce turbulence, enhance fluid mixing, and reduce the boundary layer, improving heat transfer. Previous research has shown that turbulator designs such as twisted tapes significantly enhance heat transfer by inducing helical flow [4]. Other designs, such as corrugated tubes, dimpled tubes and conical rings, also promote turbulence but may have varying effects on pressure drop [5, 6].

While many turbulator designs exist, there is limited research comparing them under consistent conditions. This study aims to fill that gap by evaluating five turbulator types through CFD simulations to identify the most efficient configurations for enhanced heat transfer.

Research methods

The methodology of this study combines manual calculations and CFD simulations to assess the thermal performance and pressure drop in a double pipe counter-flow heat exchanger incorporating various turbulator configurations. In the manual calculations, a smooth tube serves as the baseline, and key parameters such as the Reynolds number (Re), heat transfer coefficient (α), and thermal power (Q) are determined using fluid properties and tube dimensions [7]. The Reynolds number is computed using Formula (1):

$$Re = \frac{\rho \times \omega \times d_{in}}{\mu}, \quad (1)$$

where ρ is the fluid density, μ is the fluid velocity, d_{in} is the internal diameter of the tube, and μ is the dynamic viscosity. To calculate the heat transfer coefficient, the Nusselt number (Nu) is determined by (2):

$$Nu = 0.023 \times Re^{0.8} \times Pr^{n}, \quad (2)$$

where Pr is the Prandtl number and n is used to adjust for the direction of heating or cooling. From the Nusselt number, the heat transfer coefficient α is then calculated by (3):

$$\alpha = \frac{Nu \times \lambda}{d_{in}}, \quad (3)$$

where *k* is the thermal conductivity of the fluid. In the CFD setup, the same geometry is used, with various turbulator configurations, such as twisted tape, corrugated tube, conical ring, and a hybrid (conical ring + twisted tape), added to alter the flow dynamics. SolidWorks Flow Simulation is used for the CFD analysis to simulate fluid flow, heat transfer, and pressure drop under steady-state conditions. The simulations are performed using consistent boundary conditions, including inlet velocity, temperature, and pressure, for all turbulator configurations to ensure a direct comparison between manual and CFD results. The thermal power of the exchanger is 1.8 Kw. The characteristics of the double pipe counter-flow heat exchanger are given in Table 1 below.

Table 1

Characteristics of the double pipe counter-flow heat exchanger

Parameter	Medium	Diameters (mm)	Temperatures (°C)	Pressure (MPa)
Shell side	Cold water	Inner = 45	In = 30 Out = 32	≤ 0.1
Tube side	Hot water	Inner = 20 Outer= 22	In = 45 Out = 36.5	≤ 0.1

Results

Table 2 presents the thermal performance, including mass flow rate, thermal power, heat transfer coefficient, and pressure loss. The results show that the hybrid configuration has the highest thermal power at 3.76 kW, compared to the smooth tube configuration at 1.69 kW. However, the pressure loss for the hybrid configuration is 40 Pa, which is the highest among the configurations.

Table 2

Thermal performance results obtained from simulation in SolidWorks

Tube configuration	Mass Flow Rate (kg/s)	Thermal Power (kW)	Heat Transfer Coefficient (*h*) ($\frac{W}{m^2 \cdot K}$)	Pressure Loss (ΔP) (Pa)
Smooth tube	0.125	1.694	1.968×10^3	16.13
Twisted tape	0.125	3.134	3.200×10^3	35.000
Corrugated tube	0.125	2.716	2.800×10^3	30.000
Conical ring	0.125	3.395	3.100×10^3	32.000
Dimpled tube	0.125	2.507	2.700×10^3	25.000
Conical ring + twisted tape	0.125	3.761	3.500×10^3	40.000

Fig. 1 illustrates the impact of various tube configurations on thermal power and heat transfer efficiency in a heat exchanger. The thermal power increases along the tube length, with the conical ring + twisted tape combination generating the highest thermal power (3.8 kW), followed by conical ring (3.4 kW) and twisted tape (3.1 kW). The smooth tube shows the lowest thermal power (1.7 kW). The enhanced heat transfer in more complex configurations, such as the twisted tape and conical ring, generates turbulence, improving fluid mixing and surface contact, which boosts heat exchange efficiency. Fig. 1 demonstrates the temperature distribution and flow trajectories, with the smooth tube exhibiting laminar flow and low heat transfer, while configurations like such as the twisted tape, conical ring, and dimpled tube generate turbulence, improving fluid-wall interaction and leading to more efficient heat exchange. The conical ring + twisted tape combination achieves the most uniform temperature distribution, resulting in the optimal heat transfer performance.

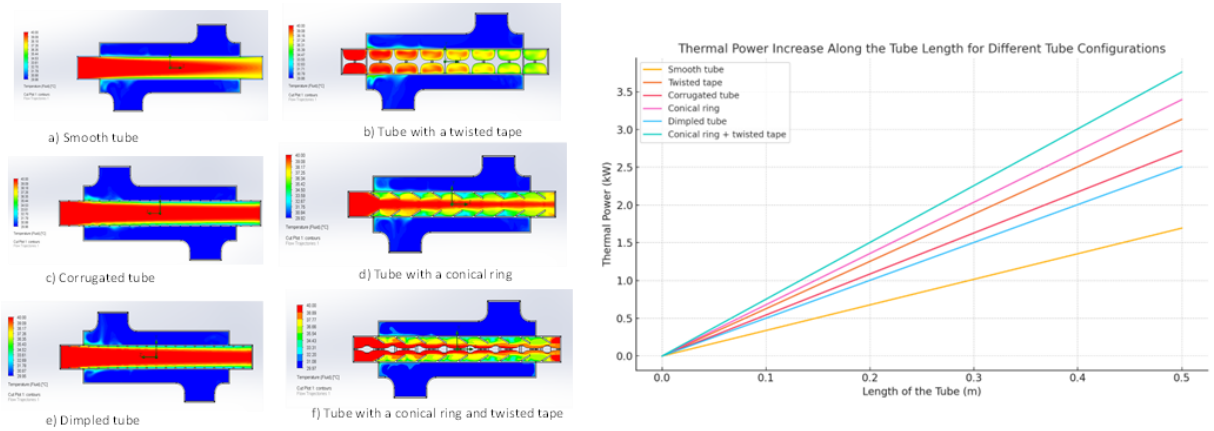


Fig. 1. Thermal power and temperature variation across tube length

Conclusion

In conclusion, the study of turbulator configurations in double pipe counter-flow heat exchangers reveals a trade-off between heat transfer efficiency and pressure loss. Configurations such as twisted tape and conical ring + twisted tape offer the highest thermal performance but result in significant pressure losses. The smooth tube has the lowest pressure drop but compromises heat transfer. The conical ring and twisted tape configurations provide a balance, offering moderate pressure loss with improved thermal performance. The hybrid conical ring + twisted tape delivers the best thermal performance, though at a higher pressure drop. The novelty of this study lies in the identification of the hybrid turbulator (conical ring + twisted tape) as the most effective for heat transfer, highlighting the need for careful turbulator selection based on operational requirements to optimize heat exchanger performance for improved energy efficiency and thermal effectiveness.

References

1. Balaji C., Srinivasan B., Gedupudi S. Heat exchangers // Heat Transfer Engineering. – 2021.
2. Sridharan M. Performance optimization of counter flow double pipe heat exchanger using grey relational analysis // International Journal of Ambient Energy. – 2022. – Vol. 43 (1). – P. 5318–5326.
3. Deshmukh P.W., Kasar S.V., Prabhu S.V. A comprehensive compendium on passive augmentation techniques for enhancement of single-phase heat transfer coefficients in heat exchanger tubes under laminar and turbulent flow conditions // Heat Transfer Engineering. – 2023. – Vol. 44 (6). – P. 530–579.
4. Hasan S., Naji Z.H. Augmentation heat transfer in a circular tube using twisted-tape inserts: A Review // Journal of Engineering and Sustainable Development. – 2023. – Vol. 27 (4). – P. 511–526.
5. Stel H., Morales R.E., Franco A.T., Junqueira S.L., Erthal R.H., Gonçalves M.A. Numerical and experimental analysis of turbulent flow in corrugated pipes // Journal of Fluids Engineering. – 2010. – Vol. 132. – P. 071203 (1–13)
6. Virgilio M., Dedeyne J.N., Van Geem K.M., Marin G.B., Arts T. Dimples in turbulent pipe flows: experimental aero-thermal investigation // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – Vol. 157. – P. 119925.
7. Kreith F., Bohn M.S. Principles of heat transfer. – Harper & Row, 1986. – 700 p.

УДК 536.24

Transient analysis of temperature distributions in the hot channel of a VVER-1200 reactor using COMSOL Multiphysics

C.J. Odii
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Korotkikh
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: monoexiton@yahoo.com

Abstract. *The axial and radial temperature distributions in the hottest channel of a VVER-1200 reactor core were analyzed using Multiphysics coupling heat transfer in solids and fluids and k-epsilon turbulent flow in COMSOL. The thermal and geometric properties of the fuel rod were modeled to closely resemble those of a VVER-1200 reactor fuel rod, incorporating the internal cavity, fuel meat, gas gap, cladding, and coolant layers. The volumetric heat generation rate (VHGR) was calculated from the linear heat generation rate and then multiplied by the peaking factors and non-uniformity coefficients. A heat flux was applied to the coolant wall, along with a VHGR heat source of approximately* $9.2 \cdot 10^8$ *W/m³ on the fuel meat. The maximum centerline temperature in the hottest channel was found to be approximately 1804 °C.*

Key words*: heat generation rate, fuel rod, temperature distribution, reactor core.*

Introduction

Evaluating key thermal hydraulics parameters, such as linear heat generation rate, centerline temperature, critical heat flux, and others, is essential for the safe operation of nuclear reactors [1, 2]. The parameters of the fuel rod used in this analysis closely mimic those of the VVER-1200 fuel rod, taking into account aspects like rod length, diameters, and the thermal properties of various layers, including the cavity, fuel meat, gas gap, cladding, and coolant. The calculated volumetric heat generation rate (VHGR) was applied as a heat source to the fuel meat, while heat flux was implemented on the coolant wall. Additionally, parameters such as the inlet velocity, inlet temperature, and outlet pressure of the turbulent coolant flow were also considered.

Research methods

We conducted numerical simulations using COMSOL Multiphysics for this work. Initially, we created a model that included various layers representing the cavity, fuel meat, gas gap, cladding, and coolant, as shown in Fig. 1 a. The thermal properties of the fuel meat, gas gap, and cladding were obtained from the literature as seen in Table 1, while the thermal properties of the coolant were calculated using the IAPWS-IF97 Excel steam table.

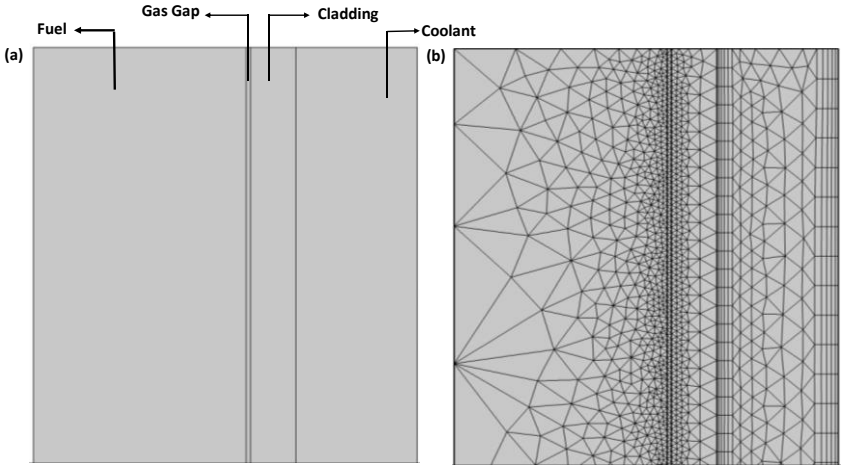


Fig. 1. Geometrical model of the fuel rod (a) showing each layer (b) meshed layers

Table 1

Modeling parameters of fuel rod and coolant [1–3]

Parameter	Value	Parameter	Value
VHGR	$9.2 \cdot 10^8$ W/m^3	Coolant inlet temperature	571 K
Heat transfer coefficient	58000 W/m^{2}K	Coolant inlet velocity	5 m/s
Fuel pellet domain radius	0.0032 m	Coolant pressure outlet	$1.62 \cdot 10^7$ Pa
Fuel cavity thickness	0.0006 m	Clad density	6550 kg/m^3
Gas gap thickness	0.000065 m	Clad specific heat capacity, cp	285.8J /kgK
Cladding domain thickness	0.000685 m	Clad thermal conductivity	19.2 W/mK
Coolant domain thickness	0.001825 m	Fuel density	10445 kg/m^3
Rod length	3.76 m	Fuel specific heat capacity	236 J/kgK
Fuel thermal conductivity	3.048 W/mK	Helium specific heat capacity	5000 J/kgK
Helium density	125 kg/m^3	Helium thermal conductivity	0.276 W/mK

In the COMSOL environment, we selected water as the material for the coolant using the built-in material options. For the fuel meat, gas gap, and cladding, we created custom materials and manually input their thermal properties in the basic properties section. After configuring the necessary physics and multiphysics settings, we meshed the geometry using both the physics control mesh and the normal mesh option as seen in Fig. 1 b.

We employed a steady-state solver to calculate the temperature distribution, followed by a time-dependent solver modeled over a duration of 0 to 30 seconds COMSOL was capable of evaluating temperature, heat flux, and other distributions for all layers, as well as coolant velocity, pressure, and various turbulence parameters along the rod. However, in this study, we focused our analysis on the axial temperature distribution for all layers of the rod and the radial temperature distribution at the center of the rod.

Results

For the hottest fuel rod, the temperature contour in 1, 10 and 30 seconds are shown in Fig. 2 a–c.

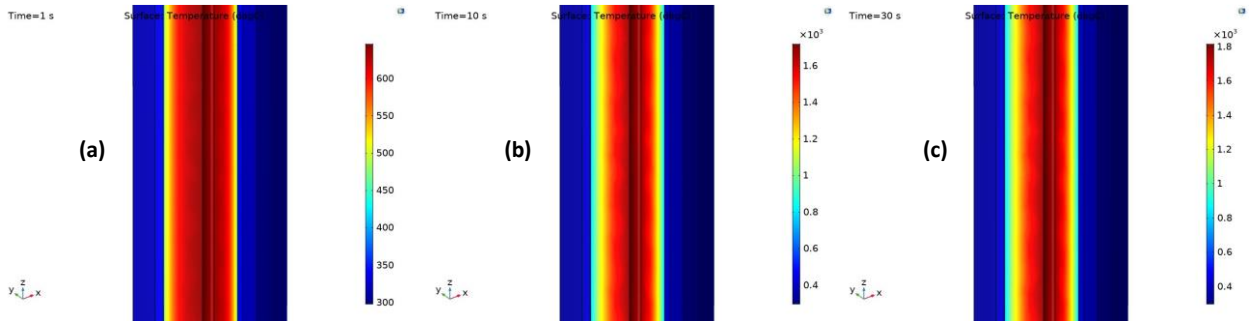


Fig. 2. Temperature contour distributions for (a) 1 s; (b) 10 s; (c) 30 s

The axial and radial peak fuel temperature was calculated to be 1804 °C, as seen in Fig. 3 a, f. The maximum outer fuel surface temperature reached approximately 820 °C, as seen in Fig. 3 b, while the maximum temperature of the inner cladding surface was around 420 °C, as seen in Fig. 3 c. The maximum outer cladding surface temperature was about 353 °C, as seen in Fig. ay take even longer in other systems depending on the computer's processing capacity. A common observation during the computation was that after 20 s, with time steps of 0.1 s, the temperature differences between time steps began to reduce significantly until they became negligible at around 33 (d) and the outlet coolant temperature was approximately 340 °C, as seen in Fig. 3 e. Each of these maximum temperatures occurred around 30 seconds into the solver's allotted time. However, it took COMSOL about 7 hours of computational time for the solution to converge, and it m 0s.

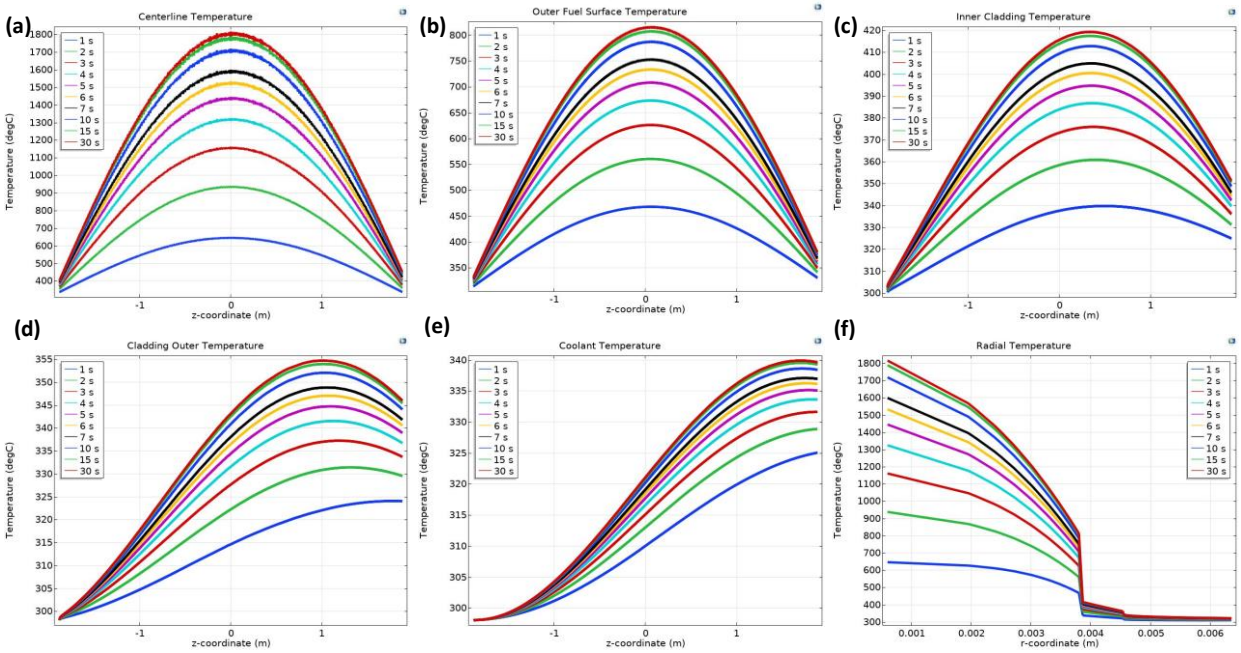


Fig. 3. Temperature distributions for (a) centerline; (b) fuel outer surface; (c) inner cladding surface; (d) outer cladding surface; (e) coolant; (f) radial distribution at rod center

Conclusion

We can conclude that the multiphysics coupling of heat transfer in solids and fluids, along with k-epsilon turbulent flow models in COMSOL, can effectively replicate a thermal-hydraulics analysis of heat transfer and coolant flow within the channel of a nuclear reactor core. This is contingent upon accurately modeling the geometry and thermal-hydraulic parameters of the fuel channel in question in COMSOL.

References

1. El-Morshedy S.E.D., Awad M.M., El-Fetouh M. A. Thermal-Hydraulic modelling and analysis of VVER-1200 reactor core // Annals of Nuclear Energy, 2023. – Vol. 194. – P. 110125.

2. Louis HK Neutronic Analysis of the VVER-1200 under Normal Operating Conditions // Journal of Nuclear and Particle Physics, 2021. – Vol. 11, № 3. – P. 53–66.

3. Assar M.K.R.A. Design of steam turbine installation of VVER 1200 nuclear power unit with a single-stage intermediate reheating of steam: Graduation Thesis. – Tomsk, 2020. – P. 160.

УДК 538.9

Влияние мощности ультразвука при микродуговом оксидировании на морфологию кальций-фосфатных покрытий

Е.Б. Акимова, Е.Г. Комарова, Е.А. Казанцева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: akimovaeb@yandex.ru

Effect of ultrasonic power during micro-arc oxidation on morphology of calcium-phosphate coatings

E.B. Akimova, E.G. Komarova, E.A. Kazantseva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.P. Sharkeev
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: akimovaeb@yandex.ru

Abstract. *In this study, we investigated the effect of ultrasonic (US) power applied to micro-arc oxidation (MAO) process on the internal structure and morphology of calcium phosphate (CaP) coatings on titanium.*
Key words*: micro-arc oxidation, ultrasound, calcium phosphate coating.*

Введение

Метод микродугового оксидирования (МДО) является технологичным методом формирования на титане и его сплавах объемно-пористых кальций-фосфатных (КФ) биопокрытий, структура и химический состав которых подобны естественной кости человека. Перспективным подходом изменения структурно-фазовых состояний в МДО покрытиях является пропускание ультразвуковых (УЗ) волн через электролит в процессе нанесения покрытий. Под воздействием УЗ в процессе МДО в среде электролита вибрируют и схлопываются кавитационные пузырьки, за счет чего увеличиваются скорости реакции гетерогенных фаз, ускоряется диффузия компонентов электролита, тем самым изменяя морфологию поверхности покрытия и образовывая новые фазы в составе покрытия [1]. Целью настоящей работы было исследование влияния величины мощности УЗ в процессе МДО на микроструктуру и морфологию поверхности КФ покрытий на титане.

Экспериментальная часть

Формирование КФ покрытий на подложках из титана марки ВТ1-0 размером 10×10×1 мм проводили методом МДО в базовом электролите при электрофизических параметрах, описанных в работе [2]. В зависимости от величины мощности УЗ, пропускаемого через электролит в процессе МДО, было получено четыре группы образцов: «МДО» − контрольный режим без УЗ; «УМДО 50», «УМДО 100» и «УМДО 200» – МДО с приложенным УЗ мощностью 50, 100 и 200 Вт, соответственно. Внутреннюю структуру и морфологию поверхности покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Zeiss LEO EVO 50 (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН). Толщину покрытий оценивали по РЭМ-изображениям поперечных изломов в соответствии с ГОСТ 9.916-2023. РЭМ-изображения использовались для определения: размеров структурных элементов методом «секущей» в соответствии с ГОСТ 5639-82; пористости покрытий металлографическим методом, как отношение площади изображения, приходящегося на поры, к общей площади микрофотографии. Далее в работе был выполнен статистический анализ измеренных характеристик морфологии покрытий: размера структурных элементов, пористости и доли областей разрушений элементов структуры.

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 16269-4-2017 были построены диаграммы размаха, где нижняя и верхняя границы прямоугольника соответствовали квартилям Q_1 и Q_3; горизонтальная линия, пересекающая прямоугольник – квартиль Q_2 (медиана); внутренний квадрат – среднее значение. Границы распределений, отделяющих выбросы, вычисляли по формуле: $Q_1 \pm k\ (Q_3 - Q_1)$, где k = 1,5 использовали для нормальных распределений (границы распределения – внутренние), а k = 3 – для распределений, отличающихся от нормальных (границы распределения – внешние). Соответствие распределения нормальному определялось по критерию Колмогорова-Смирнова с поправкой Лиллиефорса при уровне значимости $p < 0{,}05$. Для нормального распределения центральная тенденция описывалась средним арифметическим значением и стандартным отклонением. Распределение, не соответствующее нормальному, описывалось медианой и межквартильным диапазоном (Q_1–Q_3).

Результаты

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности и поперечных изломов КФ покрытий. Видно, что все покрытия имеют сложную поровую внутреннюю структуру с системами взаимосвязанных пор и поровых каналов. Введение УЗ в процессе МДО независимо от мощности УЗ приводит к образованию единичных локальных больших пор («макропор») вблизи границы раздела с подложкой (рис. 1, б-г). Увеличение мощности УЗ в процессе МДО от 0 до 100 Вт приводит к увеличению толщины покрытия от 51,3 до 55,6 мкм. Однако приложение УЗ с более высокой мощностью 200 Вт практически не влияет на толщину покрытий (53,8 мкм), которая сопоставима с таковой контрольных МДО покрытиями. На поверхности всех покрытий присутствуют сфероидальные структурные элементы (сферы, полусферы) с внутренними порами и порами, расположенными между сферами (рис. 1). Приложение в процессе МДО УЗ различной мощности (50−200 Вт) приводит к разрушению отдельных сфер на поверхности покрытий и формированию пластинчатых и чешуйчатых осколков внутри и снаружи разрушенных полусфер (рис. 1, б-г; области разрушений выделены желтой пунктирной линией).

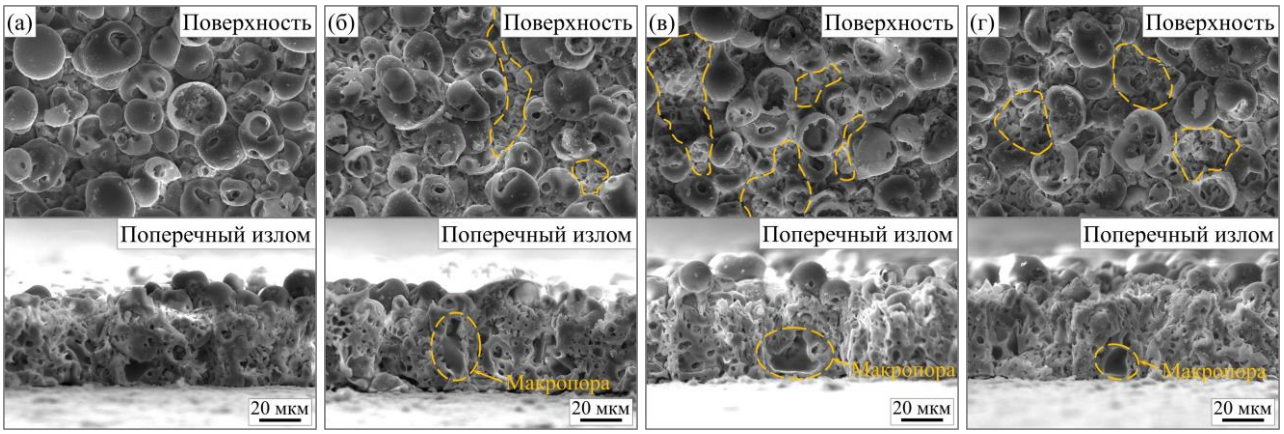


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности и поперечных изломов покрытий: (а) – МДО; (б) – УМДО 50; (в) – УМДО 100; (г) – УМДО 200

Результаты статистического анализа измеренных размеров структурных элементов, пористости и доли областей разрушений структурных элементов на поверхности покрытий приведены на рис. 2. На рис. 2, а можно видеть, что диаграммы размаха размеров пор являются несимметричными, их межквартильные размахи смещены в сторону меньших значений. Поэтому для построения границ диаграмм размаха использовали внешние границы (k = 3). Наложение УЗ различной мощности при МДО приводит к уширению диапазона размеров внутренних и поверхностных пор соответственно от 0,3−6,0 мкм до 0,3−11,0 мкм и от 0,6−8,6 мкм до 0,2−9,2 мкм, по сравнению с контрольными МДО покрытиями. Медиана

распределений внутренних пор по размерам увеличивается от 2,2 (1,6−3,3) мкм до 3,1 (1,6−5,8) мкм, что может быть связано с наличием в структуре УМДО покрытий макропор, размером 9−26 мкм. Приложение УЗ различной мощности в процессе МДО не приводит к статистически значимому изменению медианы размера поверхностных пор, величина которой варьируется от 3,6 (2,6−5,0) мкм до 4,2 (2,4−6,0) мкм. Все распределения сфер по размерам являются нормальными, поэтому для построения границ диаграмм размаха использовали внутренние границы (k = 1,5). Приложение УЗ различной мощности в процессе МДО приводит к небольшому уширению диапазона размеров сфер от 7,1−27,1 мкм до 3,3−33,6 мкм, по сравнению с контрольными МДО покрытиями, а также к увеличению среднего размера сфер от 16,0 ± 4,5 мкм до 18,2 ± 4,7 мкм.

Измерения пористости покрытий показали, что увеличение мощности УЗ при МДО от 0 до 100 Вт приводит к снижению поверхностной пористости от 22 до 13 % за счет образования областей деструкции структурных элементов на поверхности покрытий и увеличению доли этих областей от 0 до 25 %. В то время как внутренняя пористость покрытий, напротив, снижается от 25 до 30 % из-за формирования единичных макропор в объеме покрытий (рис. 2, б). При дальнейшем увеличении мощности УЗ от 100 до 200 Вт поверхностная пористость немного увеличивается от 13 до 15 % за счет снижения доли областей разрушения от 25 до 12 %, а внутренняя пористость, напротив, снижается до 24 %, практически соответствуя пористости контрольных МДО покрытий.

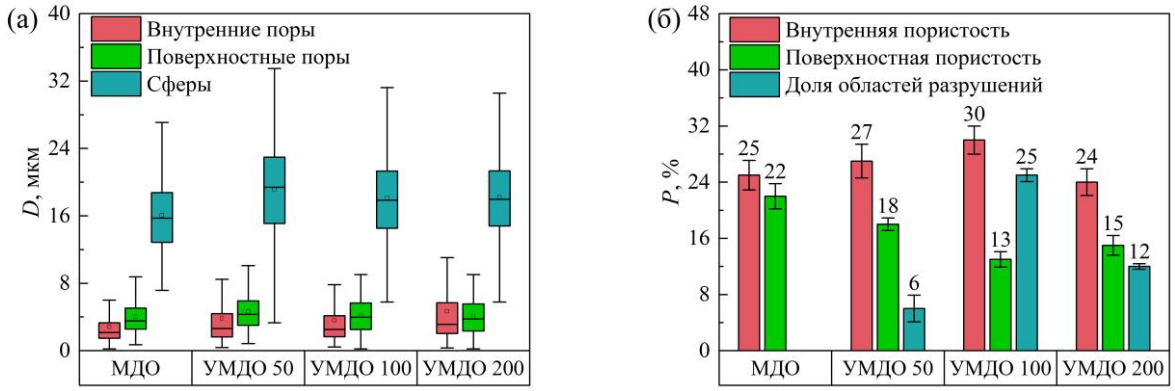


Рис. 2. Диаграммы размаха размеров пор и сфер (а) в покрытиях, пористости и доли областей разрушения на поверхности покрытий (б)

Заключение

Показано, что увеличение мощности УЗ, прикладываемого в процессе МДО, от 0 до 100 Вт, приводит к увеличению толщины, внутренней пористости и доли областей разрушения на поверхности покрытий, а также к снижению поверхностной пористости. Приложение УЗ при МДО с более высокой мощностью 200 Вт не приводит к существенным изменениям морфологии покрытий, по сравнению с контрольными МДО покрытиями.

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

Список литературы

1. Qu L., Li M., Liu M., Zhang E., Ma C. Microstructure and corrosion resistance of ultrasonic micro-arc oxidation biocoatings on magnesium alloy // Journal of Advanced Ceramics. – 2013. – V. 2. – P. 227–234.

2. Kazantseva E.A., Komarova E.G. Effect of power of ultrasound during micro-arc oxidation on morphology, elemental and phase composition of calcium phosphate coatings // IOP Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2064. – P. 012057(6).

УДК 539.231

Структурные, механические и адгезионные исследования покрытий на основе гидроксиапатита с легирующими элементами

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

Structural, mechanical and adhesion investigation of doped hydroxyapatitis-based coatings

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

Abstract. *In this work the influence of magnesium and strontium as doping elements on the structure, mechanical and adhesion properties of hydroxyapatite-based coatings was investigated. X-ray diffraction, nanoindentation and scratch-test were used as research methods. Changes in crystal structure, hardness, Young's modulus and adhesive fracture pattern were studied depending on the type of doping element.*
Key words: *biomaterials, radio frequency magnetron sputtering, hydroxyapatite coatings.*

Введение

Традиционно используемые имплантаты на основе металлов являются биоинертными материалами и обладают ограниченной биологической активностью. Общепринятым подходом для модификации металлических имплантатов является нанесение на их поверхность биосовместимых покрытий. Формирование биоактивных покрытий на основе гидроксиапатита (ГАП), химическая формула $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, широко используется в качестве способа поверхностной модификации металлических имплантатов [1]. Для улучшения биоактивности покрытий на основе ГАП применяется легирование данного материала различными элементами, которые содержатся в химическом составе кости, а также усиливают процессы остеоинтеграции, дифференцировку остеобластов и предотвращают резорбцию костной ткани [2]. В данной работе рассматривается влияние на кристаллическую структуру, механические и адгезионные свойства покрытий на основе ГАП следующих легирующих элементов: магний (Mg-ГАП, уравнение 1), стронций (Sr-ГАП, уравнение 2), а также биэлементное легирование Mg/Sr (MgSr-ГАП, уравнение 3).

Экспериментальная часть

Синтез порошков, использующихся для изготовления мишени, проводился механохимическим методом по реакциям [3]:

$$5CaHPO_4 + 4{,}5CaO + 0{,}5\ Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Ca_{9,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2 + 4{,}5H_2O \quad (1)$$

$$6CaHPO_4 + 2{,}5CaO + 1{,}5SrCO_3 \rightarrow Ca_{8,5}Sr_{1,5}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_2O + 1{,}5CO_2 \quad (2)$$

$$5CaHPO_4 + 3CaO + 1{,}5SrCO_3 + 0{,}5Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow Ca_8Sr_{1,5}Mg_{0,5}(PO_4)_6(OH)_2 + 4{,}5H_2O + 1{,}5CO_2 \quad (3)$$

Осаждение покрытий осуществлялось методом высокочастотного магнетронного напыления при мощности 420 Вт, давлении аргона $4 \cdot 10^{-2}$ Па в течение 5 часов. Исследование структуры проводилось при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с источником рентгеновских лучей Cu$K\alpha$. Исследование

механических свойств были проведены на приборе Nanotriboindenter TI-950 (Hysitron Inc., USA) с индентором Берковича., величина приложенной нагрузки варьировалась от 0,4 до 130 мН. Исследование адгезионных свойств проводилось методом склерометрии при помощи прибора Revetest® Scratch Tester с индентором Роквелла радиусом 200 мкм и при прогрессирующей нагрузке от 0,01 Н до 3 Н.

Результаты

Результаты РФА-анализа представлены на рис. 1.

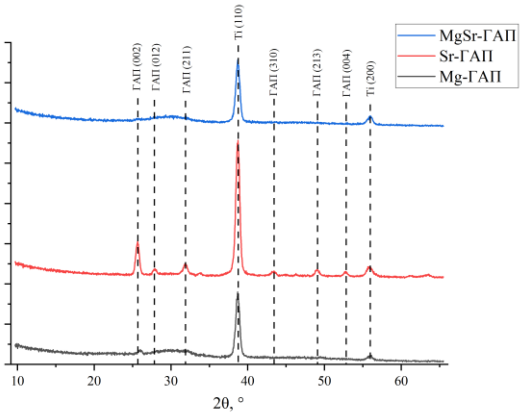


Рис. 1. Дифрактограммы покрытий

Анализ полученных дифрактограмм показал, что для Mg-ГАП и MgSr-ГАП в области от 26° до 37° наблюдается аморфное гало и характерный пик ГАП (002) при 25,9°. На дифрактограмме Sr-ГАП покрытия наблюдается большое количество пиков фаз фосфата кальция: (002) при 25,9°, (012) при 28,0°, (211) при 31,8° (310) при 43,3°, (213) при 49,0° и (004) при 52,8°. Также наблюдаются характерные пики титана: (110) при 38,8° и (200) при 56,0°. Качественное сравнение дифрактограмм покрытий свидетельствует о том, что Sr-ГАП обладает кристаллической структурой с преимущественной ориентацией кристаллитов (002). При этом покрытия Mg-ГАП и MgSr-ГАП обладают квазиаморфной или нанокристаллической структурой. Это может обуславливаться различными ионными радиусами Mg^{2+} (0,069 нм), Sr^{2+} (0,120 нм) и Ca^{2+} (0,099 нм) [4].

Результаты исследования механических свойств покрытий показаны в таблице 1.

Таблица 1

Механические свойства покрытий

Покрытие	Твердость, *H*, ГПа	Модуль Юнга, *E*, ГПа	*H*/*E*	H^3/E^2, ГПа
Mg-ГАП	4,5 ± 0,5	83 ± 10	0,054	0,013
Sr-ГАП	7,0 ± 0,4	100 ± 7	0,070	0,035
MgSr-ГАП	5,1 ± 0,3	95 ± 11	0,054	0,015

В результате проведенных исследований установлено, что набольшие значения твердости и модуля Юнга среди исследуемых образцов демонстрирует покрытие Sr-ГАП, что наиболее вероятно связано с его кристаллической структурой. Наименьшими механическими характеристиками обладает покрытие Mg-ГАП.

Результаты склерометрии представлены на рис. 2.

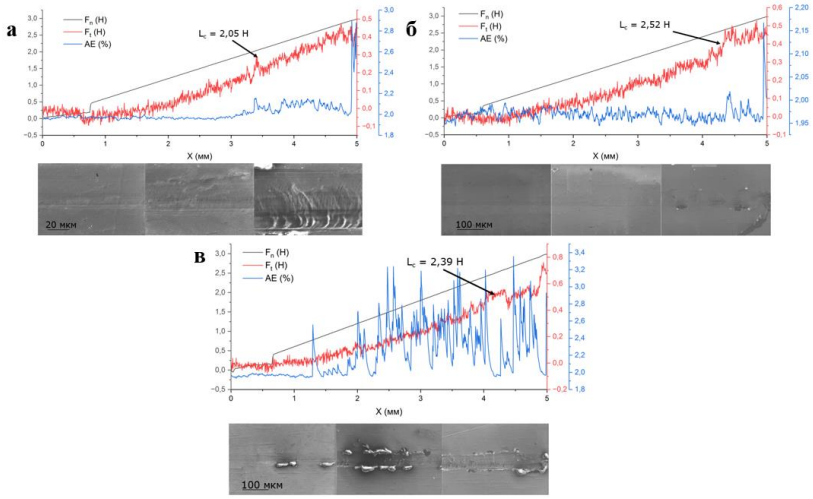


Рис. 2. Результаты склерометрии и фотография со сканирующего электронного микроскопа царапины для покрытия Mg-ГАП (а), Sr-ГАП (б), и MgSr-ГАП (в)

Критическая нагрузка L_c, определяемая в ходе исследования как скачок значения силы трения, для покрытий Mg-ГАП, Sr-ГАП, MgSr-ГАП составила 2,05 Н, 2,52 Н и 2,39 Н, соответственно. Покрытия Mg-ГАП и MgSr-ГАП не проявляют адгезионного разрушения, наблюдается только когезионное разрушение в виде пластичного растрескивания (рис. 2, а, в). Покрытие Sr-ГАП демонстрирует пластичное растрескивание и отслаивается от подложки посредством скалывания при критической нагрузке (рис. 2, б).

Заключение

В данном исследовании проведён анализ кристаллической структуры, механических характеристик и адгезионных свойств покрытий на основе ГАП с замещением ионов кальция ионами магния, стронция, а также биэлементного замещения Mg/Sr. Установлено, что в покрытиях Mg-ГАП и MgSr-ГАП происходит нарушение упорядоченности кристаллической решётки, сопровождающееся образованием квазиаморфной или нанокристаллической фазы. Предположительно, данный эффект обусловлен меньшим ионным радиусом магния, что приводит к нарушению кристаллической структуры. В противоположность этому, покрытие Sr-ГАП сохраняет характерную кристаллическую организацию ГАП и демонстрирует наибольшие значения твёрдости и модуля Юнга среди всех исследованных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-43-04430).

Список литературы

1. Safavi M.S. et al. RF-magnetron sputter deposited hydroxyapatite-based composite & multilayer coatings: A systematic review from mechanical, corrosion, and biological points of view // Ceramics International. Elsevier Ltd. – 2021. – Vol. 47, № 3. – P. 3031–3053.

2. Šupová M. Substituted hydroxyapatites for biomedical applications: A review // Ceram Int. Elsevier. – 2015. – Vol. 41, № 8. – P. 9203–9231.

3. Bulina N.V. et al. Mechanochemical synthesis of strontium- and magnesium-substituted and cosubstituted hydroxyapatite powders for a variety of biomedical applications // Ceram Int. Elsevier Ltd. – 2022. – Vol. 48, № 23. – P. 35217–35226.

4. Mróz W. et al. Structural studies of magnesium doped hydroxyapatite coatings after osteoblast culture // Journal of Molecular Structure. – 2010. – Vol. 977, № 1–3. – P. 145–152.

УДК 629.039.58

Возможность создания системы пассивного отвода тепла от бассейна выдержки отработавшего ядерного топлива

А.Г. Аношина, А.А. Фиськов
АО «Атомэнергопроект»
Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Савушкина, д.82, лит. А, 197183
E-mail: AGAnoshina@spbaep.ru

Possibility of creating a passive heat removal system from a spent nuclear fuel pool

A.G. Anoshina, A.A. Fiskov
JSC “Atomenergoproekt”, Russia, Saint-Petersburg, Savushkina str., 82, 197183
E-mail: AGAnoshina@spbaep.ru

Abstract. *One of the promising areas of development of modern NPPs is the creation of safety systems operating on passive principles. This paper considers the possibility of creating a passive heat removal system from the spent nuclear fuel pool. Such a system is primarily designed to ensure safety in the event of a severe accident, and under normal operating conditions to increase the efficiency of the power unit due to the use of the considered energy-saving technology. A series of calculations were performed on STAR-CCM+ to select the design of a heat exchanger that ensures maximum heat removal from the spent fuel pool water. The developed design of the submersible heat exchanger and the results of the numerical calculation are presented.*
Key words: *fuel pool, passive heat removal system, construction.*

Введение

Радиационная авария, произошедшая в 2011 году на АЭС Фукусима-1 в результате сильнейшего в истории Японии землетрясения и последовавшего за ним цунами показала, что в бассейне выдержки (БВ) может произойти потеря теплоносителя. Последствия такого события могут быть очень серьезными, включая возможность выхода значительного числа радиоактивных материалов в окружающую среду. Последствия такой аварии могут быть эквивалентными Чернобыльской катастрофе, потому что БВ, в основном, не расположены в контайнменте с такой же целостностью, как контайнмент вокруг реактора и первого контура.

Одной из наиболее опасных аварийных ситуаций, приводящих к запроектной аварии АЭС, является полное длительное обесточивание и потеря надежного источника водоснабжения. В подобных аварийных условиях основной задачей систем безопасности (СБ) является сохранение целостности не только активной зоны реактора, но и отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), находящегося в прireакторном бассейне выдержки (БВ).

Отработавшее топливо содержит в себе как недовыгоревший в процессе работы реактора Уран-235, его изотопы и другие трансурановые элементы, так и активированные конструкционные материалы. Поэтому в тепловыделяющих сборках продолжают происходить ядерные превращения, которые сопровождаются повышенным радиоактивным излучением, а также постоянным (слабо снижающимся с течением времени) выделением тепла.

С целью временной выдержки этого отработавшего топлива (до его отправки на переработку или захоронение) тепловыделяющие сборки помещают в бассейн выдержки, заполненный борной водой. Вода в бассейне выдержки служит как защитой от радиационного излучения, так и теплоносителем для съема выделяющегося тепла.

Как правило, предусмотренные на АЭС системы отвода тепла рассчитаны на то, чтобы температура охлаждающей среды в бассейнах выдержки не превышала проектных пределов как при нормальной эксплуатации, так и при нарушениях нормальной эксплуатации, включая проектные аварии.

Осушение БВ может также произойти и вследствие простого отключения электроэнергии, за счет которой работают насосы, прокачивающие охлаждающую воду через БВ. При длительной потере электропитания, будет происходить нагрев воды БВ и осушение его вследствие испарения воды с поверхности.

Для регионов с ограниченными водными ресурсами актуальной задачей является использование окружающего воздуха для охлаждения воды БВ.

Одним из перспективных направлений развития современных АЭС является создание систем безопасности, работающих на пассивных принципах, то есть без использования активных элементов, таких как насосы, вентиляторы, электрически управляемые задвижки и клапаны и т.п.

Еще до аварии на АЭС в Фукусиме компанией Areva был предложен вариант пассивного охлаждения воды бассейна выдержки с использованием системы, работающей на однофазном термосифоне, эксплуатирующейся с 2008 года на АЭС Goesgen и BWRKERENA. Общий вид зданий и расположение оборудования представлено на рис.°1, 2.

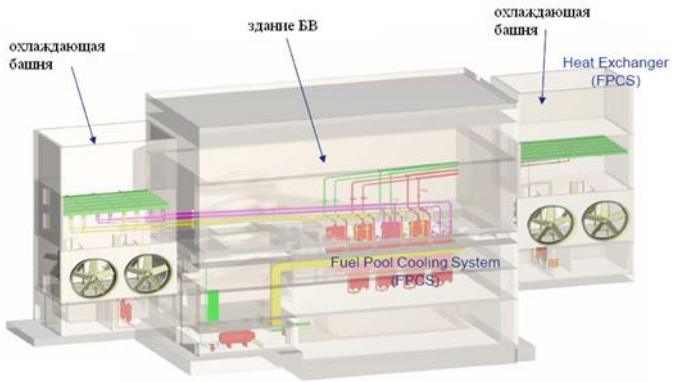


Рис. 1. Вариант пассивного охлаждения компании Areva



Рис. 2. Общий вид здания БВ АЭС Goesgen (Areva)

Данная система охлаждает воду БВ в процессе нормальной эксплуатации (при температуре воды в БВ 45 ºС и температуре воздуха 26 ºС) с помощью вентиляторов. В процессе работы с тяжелыми условиями эксплуатации (температура воды в БВ 60 ºС, температура воздуха 28 ºС) и в случае аварийных ситуаций, когда температура воды в БВ достигает 80 ºС, а температура воздуха 32 ºС, система работает на естественной конвекции без использования вентиляторов.

Расчетная часть

Один из вариантов компоновки СПОТ БВ предусматривает размещение в БВ воздухо-водяного теплообменника, трубная система которого выполнена из труб прямоугольного сечения, внутри

которых движется воздух (рис. 3). Тепло от воды БВ может сниматься как естественной циркуляцией воздуха, так и вынужденной при включении внешнего вентилятора в воздушный контур.

После проведения серии расчетов с помощью программного комплекса STAR-CCM+, была выбрана конструкция погружного ТОА, обеспечивающая максимальный теплосъем от воды БВ.

Погружной теплообменный аппарат (ТОА) состоит из трех секций (рис. 4) и представляет собой набор труб прямоугольного сечения 150×50 мм длиной 10°м из нержавеющей стали, объединенный одним общим входным коллектором и выходным коллектором. К преимуществам такого выбора можно отнести следующее:

- прямоугольная форма труб позволяет повысить компактность компоновки, то есть расположить большее их количество на единице площади по сравнению с круглыми трубами;
- простота конструкции и отсутствие деталей из других металлов;
- отсутствие необходимости специального изготовления труб, так как такие трубы изготавливаются серийно.

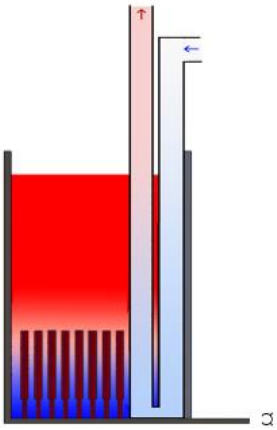


Рис. 3. Вариант со свободноконвективным течением воздуха внутри труб, вода снаружи. Трубы могут быть либо гладкие, либо с внутренним продольным оребрением

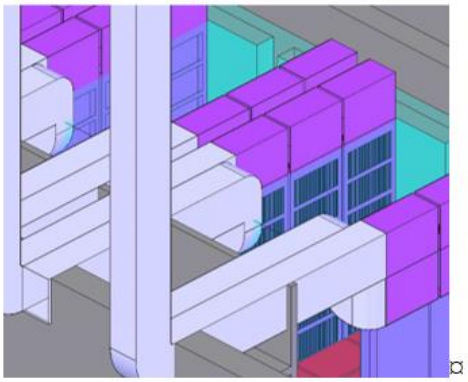


Рис. 4. Конструкция погружного теплообменного аппарата с непосредственным охлаждением воздухом

В каждый отсек БВ устанавливается по два погружных ТОА. Каждая секция содержит два ряда по 30 труб, расположенных в коридорном порядке. Охлаждаемая среда (вода бассейна выдержки) движется в межтрубном пространстве, а охлаждающая среда (воздух) – в трубном. Движение воздуха осуществляется с помощью вентилятора, установленного на выходе тяговой трубы. Циркуляция воды в бассейне выдержки определяется двумя процессами: нагревом воды бассейна за счет тепловыделения от отработавших тепловыделяющих сборок и ее последующим охлаждением погружным теплообменником. Высота тяговой трубы для варианта расчета при отсутствии электроснабжения принималась равной 30°м.

Результаты

По результатам предварительных расчетов было установлено, что максимально возможный расход воздуха через один теплообменный аппарат составит 6,8 кг/с, а конечная температура воды БВ будет равна 77 °С. Данная температура установится при условии отвода одним теплообменником не более 220 кВт.

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность создания системы пассивного отвода тепла от бассейна выдержки отработанного ядерного топлива. Для подтверждения возможности использования данной системы требуются проведение трехмерных расчетов и натурные испытания для обоснования циркуляции воды в бассейне выдержки при пассивном способе отвода тепла.

УДК 536.464

Математическое моделирование теплообмена в печах фильтрационного горения с учетом вторичного ввода окислителя

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

Mathematical modeling of heat transfer in filtration combustion furnaces considering secondary oxidizer injection

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

Abstract. *A two-dimensional volume-averaged mathematical model is developed to analyze heat transfer in filtration combustion furnaces with secondary oxidizer injection. The study simulates temperature distribution and heat recuperation efficiency, assessing the impact of oxidizer inlet positioning on combustion stability. Numerical results reveal that secondary oxidizer injection enhances temperature uniformity but can lead to incomplete fuel conversion, with efficiency stabilizing around 75 %, limiting heat output. The model allows for parametric studies of oxidizer-to-fuel ratios and suggests design modifications to improve combustion efficiency and optimize industrial furnace performance.*

Key words*: Filtration combustion, Modeling, Temperature gradients, Secondary oxidizer, Fuel conversion*

Введение

Современные энергетические технологии развиваются в условиях ужесточения экологических норм и необходимости повышения эффективности топливных систем. Несмотря на активное развитие альтернативной энергетики, ископаемое топливо остается ключевым ресурсом для выработки энергии. В связи с этим важной задачей является разработка новых подходов к его сжиганию, позволяющих снизить выбросы вредных веществ и повысить КПД энергосистем. Одним из таких подходов является технология фильтрационного горения – основанная на использовании пористого материала для стабилизации горения и рекуперации тепла [1].

Технология фильтрационного горения позволяет эффективно использовать различные виды газообразного и мелкодисперсного топлива, включая природный газ, синтез-газ, биотопливо и угольную пыль. Ключевым преимуществом такой технологии является интенсификация теплообмена за счет теплопроводности твердой фазы и радиационного теплообмена, что приводит к расширению пределов воспламеняемости и устойчивому сжиганию даже низкокалорийных топлив [2]. Это свойство делает технологию перспективной для промышленных печей, газификаторов и реакторов термической обработки материалов.

Дополнительные возможности управления процессом обеспечиваются за счет регулирования соотношения топлива и окислителя, что позволяет формировать зоны богатого и бедного горения. Это особенно важно для систем с неравномерной подачей топлива или изменяющимися тепловыми нагрузками [3].

В данной работе разработана двухмерная объемно-осредненная физико-математическая модель фильтрационного горения, учитывающая рекуперацию тепла. Проведен анализ влияния вторичного подвода окислителя (расход, состав: воздух или кислород) на

температурное распределение и степень конверсии топлива. Полученные результаты позволяют оптимизировать режимы работы реакторов и формировать рекомендации для промышленных применений.

Математическая модель

Задача моделировалась в двумерной осесимметричной постановке. В модели выделены три зоны: зона расширяющегося канала (длина 10 см, радиус от 1 до 5 см), где формируется и стабилизируется волна горения; зона постоянного сечения (длина 20 см, радиус 5 см), по которой движутся продукты богатого горения; зона вторичного горения (длина 20 см, радиус 5 см), начинающаяся с бокового ввода окислителя. Реактор заполнен шарами оксида алюминия диаметром 5 мм.

Первичная подача метан-воздушной смеси (φ = 2, q_1 =20 л/мин) фиксирована. Расход вторичного окислителя q_2 (воздух или кислород) варьируется в диапазоне 0–40 л/мин. В модели учитываются конвективные и радиационные теплопотери через теплоизоляцию (толщина 10 мм) и выходную границу.

Расчет проводится в ANSYS Fluent методом конечных объемов, решателем на основе давления. Взаимодействие газа и пористого материала описывается двухтемпературной моделью [4], учитывающей раздельные уравнения энергии для газовой и твердой фаз. Горение моделируется с использованием механизма GRI-Mech 3.0.

Геометрия дискретизируется сеткой с размером ячейки 0,25 мм. Численный шаг по времени составляет $2 \cdot 10^{-5}$ с для газовой фазы и 10^{-2} с для твердой фазы.

Результаты

Для анализа влияния различных схем подачи вторичного окислителя на распределение температуры в реакторе были построены профили температур газовой T_f и твердой T_s фаз на оси реактора (рис. 1). Исследования проводились для трех основных режимов: без вторичной подачи, с подачей воздуха и с подачей кислорода.

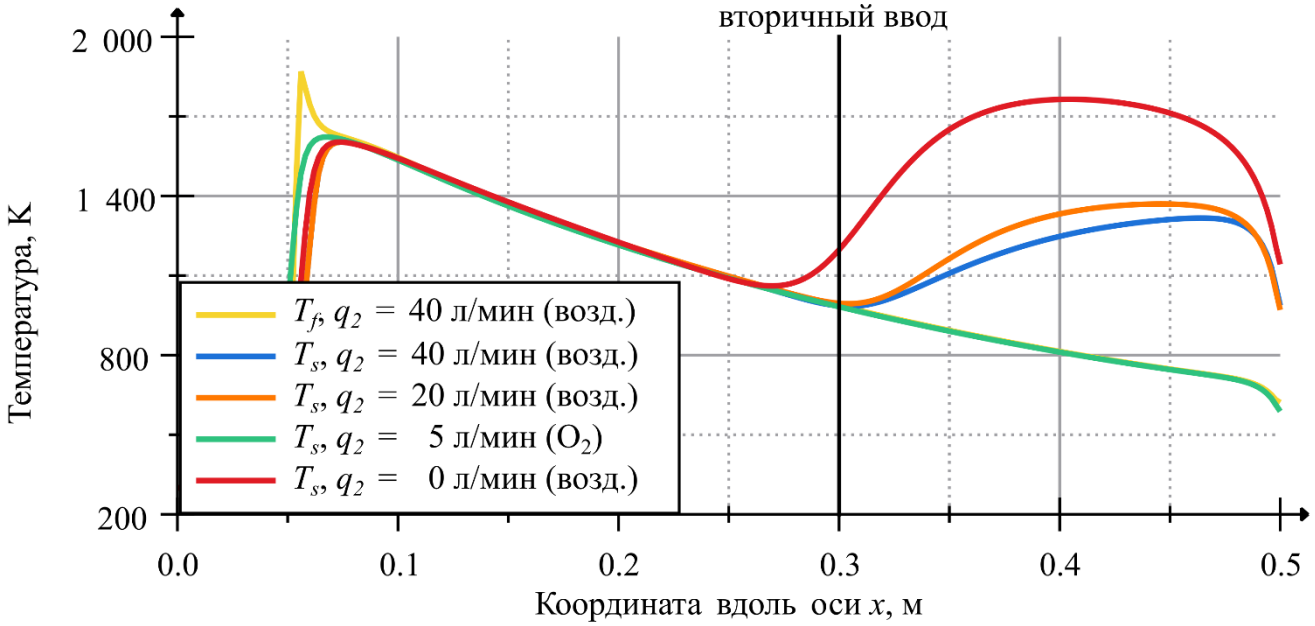


Рис. 1. Профили распределения температуры газообразной (T_f) и твердой фазы (T_s) на оси реактора для различных схем подачи вторичного окислителя

В режиме без вторичной подачи перепад температуры в реакторе превышает 900 K, что указывает на значительные тепловые потери через стенки. Температура твердой фазы на выходе достигает всего 300 K, что свидетельствует о низкой эффективности сжигания в этом режиме.

При подаче вторичного воздуха с расходом $q_2 = 20$ л/мин температура в реакторе значительно увеличивается, и перепад уменьшается до 600 K. Вторичный окислитель компенсирует тепловые потери, однако образуется холодная зона вблизи патрубка, где температура твердой фазы снижается до 250 K. Это указывает на необходимость оптимизации схемы подачи окислителя.

При увеличении расхода вторичного воздуха до $q_2 = 40$ л/мин эффект компенсации тепловых потерь менее выражен. Температура в зоне твердой фазы понижается до 220 K из-за увеличения доли инертного азота, что указывает на необходимость соблюдения оптимального соотношения между расходами.

Использование кислорода в качестве вторичного окислителя с расходом $q_2 = 5$ л/мин приводит к значительному повышению температуры пористой среды во второй половине реактора. Перепад температуры сокращается до 400 K, и холодная зона у патрубка заметно уменьшается. Температура в зоне твердой фазы возрастает до 320 K, что свидетельствует о более эффективном сжигании.

Результаты показывают, что целесообразно сместить патрубок вторичного ввода на x = 0.2 м и снизить расход кислорода до 2–3 л/мин. Это обеспечит более равномерное распределение температуры и повысит степень конверсии топлива, минимизируя тепловые потери.

Полученные данные подчеркивают необходимость проведения дальнейших исследований для уточнения оптимальных параметров работы реактора и повышения его эффективности. В будущем планируется исследовать влияние различных типов вторичных окислителей на процесс сжигания и степень конверсии.

Заключение

Разработана физико-математическая модель для численного исследования теплообмена и химических процессов в печах фильтрационного горения с раздельной подачей топлива и окислителя. Моделирование показало, что вторичный ввод окислителя, особенно кислорода, снижает тепловые потери и способствует более равномерному распределению температуры. Оптимальное размещение подачи кислорода в первой половине реактора при соотношении окислителя к первичной смеси 1/10–1/6 улучшает сжигание, но сопровождается частичным недогоранием топлива (конверсия ~ 0,75). Для повышения конверсии предложены варианты модификации подачи окислителя, включая изменение конструкции патрубков.

Список литературы

1. Li J., Xiao H., Li Q., Shi J. Heat recirculation and heat losses in porous micro-combustors: Effects of wall and porous media properties and combustor dimensions // Energy. – 2021. – Vol. 220. – P. 119772.

2. Ellzey J.L., Belmont E.L., Smith C.H. Heat recirculating reactors: Fundamental research and applications // Progress in Energy and Combustion Science. – 2019. – Vol. 72. – P. 32–58.

3. Zhao S., Fang Q., Yin C. et al. New Fuel Air Control Strategy for Reducing NO_x Emissions from Corner-Fired Utility Boilers at Medium–Low Loads // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31, № 7. – P. 6689–6699.

4. Contini A.C., Pereira F.M. Numerical study of flame stability within inert porous media with variable void area // Combustion and Flame. – 2022. – Vol. 246. – P. 112475.

УДК 531/534, 621.7, 621.7.01

Особенности деформации приповерхностных слоев при наноструктурирующем выглаживании стали AISI 52100

А.Ж. Ахметов[1], А.С. Скоробогатов[2]
Научные руководители: профессор, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин[1], профессор, д.т.н. В.П. Кузнецов[2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
[2]Уральский федеральный университет, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620062
E-mail: akhmetov.a.zh@ispms.ru

Deformation features of surface layers during nanostructuring burnishing of AISI 52100 steel

A.Zh. Akhmetov[1], A.S. Skorobogatov[2]
Scientific Supervisors: Prof., Dr. I.Yu. Smolin[1], Prof., Dr. V.P. Kuznetsov[2]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
[2]Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620062
E-mail: akhmetov.a.zh@ispms.ru

Abstract. *The experimental results on the research of the deformation and structure of surface layers of AISI 52100 steel after nanostructuring burnishing with an innovative cylindrical inclined indenter are presented. One of the key characteristics of this data is that the component of near-surface layer displacements along the burnishing velocity varies with depth, sharing some traits, and how it changes when the indenter tilt angle increases. The results of finite element modeling show that to describe the displacement dependencies with sufficient accuracy, it is necessary not only to set the values of the Johnson-Cook strength model parameters but also to set the number of passes of the indenter.*
Key words: *burnishing, inclined cylindrical tool, displacement, profilometry, numerical simulation.*

Введение

Одной из разновидностей технологии поверхностного пластического деформирования является выглаживание скользящим инструментом. Причем, при особых условиях осуществления процесса выглаживания возможно образование ультрамелких зерен и даже нанокристаллической структуры в поверхностном слое, приводящее к его значительному упрочнению. Для этого параметры процесса должны обеспечить значительные давления и пластические сдвиги в очаге деформации. Высокий уровень напряжений в этом случае может вызвать растрескивание на поверхности в областях растягивающих напряжений за обрабатывающем инструментом [1]. Одним из способов борьбы с этим явлением является изменение формы обрабатывающего инструмента. Для преодоления этого недостатка традиционного инструмента полусферической формы был предложен инновационный инструмент с наклонным цилиндрическим индентором [2]. Однако для его успешного использования необходимо подобрать параметры процесса выглаживания.

В последние десятилетия методы численного моделирования показали свою неоценимую пользу в разнообразных исследованиях. Применительно к рассматриваемым задачам механической обработки поверхности удалось не только рассчитать уровень остаточных напряжений в поверхностных слоях, обработанных методами поверхностного пластического деформирования, но и смоделировать напряженное состояние в очаге деформации и другие рабочие характеристики технологии.

Ранее в работе [2] были рассмотрены проблемы выбора оптимальных параметров процесса наноструктурирующего выглаживания наклонным цилиндрическим индентором. Получено качественное согласие результатов численного моделирования с экспериментальными данными относительно влияния параметров процесса на изменение

накопленной пластической деформации, напряжений и температуры в очаге деформации. Целью данной работы является исследование согласования распределений смещений в поверхностных слоях детали AISI 52100, получаемых при численном моделированиии, с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть

В качестве обрабатываемого материала была выбрана сталь AISI 52100. Для определения смещений в направлении скорости выглаживания в поверхностном слое экспериментальным путем использовался разрезной образец. Он представляет собой диск из двух половин (рис. 1, а). Собранный образец был предварительно обработан на токарном станке KNUTH V-Turn 410 чистовым точением со снятием 0,2 мм материала. Токарная обработка выполнялась при скорости 80 м/мин и подаче 0,08 мм/об керамической пластиной марки Sandvik WNMG 080408-SM. После этого проводилось выглаживание с силой 250 Н кольцевых дорожек шириной 7 мм цилиндрическим инструментом с различным углом наклона (рис. 1, а).

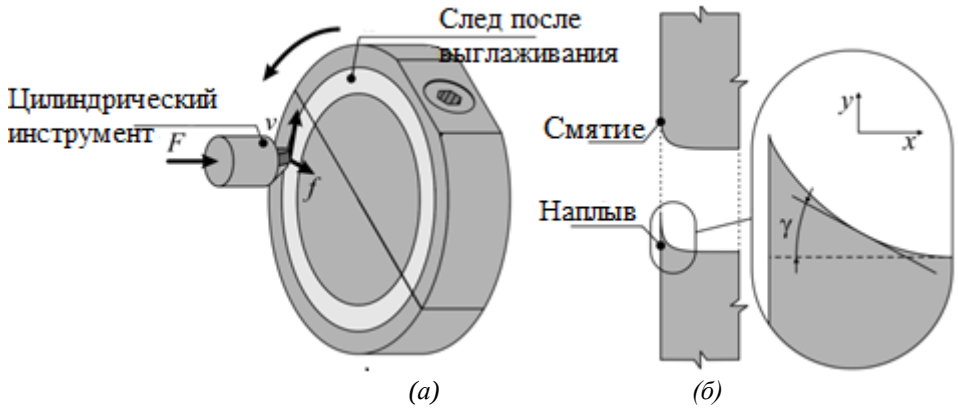


Рис. 1. Схема выглаживания разрезного образца (а) и смещений в его поверхностном слое (б)

В процессе наноструктурирующего выглаживания происходит сдвиг материала поверхностного слоя, который в месте сопряжения половин разрезного образца приводит к образованию наплыва на одной половине и смятия на другой (рисунок 1, б). Для измерения смещений использовали оптический профилометр WYKO NT-1100 (Veeco, USA).

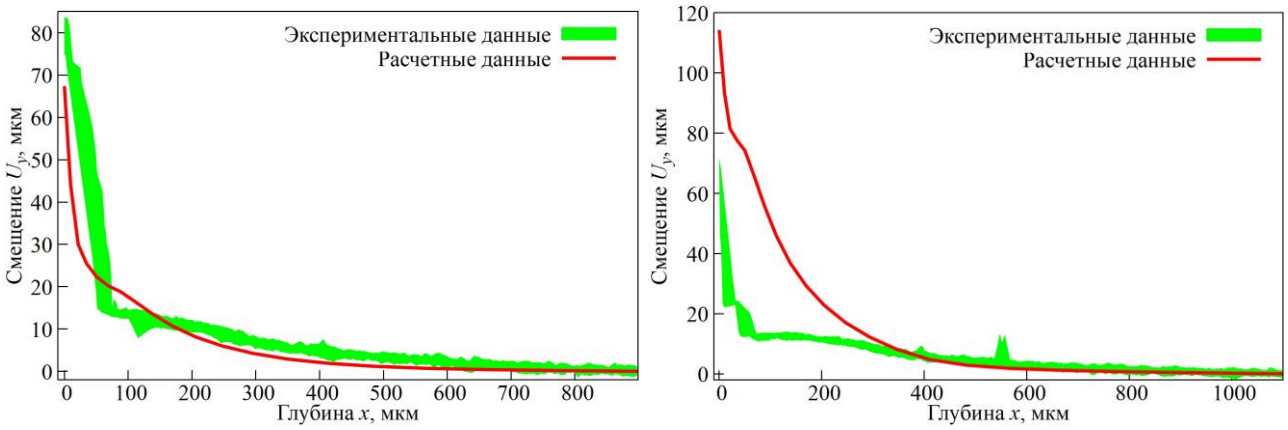
Для численного моделирования процесса выглаживания был применен метод конечных элементов. Исследование было выполнено с применением программы ABAQUS/Explicit. Решалась контактная термомеханическая задача в связанной динамической постановке в условиях плоской деформации. Источником тепловыделения является трение при контактном взаимодействии индентора с поверхностью обрабатываемого образца и работа напряжений на пластических деформациях. Индентор моделировался жестким телом. Обрабатываемый материал рассматривался как термоупругопластическая среда с моделью Джонсона-Кука для описания зависимости напряжения течения от накопленной пластической деформации, температуры и скорости деформации. Для сопоставления с данными эксперимента в качестве результата моделирования анализировались зависимости смещений узлов расчетной сетки в выбранных сечениях вглубь образца перпендикулярно обрабатываемой поверхности. Детали математической и конечно-элементной модели, а также их параметры представлены в работе [2].

Результаты

Результаты моделирования с различными значениями параметров модели Джонсона-Кука показали, что хорошего совпадения с экспериментом в зависимостях смещений от

глубины достичь не удается. Анализ характера деформирования поверхностных слоев показал, что при подаче 0,025 мм/об и размере пятне контакта порядка 200...300 мкм за один рабочий проход микрообъемы поверхности испытывают несколько воздействий. Поэтому были выполнены расчеты при четырех прохождениях индентора.

Представленные на рис. 2 данные моделирования в сравнении с экспериментальными данными свидетельствуют, что в этом случае отмечается существенное увеличение смещений приповерхностного слоя глубиной до 30 мкм, что соответствует экспериментальным данным. Расчетные данные воспроизводят смену характера изменения смещений с глубиной. Выбранные значения параметров модели дают количественное совпадение с экспериментальными данными при угле наклона индентора 1°.



(а) *(б)*

Рис. 2. Сравнение рассчитанных данных смещений с экспериментальными данными при углах наклона цилиндрического инструмента 1°(а) и 2.5°(б)

Заключение

Выполнены экспериментальные и численные исследования смещений поверхностных слоев стали AISI 52100 при наноструктурирующем выглаживании. Проведенный анализ на основе полученного численного решения с использованием метода конечных элементов и упругопластической модели среды свидетельствуют о том, что приблизиться к описанию наблюдаемых экспериментальных данных о смещениях только путем варьирования значений параметров модели Джонсона-Кука не представляется возможным. При моделировании потребовалось реализовать многократные проходы индентора по выглаживаемой поверхности, осуществляемые подачей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2022-0003 (численное моделирование) и соглашения с Министерством науки и высшего образования № 075-03-2024-009/4 от 11.04.2024, номер темы FEUZ-2024-0020 (экспериментальные исследования).

Список литературы

1. Kuznetsov V.P., Skorobogatov A.S., Gorgots V.G. Impact of indentor sliding velocity and loading repetition factor on shear strain and structure dispersion in nanostructuring burnishing // Facta Univ. Ser. Mech. Eng. – 2023. – Vol. 17, № 2. – P. 161–168. – DOI: 10.22190/FUME190330023K.

2. 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 // Appl. Sci. – 2023. – Vol. 13, № 9. – Article 5324. – DOI: 10.3390/app13095324.

УДК 531

Различие характеристик в различных формах призматических образцов из тетрахирального метаматериала

Л.Р. Ахметшин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055
E-mail: Akhmetshin.lr@gmail.com

Characterization of different shapes of prismatic samples made of tetrachiral metamaterial

L.R. Akhmetshin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.Yu. Smolin
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: Akhmetshin.lr@gmail.com

Abstract. *One of the challenges in bioengineering is to develop and manufacture new scaffolds for bone repair by choosing or adjusting their structure and behavior. At the same time, the behavior of scaffolds can be affected by the final shape of the metamaterial. Here, prismatic samples with different cross-sectional shapes of the sample are considered. It is determined that the difference in the volumes of the base material between samples with different cross-sectional shapes is less than 1 %. At the same time, the cross-sectional area between the triangular and square cross-sectional areas of the samples differs by 15.2 %.*
Key words*: mechanical metamaterial, tetrachiral structure, numerical simulation.*

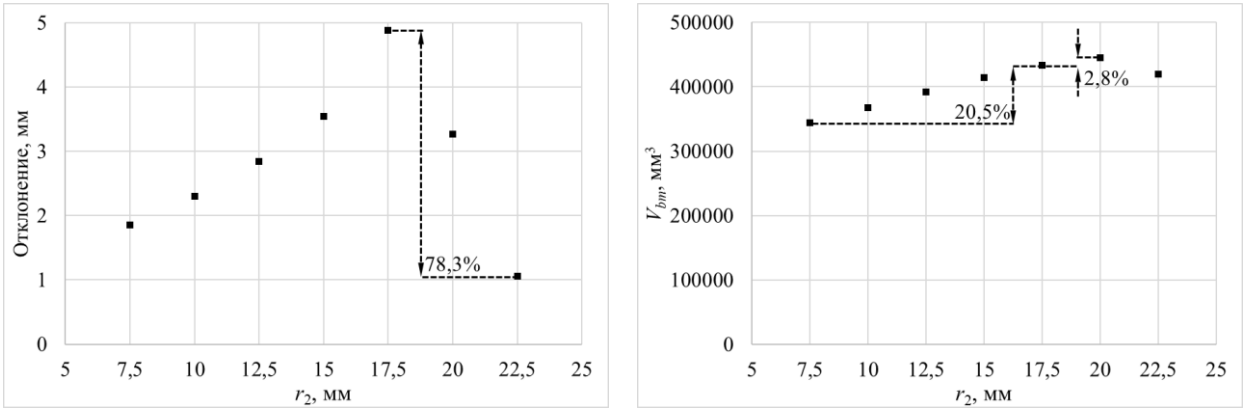
Введение

Тканевая инженерия – это подход к созданию имплантируемых тканей и органов, предназначенный для восстановления функционирования тканей. Одним из ее элементов выступают скаффолды с персонализированной структурой [1]. Их правильная структурная организация необходима для прикрепления, миграции, пролиферации и дифференцировки клеток. Химический состав и топография поверхности скаффолдов должны способствовать связыванию клеток, а пористость открытого типа необходима для проникновения клеток, диффузии питательных веществ, удаления отходов и васкуляризации [2]. В качестве скаффолдов активно применяются различные структуры метаматериалов. Все больше методов аддитивного производства способны создавать сложные геометрические формы таких скаффолдов. Одной из задач биоинженерии является разработка и производство новых скаффолдов для восстановления костной ткани путем выбора или изменения их структуры и поведения. При этом на поведение скаффолдов может влиять конечная форма образца из метаматериала. Цель данной работы состоит в определении связи формы поперечного сечения образца из метаматериала на объем базового материала. В работе будут рассмотрены призматические образцы с различной формой поперечного сечения.

Экспериментальная часть

В работе рассматривается механический тетрахиральный метаматериал. Пять параметров характеризуют его структуру. Примем, что элементы структуры определяются следующими исходными геометрическими параметрами: $l = 50$ мм – размер одной элементарной ячейки, $r_1 = 12{,}5$ –внутренний радиуса кольца, $r_2 = 17{,}5$ – внешний радиуса кольца, $t = 5$ –толщины связок, $h = 5$ –ширина тетрахиральной грани и θ – угол наклона связок. Тетрахиральная структура выбрана из-за своих конструкторских особенностей, заключающихся в том, что при приложении одноосной нагрузки (сжатие/растяжение) появляется дополнительная степень свободы, а именно вращение. Наиболее значимым,

является размер кольца, с точки зрения получения наибольшего угла поворота. Другими словами, необходимо было подобрать соответствие между кольцом и длиной связки. Ранее нами было получено, что наибольшее отклонение вершин достигается в образце с r_2 = 17,5 (рис. 1, а) [2]. При этом стоит отметить, что объем базового материала в образце не наименьший из возможных (рис. 1, б).



(*а*) (*б*)

Рис. 1. Определение наибольшего угла отклонения и объема в зависимости от размера кольца

Рассмотрены призматические образцы, вырезанные из пластины (9×9×3), построенной из метаматериала. Вырезанные образцы в сечении имели форму *n*-угольников. В таком случае, самая простая форма является треугольником, а *n*-угольник с бесконечным числом углов будет являться кругом (рис. 2). Отметим, что при *n* равном 12 форма поперечного сечения незначительно отличается от курга. Все формы *n*-угольников имели правильную форму, то есть стороны одной фигуры равны.

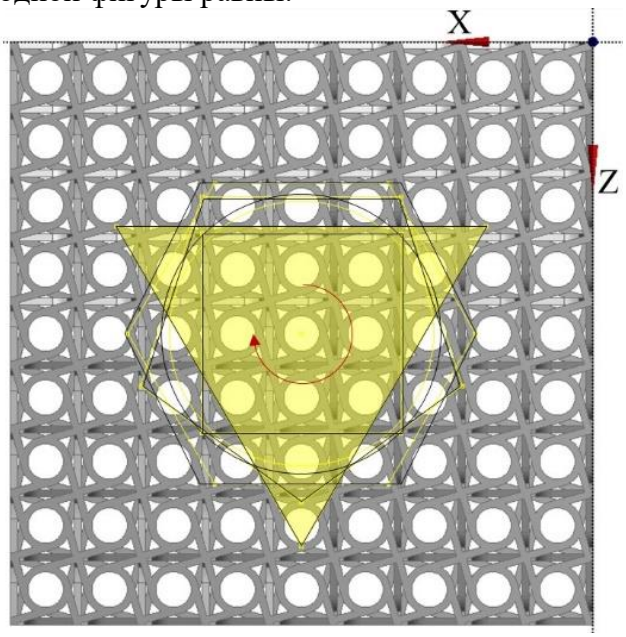
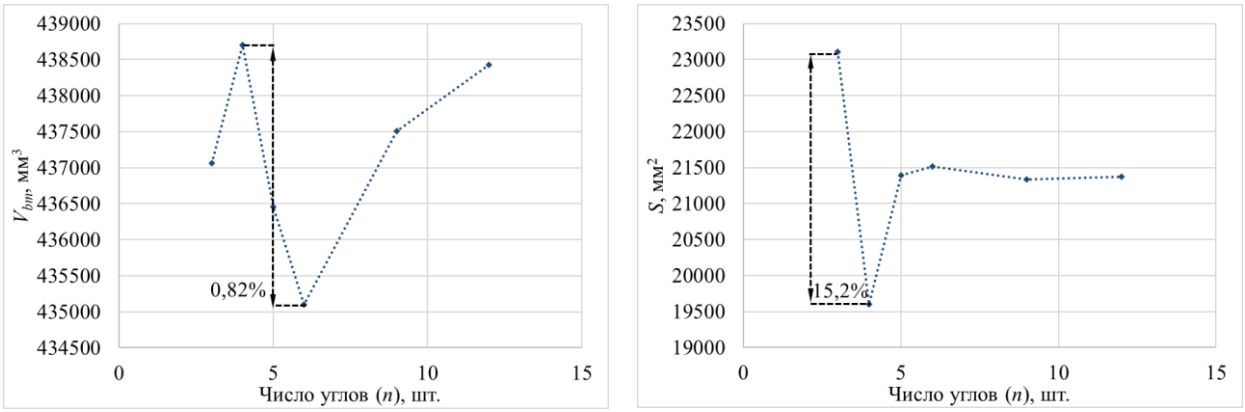


Рис. 2. Пластина из тетрахирального метаматериала с нанесенными n-угольниками

Результаты

В образец из тетрахирального метаматериала пористость может достигать 80 % [3]. Данная работа является подготовительным этапом и в ней определено влияние формы поперечного сечения образцов на объем базового материала. Это необходимо для того, чтобы избавиться от влияния объема базового материала на механическое поведение. С этой целью проводился подбор линейных размеров геометрических форм, лежащих в основании

образца из метаматериала. Полученное различие объемов базового материала между образцами с различными формами поперечного сечения составило менее 1 % (рис. 3, а). При этом площадь поперечного сечения между треугольной и квадратной площадью поперечного сечения образцов, различается на 15,2 % (рис. 3 б). Начиная с пятиугольной формы, значение площади изменяется незначительно. В данном контексте также важно упомянуть, что периметр уменьшается по мере увеличения числа *n*. Интересно, что для деления пространства на равносторонние ячейки одинаковой формы есть три варианта: треугольник, квадрат и шестиугольник. Из перечисленных фигур шестиугольник делит пространство, используя наименьшую площадь стенок, соответственно для такой конструкции нужно меньшее количество материала [4].



(а) (б)

Рис. 3. Разница объема базового материала и площади между различными n-угольниками

Заключение

В результате проведенной работы выяснено, что при незначительном различии объема базового материала в образцах (1 %), площадь поперечного сечения образцов варьируется в широких пределах (до 15,2 %).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.

Список литературы

1. Jodati H., Yılmaz B., Evis Z. A review of bioceramic porous scaffolds for hard tissue applications: Effects of structural features // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, Is. 10, Part B. – P. 15725–15739.

2. Elenskaya N., Koryagina P., Tashkinov M., Silberschmidt V.V. Effect of degradation in polymer scaffolds on mechanical properties: Surface vs. bulk erosion // Computers in Biology and Medicine. – 2024. – Vol. 174, № 108402.

3. Akhmetshin L.R., Smolin I.Y. Influence of the cross-sectional area of the metamaterial structural elements on the twisting motion // Russian Physics Journal. – 2024. – Vol. 67, № 4. – P. 411–418.

4. Ахметшин Л.Р., Смолин И.Ю. Анализ влияния особенностей структурной организации хиральных метаматериалов на их физико-механические характеристики // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 5. – С. 17–25.

УДК: 538.9

Исследование структуры, фазового состава и магнитных свойств наночастиц магнетита, допированных галлием, для биомедицинских приложений

А.И. Бакшеев, А. Маматова[1], М.А. Сурменева[1]
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Р.В. Чернозём[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: romanchernozem@gmail.com

Study of the structure, phase composition, and magnetic properties of gallium-doped magnetite nanoparticles for biomedical applications

A.I. Baksheev, A. Mamatova[1], M.A. Surmeneva[1]
Scientific Supervisor: Ph.D. R.V. Chernozem[1]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: romanchernozem@gmail.com

Abstract. *This study reports on the structure, phase composition, and magnetic properties of gallium-doped magnetite nanoparticles (NPs) synthesized via the sol-gel method with different iron-to-gallium ratios ranging from 2:1 to 3:1. The highest saturation magnetization (51.1 ± 1.5 emu/g) and coercivity (41 ± 2 Oe) for this materials were observed at an iron-to-gallium ratio of 2.5:1. These NPs hold significant promise for cancer treatment by combining the therapeutic effects of Ga ions with the magnetic hyperthermia capability of magnetite nanoparticles.*

Key words: *nanoparticles, magnetite, gallium, magnetic properties, structure, composition*

Введение

Одной из актуальных задач современной медицины является разработка новых биосовместимых материалов для онкотераностики. В качестве такого материала большой потенциал имеет галлий, который является биосовместимым и имеет терапевтический эффект, подавляя активность некоторых ферментов, что может привести к уничтожению раковых клеток [1]. Однако, для обеспечения эффективного воздействия галлия на онкологические ткани, необходимо добиться его адресной доставки. Применение магнитных наночастиц (НЧ) является перспективным методом решения данной проблемы благодаря возможности управления их движением с помощью внешнего магнитного поля. НЧ магнетита Fe_3O_4 (FO) являются биосовместимыми и имеют высокие магнитные свойства [2]. НЧ FO нашли широкое применение в медицине, включая гипертермию, адресную доставку препаратов и контрастных МРТ-агентов для лечения рака [3]. Допирование НЧ FO ионами галлия образует соединение $Fe_xGa_yO_4$ (FGO) и приведет к изменению их структуры и магнитных свойств [4]. Для синтеза НЧ широко применяется золь-гель метод, который отличается простотой и удобством в сравнении с другими подходами. [5]. В настоящее время, о разработке магнитных НЧ $Fe_xGa_yO_4$, полученных с помощью золь-гель метода, не сообщалось. В связи с этим, целью данной работы является исследование структуры, фазового состава и магнитных свойств НЧ FGO, синтезированных золь-гель методом.

Экспериментальная часть

Для получения НЧ FGO золь-гель методом нонагидрат нитрат железа $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ и нитрата галлия $Ga(NO_3)_3$ растворяли в 20 мл этиленгликоля $C_2H_6O_2$. С целью исследования влияния допирования на структуру, состав и магнитные свойства НЧ FO, содержание ионов железа и галлия в реакционном растворе варьировалось в следующих соотношениях: 2:1, 2,5:1 и 3:1. Сначала был получен коричневый гель при 80 °C, который затем сушили в течение 72 часов с помощью криодессикации. Полученный порошок подвергали отжигу в атмосфере

воздуха при температурах 500 °C, 600 °C и 700 °C в течение 1 часа с целью кристаллизации его структуры [1]. Фазовый состав и структура образцов исследовались с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгенофазового анализа (РФА). Магнитные свойства были измерены методом импульсной магнитометрии.

Результаты

На рис. 1 представлены КРС-спектры образцов НЧ FGO, полученных в результате золь-гель синтеза при различном соотношении Fe:Ga (2:1, 2,5:1 и 3:1) и варьировании температуры отжига от 500 до 700 °C.

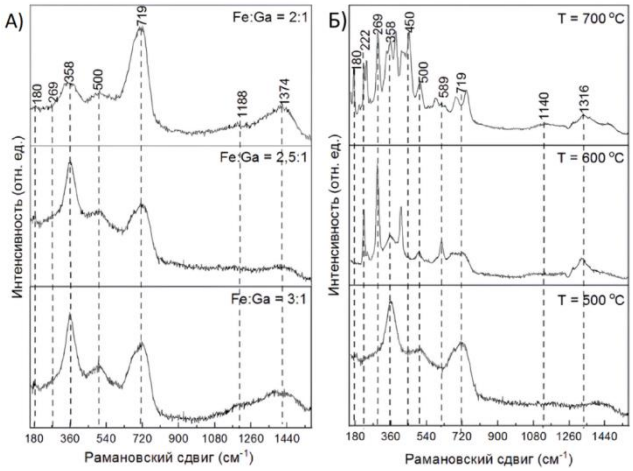


Рис. 1. КРС-спектры НЧ FGO, полученных золь-гель методом: А) разные соотношения Fe:Ga 2:1, 2,5:1 и 3:1; Б) варьируемая температура отжига 500 °C, 600 °C и 700 °C при соотношении Fe:Ga 2,5:1

Анализ КРС-спектров показал формирование шпинельной структуры для всех образцов, подготовленных при температуре отжига 500 °C. Пики при 358, 500 и 719 $см^{-1}$ свидетельствуют о наличии колебательных мод обратной шпинели T_{2g}, E_g и A_{1g} [6]. Повышение соотношения Fe:Ga с 2:1 до 3:1 приводит к снижению интенсивности пика A_{1g} и повышению интенсивности пика T_{2g} для полученных НЧ FGO. Также, анализ результатов выявил формирование побочных фаз, таких как гематит Fe_2O_3 (180 и 269 $см^{-1}$) и GaOOH (1188 и 1374 $см^{-1}$) [6]. Результаты РФА позволили выявить 100 % содержание кубической фазы $Fe_{1.4}Ga_{1.6}O_4$ (COD #96-154-1555) в НЧ, синтезированных только при соотношении Fe:Ga 2,5:1. В составе образцов, полученных при других соотношениях Fe:Ga, обнаружено наличие фазы гематита (COD #901–5065) с содержанием 6 %.

Повышение температуры отжига НЧ FGO с 500 до 700 °C позволяет наблюдать увеличение интенсивности пиков побочных фаз и снижение интенсивности пиков шпинельной структуры, а также формирование еще одной побочной фазы – гоэтита (450 $см^{-1}$) [7]. Кроме того, с повышением температуры отжига НЧ FGO также появляется пик при 222 $см^{-1}$, который соответствует гематиту [8]. Данная закономерность соответствует существующим исследованиям для НЧ FO. Таким образом, можно сделать вывод о том, что температура отжига 500 °C позволяет получить НЧ FGO с наиболее высокой концентрацией шпинельной фазы.

Магнитные свойства НЧ GFO, такие как намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила представлены в таблице 1. Ранее зарегистрированное в литературе самое высокое значение намагниченности насыщения НЧ FGO, полученных при соотношении Fe:Ga 2,5:1, составляло 37,5 эму/г [9].

Таблица 1

Магнитные свойства НЧ FGO, полученных золь-гель методом при соотношении ионов железа к ионам галлия 2;1, 2,5;1 и 3;1.

Соотношение ионов Fe:Ga	Намагниченность насыщения σ_s [эму/г]	Остаточная намагниченность σ_r [эму/г]	Коэрцитивная сила H_c [Э]
2:1	40,3 ± 1,2	0,90 ± 0,05	21±1
2,5:1	51,1 ± 1,5	1,90 ± 0,09	41±2
3:1	16,7 ± 0,5	0,61 ± 0,03	31±2

Анализ результатов выявил наиболее высокие значения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы НЧ FGO, полученных при соотношении ионов железа к ионам галлия 2,5:1. В то время как НЧ FGO, синтезированные при соотношениях 2:1 и 3:1, обладают значительно более низкими магнитными свойствами.

Заключение

В результаты выполненных исследований установлено формирование структуры инверсионной шпинели в НЧ FGO, полученных золь-гель методом при температуре синтеза 80 °C, температуре отжига 500 °C и соотношениях ионов железа к ионам галлия 2:1, 2,5:1 и 3:1. Выявлено, что повышение температуры отжига до 700 °C способствует снижению содержания фазы шпинели и увеличению концентрации побочных фаз. Установлено, что НЧ FGO, полученные при соотношении Fe:Ga 2,5:1, обладают самыми высокими зарегистрированными на данный момент значениями намагниченности насыщения (51,1 ± 1,5 эму/г), остаточной (1,9 ± 0,09 эму/г) и коэрцитивной силой (41 ± 2 Э). Таким образом, разработанные НЧ FO с галлием являются перспективными для применения в онкотераностике.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-43-00171. Авторы выражают благодарность д.т.н. Сурменеву Р.А. и к.т.н. Вагнеру Д.В. за помощь в проведение экспериментов и обсуждение результатов.

Список литературы

1. Michael A. et al. Gallium in Cancer Treament // Current Topics in Medicinal Chemistry. – 2004. – Vol. 4. – P. 1575–1583.
2. Urakova A. et al. Sub-20-nm magnetite-based core-shell nanoparticles with strong magnetic, magnetoelectric, and nanocatalytic properties // Ceramics int. – 2025.
3. Greter Ortega et al. Chapter 13 - Biomedical applications of magnetite nanoparticles // Mat. for Biomed. Eng., Elsevier. – 2019. – P. 397–434.
4. Mesaros A., et al. Insight into synthesis and characterisation of $Ga_{0.9}Fe_{2.1}O_4$ superparamagnetic NPs for biomedical applications // Scientific Reports – 2023. – Vol. 13. – P. 18175.
5. Brinker C.J. et. al. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // Academic Press, USA – 1990.
6. Graves P.R. et al. Raman scattering in spinnel ferrite structures // Mat. Res. Bull. – 1988. – Vol. 23 – P. 1651–1660.
7. D.L.A. de Faria et al. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them // Vibrational Spectroscopy. – 2007. – Vol. 45. – P. 117–121.
8. D. L. A. de Faria et. al. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides // Journal of Raman Spectroscopy. – 1998.
9. Sanchez, D.A. et. al. Bioactive magnetic nanoparticles of Fe–Ga synthesized by sol–gel for their potential use in hyperthermia treatment // Springer Science + Business Media N.Y – 2014.

УДК 62-971.2, 661.968, 620.92

Изучение температуры выхода водорода из композита на основе гидрида магния и наноалюминия в зависимости от среднего размера частиц

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

Study of the temperature of hydrogen release from a composite based on magnesium hydride and nanoaluminium depending on the average particle size

P.A. Baranova
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. V.N. Kudiiarov
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 studied. Thermodesorption spectroscopy was used to determine the hydrogen yield temperature for samples with different average particle sizes. It is shown that when the average particle size decreases from 2.7 to 2.2 microns, the desorption temperature decreases from 436 to 360 degrees Celsius.*
Key words: *magnesium hydride, mechanical synthesis, nanoscale aluminum powder, electrical explosion of wires technology, desorption temperature.*

Введение

Одним из ключевых направлений водородной энергетики является получение, хранение, транспортировка и безопасное использование водорода [1]. Благодаря своим малым размерам и массе, водород способен накапливаться в кристаллической решетке металлов, образуя гидриды. Поэтому гидриды металлов чаще всего используются в качестве материалов для хранения водорода. Магний является одним из перспективных материалов для этой цели [2, 3]. Однако его основным недостатком является высокая температура сорбции и десорбции. Это создает необходимость в разработке методов, направленных на устранение данного недостатка.

Снизить температуру сорбции и десорбции водорода можно с помощью добавления порошка алюминия, полученного электровзрывом проводника (ЭВП). Данный нанопорошок получают путем взрывного разрушения проволоки под действием тока высокой плотности. Материал проволоки трансформируется в наночастицы при условии, что плотность вводимой энергии достаточно высокая, чтобы качественно диспергировать металлическую проволоку на наночастицы [4–13].

Ранее, изучение влияния добавление порошка ЭВП-алюминия на свойства гидрида магния никем не проводилось. В предыдущей работе были получены композиты с одинаковым массовым содержанием алюминия, но синтезированные с использованием размольных шаров разного диаметра [14]. Получилась зависимость – чем меньше размер шаров, тем меньше частицы в образце.

Из этого следует цель работы – изучение влияния среднего размера частиц композита на основе гидрида магния и наноразмерного порошка алюминия, полученного методом электровзрыва проводника, на температуру десорбции водорода.

Результаты

Ранее было проведено исследование, в котором было установлено, что с уменьшением диаметра размольных шаров при синтезе композитов уменьшается средний размер частиц, а микронапряжения в нем возрастают (табл. 1).

Таблица 1

Средние размеры частиц композитов на основе гидрида магния

Образец	Средний размер частиц, мкм
MgH_2	2,7
MgH_2 EEWAl 10 мас. % (10 мм)	2,5
MgH_2 EEWAl 10 мас. % (6 мм)	2,4
MgH_2 EEWAl 10 мас. % (3 мм)	2,2

В исследовании для определения температуры выхода водорода из материала был использован метод термостимуированной десорбции (ТДС). Этот метод предполагает непрерывный мониторинг десорбированного водорода в процессе нагрева образца с заданной скоростью. В эксперименте десорбция водорода проводилась для образца, содержащего 10 масс. % порошка нано-алюминия. Нагревали образец с темпами 6 °C/мин до достижения 500 °C, одновременно собирая спектры десорбции с помощью квадрупольного масс-спектрометра RGA100 (Stanford Research Systems, США). Результаты анализа представлены на рис. 1.

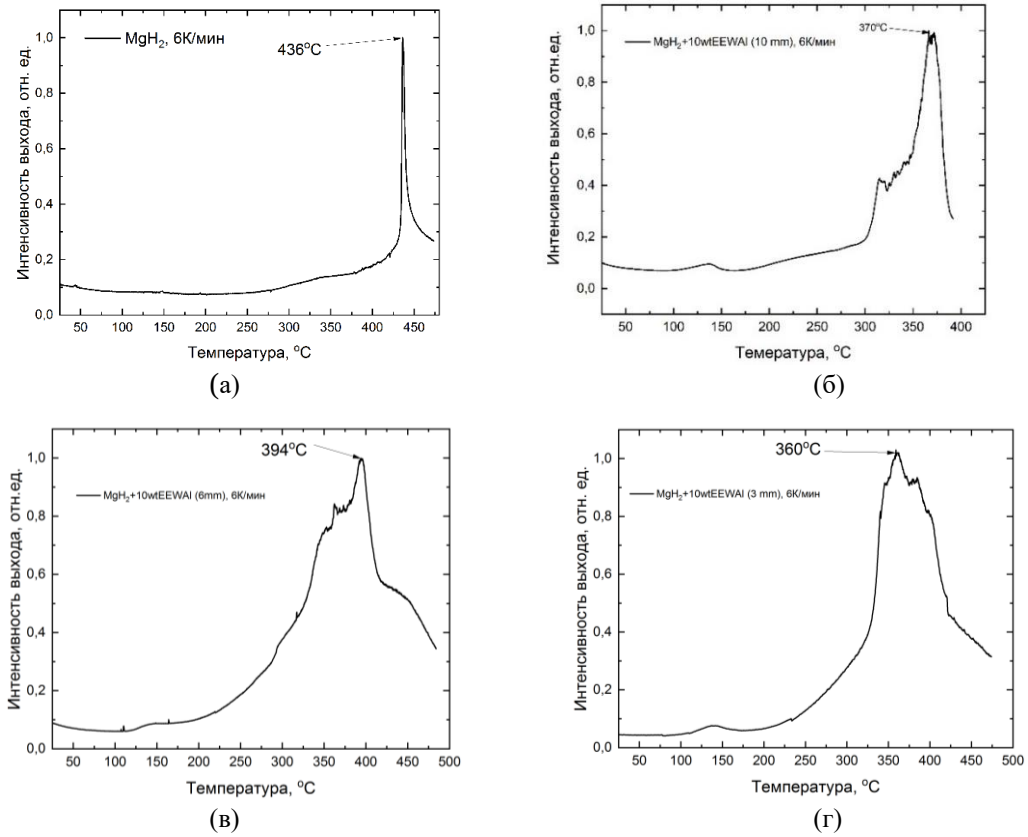


Рис. 1. Кривые термостимулированной десорбции для MgH_2(а) и MgH_2-10wtEEWAl с разным средним размером частиц – 2,5 мкм (б), 2,4 мкм (в), 2,2 мкм (г)

Предположительно о том, что чем выше значение микронапряжения, тем температура десорбции становиться меньше, оказалось верным.

Таким образом, композит, который был синтезирован с использованием размольных шаров с диаметром 3 мм, а средний размер частиц составил 2,2 мкм, показал наименьшую температуру десорбции водорода 360 °C.

Заключение

В работе был синтезирован композит на основе гидрида магния и нанопорошка алюминия, полученного методом ЭВП, и у полученных композитов исследовали температуру десорбции. При уменьшении среднего размера частиц уменьшалась, и температура десорбции водорода. Следующим этапом планируется варьировать массовое содержание наноалюминия в композите для определение эффективного состава с самой низкой температурой активации десорбции.

Работа выполнена в рамках Государственного задания "Наука" (научный проект № FSWW-2023-0005).

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 Olga, Gromov Alexander, Il'in Alexander, Pautova Julia, Tikhonov Dmitry. 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.
7. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Корщунов А.В., Роот Л.О. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов // ТПУ. – 2017. – 212 с.
8. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 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.
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.
14. Kudiiarov V.N., Baranova P.A., Mostovshchikov A.V. Structural-Phase State and Morphology of a Composite Based on Magnesium Hydride and Nanosized Aluminum Powder Obtained by Electrical Explosion of Wires // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Vol. 18, № 6. – P. 1490–1494. – DOI: 10.1134/S1027451024701441

УДК 538.951

Лазерная наплавка металлокерамических покрытий TiB_2-Ni с использованием вакуумной металлизации

Е.О. Баянова
Научный руководитель: к.т.н., Д.В. Сиделёв
Научный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eob14@tpu.ru

Laser cladding of metal-ceramic TiB_2-Ni coatings using vacuum metallization

E.O. Bayanova
Scientific Supervisor: Ph.D., D.V. Sidelev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: eob14@tpu.ru

Abstract. *This paper investigates the effect of vacuum metallization on laser cladding coating. Nickel was deposited by magnetron sputtering on TiB_2 powder, then the coating of Ni and TiB_2 was obtained by laser cladding. TiB_2-Ni coatings without and with vacuum metallization were studied by XRD and SEM methods. It was shown that the coating has more uniform morphology when vacuum metallization was used.*
Key words: *titanium diboride, nickel, laser cladding, protective coating, magnetron sputtering.*

Введение

Технология лазерной наплавки подходит для нанесения металлокерамических покрытий, предназначенных для уменьшения эрозии и коррозии изделий в химически активных средах [1]. Но имеется рад ограничений при получении таких покрытий: высокая пористость, дефектность, возможны нарушения сплошности. Предлагаемый путь их преодоления – предварительная вакуумная металлизация керамической составляющей покрытия. Ожидается, что при оптимальных параметрах обработки металлическое покрытие, нанесенное на порошок, будет связывать воедино порошок керамики и металла. Для металлизации порошка в данной работе выбран метод магнетронного распыления, по той причине, что такие покрытия имеют высокую адгезию и однородную микроструктуру [2–4].

Для исследования использовалось покрытие TiB_2+Ni, так как TiB_2 имеет высокую твердость, устойчивость к окислению [5, 6], а Ni обладает коррозионной стойкостью и высокой пластичностью.

Таким образом, цель работы – установить влияние вакуумной металлизации на свойства покрытий TiB_2-Ni, полученных лазерной наплавкой.

Экспериментальная часть

Исходно использовались подложки из стали 12Х18Н10Т. Никелирование осуществлялось при давлении Ar 0,2 Па и при мощности распыления 550 Вт. Были подготовлены порошки TiB_2 различной длительностью обработки: 1TiB_2 – исходный, 2TiB_2 – 75 мин, 3TiB_2 – 150 мин. После керамический порошок смешивался с порошком Ni в массовом соотношении 45:55. Лазерная наплавка проводилась на установке «Луч», спроектированной в НИ ТПУ, при мощности лазерного излучения 80 Вт, скорости его сканирования 13 мм/с и при повышенном давлении аргона 0,5 атм.

Для изучения структурных свойств образцов использовались методы рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Результаты

На рис. 1 представлены спектры дифракции порошка TiB_2 в исходном состоянии и после вакуумной металлизации. По рефлексам на углах 52° и 76° видно, что покрытие из Ni формируется на поверхности частиц порошка TiB_2.

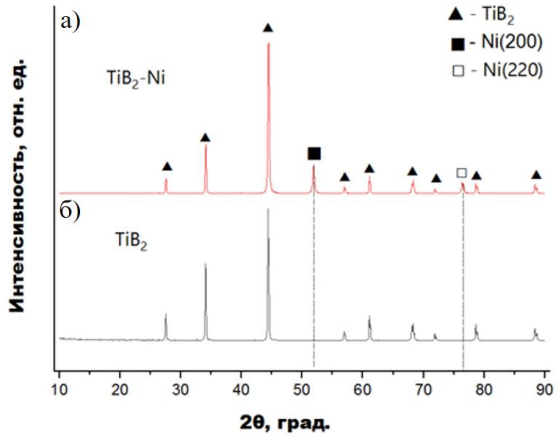


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции никелированного (а) и исходного порошка (б) TiB_2

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения керамического порошка с покрытием из Ni и без него. Результаты показывают, что порошок имеет оскольчатую форму и частично покрыт никелем в случае применения вакуумной металлизации.

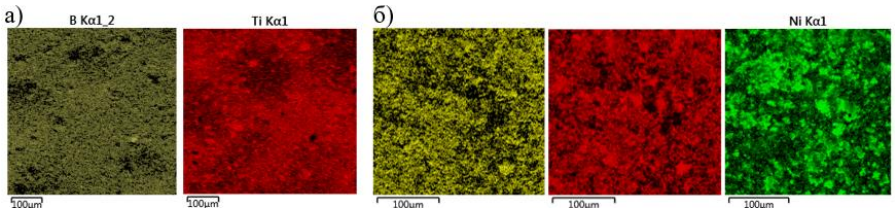


Рис. 2. СЭМ-изображения порошка TiB_2 до никелирования (а) и (б) после

На рис. 3, а–в представлены рентгеновские спектры наплавленных покрытий, где показано, что на поверхности образцов образуется оксиды. Дополнительно была проведена операция шлифования покрытия для удаления поверхностного слоя (0,1 мм). Повторное исследование образцов показало наличие пиков TiB_2 только у образца $1TiB_2$ (рис. 3, е).

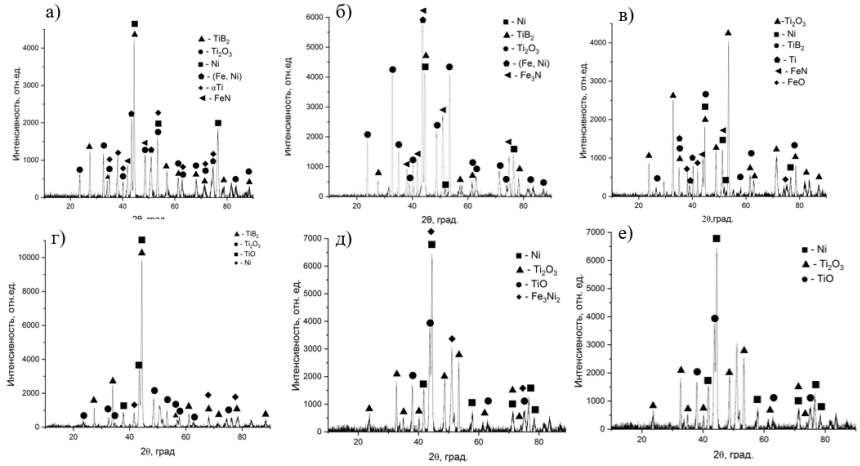


Рис. 3. Рентгеновская дифракция поверхности образцов 1TiB2 (а), 2TiB2 (б), 3TiB2 (в) после наплавки, и образцов 1TiB2 (г), 2TiB2 (д), 3TiB2 (е) после шлифовки

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов. Видно, что наиболее развитую морфологию поверхности имеют образцы $1TiB_2$ (рис. 4, а) и $3TiB_2$ (рис. 4, б) наиболее однородную морфологию имеет образец $2TiB_2$ (рис. 4, в).

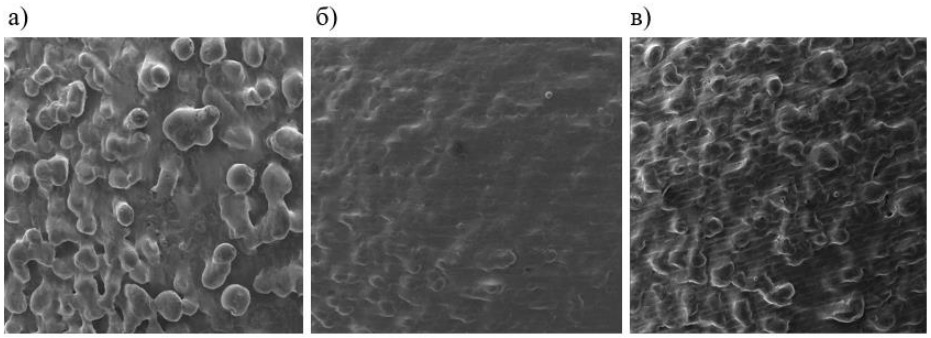


Рис. 4. СЭМ поверхности образцов $1TiB_2$ (а), $2TiB_2$ (б), $3TiB_2$ (в)

Заключение

Показано, что вакуумная металлизация может быть применена для никелирования керамического порошка TiB_2 для его последующего применения в лазерной наплавке. Такой подход позволяет улучшить морфологию получаемого металлокерамического покрытия. Тем не менее, результаты рентгеновской дифракции показывают, что при лазерной наплавке керамическая составляющая TiB_2 распадается до более простых фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках ГЗ "Наука", проект № FSWW-2024-0001.

Список литературы

1. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия: учебное пособие. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – 202 с.

2. Xiaozheng Yu, Zhigang Shen Metal copper films coated on microparticle substrates using an ultrasonic-assisted magnetron sputtering system // Powder Technology. – 2008. – № 187. – P. 239–243.

3. Fernandes C.M., Ferreira V.M., Senos A.M.R., Vieira M.T. Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol 176. – P. 103–108.

4. Shishkin A., Khusainova I., Kozlov V., Lisnanskis M., Leroy P., Lemhus D. Metal-coated cenospheres produced by magnetron sputtering: a new precursor to syntactic foams // Metal-polymer matrix composites. – 2018. – № 70. – P. 1319–1325.

5. Vajdi M., Moghanlou F.S., Nekahi S., Ahmadi Z., Motallebzadeh A., Jafarzadeh H., Asl M.S. Role of Graphene Nano-platelets on Thermal Conductivity and Microstructure of TiB_2–SiC Ceramics // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, Is. 13. – P. 21775–21783.

6. Крутский Ю.Л., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Нецкина О.В., Крутская Т.М. Бориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Бориды титана и ванадия (обзор) // Бориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1 Бориды титана и ванадия (обзор). – 2021. – № 64. – С. 149–164.

УДК 004.942

Проектирование держателя спиральной мишени для проведения эксперимента по генерации закрученного излучения от релятивистских электронов

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

Designing of a holder of a spiral target for experiment on generation of twisted radiation from relativistic electrons

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 designing a spiral target holder for conducting an experiment on generating twisted radiation. In the future, the results of this work will be used to manufacture a holder for conducting an experiment at the TPU microtron.*
Key words*: Designing, twisted radiation, spiral target.*

Введение

Излучение со спиральным волновым фронтом, также известное как «закрученное», может стать новым инструментом в научных исследованиях, как показывают последние работы. Орбитальный угловой момент – новая степень свободы, которую несет «закрученное» излучение, может 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 проектирование устройства-держателя мишени для точного позиционирования и настройки положения мишени.

Исходные требования к держателю

Основной упор при создании концепта держателя делался на его многофункциональности. Данное устройство должно быть способно зафиксировать в себе спиральную мишень известных размеров [3], позволять производить точную настройку угла поворота мишени вдоль оси распространения пучка электронов, позволять размещать мишени с разными направлениями закрутки, а также мишени с различным значением шага. Также важно, чтобы в конструкции держателя были сведены к минимуму металлические детали, что обусловлено условиями эксперимента. И необходимо, чтобы держатель представлял из себя сборочную конструкцию, что позволило бы проводить эксперименты со спиральной мишенью на различных ускорителях частиц.

Создание модели держателя

Создание модели держателя проводилось в программном комплексе САПР SolidWorks (версия 2021), так как данный комплекс позволяет через понятный интерфейс создавать твердотельные 3D модели (детали и сборки), а также чертежи по созданным деталям и сборкам. Конструкция держателя состоит из 6 уникальных составных деталей, 3D модели которых представлены на рис. 1 (все размеры указаны в мм). Основу корпуса держателя составляют 3 восьмиугольника с круговым отверстием (рис. 1, а), скрепленные

8 соединительными элементами (рис. 1, б) при помощи пазов. Восьмиугольная форма корпуса держателя обеспечивает возможность поворачивать мишень вдоль оси распространения пучка электронов с шагом 45° путем поворота самого корпуса с одной грани на другую. С внутренней стороны (со стороны кругового отверстия) элементы корпуса скрепляются планками, в которых прорезаны узкие (1.5 мм) пазы, по которым спиральная мишень закручивается в держатель. Расположение этих пазов подобранно таким образом, чтобы обеспечить возможность закручивать в держатель спиральные мишени различного шага (114 и 57 мм), а также кольцевые мишени. Из-за различного расположение пазов планки приобретают пространственную дифференциацию относительно направления распространения электронного пучка и разделяются на «верхнюю» (рис. 1, в), «правую» (рис. 1, г), «нижнюю» (рис. 1, д) и «левую» (рис. 1, е). Данное конструкторское решение также позволяет работать со спиральными мишенями с различным направлением закрутки (правое и левое) путем замены «правой» планки на «левую», а «левой» – на «правую». Материалом всех деталей выбрано дерево, так как данный материал является «прозрачным» для электромагнитного излучения в ГГц диапазоне частот, что является необходимым условием проведения эксперимента. Толщина каждой детали составляет 10 мм, что является одним из стандартных размеров фанерных листов, из которых в будущем и планируется изготовить детали держателя. На рис. 2 представлена сборочная 3D модель держателя спиральной мишени.

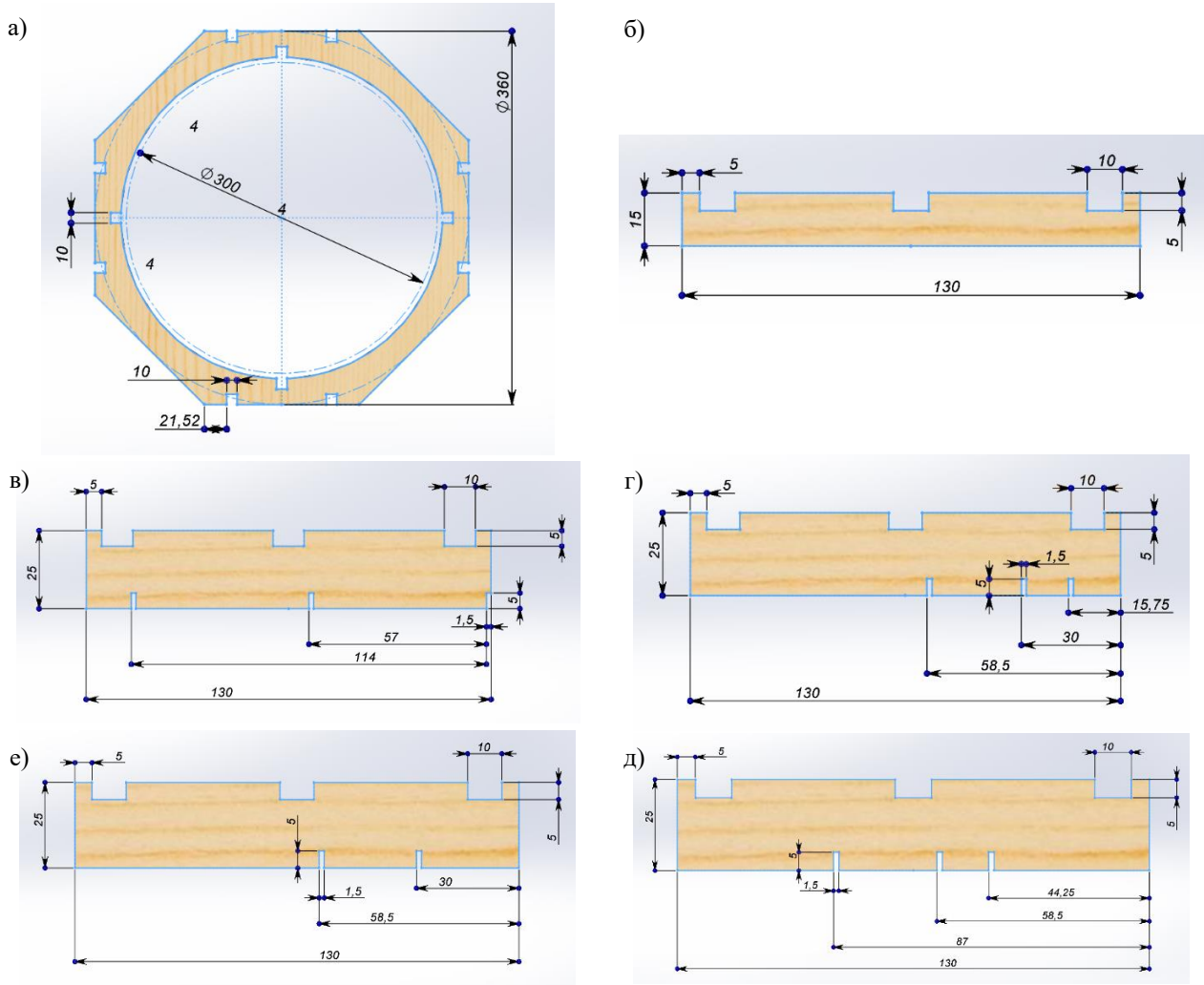


Рис. 1. Составные детали держателя спиральной мишени: корпус (а), соединительный элемент (б), «верхняя» планка (в), «правая» планка (г), «нижняя» планка (д), «левая» планка (е)

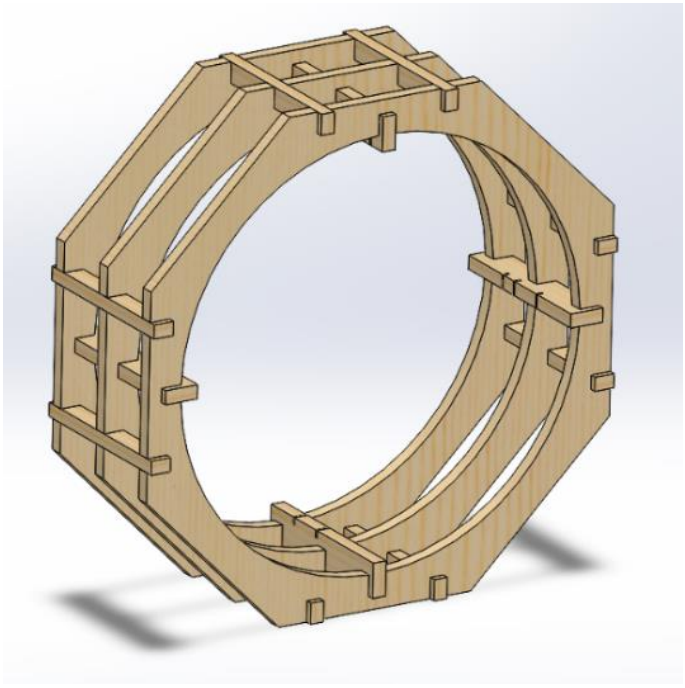


Рис. 2. 3D модель сборки держателя спиральной мишени

Заключение

В ходе выполнения данной работы была создана сборочная 3D модель держателя спиральной мишени, а также 3D модели каждой из составных деталей держателя, для проведения эксперимента по генерации закрученного излучения от релятивистских электронов. Созданная модель отвечает всем выше поставленным требованиям: позволяет осуществлять точную настройку угла поворота мишени (с шагом в 45°) вдоль оси распространения пучка электронов, позволяет размещать мишени с различным направлением закрутки (вправо и влево) и значением шага спирали (114 и 57 мм), а сборочная конструкция держателя позволит проводить эксперименты со спиральной мишенью на различных ускорительных установках. В будущем планируется изготовление деталей держателя путем лазерной резки фанеры и сборка держателя.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание "Наука" № FSWW-2023-0003).

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. Бердников Н.С. Выбор оптимальных параметров спиральной мишени, как источника закрученного излучения, методами численного моделирования // Перспективы развития фундаментальных наук : Сборник научных трудов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 7 томах, Томск, 23–26 апреля 2024 года. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2024. – С. 61–63.

УДК 538.91:538.97

Роль электронный состояний в процессе распространения возмущений водородной подсистемы в системе палладий-водород

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

Role of electronic states in the progress of propagation of excitations of the hydrogen subsystem in the palladium-hydrogen system

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 reaction of electronic hybridised metal-hydrogen states in the Pd-H system on the local impact modeled by shifting the hydrogen atom from the octahedral site was conducted. The forces and charge transfer on displaced and nearest atoms were calculated. It was shown that during the displacement of a H atom considerable redistribution of charge transfer appears on non-displaced H atoms which causes the excitation of hydrogen subsystem. Convergence of hydrogen and palladium atoms leads to an increase in the covalency of their bonding, which leads to a rearrangement of the d_{x2-y2} states of palladium. In this case, the degree of s-d_{x2-y2}-hybridisation between the palladium atom and the non-displaced hydrogen atoms decreases, resulting in a weakening of the bond between them. The change in bond strength leads to the appearance of forces on the non-displaced hydrogen atoms and the propagation of excitation within the hydrogen subsystem.*

Key words: *palladium, hydrogen, first-principle calculations, hydrogen subsystem.*

Введение

Одним из наиболее известных металлов, способных к поглощению водорода, является палладий. Перспективность его применения в качестве накопителя водорода пробуждает научный интерес к исследованию свойств системы Pd-H. В ходе работы [1] было выявлено, что при воздействии на наводороженную палладиевую пластинку сфокусированного электронного пучка атомарный водород выделяется не только из области облучения, но также с соседних областей и с обратной стороны образца. В исследовании [2] было показано, что при электрическом нагреве для образцов палладия температура пика выхода H на 205 °C ниже, чем при линейном тепловом нагреве. Приведённые экспериментальные данные могут свидетельствовать о существовании в системе Pd-H водородной подсистемы, внутри которой происходит перенос возбуждений между атомами водорода. Причина возбуждения водородной подсистемы, а также механизм его переноса могут быть изучены с помощью первопринципных методов расчёта электронной структуры системы Pd-H. Смещая атом водорода из равновесного положения в октаэдрическом междоузлии, можно промоделировать результат локального воздействия, вызванного взаимодействием атома с электронами или электромагнитными полями, и выявить роль электронных гибридизованных металл-водородных состояний в процессах переноса возбуждений внутри водородной подсистемы. Таким образом, целью данной работы является первопринципное исследование поведения электронных гибридизованных металл-водородных состояний при отклонении одного из атомов водорода относительно равновесного положения в междоузлии в ГЦК решетке палладия.

Экспериментальная часть

Все расчеты в настоящей работе 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. Расчётная ячейка представляла собой блок 2×5×1 ГЦК ячеек палладия с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях одной из плоскостей (001) решётки. Эффект локального воздействия, вызванного взаимодействием атома водорода с электронами или электромагнитными полями, моделировался в виде смещения одного из атомов водорода H1 на рис. 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.

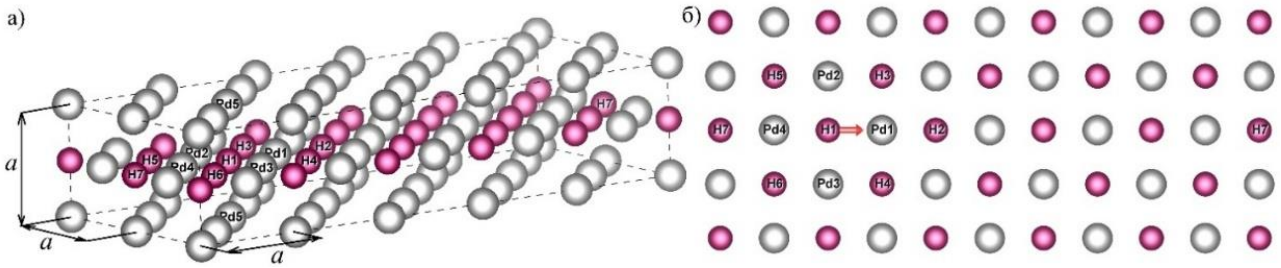


Рис. 1. Расчётная суперячейка системы $Pd_{40}H_{20}$ (а); плоскость (001) ГЦК решетки палладия с атомами водорода в октаэдрических междоузлиях (б)

Результаты

Смещение атома H производилось по направлению к ближайшему атому палладия. При смещении атома водорода H1 на соседних с ним атомах системы возникают силы (рис. 2 а), значения которых увеличиваются при увеличении смещения. На атоме H2 появляются силы, сопоставимые по значению с силами на атомах Pd, хотя H2 расположен дальше, чем атомы Pd2, Pd3 и Pd4 относительно смещённого водорода. Появление на атоме водорода H2 значительных сил сопровождается существенным изменением переноса заряда в окрестности данного атома (рис. 2 б). Таким образом, возбуждение водородной подсистемы при локальном воздействии проявляется в виде появления на несмещённых атомах водорода сил, сравнимых по значению с силами, возникающими на атомах палладия, расположенных в непосредственной близи по отношению к смещённому атому. Возбуждение водородной подсистемы является следствием перераспределения электронной плотности внутри системы Pd-H и, следовательно, изменения гибридизации металл-водородных состояний.

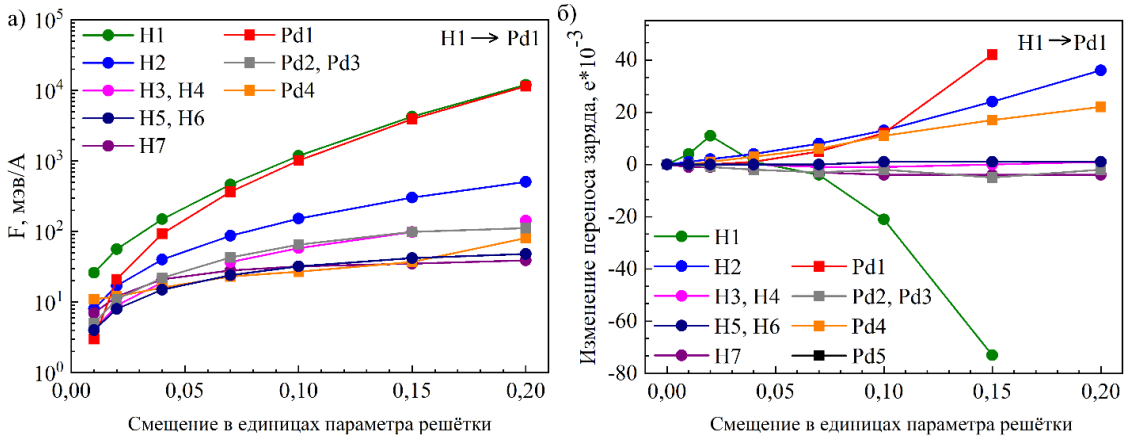


Рис. 2. Графики зависимости, (а) сил и (б) изменения переноса заряда на атомах системы Pd-H

Для выявления механизма переноса возбуждений внутри водородной подсистемы в системе Pd-H были рассчитаны плотности электронных состояний (ПЭС) для атомов H1, H2 и Pd1, а также проведен анализ заселённости кристаллических орбиталей гамильтониана (pCOHP) и индекса связи кристаллических орбиталей (COBI) для связей Pd1-H1 и Pd1-H2. Физический смысл интегрального значения COHP – прочность связи между парой атомов в то время, как интегральная величина COBI равна порядку этой связи. Выявлено, что связь водорода с палладием преимущественно осуществляется за счёт гибридизации *s* состояний H с d_{x2-y2} состояниями Pd. При смещении атома водорода H1 происходит перераспределение d_{x2-y2} состояний Pd1 и *s* состояний H1. В области энергий гибридизованных d_{x2-y2} состояний Pd1 плотность *s* состояний атома H1 увеличивается, а атома H2 уменьшается. При этом наблюдается усиление гибридизации *s* состояний атома H2 с p_y и d_{z2} состояниями атома Pd1 (орбиталь p_y ориентирована вдоль направления смещения атома H1). В ходе анализа интегральных показателей COBI и pCOHP (таблица 1) выявлено, что перераспределение ПЭС атомов Pd1, H1 и H2 приводит к увеличению ковалентности связи Pd1-H1 (о чем свидетельствует повышение значений ICOHP и ICOBI для нее в процессе смещения водорода H1), в результате чего происходит упрочнение этой связи. В то же время из-за ослабления *s*-d_{x2-y2} гибридизации состояний ковалентность связи Pd1-H2 уменьшается, что ведёт к уменьшению ее прочности.

Таблица 1

Интегральные характеристики COBI и COHP связей Pd-H

Связь	Характеристика связи	Значение в отсутствие смещения	Относительное изменение при смещении H1 на 0,04*a*, %	Относительное изменение при смещении H1 на 0,1*a*, %
Pd1-H1	ICOBI	0,1382	42,14	54,64
	IpCOHP, эВ	1,079	44,48	127,8
Pd1-H2	ICOBI	0,1382	-1,953	-6,028
	IpCOHP, эВ	1,079	-0,7359	-4,198

Заключение

В работе в рамках теории функционала электронной плотности псевдопотенциальным методом для системы Pd-H были рассчитаны значения сил, действующие на атомы системы, и переноса заряда в зависимости от величины смещения одного из атомов водорода. Результаты расчётов свидетельствуют о существовании водородной подсистемы в системе Pd-H, возбуждение которой проявляется в виде появления на несмещённых атомах водорода значительных сил при осуществлении локального воздействия. Сближение пары атомов водорода и палладия приводит к увеличению ковалентности их связи, что приводит к перестройке d_{x2-y2} состояний палладия. При этом степень *s*-d_{x2-y2}-гибридизации между атомом палладия и несмещёнными атомами водорода уменьшается, в результате чего связь между ними ослабляется. Изменение прочности связей приводит к появлению на несмещённых атомах водорода сил и распространению возмущений внутри водородной подсистемы.

Список литературы

1. Chernov I.P. , Rusetsky A.S. , Krasnov D.N. et al. Radiation-stimulated hydrogen transfer in metals and alloys // Journal of Engineering Thermophysics. – 2011. – Vol. 20, № 4. – P. 360–379.

2. Tyurin Yu.I. , Sypchenko V.S. , Nikitenkov N.N. et al. 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, № 36. – P. 20223–20238.

УДК 524.1

Галактическое излучение и его влияние на оборудование и экипаж космических аппаратов

Г.В. Бондаренко
Научный руководитель: старший преподаватель А.Д. Побережников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: gvb6@tpu.ru

Galactic radiation and its effect on spacecraft equipment and crew

G.V. Bondarenko
Scientific Supervisor: senior lecturer A.D. Poberezhnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: gvb6@tpu.ru

Abstract. *The study examines materials used in spacecraft construction for protection against galactic cosmic radiation. The characteristics of various shielding materials are analyzed based on their effectiveness in radiation attenuation, low specific weight, cost efficiency, mechanical strength, radiation resistance, and ease of installation. Traditional materials, such as aluminum and titanium alloys, as well as advanced composites, including hydrogen-rich polymers and nanomaterials, are considered. The results highlight the advantages and limitations of different materials and emphasize the need for further development of efficient radiation shielding solutions for long-duration space missions.*

Key words: *galactic cosmic rays, high-energy particles, spacecraft materials, secondary radiation, shielding efficiency.*

Введение

В обширном спектре физических явлений, влияющих на безопасность космических полетов, особое место занимает проблема воздействия космического излучения. Высокоэнергетические частицы, непрерывно бомбардирующие Землю из глубин космоса, порождают вторичное излучение при взаимодействии с материалами космического аппарата и тканями человеческого тела. Данное вторичное излучение вносит существенный вклад в дозовую нагрузку на космонавтов, представляя серьезную угрозу их здоровью. В связи с этим, исследование эффективных методов защиты от него приобретают особую актуальность. Изучение новых материалов и их комбинаций, способных минимизировать негативное воздействие вторичного излучения на организм человека, является особо важным условием для дальнейшего освоения космического пространства и обеспечения безопасности космонавтов. Таким образом, целью работы является обзор материалов, применяемых в конструкции космических аппаратов для защиты от галактического излучения [1].

Экспериментальная часть

Космические лучи представляют собой поток высокоэнергетичных ядер атомов, в основном протонов, которые образуются и ускоряются в космическом пространстве. Различают первичные и вторичные космические лучи. К первичным относятся высокоэнергетичные космические лучи, пришедшие на Землю из-за пределов Солнечной системы, с галактическим или внегалактическим происхождением, а также солнечные космические лучи с умеренными энергиями, связанные с активностью Солнца. Наибольшую опасность представляют именно галактические космические лучи, поскольку они обладают самой высокой энергией и требуют особого внимания при разработке методов защиты космонавтов и оборудования на длительных космических полетах [2].

В теории Гинзбурга-Сыроватского происхождение галактических космических лучей (ГКЛ) объясняется взрывами сверхновых звезд. Мощные ударные волны от этих взрывов разгоняют заряженные частицы до релятивистских скоростей. Многократные столкновения частиц с фронтом ударной волны приводят к их ускорению, в результате чего частицы приобретают колоссальную энергию, характерную для ГКЛ. Главную роль среди компонентов ГКЛ играют протоны, которые составляют около 90 % общего числа частиц. Ядра гелия составляют примерно 9 %, а оставшийся 1 % включает электроны, позитроны, антиадроны и тяжелые ядра, включая элементы, такие как литий, бериллий, бор, углерод, кислород и другие. На графике видно, что в ГКЛ наибольшее содержание водорода и гелия.

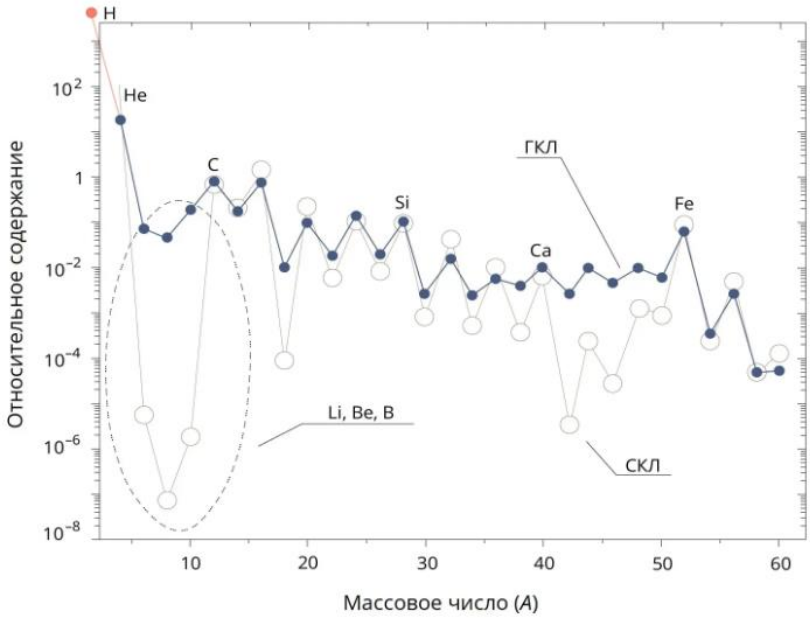


Рис. 1. Среднее относительное содержание атомных ядер различных химических элементов в галактических (ГКЛ) и солнечных (СКЛ) космических лучах. Содержание углерода С принято равным 1,0

Микроэлектроника – важнейший компонент современных КА, особенно уязвимый к воздействию ГКЛ. ГКЛ представляют наибольшую опасность для микроэлектроники, как правило, с точки зрения генерации одиночных эффектов. Явления одиночных эффектов могут быть классифицированы как мягкие ошибки – одиночный сбой, и жесткие ошибки, такие как эффект защелки, эффект прогорания p-n перехода и т.д. При появлении одиночного сбоя, сброс или перезапись устройства приводят к нормальному функционированию. Жесткие же сбои приводят к отказам, которые исключают возможность восстановления перезапуском, т.е. функциональность устройства повреждается навсегда.

Для повышения устойчивости электронного оборудования КА к одиночным эффектам используют, например, дублирование систем. Тем не менее проблема данная проблема продолжает оставаться весьма актуальной.

Оценка радиационного воздействия на космонавтов является важной частью планирования пилотируемых космических полетов, особенно в околоземном пространстве. Для этой оценки анализируются потоки частиц космических лучей (КЛ), которые проходят через защиту, такую как корпус космического аппарата (КА) и скафандр, а также вторичные частицы, возникающие в результате ядерных взаимодействий в материале защиты. Количественная оценка радиационного воздействия на человека производится с использованием дозиметрических величин, таких как поглощённая и эквивалентная дозы, которые позволяют определить степень биологического повреждения тканей и органов. Эти дозы регулируются соответствующими нормативными документами. При расчете доз частиц ГКЛ учитываются стандартные условия, когда широкий пучок частиц нормально падает на полубесконечный слой вещества. Вторичные излучения, возникающие при

прохождении ГКЛ через защиту, могут значительно увеличить суммарную дозу, достигая 50–100 % от общего воздействия. Эти вторичные излучения, включая нейтронный компонент, оказывают значительное влияние на эквивалентную дозу радиации

Проектирование и изготовление космических аппаратов (КА) требует тщательного выбора материалов, способных обеспечивать надежную и долговечную работу в экстремальных условиях космической среды. Влияние галактических космических лучей (ГКЛ), солнечных космических лучей (СКЛ), радиации пустоты, перепадов температур, вакуума и микрометеороидов играет ключевую роль в выборе конструкционных материалов. Металлы традиционно занимают важное место в создании КА благодаря высокому сочетанию прочности, жесткости, теплопроводности и технологичности. Среди самых распространенных материалов для изготовления космических аппаратов – алюминиевые сплавы, а также титан, сталь, молибден, вольфрам, ниобий и тантал, которые применяются для различных частей корабля, от обшивки до двигательных установок.

Однако опыт эксплуатации КА выявил определенные ограничения традиционных материалов. В частности, сплавы на основе алюминия, магния и титана имеют ограниченную стойкость к воздействию высокоэнергетических частиц ГКЛ. Это побудило разработку новых материалов, которые должны удовлетворять ряду требований: термостойкости, жаропрочности, криогенной стойкости, прочности и жесткости, устойчивости к вибрационным нагрузкам и вакууму, а также выдерживать удары микрометеороидов и космического мусора. Особенно важна радиационная стойкость, так как космические аппараты постоянно подвергаются воздействию интенсивной радиации, что делает этот параметр критичным для долговечности и безопасности КА. Особое внимание уделяется разработке полимерных композитов с наночастицами, которые обладают повышенной радиационной стойкостью и улучшенными механическими свойствами. Наночастицы действуют как центры захвата радиационных дефектов, предотвращая их распространение и накопление в материале [3].

Заключение

В данной работе был проведен анализ проблемы защиты космических аппаратов и космонавтов от воздействия галактического космического излучения. Было установлено, что ГКЛ, представляющее собой поток высокоэнергетических частиц, является одним из основных факторов радиационной опасности в космосе. Взаимодействие ГКЛ с материалами КА и тканями человеческого тела приводит к генерации вторичного излучения, которое вносит существенный вклад в дозовую нагрузку на космонавтов и может вызывать различные негативные последствия для их здоровья. В ходе работы были проанализированы состав и характеристики ГКЛ, рассмотрены основные механизмы взаимодействия ГКЛ с материалами, а также изучено влияние ГКЛ на КА и космонавтов. Особое внимание было уделено анализу материалов, используемых для защиты от ГКЛ. В целом, проблема защиты от ГКЛ является актуальной и требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. Amsler C., Olive K.A., Agashe K. et al. Review of Particle Physics // Physics Letters B. – 2008. – Vol. 667. – P. 1–1340.

2. Thoudam S., Rachen J.P., van Vliet A., Achterberg A., Buitink S., Falcke H., Hörandel J.R. Cosmic-ray energy spectrum and composition up to the ankle: the case for a second Galactic component // Astronomy & Astrophysics. – 2016. – Vol. 595. – P. 33.

3. Новиков Л.С. Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов [учебное пособие]. – М.: Университетская книга, 2010. – 192 с.

УДК 535.313.6-022.4:778.33

Влияние размера фокального пятна на качество рентгеновских изображений

Д.А. Ботезату
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Батранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dab33@tpu.ru

The influence of focal spot size on the quality of X-ray images.

D.A. Botezatu
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. A.V. Batranin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dab33@tpu.ru

Abstract. *The paper examines the impact of focal spot size on the quality of X-ray images. A smaller focal spot provides a clearer and more detailed image, which is crucial for detecting minor defects such as microcracks or voids. Technologies for minimizing image blur, including microfocus and nanofocus tubes, as well as digital image processing, are discussed. Examples comparing images with good and poor focus highlight the importance of precise focus for accurate measurements and analysis.*
Key words: *radiography, X-ray, focal spot, blurriness, microchip.*

Введение

В рентгенографии фокальное пятно – это область на рентгеновской трубке, где происходит генерация рентгеновских лучей. Чем меньше это пятно, тем более чётким и детализированным будет изображение. Это похоже на то, как работает фонарик: если световой пучок узкий и сфокусированный, то он освещает только конкретную точку, а если рассеянный, то свет расплывается и детали теряются. [1]

Рентгеновские лучи генерируются, когда электроны, разогнанные до высокой скорости, ударяются о металлическую мишень. Чем меньше фокальное пятно, тем сложнее сфокусировать электронный пучок и тем больше энергии требуется. Кроме того, при уменьшении размера пятна увеличивается нагрузка на мишень, что может привести к её перегреву и повреждению. А если пятно слишком большое, то на снимке могут появиться артефакты, такие как искажения, которые мешают правильно интерпретировать данные. Чтобы минимизировать эти проблемы, используются специальные технологии. Например, в современных рентгеновских установках применяются микрофокусные и нанофокусные трубки. Микрофокусные трубки позволяют получить фокальное пятно размером в несколько микрометров, а нанофокусные – даже меньше одного микрометра. Это достигается за счёт использования специальных электронных линз, которые фокусируют пучок электронов с высокой точностью. Кроме того, важно учитывать геометрию съёмки. Расстояние между источником рентгеновских лучей, объектом и детектором также влияет на качество изображения. Чем ближе объект к источнику, тем больше увеличение, но при этом увеличивается и размытие из-за геометрических искажений. [1]

Размер фокального пятна влияет на четкость изображения: чем больше фокальное пятно, тем больше нерезкость, так как более широкий пучок рентгеновских лучей размывает детали на изображении. Угол, под которым рентгеновские лучи выходят из фокального пятна, влияет на нерезкость: чем больше угол, тем больше размытие. [2]

Рентгеновские установки используют различные технологии для минимизации нерезкости. Одним из методов является использование цифровая обработка изображений, которая позволяет улучшить четкость и контрастность снимков, применяются специальные

фильтры и алгоритмы, которые корректируют изображение в реальном времени, уменьшая эффект размытости. Адаптивные фильтры могут автоматически подстраиваться под условия съемки, улучшая качество конечного изображения, внедрение микрофокусных и нанофокусных трубок позволяет значительно уменьшить размер фокального пятна, что снижает нерезкость и повышает детализацию изображения.

Нерезкость изображения, является параметром, которым можно измерить качество рентгеновского снимка. Нерезкость возникает, когда детали изображения становятся нечёткими, это может быть вызвано различными факторами, включая размер фокального пятна и качество фокусировки, чем больше размер фокального пятна, тем больше нерезкость. Измерение нерезкости позволяет оценить, насколько чётким является изображение, и выявить потенциальные проблемы с оборудованием или настройками. [2]

Экспериментальная часть

Для исследования было обработано два изображения: рис. 1 и рис. 2. На рис. 1 пример маленького фокуса, а на рис. 2 – большого. Сравнивая их, можно наглядно понять, как фокальное пятно влияет на качество рентгеновского изображения чипа.

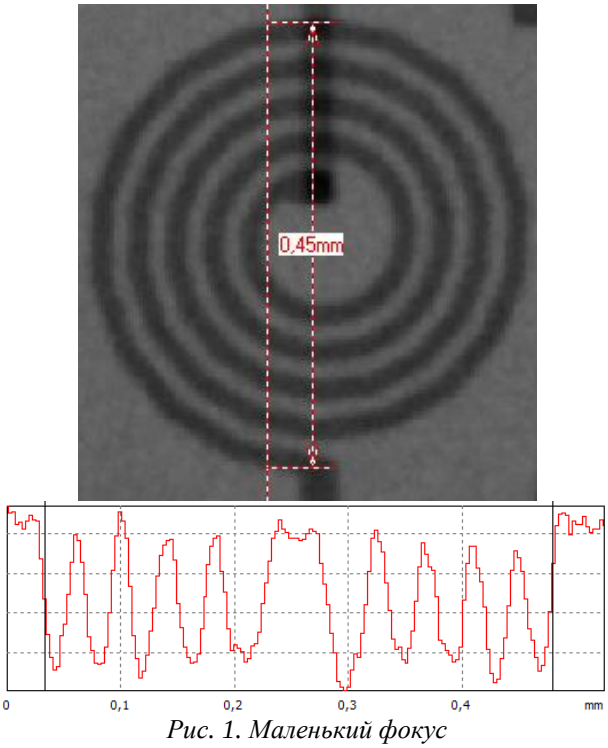


Рис. 1. Маленький фокус

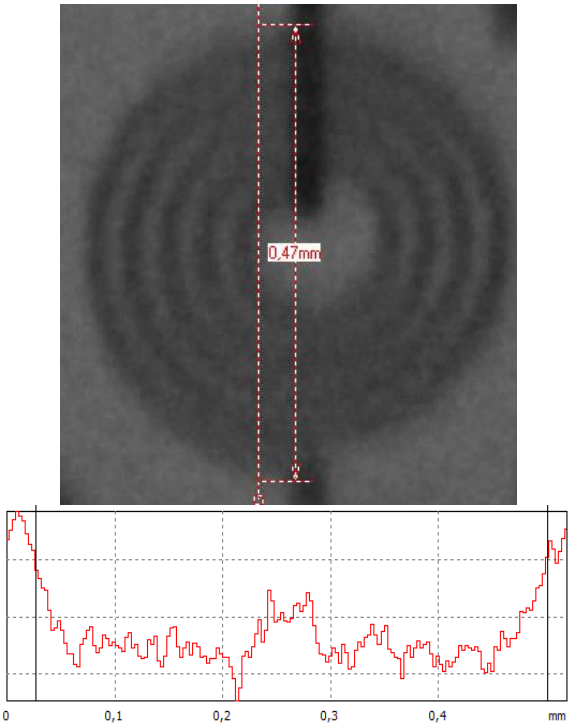


Рис. 2. Большой фокус

На рис. 1. изображение схемы выглядит чётким и детализированным. Это результат того, что фокальное пятно было маленьким и хорошо сфокусированным. Это означает, что мы можем измерить расстояние с точностью до микрометра. Например, если реальное расстояние между контактами составляет 4,5 мкм, то на мы получим значение, близкое к этому числу, например, 4,4 или 4,4 микрометров. Погрешность минимальна. Это идеальный случай, к которому стремятся инженеры при настройке рентгеновского оборудования. Маленькое фокальное пятно позволяет различать даже мельчайшие дефекты, такие как микротрещины или пустоты в материале, что крайне важно для анализа качества чипа. [3]

Рис. 1. демонстрирует высокую чувствительность, это проявляется в четком различии линий и пустот, что обеспечивает лёгкость восприятия и анализа данных. Пустоты между линиями указывают на области с меньшей плотностью или отсутствием материала. Такие области могут свидетельствовать о качестве съемки при маленьком фокальном пятне, что важно учитывать при

интерпретации результатов. Анализ такого графика позволяет оценить целостность и качество микросхемы, выявить возможные дефекты и определить их локализацию.

На рис. 2. изображение выглядит размытым, контуры элементов микросхемы нечёткие, а мелкие детали сливаются в одно пятно. Это происходит из-за того, что фокальное пятно было слишком большим. В рентгенографии это может привести к тому, что критически важные дефекты останутся незамеченными. Например, трещина в проводнике может быть пропущена, что в дальнейшем приведёт к отказу устройства.

Погрешность измерений: из-за размытости измеренного расстояния будет сильно отличаться от реального. Например, если реальное расстояние между контактами составляет 4,5 микрометров, то можно получить значение, превышающее реальное. Это происходит потому, что размытые границы сдвигают видимые края элементов, искажая реальную картину. Невозможность анализа мелких деталей: если между контактами есть микротрещины или пустоты, они могут быть полностью скрыты из-за размытости изображения. Это делает невозможным не только точное измерение расстояния, но и оценку состояния материала между элементами. В результате, высокая нерезкость не только снижает точность измерений, но и усложняет обнаружение дефектов, что может привести к неправильным выводам и ошибкам в анализе микросхем.

Рис. 2. полученный с увеличенным фокальным пятном, демонстрирует значительное размытие изображения. В результате график получился плохим и нечетким, что затрудняет анализ. Линии, которые должны обозначать границы элементов практически неразличимы. Это приводит к тому, что структуры и компоненты микросхемы не могут быть точно идентифицированы.

Заключение

Размер фокального пятна оказывает значительное влияние на качество рентгеновских изображений. Малое фокальное пятно обеспечивает высокую четкость и детализацию, что позволяет точно измерять расстояния и выявлять мелкие дефекты. Это подтверждается анализом графиков, где при малом фокальном пятне наблюдается чёткое различие линий, что облегчает восприятие и анализ данных. В то же время большое фокальное пятно приводит к размытости изображения, снижая точность измерений и затрудняя обнаружение критических дефектов, как это видно на графике с увеличенным фокальным пятном. Таким образом, для достижения высокой диагностической ценности рентгеновских снимков необходимо использование технологий, минимизирующих размер фокального пятна.

Список литературы

1. Richards B., Wolf E. Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanatic system // Proc. R. Soc. London Ser. A. – 1959. – Vol. 253. – P. 358–379.

2. Клименов В.А., Алхимов Ю.В., Штейн А.М., Касьянов С.В., Бабиков С.А., Батранин А.В., Осипов С.П. Применение и развитие методов цифровой радиографии для технической диагностики, неразрушающего контроля и инспекции // Контроль. Диагностика. – 2013. – № 13. – С. 31−42.

3. Rao R., Mitic J., Serov A., Leitgeb R.A., Lasser T. Field confinement with aberration correction for solid immersion lens based fluorescence correlation spectroscopy // Optics Communications. – 2007. – Vol. 271. – P. 462–469.

УДК 620.179.152.1: 004.356.2-023.5:678.5.067.5

Изучение влияния параметров режимов печати на структуру стеклонаполненного пластика с применением рентгеновской томографии

В.А. Бурган
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Батранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vab46@tpu.ru

The study of the influence of printing parameter modes on the structure of glass-filled plastic using X-ray tomography

V.A. Burgan
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. A.V. Batranin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vab46@tpu.ru

Abstract. *The article is dedicated to identifying defects in 3D printing of polymer composites reinforced with glass fibers. For this purpose, the "OREL-MT" tomography system, assembled at Tomsk Polytechnic University, was used. The software package "CTAn" was employed for tomographic reconstruction and visualization of the obtained data.*
Key words: *X-ray Tomography, Polymers, Reinforced Polymers, 3D Printing, Defects.*

Введение

Аддитивные технологии активно развиваются и находят всё большее применение, с расширением выбора материалов. Один из популярных методов 3D-печати – послойное наплавление с термопластичными полимерами, применяемое для прототипирования и, в некоторых случаях, для конечной продукции [1–3].

В работе приведены результаты томографии образцов из термопластичного полиуретана с армированием стеклянными волокнами после 3D-печати и численный анализ пористости. Полукристаллические термопласты, состоящие из аморфных и кристаллических фаз, имеют высокую температуру плавления, химическую стойкость и улучшенную прочность, но требуют строгих условий обработки.

Полукристаллический термопластик сочетает аморфные и кристаллические фазы, что придает ему уникальные механические и термические свойства. В отличие от аморфных полимеров, он имеет высокую температуру плавления, химическую стойкость и улучшенную прочность, но требует более строгих условий обработки.

Экспериментальная часть

Для печати образцов использовался Total-PRO GF-30, который представляет собой полукристаллический композитный термопластик, армированный стекловолокном, с содержанием наполнителя около 30 % по массе [4].

Полимеры, армированные стекловолокном, обладают повышенной прочностью, но в 3D-принтерах вызывают износ сопел. Жесткость и абразивность стекловолокна ускоряют износ металлических частей, особенно при использовании сопел с маленьким диаметром.

Для исследования влияния износа сопла на качество печати были напечатаны два образца: с использованием нового сопла и с использованием сопла после печати 350 грамм пластика. Диаметр отверстия сопла перед печатью составил 0,4 мм, а после печати 0,8 мм. Параметры печати: диаметр сопла – 0,4 мм, толщина стенки – 0,5 мм, линия заполнения – 0,65 мм, температура печати – 220 °C, температура стола – 60 °C, скорость – до 80 мм/с, предварительная сушка материала при 80 °C, высота слоев печати – 0,2 мм.

Для проведения исследования использовали рентгеновскую микрокомпьютерную томографию (микро-КТ). Для этих целей воспользовались томографом «Орёл-МТ». Данный томограф был собран в Томском политехническом университете.

Для томографической реконструкции и визуализации полученных данных использовался программный пакет «CTAn» [5].

Исследование проводилось при следующих параметрах сканирования: ток анода – 60 мкА, ускоряющее напряжение – 100 кВ, число рентгеновских проекций – 1200, угловой шаг – 0,3°, размер вокселя – 6,35 мкм. Всего было исследовано два образца. Образцы имеют условное обозначение: № 1 (сопло 0,4 мм) и № 2 (сопло 0,8 мм).

Результаты

На рис. 1 представлены проекции образца №1 для иллюстрации внутренней структуры.

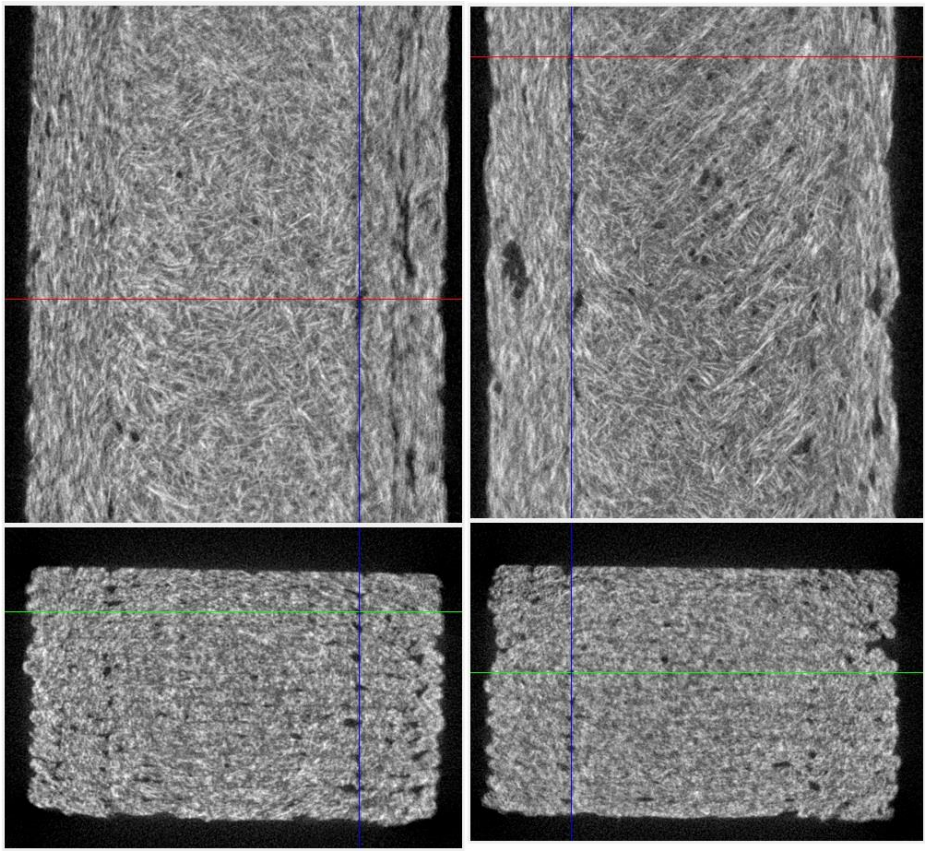


Рис. 1. Проекции образца №1 (слева) и образца №2 (справа)

На проекциях видна макронеоднородность структуры, пустоты и расслоения материала.

Образцы различаются по степени пористости и характеру ее распределения внутри объема. Для корректного расчета пористости, исключая захват окружающего воздуха, проведем численный анализ по внутренней части образцов. Эта область называется Volume of Interest (VOI). Расчет пористости будет выполнен в пределах VOI.

В связи с тем, что стекловолокно существенно плотнее полимера, нужно корректно выбрать порог для отделения материала от пор. Эта процедура называется сегментацией или бинаризацией.

Расчет пористости производится по следующей формуле:

$$\text{Пористость} = \frac{\text{Объем пор}}{\text{Объем материала} + \text{Объем пор}} \cdot 100\%.$$

Расчет содержания стекла производится по следующей формуле:

$$\text{Содержание стекла} = \frac{\text{Объем стекла}}{\text{Объем материала}} \cdot 100\%.$$

Результат расчетов сведён в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты расчетов

Образец	Объем материала, мм^3	Объем пор, мм^3	Объем стекла, мм^3	Пористость, %	Содержание стекла, %
1	74,68	8,16	21,46	9,85	28,74
2	75,78	7,00	21,99	8,16	29,02

Заключение

Томография позволила увидеть пустоты, расслоения и макронеоднородность структур образцов, так же позволила провести численный анализ пористости содержание стекла в материале.

В результате томографического анализа двух объектов, напечатанных из стеклонаполненного полимера, выявлено, что использование нового и изношенного сопла влияет на пористость получаемых изделий. Объект, напечатанный с применением нового сопла, имел пористость 9,85 %, тогда как у объекта, напечатанного на изношенном сопле, данный показатель составил 8,16 %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что степень износа сопла оказывает влияние на микроструктуру напечатанных изделий, что может быть связано с изменением параметров экструзии материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания «Наука», проект № FSWW-2023-0004.

Список литературы

1. Thompson A., Maskery I., Leach R. K. X-ray computed tomography for additive manufacturing: a review // Measurement Science and Technology. – 2016. – Vol. 27 (7). – P. 072001.

2. Иванов И.И., Петров П.П., Сидоров С.С. Эффект параметров печати на механические свойства 3D-напечатанных изделий // Журнал 3D-печати. – 2023. – Т. 5, № 2. – С. 45–52.

3. Patel M.S., Mehta H.P.K.K., Shah R.A. Optimizing 3D printing process parameters for maximum tensile strength // Journal of Manufacturing Processes. – 2020. – Vol. 56. – P. 586–595.

4. TOTAL PRO GF-30 пластик Filamentarno для 3D принтера [Электронный ресурс] // lider-3d.ru : [сайт]. – URL: https://lider-3d.ru/catalog/materialy/plastik_dlya_3d_printerov/total_pro_gf_30_plastik_filamentarno_dlya_3d_printera (дата обращения 23.02.2025).

5. Bruker CTAn Micro-CT Software – New Features in v.1.18 [Электронный ресурс] // blue-scientific.com [сайт]. – URL: https://blue-scientific.com/news/2018/07/bruker-ctan-micro-ct-software (дата обращения 23.02.2025).

УДК: 539.219.3

Экспериментальная установка по определению проницаемости полимерных материалов для устройств хранения водорода под высоким давлением хроматографическим методом

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

Experimental Setup for Determining the Permeability of Polymeric Materials for High-Pressure Hydrogen Storage Devices Using Chromatographic Method

I.V. Volkov
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 critical material in the field of hydrogen energy, including as an internal lining for high-pressure storage tanks (up to 70 MPa). When designing such storage systems, it is essential to consider the precise values of hydrogen permeability, diffusion, and solubility under real operating conditions. A specialized experimental setup based on gas chromatography has been developed to accurately measure the permeability and diffusion coefficients of polymer materials under high-pressure conditions. This setup allows for the study of polymers in extreme environments, ensuring the safety, efficiency, and reliability of hydrogen storage systems.*

Key words*: high-pressure hydrogen permeation, gas diffusion, type IV hydrogen storage tank, gaseous chromatography.*

Введение

В современном промышленном мире водород считается одним из наиболее перспективных энергоносителей. Его энергетическая плотность составляет 141,7 МДж/кг, что почти в три раза превышает аналогичный показатель для органических видов топлива. При этом при сгорании водород не образует парниковых газов, что в условиях развития зелёной энергетики предоставляет ему значительные преимущества. При этом водород обладает низкой плотностью (0,009 кг/м³) и малым размером молекул, что делает его транспортировку и хранение сложными задачами, требующими дополнительных исследований. Основными методами повышения его плотности являются: охлаждение до крайне низких температур, хранение в связанном состоянии и в жидкой форме, а также сжатие до высоких давлений (35–70 МПа) [1].

Вопросы транспортировки и хранения водорода под высоким давлением детально регламентируются в стандарте ГОСТ Р 55891–2013 “Водород газообразный и водородные смеси”. В данном документе в качестве устройств для хранения предлагаются баллоны 4 типов:

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.

При хранении водорода в баллонах под рабочим давлением важно учитывать влияние давления на стабильность материалов, поскольку утечка водорода может привести к образованию горючей смеси с воздухом. Баллоны с металлическими компонентами подвержены водородному охрупчиванию и имеют меньшее отношение массы запасённого водорода к общему весу баллона по сравнению с другими типами. Баллоны четвёртого типа, оснащённые полимерным лайнером, отличаются сниженным весом благодаря отсутствию

металлических компонентов и не подвержены охрупчиванию. Однако такие баллоны обладают сравнительно низкой плотностью материала, что увеличивает водородную проницаемость материалов, и эта проблема требует дальнейших исследований [2].

Для оценки проницаемости полимерных материалов определяются коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости. С целью оценки данных параметров разработан стенд высокого давления, который позволяет производить оценку коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости в условиях высокого давления (до 160 атмосфер).

Экспериментальная часть

На рис. 1 представлена схема установки.

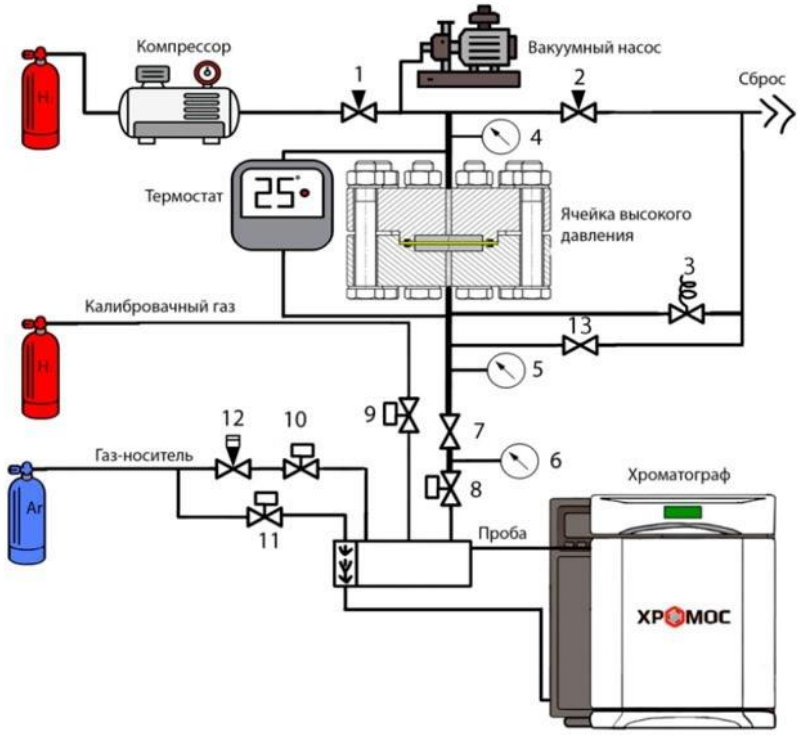


Рис. 1. Структурная схема установки. Обозначения: 1– клапан подачи водорода; 7 – мембранный клапаны; 4,5,6 – датчики давления; 8,9,10,11 – электромагнитные клапаны; 3 – предохранительный клапан; 12 – дозировочный клапан; 2,13 – клапан сброса

Водород из баллона под давлением поступает на компрессор, где сжимается до необходимого давления. Затем газ проходит через подающий клапан, который направляют его в ячейку высокого давления напрямую к исследуемому материалу. Давление водорода в ячейке контролируется с обеих сторон исследуемого материала с помощью датчиков давления. Для поддержания постоянной заданной температуры исследования ячейка помещается в ванну термостата.

На выходе из ячейки установлен мембранный клапан для отбора пробы газа, прошедшего через образец. После отбора водород поступает в газораспределительный блок, где газ-носитель (аргон) подаёт его в хроматограф для анализа. В системе также предусмотрен калибровочный канал, подающий эталонную смесь газов для градуировки хроматографа. На вход хроматографа постоянно подаётся газ-носитель для настройки температурных режимов.

Для обеспечения безопасности в системе установлен предохранительный клапан, который срабатывает в случае превышения давления (выше давления в хроматографе). Также предусмотрен клапан сброса для нормализации давления в системе, что упрощает разборку и сборку системы.

Водород, поступающий в хроматограф, определяется с точностью до 10^{-10} г/мл. По высоте и площади пика сигнала водорода можно оценить количество газа в смеси водород-газ носитель. Для расчета количества проникшего сквозь материал газа проводится калибровка с использованием эталонной смеси, устанавливающей зависимость количества вещества (в молях) от сигнала хроматографа. Это позволяет определить количество продиффундировавшего сквозь материал газа. Измерения проводятся каждые 5 минут с построением кинетических кривых [3]: дифференциальной и интегральной.

Расчёты параметров осуществляются с помощью метода временной задержки. При достижении газом стационарного потока по всей площади проникновения, которое характеризуется временем задержки (θ (с) – определяется как точка пересечения линейной аппроксимации кривой), вычисляется коэффициент диффузии D:

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

где l – толщина образца (м).

Значение газопроницаемости рассчитывается с помощью формулы:

$$P = \frac{J_\infty l}{A p_0}, \quad (2)$$

где J_∞ – стационарный поток, определяемый из интегральной кривой (моль/(м^{2}с)), p_0 – парциальное давление газа (Па), A – зона проникновения (м^2).

Расчёт растворимости полимерных материалов осуществляется с помощью выражения:

$$S = \frac{P}{D}. \quad (3)$$

При этом, согласно стандарту ISO 19881-2018, для баллонов типа IV, заполненных водородом до номинального рабочего давления и находящихся при температуре окружающей среды, проницаемость водорода должна быть менее 1.24×10^{-15} $\frac{\text{моль}}{\text{с·м·Па}}$.

Заключение

На текущем этапе исследования была собрана установка для подачи водорода в хроматограф, что позволит провести последующий анализ проницаемости полимерных материалов в условиях высокого давления. Проведена градуировка хроматографа с использованием смесей метан-воздух и чистого водорода.

Список литературы

1. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справ. изд. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. – М.: Химия, 1989. – 672 с.: ил. – ISBN 5-7245-0034-5.

2. Review of the Hydrogen Permeability of the Liner Material of Type IV On-Board Hydrogen Storage Tank // World Electric Vehicle Journal (WEVJ). – 2021. – Vol. 12(3). – P. 130. – DOI: 10.3390/wevj12030130.

3. Beckman I.N., Syrtsova D.A., Shalygin M.G., Kandasamy P., Teplyakov V.V. Transmembrane gas transfer: Mathematics of diffusion and experimental practice // Journalof Membrane Science. – 2019. Vol. 601. – P. 117737. – DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117737.

УДК 538.91:54-165.3

Влияние распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr на характер связи водород-металл

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

Influence of valence electron density distribution in Cr/Zr thin film on hydrogen-metal bonding

D.B. Vrublevskii
Scientific Supervisor: Assoc. 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. The valence electron density distribution was obtained by the pseudopotential method performed in ABINIT package. The presence of negatively charged Cr atomic layers on Cr surface and at Cr/Zr interface, as well as positively charged Zr atomic layers at Cr/Zr interface, was shown based on the results of Bader charge analysis; the presence of the electrical dipole moment is also noticed. It is found, that the hydrogen-metal bonds at Cr/Zr interface a have high degree of bond iconicity and the hydrogen-metal bonds on Cr surface have a high degree of bond covalency.*
Key words*: zirconium, chromium, hydrogen, first-principal calculation, Bader charge analysis*

Введение

Циркониевые сплавы – одни из основных конструкционных материалов, из которых строятся функциональные части активной зоны реакторов с водяным охлаждением, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных параметров циркония с низким сечением захвата тепловых нейтронов. Вследствие использования воды в качестве теплоносителя материалы в активной зоне ядерного реактора подвергаются коррозии вследствие окисления и наводораживание, что влечёт деградацию циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов. Одно из возможных перспективных решений, предлагаемых для защиты изделий из циркония от окисления и наводораживания – хромовые покрытия, что обуславливает необходимость всестороннего исследования взаимодействия водорода с хромом и цирконием [1]. Целью настоящей работы является первопринципное изучение влияния распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr на характер связи водород-металл.

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

Был проведён расчёт переноса заряда по Бадеру [3] на атомах поверхности и границы раздела Cr/Zr для чистых поверхности Cr и границы раздела Cr/Zr, а также для случаев, в которых атом водорода находился в наиболее энергетически выгодном положении на поверхности Cr и границе раздела Cr/Zr, определенные ранее в работе [4]. В каждом из рассмотренных случаев для поверхности Cr рассматривались атомы четырёх верхних слоёв, для границы раздела Cr/Zr – атомы четырёх слоёв Cr и четырёх слоёв Zr, ближайших к границе.

Результаты

Результаты расчёта переноса заряда Δq по Бадеру в единицах элементарного заряда представлены в таблице 1. Положительное или отрицательное значение величины Δq для иона указывает на перенос к нему избыточного положительного или отрицательного заряда соответственно. Слои плёнки Cr/Zr в таблице 1 пронумерованы следующим образом: на поверхности плёнки Cr индекс у обозначений L_1–L_4 указывает на номер атомного слоя, отсчитываемый от поверхности; у границы раздела индекс у обозначений Cr L_1–L_4 и Zr L_1–L_4 – на номер атомного слоя, отсчитываемый от границы раздела в Cr и Zr соответственно.

Таблица 1

Перенос заряда Δq по Бадеру в единицах элементарного заряда на поверхности Cr и границе раздела Cr/Zr

Поверхность с атомом H в положении Мост [4]					Чистая поверхность			
H	**Cr L_1**	**Cr L_2**	**Cr L_3**	**Cr L_4**	**Cr L_1**	**Cr L_2**	**Cr L_3**	**Cr L_4**
–0,61	–0,01	–0,20	0,27	0,10	–0,14	–0,21	0,26	0,09
	–0,16	–0,19	0,38	0,10	–0,13	–0,21	0,26	0,09
	–0,00	–0,00	0,27	0,09	–0,14	–0,21	0,26	0,09
	–0,18	–0,21	0,26	0,10	–0,14	–0,21	0,26	0,09
Граница раздела Cr/Zr с атомом H в положении T1 [4]					Чистая граница раздела Cr/Zr			
H	**Cr L_1**	**Cr L_2**	**Cr L_3**	**Cr L_4**	**Cr L_1**	**Cr L_2**	**Cr L_3**	**Cr L_4**
–0,68	–0,22	–0,18	0,22	–0,03	–0,47	–0,18	0,16	0,09
	–0,57	–0,11	0,17	0,04	–0,57	–0,15	0,17	0,04
	–0,59	–0,13	0,17	0,03	–0,57	–0,17	0,17	0,04
	–0,39	0,01	0,22	0,03	–0,58	–0,17	0,17	0,03
	Zr L_1	**Zr L_2**	**Zr L_3**	**Zr L_4**	**Zr L_1**	**Zr L_2**	**Zr L_3**	**Zr L_4**
	0,21	–0,05	–0,03	–0,03	0,22	–0,01	–0,03	–0,04
	0,22	0,01	–0,04	–0,03	0,21	0,01	–0,03	–0,02
	0,31	0,01	–0,02	–0,04	0,22	0,00	–0,04	–0,04
	0,21	0,00	–0,03	–0,03	0,21	0,00	–0,03	–0,03
	0,75	–0,01	0,01	–0,03	0,77	–0,02	0,02	–0,03
	0,22	0,01	–0,03	–0,04	0,22	0,01	–0,03	–0,03
	0,20	0,05	–0,02	–0,01	0,20	0,06	–0,02	–0,01

Из полученных данных видно, что атомные слои хрома, близкие к поверхности и границе раздела, накапливают избыточный отрицательный заряд за счёт переноса к ним электронного заряда от ближайших атомных слоёв хрома и циркония, которые в свою очередь вследствие переноса заряда становятся положительно заряженными. Величина переноса заряда на атомах слоёв вблизи поверхности и границы раздела быстро уменьшается при отдалении от них: нейтральные атомы наблюдаются для плёнки Cr примерно в 4–5 атомных слоях от поверхности и границы раздела, для плёнки Zr – уже в подповерхностном слое. Такое перераспределение заряда создаёт дипольные моменты: один на поверхности Cr и два противоположно направленных на границе Cr/Zr.

Как на поверхности, так и на границе раздела наблюдается перенос отрицательного заряда к атому водорода, что обусловлено наличием области повышенной электронной плотности вокруг атома водорода в этом положении. Из того, что на поверхности атомы хрома также накапливают отрицательный заряд, следует, что связь H-Cr, образующаяся в положении Мост на поверхности хрома, близка по характеру к ковалентной, причём перенос электронного заряда к атому водорода осуществляется от трёх ближайших к нему атомов хрома, что и обуславливает высокую устойчивость этого положения. По-видимому, из-за того, что на поверхности Cr скапливается избыточный отрицательный заряд, атому водорода энергетически выгоднее заполнять свое 1*s* состояние путём обобществления электронов (за счет гибридизации с состояниями металла) с атомами поверхности хрома, чем в его объеме.

Состояние атома H в положении T1 на границе раздела Cr/Zr отличается от состояния в положении Мост на поверхности Cr большей прочностью, как было показано нами ранее [4]. Это можно объяснить более высокой степенью ионности связи водорода в положении T1, так как рядом с атомом H, имеющим отрицательный заряд, равный - 0,68*e*, расположен атом Zr из первого слоя, имеющий положительный заряд + 0,75*e*. При этом наблюдается перенос электронного заряда к атому водорода от ближайших к нему атомов Cr подобно ситуации, наблюдаемой на поверхности хрома. Это, по-видимому, и способствует формированию на границе раздела наиболее прочной из рассмотренных в работе [4] связи водорода с металлами.

Заключение

Проведено первопринципное исследование распределения валентной электронной плотности в плёнке Cr/Zr, расчёт и анализ переноса заряда в плёнке Cr/Zr по Бадеру. Установлено, что атомные слои хрома на поверхности Cr и границе раздела Cr/Zr накапливают отрицательный заряд, а атомные слои циркония на границе раздела Cr/Zr – положительный, отмечается возникновение дипольных моментов. Выявлено, что связь водород-металл на границе раздела Cr/Zr имеет более высокую степень ионности, чем на поверхности Cr, за счёт близости отрицательно заряженного атома водорода к положительно заряженным атомам циркония из ближайшего к границе раздела атомного слоя.

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

3. Tang W., Sanville E., Henkelman G. Grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol. 21, № 8. – P. 084204.

4. Kudiiarov V.N. et al. Structural-phase transformations and evolution of defect structure under thermal influence and hydrogenation of Cr-coated E110 zirconium alloy // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – Vol. 335. – P. 130494.

УДК 543.422

Спектр высокого разрешения дейтерированного сероводорода в высоковозбужденных колебательных состояниях

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

High-resolution spectrum of deuterated hydrogen sulfide in highly excited vibrational states

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 D_2S was recorded and analyzed in the region of the $v = v_1 + v_2 / 2 + v_3$=2 polyad. Experimental transitions were assigned to the $2v_2 + v_3$, $v_1 + v_3$, $2v_1$, and bands with the maximum value of quantum number J equal to 22. The theoretical analysis was fulfilled with the Hamiltonian model which takes into account numerous resonance interactions between all the mentioned vibrational states.*

Key words: *molecular spectroscopy, deuterated hydrogen sulfide, vibrational-rotational spectrum*

Введение

Исследование колебательно-вращательных спектров молекулы H_2S и ее изотопологов представляет большой интерес по ряду причин. Во-первых, анализ спектров таких молекул важен для измерения содержания загрязняющих веществ в атмосфере Земли и для решения прикладных задач астрофизики.[1], например, для изучения атмосферы Венеры, в состав которой входит дейтерированный сероводород [2]. Кроме этого, молекула сероводорода представляет интерес с теоретической точки зрения, потому что является одной из самых легких молекул. Из-за этого, многочисленные спектроскопические эффекты особенно ярко выражены в спектрах молекулы H_2S.

Изучение изотопических разновидностей молекулы сероводорода является эффективным средством сбора ценной дополнительной информации, в частности, касающейся внутримолекулярной динамики. Молекула D_2S является наиболее стабильным изотопологом, поэтому в ее спектрах можно наблюдать наиболее выраженные изотопные эффекты. Все вышеперечисленные причины указывают на то, что исследование спектров высокого разрешения дейтерированного сероводорода является чрезвычайно важной задачей [3, 4].

Колебательные состояния с фиксированным значением квантового числа $V = v_1 + v_2 / 2 + v_3$ образуют так называемые полиады взаимодействующих колебательных состояний. В этом случае состояния в одной и той же полиаде могут сильно возмущать друг друга за счет взаимодействия типа Ферми (Дарлинга-Деннисона) и/или Кориолиса. По этой причине гамильтониан, используемый для анализа экспериментальных данных, должен иметь следующий вид:

$$H^n = E^n + \left[A^n - \frac{1}{2}(B^n + C^n)\right]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^n - C^n)J^2 + \frac{1}{2}(B^n + C^n)J_{xy}^2 - \Delta_K^n J_z^4 - \Delta_{JK}^n J_z^2 J^2 - \Delta_J^n J^4 - \delta_K^n\left[J_z^2, J_{xy}^2\right] - 2\delta_J^n J^2 J_{xy}^2 + H_K^n J_z^6 + H_{KJ}^n J_z^4 J^2 + H_{JK}^n J_z^2 J^4 + H_J^n J^6 + \left[J_{xy}^2, h_K^n J_z^4 + h_{JK}^n J^2 J_z^2 + h_J^n J^4\right] + L_K^n J_z^8 + L_{KKJ}^n J_z^6 J^2 + L_{JK}^n J_z^4 J^4 + L_{JJK}^n J_z^2 J^6 + L_J^n J^6 + \left[J_{xy}^2, l_K^n J_z^6 + l_{KJ}^n J_z^4 J^2 + l_{JK}^n J_z^2 J^4 + l_J^n J^6\right] + P_K^n J_z^{10} + \left[J_{xy}^2, p_K^n J_z^8\right].$$

Экспериментальная часть

В данном исследовании экспериментальные спектры поглощения молекулы D_2S были зарегистрированы в широком спектральном диапазоне 1600–9000 $см^{-1}$ с использованием Фурье-спектрометра Bruker 125HR (прототип ZP2001 IFS120 HR) при комнатной температуре. Для наиболее полного анализа были исследованы два спектра. Условия снятия спектров представлены в таблице 1 и рис. 1, 2.

Таблица 1

Экспериментальные условия снятия спектров

Спектр	Длина оптического пути, м	Давление, мбар	Температура,°C	Разрешение, $см^{-1}$
001	12	6	22,4	0,003
002	163	5	23,6	0,005

Молекула D_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 имеют собственные частоты 1896,43, 855,40 и 1910,18 $см^{-1}$. 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 гексада с полиадным числом V = 2, включающая шесть состояний.

Два типа колебательно-вращательных полос возможно наблюдать в поглощении:

- параллельные – полосы с четным v_3, правила отбора
$$\Delta J = 0, \pm 1 \, ; \Delta K_a = \pm(2n+1) \, ; \, \Delta K_c = \pm(2m+1)$$
- перпендикулярные – полосы с нечетным v_3
$$\Delta J = 0, \pm 1 \, ; \Delta K_a = \pm 2n \, ; \, \Delta K_c = \pm(2m+1)$$

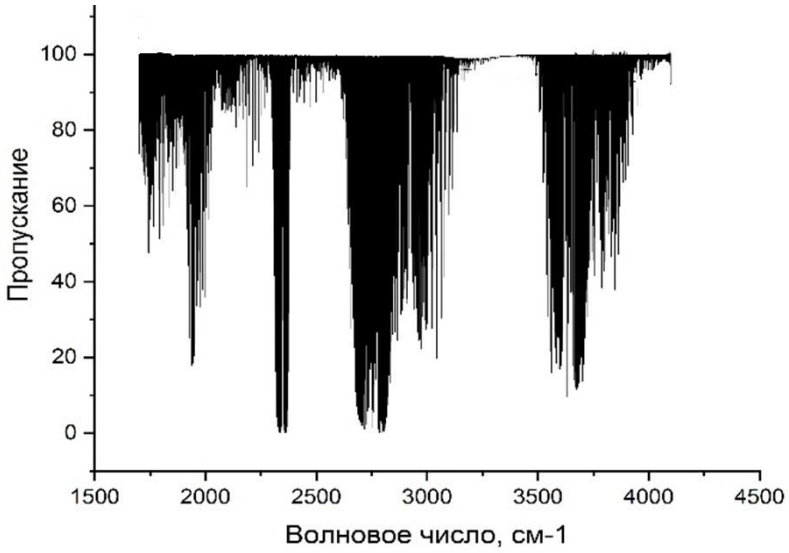


Рис. 1. Обзорный спектр 001 в диапазоне 1600–4200 $см^{-1}$

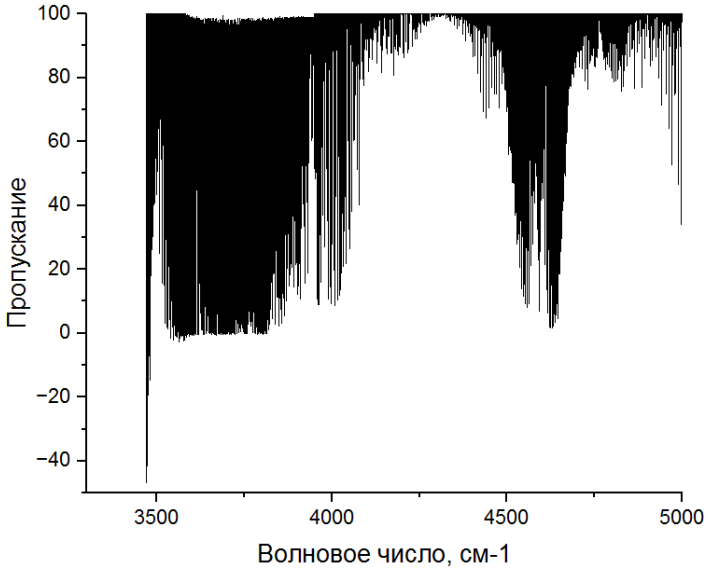


Рис. 2. Обзорный спектр 002 в диапазоне 3600–5000 $см^{-1}$

Для анализа переходов был применен метод комбинационных разностей, в котором использовалось основное состояние молекулы из работы [5].

Результаты

Всего проинтерпретировано и отнесено к исследуемым полосам 4200 переходов. Были определены энергии трех колебательно-вращательных состояний (021), (101), (200) с максимальными значениями квантовых чисел J = 22 и Ka = 9. Решена обратная спектроскопическая задача. Определены параметры эффективного гамильтониана.

Заключение

В данной работе был исследован колебательно-вращательный спектр молекулы D_2S в области первой гексады. Полученное решение колебательно-вращательной задачи будет использовано при решении обратной задачи по определению параметров дипольного момента.

Список литературы

1. Castets A., Ceccarelli C., Lefloch B., Caux E., Pagani L. Sulphur-bearing species in the star forming region L1689N // AstronAstrophys. – 2004. – V. 413. – P. 609–622.

2. Vastel C., Phillips T.G., Ceccarelli C., J. Pearson First detection of doubly deuterated hydrogen sulfide // Astrophys. J. – 2003. – Vol. 593. – P. L97–L100.

3. Liu A.-W., Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Wan L., Hao L.-Y., Hu S.-M., Flaud J.-M. Global fit of the high-resolution infrared spectrum of D_2S // Journal of molecular spectroscopy – 2006. – V. 238. – P. 11–28.

4. Gillis J.R., Blatherwick R.D., Bonomo F.S. Analysis of ν_2 of D_2S // Ohio State University. – 1985. – 55 p.

5 Flaud J.-M, Camy-Peyret C., Lechuga-Fossat L. The far-infrared spectrum of deuterated hydrogen sulfide: The ground state rotational constants of $D_2^{32}S$, $D_2^{34}S$, $HD^{32}S$and $HD^{34}S$ // Journal of molecular spectroscopy. – 1985. – V. 109, Iss 2. – P. 300–333.

УДК 543.422

Первый глобальный высокоточный анализ абсолютных интенсивностей линий поглощения 24 полос октады молекулы SiH_4

Е.Д. Горбачева, В.Е. Николаева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: edg6@tpu.ru

The first global high-precision analysis of absolute absorption line intensities of 24 bands of the SiH_4 molecule octad

E.D. Gorbacheva, V.E. Nikolaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: edg6@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we analyzed highly detailed infrared spectra of SiH_4. The analysis of absolute absorption line intensities of 24 bands of the SiH4 molecule octad was performed using the wxspe2 program. The contours of 4022 lines were described by Voigt and Hartmann–Tran contours in the weak spectrum and 1008 lines in the strong spectrum.*
Key words*: absolute intensities, the Voigt profile, the Hartmann-Tran profile, silane.*

Введение

Знание внутренних свойств молекулы силана SiH_4 важно для множества фундаментальных научных и прикладных проблем. Они находят широкое применение в различных областях науки и промышленности, таких как химическая физика и производство полупроводников высокой чистоты, а также изучение атмосфер гигантских газовых планет, таких как Юпитер, Сатурн и Титан, и их спутников. Недавние открытия показали наличие силана SiH_4 в планетарной туманности, окружающей инфракрасную звезду IRC+10216. Также процессы производства чистого кремния требуют контроля газа силана SiH_4 [1, 2], особенно в диагностике силана SiH_4 с помощью инфракрасного лазера [3–7]. Поэтому точные данные о высокочувствительных спектрах силана SiH_4 (как положение линий, так и значения энергии вращения-колебания, интегральные интенсивности линий и коэффициенты столкновения расширения) будут полезны для исследования звездных объектов.

Молекула SiH_4 относится к сферическим волчкам с симметрией, изоморфной группе Td. Ее четыре колебательных состояния разделяются на три типа симметрий: невырожденное состояние q_1 обладает полной симметрией (симметрия A_1); дважды вырожденное состояние q_2 имеет симметрию типа E, а состояния q_3 и q_4 имеют симметрию F_2 группы симметрии Td. В результате, самые сильные переходы в спектре поглощения (так называемые "разрешенные") возможны только между ротационно-колебательными состояниями колебательных состояний (vГ) и (v'Г').

В данной работе выполнен анализ абсолютных интенсивностей линий поглощения 24 полос октады молекулы всех зарегистрированных переходов на основе контуров Фойта и Хартмана-Тран.

В общем случае интенсивность колебательно-вращательной линии, обусловленная переходами из состояния $|A\rangle$ в состояние $|B\rangle$, определяется выражением:

$$S_{\nu_0} = \frac{8\pi^3\tilde{\nu}_0}{4\pi\epsilon_0 3hc}\left[1 - exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_BT}\right)\right] N\frac{g_A}{Z(T)}\ exp\left(-\frac{E_A}{k_BT}\right)\mathcal{R}_B^A,$$

где ν_0 – волновое число перехода; E_A и E_B – верхняя и нижняя энергии колебательно-вращательного перехода; g_A – статистический вес состояния, обусловленный спинами ядер

молекулы; N − количество поглощающих молекул на единицу объема; $Z(T)$ – статистическая сумма; T − температура; $\mathcal{R}_B^A = |< A|\mu_z'|B >|^2$ − квадрат матричного элемента оператора дипольного момента, где

$$\mu_z' = G^+\mu_z G = G^+\left[\sum_\alpha k_{z\alpha}\left(\mu_\alpha^e + \sum_\lambda \mu_\alpha^\lambda q_\lambda + \sum_{\lambda,\nu\geq\lambda}\mu_\alpha^{\lambda\nu}q_\lambda q_\nu + \cdots\right)\right]G,$$

где 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; $\mu_\alpha^e, \mu_\alpha^\lambda, \mu_\alpha^{\lambda\nu}$ и q_λ, q_ν – параметры и нормальные координаты для конкретных изотопологов молекулы, соответственно.

Экспериментальная часть

Экспериментальное оборудование включало фурье-спектрометр инфракрасного излучения Bruker IFS125HR, чистый образец газа SiH_4 от компании Linde AG, многоходовую ячейку Уайта с оптическими путями 4 и 24 метра, источники света из вольфрама и глобара, делитель луча из CaF_2, детектор из индия-антимон-семикондоктора (InSb), термометр сопротивления PT100 и датчики ёмкости для мониторинга давления, используемые в диапазоне от 150 до 450 Па рис. 1.

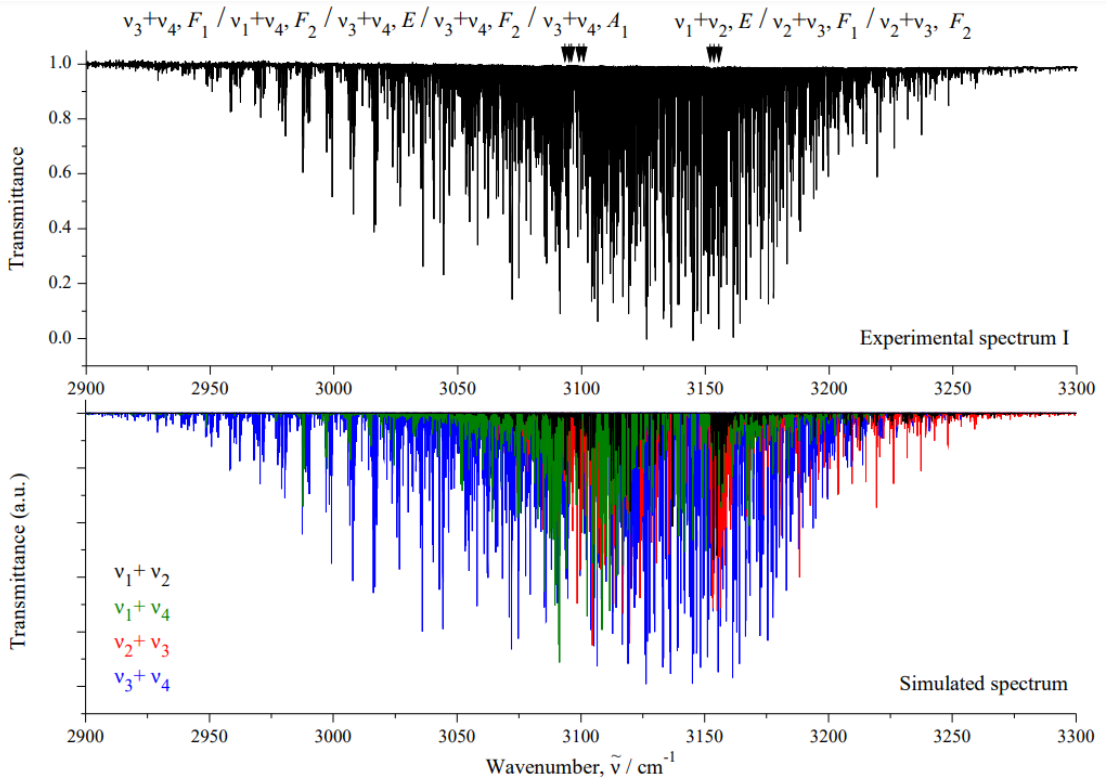


Рис. 1. Спектр молекулы SiH

Результаты

В результате исследования были зарегистрированы и проанализированы высоко детализированные инфракрасные спектры линий поглощения молекулы SiH_4 природного состава (92,23 % $^{28}SiH_4$, 4,68 % $^{29}SiH_4$ и 3,09 % $^{30}SiH_4$ в образце) в области 2600–3300 см$^{-1}$, где расположена октада 8 полос (24 подполос) $\nu_1 + \nu_2$ (E) (330 переходов), $\nu_1 + \nu_4$ (F_2)

переходов), $\nu_2 + \nu_3$ (F_1) (814 переходов), $\nu_2 + \nu_3$ (F_2) (632 переходов), $\nu_3 + \nu_4$ (A_1) (7 переходов), $\nu_3 + \nu_4$ (E) (161 переход), $\nu_3 + \nu_4$ (F_1) (1413 переходов), $\nu_3 + \nu_4$ (F_2) (1357 переходов). Информация об интенсивностях линий была извлечена из экспериментальных данных путем подгонки измеренных форм линий, зарегистрированных при давлении 150 Па, температуре 21.5 ± 0.2 ◦C, оптическом пути 4.0524 ± 0.001 м. Анализ абсолютных интенсивностей линий поглощения 24 подполос октады молекулы SiH_4 был выполнен с помощью программы wxspe2. Были описаны контуры 4022 линий в слабом спектре, 1120 линий в среднем спектре и 1008 линий в сильном спектре контурами Фойта и Хартманн-Тран. Экспериментальная информация, полученная из анализа абсолютных интенсивностей линий, была использована для нахождения параметров дипольного момента. С помощью найденных параметров дипольного момента был выполнен расчетный спектр.

Заключение

Впервые был выполнен глобальный высокоточный анализ абсолютных интенсивностей линий поглощения 24 подполос октады молекулы SiH_4 контурами Фойта и Хартман-Тран. Полученные данные использовались для решения обратной спектроскопической задачи по определению параметров эффективного оператора дипольного момента. С помощью которых был выполнен расчетный спектр молекулы SiH_4, который хорошо описывает эксперимент.

Список литературы

1. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Mellau G.Ch., Sydow C., Bauerecker C. First high–resolution analysis of the dyad of $^{28}SiD_4$: Appearance of the isotopic substitution properties in the XY_4 (Td−symmetry) molecules // J. Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2018. – Vol. 218. – P. 115–124.

2. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Sydow C., Bauerecker C. First quantitative study of the high–resolution spectrum of $^{28}SiD_4$ in the region of the ν_3 band: Line strengths and widths // J. Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2018. – Vol. 221. – P. 18–30.

3. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker C. High resolution study of strongly interacting $\nu_3(F_2)/\nu_1(A_1)$ bands of $^{M}SiH_4$ (M = 28, 29, 30) // J. Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2017. – Vol. 201. – P. 35–44.

4. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Kashirina N.V., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker C. High resolution study of $^{M}SiH_4$ (M = 28, 29, 30) in the dyad region: Analysis of line positions, intensities and half–widths // J. Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2017. – Vol. 203. – P. 496–510.

5. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Berezkin R., Sydow C., Bauerecker C. High–resolution study of the pentad bending triad region of silane: $2\nu_2$, $\nu_2 + \nu_4$ and $2\nu_4$ bands in $^{28}SiH_4$, $^{29}SiH_4$ and $^{30}SiH_4$ // J. Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2021. – Vol. 259. – P. 107406.

6. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Nikolaeva N.I., Sydow C., Bauerecker S. Extended high-resolution study of $^{28}SiH_4$ in the region of the octad bending bands // J. Quant Spectrosc Radiat Transfer. – 2025. – Vol. 331. – P. 109259.

7. Chuprov L.A., Sennikov P.G., Tokhadze K.G., Ignatov S.K., Schrems O. High-resolu- tion fourier-transform IR spectroscopic determination of impurities in silicon tetrafluoride and silane prepared from it // Inorg Mater. – 2006. – Vol. 42. – P. 924–931.

УДК 544.034

Образование дефектов ряда примесей в α_2-Ti_3Al: расчет из первых принципов

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, 30, 634050
[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: nkgorev@gmail.com

Defect formation of a number of impurities in α_2-Ti_3Al: *ab initio* calculation

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 a number of impurities in the α_2-Ti_3Al phase were calculated. The most preferred interstitial defect was established. Electronic and structural factors influencing the preference for interstitial defects have been identified.*
Key words*: point defect, titanium, defect formation energy, density functional theory.*

Введение

Титан и его сплавы обладают комплексом уникальных механических свойств, что делает их перспективными материалами для применения в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности. Разработка материалов на основе титана с необходимыми функциональными и механическими свойствами является важной задачей многих последних десятилетий. Исследование дефектов внедрения и замещения в сплавах разного состава является одной из важнейших задач, поскольку они необходимы для изучения процесса диффузии примесных атомов и, как следствие, для глубокого понимания деформационных процессов в сплавах, их окисления, для оценки стабильности покрытий и других свойств и характеристик материалов. Известно, что ряд примесей переходных металлов (Cr, Fe, Co и Ni) демонстрирует аномально быструю диффузию в α-Ti с ГПУ структурой [1]. Сплав α_2-Ti_3Al, имеющий также ГПУ структуру, наследует от α-Ti свойство быстрой диффузии этих металлов и демонстрирует аномальную диффузию примесей, например Fe и Ni [2]. Ввиду того, что экспериментальные методы не позволяют детально изучить микроскопические механизмы атомной диффузии и особенности образования дефектов внедрения и замещения, то применение методов в рамках теория функционала электронной плотности совместно с теорией переходного состояния позволяет продвинуться в этом направлении. Таким образом, целью настоящей работы является сравнительный анализ энергии образования дефектов примесей, характеризующихся аномально быстрой и нормальной диффузией в α_2-Ti_3Al.

Метод расчета

Расчеты атомной и электронной структуры α_2-Ti_3Al проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) [3] в плоско-волновом базисе с обобщенно-градиентным приближением (GGA–PBE) [4] для обменно-корреляционного функционала. Атомная структура сплава α_2-Ti_3Al моделировалась суперъячейкой 2×2×3, содержащей 96 атомов, из которых 72 атома титана и 24 атома алюминия. Для релаксации атомной

структуры применялась полная оптимизационная схема, которая допускала изменение как атомных позиций, так и объема суперъячейки. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки *k*-точек 3×3×3. Сходимость считалась достигнутой, если разница полных энергий двух последовательных итераций не превышала 10^{-6} эВ. Релаксация положений атомов проводилась до достижения сил на атомах порядка 10^{-4} эВ/Å.

Энергия образования дефекта в сплаве рассчитывалась по следующей формуле:

$$E^{f} = E(\mathrm{Me} + \mathrm{Ti_3Al}) - E(\mathrm{Ti_3Al}) - E(\mathrm{Me}) + NE(\mathrm{Ti/Al}),$$

где $E(\mathrm{Me} + \mathrm{Ti_3Al})$ и $E(\mathrm{Ti_3Al})$ – полные энергии суперъячейки Ti_3Al с атомом примеси и без него, $E(\mathrm{Me})$ и $E(\mathrm{Ti/Al})$ – полные энергии примеси и титана/алюминия в основном состоянии в расчете на атом, параметр N равен 0 в случае дефекта внедрения и 1 при образовании дефекта замещения. Положительное значение E^f указывает на эндотермический характер образования дефектов, поэтому меньшая энергия образования соответствует наиболее предпочтительному дефекту.

Результаты

Сплав Ti_3Al имеет гексагональную плотноупакованную структуру типа $D0_{19}$, представленную на рис. 1, которая характеризуется пространственной группой № 194 с атомами титана и алюминия в позициях 6*h* и 2*c* согласно классификации Вайкоффа. В сплаве α_2-Ti_3Al имеются две различные октаэдрических позиций (рис. 1), которые различаются локальным окружением примеси: *O*1-позиция находится в центре октаэдра, образованного шестью атомами титана, и *O*2 – в центре октаэдра, образованного четырьмя атомами титана и двумя атомами алюминия. Тетраэдрические позиции образованы тремя атомами титана и одним атомом алюминия, который может располагаться как в основании тетраэдра в базальной плоскости, в случае *T*1, так и в его вершине (*T*2). Также были рассмотрены гексаэдрические позиции *HT*1 и *HT*2 (*HO*1 и *HO*2), располагающиеся между двумя соответствующими *T*1 и *T*2 (*O*1 и *O*2) позициями. Междоузлия *C*1, *C*2 называются краудионами и отличаются только локальным окружением: примесь в *C*1 находится между двумя атомами Ti, а *C*2 – между атомами Ti и Al, расположенными в соседних базальных плоскостях. Обозначения *S*1 и *S*2 соответствуют позициям замещения Al и Ti.

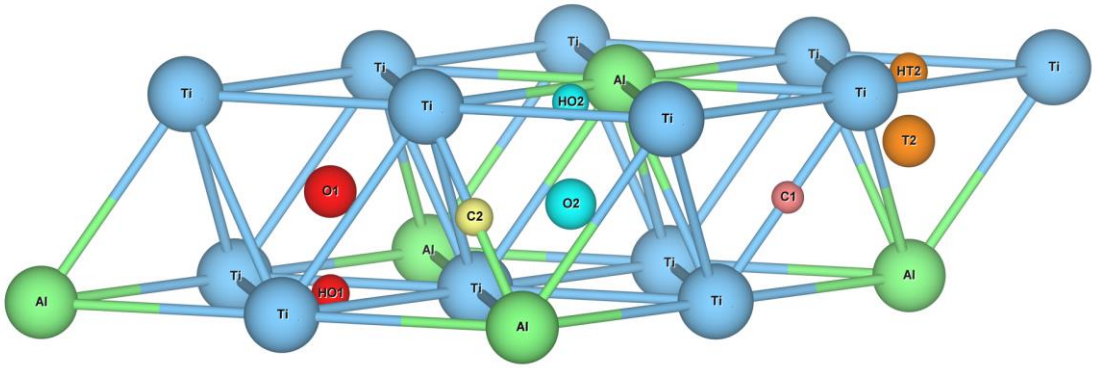


Рис. 1. Позиции внедрения примеси в α_2-Ti_3Al

В качестве примесных атомов были рассмотрены *d*-металлы Fe и Co и простые *s*, *p*-металлы Al и Ga. Анализ предпочтительность позиций внедрения проводился на основе рассмотрения как структурных факторов, таких как механический и химический вклады в энергию образования дефектов и др., так и электронных, включая функции локализации электронов, заселенность орбиталей Гамильтона и других. Расчеты показали, что не все рассмотренные позиции являются стабильными, например, для всех примесей

тетраэдрические позиции *T*1, *T*2 и ассоциированные с ними гексаэдрические позиции *HT*1 и *HT*2 являются нестабильными, атом примеси Co из позиции *C*2 смещается в междоузлие *O*2. Среди стабильных дефектов, которые не приводят к серьезным структурным искажениям и не являются переходными состояниями второго рода, для всех примесных атомов можно выделить четыре позиции внедрения: *O*1, *O*2, *HO*1 и *HO*2 (рис. 2).

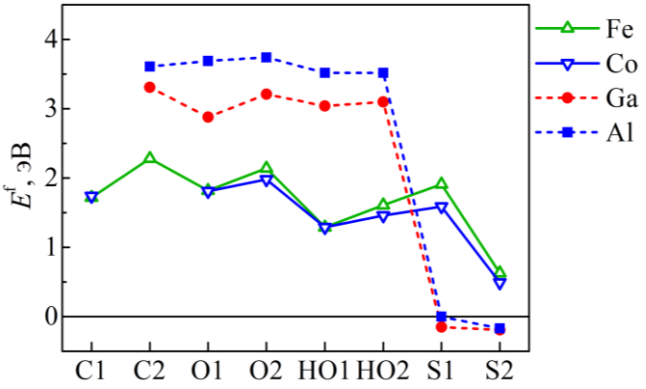


Рис. 2. Энергии образования дефектов внедрения C1, C2, O1, O2, HO1 и HO2 и замещения S1, S2 в α_2-Ti_3Al

Из рис. 2 видно, замещение титана атомами примеси энергетически более выгодно, чем внедрение. При этом в случае Co и Fe энергии образовании дефектов замещения положительны и равны 0.49 и 0.63 эВ соответственно, тогда как для Ga и Al -0.19 и -0.17 эВ. В случае внедрения для примесей Al, Co и Fe энергетически предпочтительнее гексаэдрическое междоузлие *HO*1 (3.52, 1.29 и 1.29 эВ соответственно), а для Al – *O*1-позиция (2.88 эВ).

Заключение

В результате проведенных исследований были рассчитаны энергии образования дефектов внедрения и замещения примесей *d*-металлов Fe и Co и простых *s*, *p*-металлов Al и Ga в α_2-Ti_3Al. Показано, что для всех рассмотренных примесей самым предпочтительным дефектом является замещение атома титана. Проведен анализ предпочтительность дефектов внедрения: для Al, Co, Fe предпочтительным дефектом является внедрение в *HO*1-междоузлие, а для Al внедрение в *O*1-позицию. Для всех типов дефектов для каждой примеси были рассмотрены функции локализации электронов и заселенность кристаллических орбиталей Гамильтона. Проведенные исследования позволили объяснить причину аномально быстрой диффузии ряда примесей замещения и рассчитать коэффициенты диффузии в рамках междоузельного и вакансионного механизмов.

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. Breuer J., Wilger T., Friesel M., Herzig Chr. Interstitial and substitutional diffusion of metallic solutes in Ti_3Al // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7, № 3–4. – P. 381–388.

3. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1758–1775.

4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.

УДК 543.422

Анализ интенсивности линий инфракрасного спектра $^{12}CD_4$ в области пентады

Гуань Синьжань
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н, О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 2498767673@qq.com

Line strength analysis of the $^{12}CD_4$ infrared spectra in the pentad region

Guan Xinran
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 2498767673@qq.com

Abstract. *High accurate ro–vibrational spectra of $^{12}CD_4$ were measured in the pentad region with a Bruker IFS125 HR Fourier transform infrared (IR) spectrometer at an optical resolution of 0.003 cm^{-1} and different pressures and optical path–lengths. The analysis of 1264 experimental absolute transition strengths belonging to all nine ro–vibrational sub–bands of the $^{12}CD_4$ pentad was performed using the Voigt profile to simulate the measured line shape and to determine experimental line intensities. A set of 10 parameters was obtained from the weighted fit analysis of experimental data in the frame of the model of an effective dipole moment operator of the $^{12}CD_4$ pentad. The obtained set of 10 effective dipole moment parameters reproduces the initial 1264 absolute transition strengths with the d_{rms} = 4.52 %.*

Key words: *Tetradeuteromethane, infrared spectroscopy, high accurate ro–vibrational spectroscopy, absolute transition strengths*

Введение

В химической физике метан можно рассматривать как прототип углеводорода, имеющий фундаментальное значение, начиная от теории химической связи, вращательной динамики в симметричных молекулах, нашего понимания структуры потенциальных гиперповерхностей, теории скорости унимолекулярных реакций, фундаментальной динамики бимолекулярных реакций. В последних случаях очень важно знание спектроскопических свойств не только основной модификации CH_4, но и всех изотопных видов метана. В настоящей работе проводится анализ интенсивностей линий девяти подполос $\nu_3(F_2)$, $2\nu_4(F_2)$, $\nu_2+\nu_4(F_2)$, $\nu_2+\nu_4(F_1)$, $2\nu_4(E)$, $2\nu_2(E)$, $\nu_1(A_1)$, $2\nu_4(A_1)$, и $2\nu_2(A_1)$ молекулы $^{12}CD_4$.

Молекула CD_4 представляет собой молекулу типа сферического волчка, симметрия которой изоморфна точечной группе симметрии T_d. Как следствие, ее девять колебательных координат обладают следующей симметрией: $q_1 \in (A_1)$ – невырожденная, $q_2 \in (E)$ – дважды вырожденная, $q_3 \in (F_2)$ и $q_4 \in (F_2)$ – трижды вырожденная. Известно (см., например, [1, 2]), что вращательно-колебательные состояния таких молекул разбиваются на группы (полиады) более или менее изолированных состояний, которые взаимодействуют друг с другом внутри полиады. При этом отдельная полиада характеризуется полиадным числом $N = \omega_1 \simeq \omega_3 \simeq 2\omega_2 \simeq 2\omega_4$, а все колебательные состояния ($\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4$, Γ) (здесь Γ – симметрия колебательной функции), удовлетворяющие этому условию, объединяются в полиаду с близкими друг к другу колебательными энергиями.

Экспериментальная часть

Семь спектров чистого CD_4 были измерены с оптическим разрешением 0,003 $см^{-1}$ в диапазоне волн от 500 до 5000 $см^{-1}$ с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием Bruker IFS125HR (прототип ZP2001) [3]. Три спектра I, II и IV были использованы в нижнем

спектральном диапазоне 500–1800 см$^{-1}$, содержащем фундаментальные полосы ν_2 и ν_4 и информацию о «горячих переходах» и «горячих полосах», которые вносят вклад в обертонные и комбинационные полосы, которые играют важную роль для анализа данной работы. Однако в центре внимания оказалась спектральная область 1800–2400 см$^{-1}$. Обзор трех (спектры III, VI и VII) из семи спектров $^{12}CD_4$, записанных в области 1800–2400 см$^{-1}$, показан на верхней части рис. 1. Ветви *P* , *Q* и *R* полос ν_3, $\nu_2+\nu_4$ и $2\nu_4$ хорошо видны в спектрах VI и VII. Идентичность молекулы, а также химическая и изотопная чистота видна из спектров.

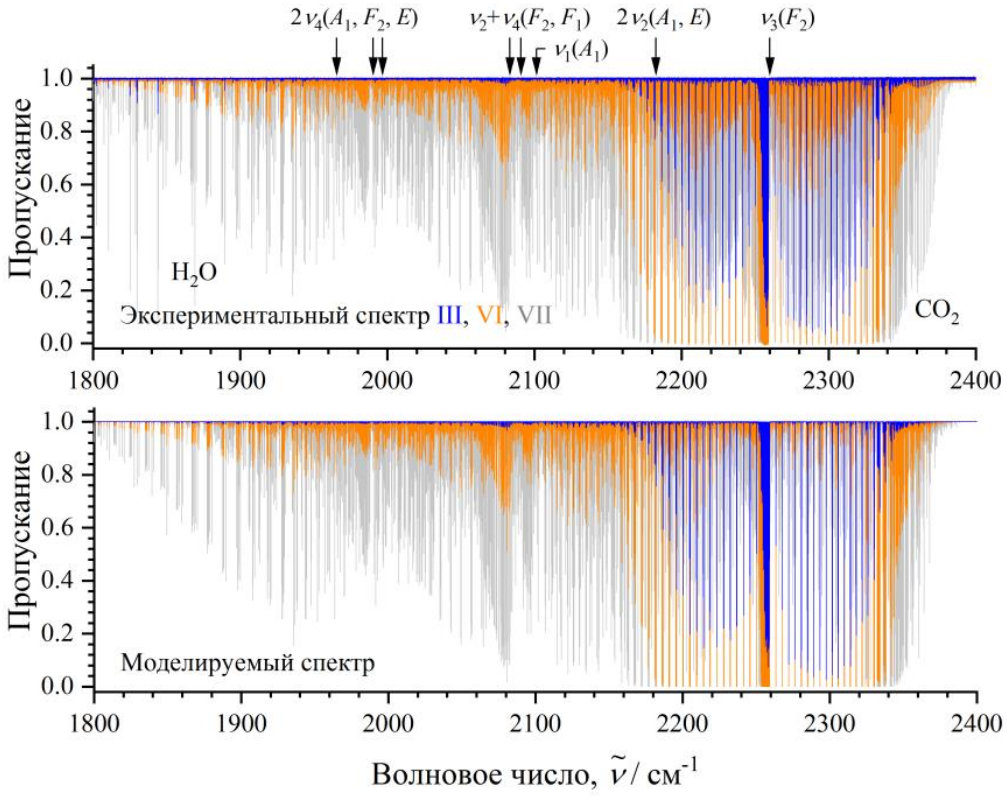


Рис. 1. Верхняя часть: Обзорные спектры III (синий), VI (оранжевый) и VII (серый) $^{12}CD_4$ в области пентадных полос; Нижняя часть показывает смоделированные спектры $^{12}CD_4$

Доплеровское уширение для $^{12}CD_4$ при температуре около 294 K находится в диапазоне от 0,005 до 0,0066 см$^{-1}$ для области между 1800 и 2400 см$^{-1}$; полная ширина линии при давлении 352 Па составляет 0,00080 см$^{-1}$ для спектра с самым высоким давлением, что практически незначительно; а инструментальная ширина линии составляет 0,0020 см$^{-1}$, являясь произведением номинального инструментального разрешения 0,003 см$^{-1}$ и коэффициента аподизации Бокскар 0,68. Таким образом, общая ширина линии в анализируемой области для семи зарегистрированных спектров находится в диапазоне от 0,00536 до 0,00696 см$^{-1}$ (что может быть аппроксимировано корнем квадратным из свертки доплеровской ширины, уширение линии давлением и инструментальной ширины линии). Калибровка положений спектральных линий проводилась по линиям CO_2 и H_2O [3–5].

Давление измерялось с помощью манометров с емкостным датчиком Pfeiffer CMR, изготовленных по керамической технологии, с диапазоном давления до 100 и 1000 гПа. Они имеют температурную компенсацию, заводскую калибровку, устойчивы к агрессивным газовым средам и не зависят от вида газа.

Используя закон Беера-Ламберта, сила линии *S* может быть выведена из площади одной линии поглощения A_{Line}, постоянной Больцмана k_B, (парциального) давления *P* газа $^{12}CD_4$, температуры *T* в (*K*) и оптической длины пути *L* (*м*):

$$S = \frac{k_B T}{PL} A_{Line} \quad (1)$$

где (с применением декадного логарифма $lg = log10$), e-естественная константа (около 2,71828), $I_0(\nu)$ – интенсивность полосы ν, $I(\nu)$ – интенсивность полосы ν после поглощения, $d\nu$ – интегральный микроэлемент частоты ν.

$$A_{Line} = \frac{1}{\lg(e)} \int lg\left(\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}\right) d\nu \quad (2)$$

Интенсивности линий были получены прямым интегрированием измеренных эффективных линий поглощений, которые хорошо согласуются с профилем Фойгта.

Результаты

Были получены 1264 индивидуальных абсолютных интенсивности линий, относящихся ко всем девяти колебательно-вращательным подполосам пентады $^{12}CD_4$.

Заключение

Был проведен анализ абсолютных интенсивностей переходов в ИК-Фурье-спектре высокого разрешения $^{12}CD_4$, которые были зарегистрированы на спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker IFS 125HR в области пентады. 1264 индивидуальных абсолютных интенсивности линий, относящихся ко всем девяти колебательно-вращательным подполосам пентады $^{12}CD_4$ с использованием профиля Фойгта для моделирования формы измеренных линий. Из взвешенного анализа экспериментальных данных в рамках модели оператора эффективного дипольного момента был получен набор из 10 параметров. Полученный набор из 10 параметров эффективного дипольного момента воспроизводит исходные 1264 абсолютные интенсивности линий с d_{rms} = 4,52 %.

Список публикаций

1. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Sennikov P.G., Koshelev M.A., Velmuzhova I.A., Velmuzhov A.P., Bulanov A.D. High resolution study of $^{M}GeH_4$ (M = 76,74) in the dyad region // J Quant Spectroec Radiat Transfer. – 2014. – Vol. 144. – P. 11–26.

2. Ulenikov O.N., Gromova O.V., Bekhtereva E.S., Raspopova N.I., Kashirina N.V., Fomchenko A.L., Sydow C., Bauerecker S. High resolution study of $^{M}SiH4$ (M = 28, 29, 30) in the dyad region: Analysis of line positions, intensities and half– widths // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 203. – P. 496–510.

3. Albert S., Keppler Albert K., Quack M. High–resolution Fourier transform infrared spectroscopy. // Handbook of high resolution spectroscopy. John Wiley & Sons. – 2011. – P. 965–1020.

4. Maki A.G., Wells J.S. Wavenumber calibration tables from heterodyne frequency measurements // National Institute of Standards and Technology. – 1991. – 668 p.

5. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J., R. Hashemi et al. The HITRAN2020 Molecular Spectroscopic Database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2022. – Vol. 277 (11). – P. 107949.

УДК 621.793.79:620.178.151.6

Механические свойства и износостойкость многослойных покрытий Ti-Al-Ta-N, полученных с помощью сильноточного импульсного магнетронного распыления

А.Ю. Дербин, Е.Д. Кузьминов
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

Mechanical properties and wear resistance of Ti-Al-Ta-N multilayer coatings obtained by high-current impulse magnetron sputtering

A.Y. Derbin, E.D. Kuzminov
Scientific Supervisor: Dr. A.R. Shugurov
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055
E-mail: ayd@ispms.ru

Abstract. *Applying of protective coatings is an effective way to increase the resistance of various parts and components against wear, oxidation and corrosion. In this study a comparative analysis of Ti-Al-Ta-N coatings obtained by high-power impulse magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering is carried out. It is shown that the use of the combined sputtering modes can significantly increase the deposition rate compared with the impulse sputtering. The influence of the deposition modes and the multilayer architecture of these coatings on their mechanical and tribological characteristics is investigated. It is established that optimization of the architecture of the Ti-Al-Ta-N multilayer coatings makes it possible to increase their hardness and wear resistance.*
Key words: *Ti-Al-Ta-N coatings, magnetron sputtering, mechanical properties, wear resistance.*

Введение

Благодаря высокой твердости, пластичности, трещиностойкости [1, 2] и стойкости к окислению [3] соединение Ti-Al-Ta-N является перспективной четырехкомпонентной композицией для создания защитных износостойких покрытий. Однако столбчатая микроструктура, формируемая при традиционно используемых методах физического осаждения из паровой фазы, снижает надежность и долговечность таких покрытий [4, 5]. Использование сильноточного импульсного магнетронного распыления (СИМР) позволяет подавить рост столбчатых зерен, обеспечивая более плотную и однородную структуру [6]. В то же время недостатком СИМР является низкая скорость осаждения по сравнению с магнетронным распылением при постоянном токе (МРПТ), что увеличивает энергозатраты. В данной работе изучена возможность повышения скорости нанесения покрытий Ti-Al-Ta-N с плотной микроструктурой за счет комбинирования методов СИМР и МРПТ для получения многослойных композиций.

Экспериментальная часть

Покрытия наносили с помощью магнетронной распылительной системы, оборудованной круглым планарным магнетроном со сплавной мишенью Ti-Al (50 ат. % Ti, 50 ат. % Al) со вставками Ta (99,99 ат. %) в газовой смеси Ar + N_2 при постоянном давлении 0,3 Па. Покрытия напыляли на подложки из стали 12Х18Н10Т, титанового сплава ВТ6 и Si (100), нагретые до 425 °C. В процессе напыления к подложкодержателю было приложено напряжение смещения –100 В. В режиме СИМР осаждение покрытий проводили при коэффициенте заполнения импульса 10 % и частоте импульсов 5 кГц. Исследованы шесть партий покрытий с различной архитектурой (монолитные и многослойные), полученных в разных режимах осаждения (табл. 1).

,Таблица 1

Архитектура и режимы напыления покрытий Ti-Al-Ta-N

Обозначение партии покрытий	Архитектура покрытий	Режим напыления	Толщина покрытий, мкм	Толщина слоев, мкм
МР	Монолитное	МРПТ	3,0 ± 0,1	–
СИ	Монолитное	СИМР		–
МР2	2-слойное	СИМР / МРПТ		1,5
МР4	4-слойное	СИМР / МРПТ		0,75
МР6	6-слойное	СИМР / МРПТ		0,5
СИ6	6-слойное	МРПТ / СИМР		0,5

Методом наноиндентирования на установке NanoTest определяли твердость H и приведенный модуль Юнга E^*. Измерения проводили с использованием алмазной пирамидки Берковича в режиме контроля приложенной нагрузки. Износостойкость оценивали путем трибологических испытаний по схеме «шар-диск» в условиях сухого трения при комнатной температуре с помощью трибометра CSEM CH2000. Объемный износ покрытий определяли путем измерения профилей поперечного сечения триботреков с помощью контактного профилометра Alpha-Step IQ.

Результаты

Установлено, что скорость осаждения покрытий Ti-Al-Ta-N, полученных в режиме магнетронного распыления при постоянном токе, составляет 100 нм/мин. В то же время скорость осаждения покрытий СИ снижается практически в два раза по сравнению с покрытиями МР и составляет 56 нм/мин, что обусловлено самораспылением растущих покрытий в режиме СИМР вследствие интенсивной ионной бомбардировки. Использование комбинации режимов СИМР и МРПТ позволило повысить скорость осаждения покрытий Ti-Al-Ta-N по сравнению с режимом СИМР примерно в 1,5 раза (75 нм/мин).

На рис. 1, а показаны твердость H и приведенный модуль Юнга E^* покрытий Ti-Al-Ta-N, нанесенных в различных режимах напыления. Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокой твердостью обладают покрытия СИ (33,6 ГПа) и СИ6 (33,9 ГПа). При этом все покрытия имеют близкие значения модуля упругости. Поэтому покрытия СИ и СИ6 также характеризуются немного более высокими значениями отношения H^3/E^{*2} (рис. 1, б), которое характеризует предельную пластическую деформации.

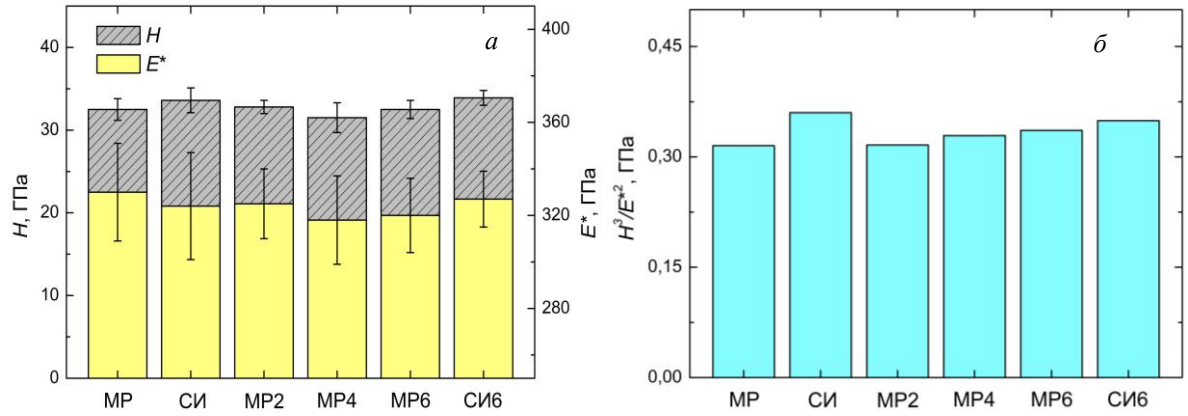


Рис. 1. Твердость H, приведенный модуль Юнга E^* (а), а также отношение H^3/E^{*2} (б) покрытий Ti-Al-Ta-N, полученных в различных режимах

Износостойкость многослойных покрытий Ti-Al-Ta-N оказалась ниже, чем у покрытия СИ, но выше, чем у покрытия МР (рис. 2). Наиболее высокую стойкость к изнашиванию среди многослойных композиций показали образцы СИ6, интенсивность износа которого снизилась

в 1,5 раза по сравнению с покрытием МР, что обусловлено двумя факторами: наличием большего числа границ раздела между слоями, подавляющими распространение трещин, а также тем, что в каждой паре слоев данного покрытия сверху располагается слой СИМР, обладающий большей износостойкостью.

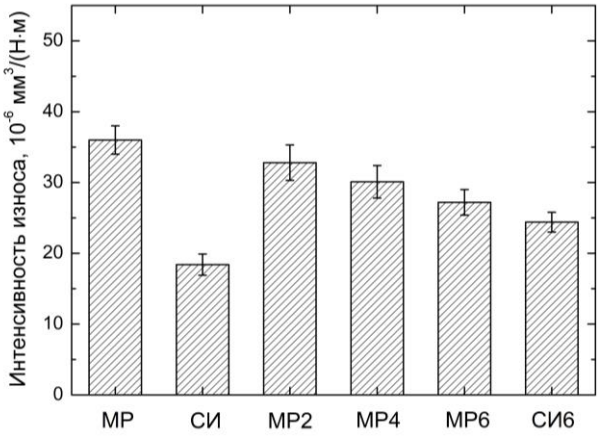


Рис. 2. Интенсивность износа покрытий Ti-Al-Ta-N, полученных в различных режимах

Заключение

В данной работе было впервые исследовано влияние различных вариантов создания многослойной архитектуры в покрытиях Ti-Al-Ta-N на их механические и трибологические свойства. Проведенные исследования показали, что использование комбинированных режимов напыления СИМР/МРПТ позволило повысить скорость осаждения покрытий Ti-Al-Ta-N в 1,5 раза по сравнению с режимом СИМР. Установлено, что увеличение количества слоев в покрытиях Ti-Al-Ta-N способствует повышению их твердости и износостойкости. При этом более перспективными с точки зрения обеспечения высоких значений твердости и износостойкости являются многослойные покрытия Ti-Al-Ta-N, у которых верхний слой нанесен в режиме СИМР, что обеспечивает его более плотную микроструктуру.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0010.

Список литературы

1. Mikula M., Truchlý M., Sangiovanni D.G., Plasienka D., Roch T., Gregor M., Durina P., Janik M., Kús P., Vac J. Experimental and computational studies on toughness enhancement in Ti-Al-Ta-N quaternaries // Sci. Technol. A. – 2017. – Vol. 35 (6). – P. 060602-1-6.

2. Sangiovanni D.G., Chirita V., Hultman L. Toughness enhancement in TiAlN-based quarternary alloys // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 4080–4088.

3. 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.

4. 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.

5. Hollerweger R., Riedl H., Paulitsch J., Arndt M., Rachbauer R., Polcik P., Primig S., Mayrhofer P.H. Origin of high temperature oxidation resistance of Ti–Al–Ta–N coatings // Surf. Coat. Technol. – 2014. – Vol. 257. – P. 78–86.

6. Shugurov A.R., Derbin A.Y., Kuzminov E.D. Effect of the pulse frequency on the structure, mechanical and tribological properties of Ti-Al-Ta-N coatings deposited by HiPIMS // Vacuum. – 2024. – Vol. 230. – 113636.

УДК 621.793

Структура и свойства композитных покрытий на основе оксинитрида титана и фосфата кальция

Т.Д. Джамбулова, К.А. Просолов
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. К.Е. Евдокимов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: tdd2@tpu.ru

Structure and properties of composite coatings based on titanium oxynitride and calcium phosphate

T.D. Dzhambulova, K.A. Prosolov
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. K.E. Evdokimov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: tdd2@tpu.ru

Abstract. *Composite coatings based on titanium oxynitride in amorphous or crystalline states and calcium phosphate were obtained by magnetron sputtering methods. The structure, morphology, mechanical properties and surface charge of the obtained coatings were investigated.*
Key words**:** *titanium oxynitride, calcium phosphate, magnetron sputtering.*

Введение

Биоматериалы являются незаменимой частью современной медицины. Одними из популярных на данный момент покрытий являются покрытия на основе оксинитрида титана гемосовместимости [1]. Для усиления биосовместимости на имплантатах формируют биоактивные покрытия из фосфатов кальция (КФ), в частности гидроксиапатита (ГА). Аморфный фосфат кальция обладает определенным потенциалом поверхности, который индуцируется в процессе роста пленки в неравновесных условиях при ионной и электронной бомбардировке, что может также усилить эффект роста костной ткани на покрытии [2].

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось получить композитные двухслойные покрытия на основе оксинитрида титана и фосфата кальция и исследовать влияние структуры и состояния покрытий на полученные свойства композитного материала.

Экспериментальная часть

В качестве подложек использовались образцы титана марки ВТ1-0 в форме пластин размером 10×10×1 мм^3. Поверхность образцов подготавливалась к модификации с помощью шлифования, полирования и ультразвуковой очистки в ацетоне и спирте.

Для нанесения тонких плёнок Ti-O-N использовалась вакуумная установка магнетронного распыления “УВН-200МИ” (ТПУ, Томск): плазмообразующие газы – смесь Ar, O_2, N_2, в соотношении N_2/O_2 = 1/1. Для получения аморфно-кристаллического состояния смещение не подавалось, для аморфного состояния на подложку подавалось смещение – 100 В. Время нанесения составило 60 минут в первом случае и 70 минут во втором. Для нанесения кальций-фосфатного слоя на осажденный раннее Ti-O-N слой методом ВЧ-магнетронного распыления мишени из чистого ГА использовалась установка “Яхонт-2М” (ИФПМ СО РАН, Томск) с частотой источника 13,56 МГц. Мощность ВЧ-разряда – 250 Вт, время напыления – 100 минут, а расстояние от мишени до подложки составляло 70 мм.

Шероховатость поверхности образцов была измерена на профилометре «Профилометр-130». Для исследования морфологии поверхности полученных покрытий использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ). Фазовый состав исследован методом рентгенофазовой дифракции

на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н в диапазоне углов (20–50) 2θ. Оценка адгезионной прочности проводилась методом царапания на скретч-тестере Revetest с увеличением нагрузки по длине трека до конечных нагрузок 5 и 30 Н. По скачкообразному изменению силы трения в соответствии с оптическим изображением определялось критическое значение нагрузки. Анализ микроструктуры полученных образцов проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (JEOL, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Измерение интегрального потенциала поверхности покрытий было выполнено на макетном образце установки, разработанной сотрудниками ИФПМ СО РАН и ТПУ. В ходе измерения определяется величина и знак потенциала поверхности. Интегральный потенциал образцов измерялся непосредственно после нанесения покрытий и через 4 недели.

Результаты

Осаждение Ti-O-N покрытий привело к снижению шероховатости с 0,15 ± 0,03 мкм до 0,04 мкм по параметру Ra в сравнении с исходной поверхностью без покрытия. После формирования КФ слоя значение параметра шероховатости не изменилось. Снижение шероховатости связано с изменением морфологии поверхности за счет заполнения дефектов, оставленных после механической обработки поверхности образцов, структурными элементами Ti-O-N покрытия. Дальнейшее осаждение КФ слоя укрупнило размеры структурных элементов в результате процесса коалесценции.

Нанесение оксинитридного покрытия привело к появлению рефлекса (101) и (200) фазы анатаза. КФ покрытие является рентгеноаморфным, о чем свидетельствует диффузное рассеяние в диапазоне углов от 26° до 32° 2θ.

На рис. 1 представлено поперечное сечение композитного покрытия на титановой подложке, на котором видно титановую подложку с Ti-O-N покрытием, толщиной 200 ± 6 нм, и КФ покрытие, толщиной 400 ± 4 нм. Кроме этого, заметны переходные слои, толщина которых составляет 11 нм. Структура КФ покрытий имеет аморфное строение. Это подтверждается электронной микродифракцией с широким неярким диффузным рассеянием. В случае Ti-O-N это аморфно-кристаллическое состояние с колонковым типом роста, что подтверждается наличием как диффузного рассеяния, так и отдельных рефлексов, соответствующих кристаллографическим направлениям роста кристаллитов Ti-O-N покрытия. Полученные темнопольные изображения подтверждают теорию колонкового роста покрытия в виде отдельных зерен, полученных в одном из рефлексов микродифракции. Ti же имеет классическую структуру, соответствующую точечной микродифракции.

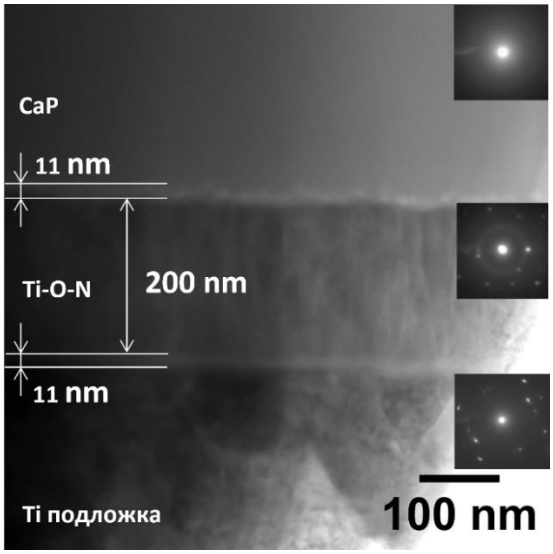


Рис. 1. Светлопольное ПЭМ-изображение и картины микродифракции полученных покрытий

По полученным картам распределения элементов можно сказать об однородном распределении элементов в слоях соответствующих покрытий. Так же соотношение Ca/P = 1,67 ± 0,25, что близко к стехиометрическому ГА (Ca/P = 1,67).

При исследовании адгезионной прочности покрытий в аморфно-кристаллическом состоянии Ti-O-N слоя наблюдалось полное разрушение поверхности покрытия до подложки уже при нагрузке 0,9 Н. В то же время отдельно для КФ покрытий, отслоение от подложки происходит при более высокой нагрузке около 18 Н, что во много раз превышает значение, полученное для двухслойного покрытия. Для улучшения адгезионной прочности Ti-O-N покрытия было решено изменить состояние данного слоя на аморфное, путем подачи отрицательного смещения на подложку. В результате было замечено увеличение адгезионной прочности для аморфного состояния Ti-O-N слоя в 3–4 раза [1]. Такая же зависимость наблюдается и для композитных покрытий.

По результатам измерений интегрального потенциала поверхности покрытий приводит к уменьшению абсолютных значений потенциала поверхности с 250 ± 10 мВ для чистого Ti до 24 мВ для Ti-O-N и далее до 82 ± 10 мВ для КФ. При этом после 4 недель выдержки потенциал поверхности меняется незначительно. То есть, происходит компенсация поверхностного заряда, после чего он меняется незначительно.

Заключение

В результате проведенных исследований новых композитных покрытий, состоящих из слоев оксинитрида титана и фосфата кальция, установлено, что нанесение покрытий приводит к изменению заряда поверхности, при этом после 4 недель выдержки потенциал поверхности меняется незначительно. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что нанесение покрытия Ti-O-N приводит к появлению низкотемпературной фазы TiO_2 (анатаз). На ряду с этим определено, что КФ покрытия являются рентгеноаморфными, что подтверждается диффузным гало в диапазоне углов (26–32º) 2θ. Электронная микродифракция с широким неярким рассеянием на ПЭМ изображениях также свидетельствует об аморфном строении КФ покрытий. В случае Ti-O-N наблюдается аморфно-кристаллическое состояние с колонковым типом роста, т.к. помимо наличия диффузного рассеяния присутствуют отдельные рефлексы, соответствующие кристаллографическим направлениям роста кристаллитов Ti-O-N покрытия. Подача отрицательного смещения на подложку для формирования оксинитридного слоя в аморфном состоянии привела к увеличению адгезионной прочности как отдельно для N слоя, так и для композитного покрытия Ti-O-N/КФ в несколько раз.

Авторы выражают благодарность профессору Солдатову А.И. за помощь в проведении исследований по измерению потенциала поверхности, профессору Шаркееву Ю.П., научному сотруднику ТПУ Конищеву М.Е., а также сотрудникам ЛФНБ ИФПМ: гл. специалистам Поповой К.С., Глухову И.А. и Уваркину П.В., инженеру Кашину А.Д.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0007.

Список литературы

1. Конищев М.Е., Кузьмин О.С., Пичугин В.Ф., Эппле М. Структура и свойства покрытий на основе Ti-O-N, сформированных методом реактивного магнетронного распыления // Известия вузов. Физика. – 2013 – Т. 56, № 10. – С. 35–40.

2. Шаркеев Ю.П., Попова К.С., Просолов К.А. [и др.] Электрический потенциал и топография поверхности кальций-фосфатного покрытия, полученного в плазме ВЧ-разряда // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2020. – № 2. – С. 95–102.

УДК 538.91

Структура Ag покрытия, нанесенного на NiTi

К.М. Дубовиков, Е.С. Марченко, Г.А. Байгонакова
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

Structure of Ag coating deposited on NiTi

K.M. Dubovikov, E.S. Marchenko, G.A. Baigonakova
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. E.S. Marchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kirill_dubovikov@mail.ru

Abstract. *This study presents the results of structural and phase analysis of a coating consisting of titanium and silver oxides applied to a NiTi substrate. Titanium oxides were obtained by annealing in air, and the silver film was obtained by magnetron sputtering. It was found that with increasing annealing temperature, segregation of titanium atoms to the surface increases, where they interact with oxygen and form titanium oxides of varying oxidation states. The peaks in the X-ray diffraction pattern of the applied silver coating are broad (about 5°), indicating the presence of either nanoscale coherent scattering regions or microstrains. Therefore, the Williamson-Hall method was used to calculate these values. It was found that with increasing annealing temperature, both the average size of the coherent scattering regions and the magnitude of microstrains decrease. In this case, the lattice of the silver phase is subject to tensile deformation.*
Key words*: NiTi, Ag coating, structure, phase composition.*

Введение

Хорошо известно, что серебро является превосходным антисептическим материалом, которое зачастую имеет местное применение для предотвращения развития инфекции. Наночастицы серебра обладают крайне высокой антибактериальной и противораковой. Однако, использование наночастиц серебра ограничено из-за его токсического влияния при высоких концентрациях. Это объясняется большой удельной поверхностью, что способствует увеличенному высвобождению ионов серебра. Последние способны проникать через мембраны бактериальных клеток и повреждать органеллы, такие как митохондрии и рибосомы [1, 2]. Однако эта повышенная антибактериальная активность также соответствует более высокой токсичности. Недавние исследования in vivo показали, что наночастицы серебра могут быть вредны для кожи, глаз, почек, дыхательной системы и иммунной системы [1]. Напротив, ионы серебра, которые отличаются от наночастиц серебра, как было обнаружено, проявляют меньшую цитотоксичность при сохранении сопоставимой антибактериальной активности [3]. Валентное состояние значительно влияет на антибактериальную эффективность ионов серебра. Согласно теориям сродства и электростатического притяжения, ионы серебра могут прилипать к бактериальным мембранам, увеличивая проницаемость мембран и приводя к гибели бактерий. Этот сложный механизм снижает вероятность развития бактериальной резистентности по сравнению с традиционными антибиотиками. Однако высокие концентрации ионов серебра все еще могут быть токсичными in vivo, при этом сывороточные концентрации всего лишь 0,3 мг/мл потенциально могут вызывать повреждение почек, печени и нервных тканей и приводить к лейкопении.

Таким образом, разработка серебряного покрытия с частицами, превышающими наномасштаб, и сниженным высвобождением ионов серебра может повысить биосовместимость серебра. В ряде публикаций было показано, что магнетронного распыление

наиболее предпочтительно для этих целей. Поэтому в данной работе Ag покрытие наносилось магнетронным распылением на отожженную NiTi подложку.

Экспериментальная часть

Сплав Ni – 50 at. %, Ti был выплавлен в индукционной печи в атмосфере аргона при 1300 °C. Потери веса при плавке не превышали 0,01 %. Режим остывания слитков в печи с целью предотвращения растрескивания был не больше 10 °C/сек. Из центра слитка были вырезаны пластины размерами 10 мм×10 мм×1 мм. Перед напылением поверхность подложки была отшлифована и отполирована бумагой от 600 до 2000 грит. Затем образцы были отожжены в открытой цилиндрической печи в кварцевой трубке на воздухе при температурах 450 °C, 550 °C и 650 °C в течение 5 минут. Остывание образцов происходило вне печи на воздухе. Нанесение серебряного покрытия происходило с помощью магнетронного распыления. В табл. 1 приведен режим осаждения серебра. Толщина серебряного покрытия была около 500 нм.

Таблица 1

Режим нанесения серебряного покрытия

Параметры осаждения	
Остаточное давление в камере, Па	$1{,}3\times10^{-3}$
Расход аргона, по РРГ	3
Давление в камере, Па	$1{,}17\times10^{-1}$
Скорость осаждения, гр/см^3	10,5

XRD исследования проводили при комнатной температуре на дифрактометре Haoyuan DX-2700BH. Использовались следующие параметры рентгеновских съемок: Cu-Kα излучение (λ = 1,54 Å), напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 30 мА, интервал сканирования 2θ = 20 ÷ 80°, шаг 0,03°, время Δτ = 3 сек. Анализ структурного и фазового состояния исследуемых образцов проводился с использованием программы Profex и базы данных Crystallography Open Database.

Результаты

Установлено, что повышение температуры отжига провоцирует окисление приповерхостной области. Атомы титана взаимодействуют с кислородом, формируя оксиды титана разной степени окисления. При 450 °C образовался низший оксид титана TiO, по мере повышения температуры возникла полиморфная фаза TiO_2 в модификации рутила и анатаза. Повышение температуры до 650 °C способствует тому, что метастабильная фаза анатаза превращается в рутил. Из-за того, что атомы титана с приповерхностной области сегрегируют к поверхности, взаимодействуя с кислородом, приповерхностный слой матрицы обедняется титаном, смещаясь к стехиометрии близкой к фазе Ni_3Ti. Количественный анализ отожженных образцов представлен в табл. 2.

Таблица 2

Количественный анализ отожженных образцов

	NiTi450	*NiTi550*	*NiTi650*
N	*9*	*8*	*7*
T	*2*	*2*	*4*
N	–	*4*	*9*
T	*2*	–	–
T	–	*2*	*9*
T	–	*0*	–

Серебряное покрытие, нанесенное с помощью магнетронного распыления на отожженный никелид титана, обладает ярко выраженной текстурой в плоскости (111). Помимо этого, все пики серебра являются широкими (около 5°), что говорит либо о сильном влиянии кристаллитов на форму пика, либо о наличии микродеформаций в решетке серебра. Поэтому для расчета областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций использовался метод Вильямсона-Холла. Полученные значения показали, что средний размер ОКР уменьшается с ростом температуры предварительного отжига (табл. 3). При этом средняя величина микродеформаций также снижается с ростом температуры предварительного отжига. Таким образом, можно предположить, что на уширение пиков серебра при низких температурах отжига больше влияет микродеформация, а при 650 °C уже размер ОКР.

Таблица 3

Количественный анализ отожженных образцов

	$\langle D \rangle$, *нм*	$\langle \Delta d/d \rangle$, $\times 10^{-3}$
NiTi450-Ag	*57,8*	*2,64*
NiTi550-Ag	*34,6*	*1,56*
NiTi650-Ag	*30,6*	*1,38*

Анализ наклона линейной функции показал, что решетка фазы серебра деформирована в результате растягивающего напряжения. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что серебряное покрытие обладает большим количеством дефектов размером до 5 мкм.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что серебряное покрытие, полученное магнетронным распылением, обладает высокой текстурой в плоскости (111). Рентгеновские пики фазы серебра являются широкими (около 5°), что связано с влиянием размера ОКР и микродеформаций. Установлено, что с ростом температуры отжига уменьшается средний размер ОКР с 57,8 нм до 30,6 нм, величина микродеформаций также уменьшается до 1,38 × 10^{-3}, то есть уширение пиков серебра в случае низких температур отжига связано с значениями микродеформаций, а при высоких наоборот с размерами ОКР.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № FSWM-2025-0009.

Список литературы

1. Xu L., Wang Y.Y., Huang J., Chen C.Y., Wang Z.X., Xie H. Silver nanoparticles: synthesis, medical applications and biosafety // Theranostics. – 2020. – Vol. 10, Is. 20. – P. 8996–9031.

2. Liu X., Gan K., Liu H., Song X., Chen T., Liu Ch. Antibacterial properties of nano-silver coated PEEK prepared through magnetron sputtering // Dental Materials. – 2017. – Vol. 33, Is. 9. – P. 348–360.

3. Li W.R., Sun T.L., Zhou Sh.L., Ma Y.K., Shi Q.Sh., Xie X.B., Huang X.M. A comparative analysis of antibacterial activity, dynamics, and effects of silver ions and silver nanoparticles against four bacterial strains // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2017. – Vol. 123. – P. 304–310.

УДК 621.794.6

Структура и свойства микродуговых покрытий на магниевом сплаве МА14

Л.М. Ермоленко, К.А Просолов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м. н. Ю.П. Шаркеев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. академический 8/3, 634055
E-mail: lmd2@tpu.ru

Structure and properties of microarc coatings on magnesium alloy MA14

L.M. Ermolenko, K.A Prosolov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 8/3, 634055
E-mail: lmd2@tpu.ru

Abstract. *This study investigates micro-arc oxidation (MAO) coatings on magnesium plates to enhance corrosion resistance and bioactivity for biodegradable implants. By testing varied electrolyte compositions and annealing substrates, results show annealed samples achieve uniform, stable coatings due to recrystallized grain structure. Optimal electrolyte balance improved conductivity. Annealing minimized coating thickness fluctuations, reducing degradation risks. Findings highlight MAO-processed coatings with tailored electrolytes and substrate pretreatment as promising for resorbable medical implants.*

Key words: *Microarc oxidation (MAO), Magnesium alloys, Corrosion resistance, Biodegradable implants, Surface modification.*

Введение

Резорбируемые магниевые имплантаты, постепенно растворяясь в организме, полностью замещаются естественными тканями без необходимости последующего хирургического извлечения. Их преимущество – улучшенная интеграция с тканями за счёт образования химических связей. Однако быстрое растворение магния приводит к избыточному выделению водорода и локальным воспалительным реакциям, что требует разработки сплавов с контролируемой скоростью биодеградации. Отсрочить процесс растворения магния в организме возможно, формируя на его поверхности антикоррозионное защитное покрытие, которое является и биоактивным, что ускорит остеогенез и остеоинтеграцию импланта в костной ткани.

Одним из методов нанесения таких покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО) [1, 2]. МДО представляет собой электрохимический процесс формирования оксидных, фосфатных, силикатных и др. покрытий на металлах в электролитах под действием переменного напряжения. В зависимости от типа используемого электролита методом МДО можно сформировать твердые и плотные покрытия заданной толщины на поверхности магния и его сплавов. Ряд работ [3] показал уникальность использования фторид ионов F^- из электролитов. Образование малорастворимого и плотного слоя MgF_2 на поверхности магниевых сплавов многократно увеличивает стойкость под воздействием физиологических нагрузок, включая высокую стойкость к хлорид ионам из биологических жидкостей [4].

Целью данной работы является исследование структуры и свойств покрытий, сформированных методом МДО на поверхности пластин из магниевого сплава МА14 с использованием щелочных электролитов, содержащих ионы F^-.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовались пластины магниевого сплава МА14 размером 12×20×1 мм^3 в исходном и отожженном состояниях. Образцы подвергались

механической шлифовке с последующей очисткой в спирте в УЗ-ванне. Затем с помощью установки для микродугового оксидирования «Microarc-3.0» методом МДО формировались покрытия. Рабочие режимы МДО процесса изменялись в широком диапазоне частот и длительностей в потенциостатическом режиме (400 В).

В ходе работы проведены исследования удельной электрической проводимости растворов электролитов с использованием кондуктометрического анализатора жидкости «Мультитест КСЛ-101» с кондуктометрическим датчиком. Исследование морфологии поверхности полученных покрытий проводили на металлографическом микроскопе последующей обработкой в imagej и анализом параметров зерен в jMicroVision. Шероховатость покрытий оценена по параметру R_a на цифровом профилометре «Профилометр-130», как среднее значение серии из 10 измерений.

Результаты

Для различных концентраций электролитов были проведены измерения удельной электрической проводимости с помощью кондуктометра (табл. 1). Установлено, с увеличением концентрации ионов удельная электрическая проводимость растворов электролитов растёт, так как увеличивается скорость взаимодействия ионов друг с другом. С увеличением удельной проводимости возрастает ток на образце, а также интенсивность образования покрытия.

Таблица 1

Составы и удельная проводимость исследуемых электролитов

Номер электролита	1	2	3
C(KF), г/л	10	20	40
C(NaOH), г/л	2	4	8
C((NaPO3)6), г/л	2	3	12
Удельная электрическая проводимость, мСм/м	0,6195	1,289	2,596

На рис. 1 приведена гистограмма изменения толщины покрытия в зависимости от коэффициента заполнения, который, как известно [5], является обратной величиной скважности – безразмерного параметра, определяющего отношение периода следования импульсов к их длительности. Коэффициент заполнения влияет на морфологию, химический состав и распределение химических элементов на поверхности.

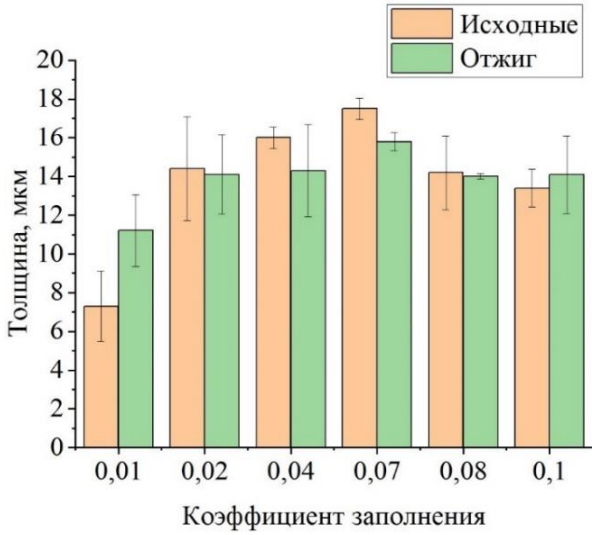


Рис. 1. Гистограмма толщины от скважности отожженных и исходных образцов

Можно заметить, что толщины отожженных образцов с определенного значения коэффициента заполнения имеют примерно одинаковые и более предсказуемые значения, тогда как значения толщин исходных образцов имеют более ярко выраженный рост и спад. Это может объясняться тем, что структура подложки отожженных образцов более равномерная, с анизотропными свойствами за счет рекристаллизации зерен.

На рис. 2 представленные оптические изображения поверхности покрытия. Начиная с увеличения × 500 (рис. 2, в) можно различить границы равноосных округлых зерен-средним размером 296,7 мкм.

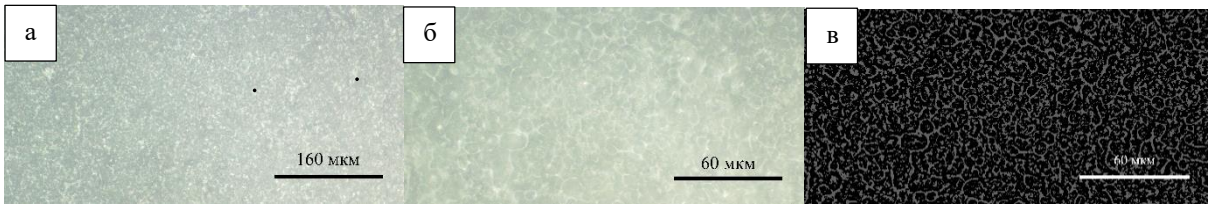


Рис. 2. Оптические изображения: с увеличением ×200 в светлом поле с минимальной апертурой (а); с увеличением ×500 в светлом поле с минимальной апертурой (б); обработанное оптическое изображение с увеличением ×500, в светлом поле с минимальной апертурой (в)

Заключение

В работе получены покрытия на поверхности магниевого сплава МА14, сформированные методом микродугового оксидирования с использованием щелочных электролитов, содержащих ионы F^-. Структурные элементы покрытия представляют собой равноосные округлые зерна средним размером 296,7 мкм, толщина покрытий 7,3–17,5 мкм для подложек в исходном состоянии и 11,2–15,8 мкм для отожженных подложек. Выявлено, что для отожженных образцов толщина покрытия меньше зависит от коэффициента заполнения, что связано с получением более равномерной структуры с анизотропными свойствами за счет рекристаллизации зерен.

Авторы выражают благодарность главному специалисту ЛФНБ ИФПМ Поповой К.С. за помощь в получении микродуговых покрытий, проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2021-0007.

Список литературы

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов – Москва : Техносфера, 2011. – 276 с.

2. Fu L, Yang Y, Zhang L. Preparation and Characterization of Fluoride-Incorporated Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on the AZ31 Magnesium Alloy // Coatings. – 2019. – № 9.

3. Bordbar-Khiabani A., Ghanbari A., Yarmand B. Improving corrosion behavior and *in vitro* bioactivity of plasma electrolytic oxidized AZ91 magnesium alloy using calcium fluoride containing electrolyte // Materials Letters. – 2018. – № 212.

4. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование твердых, износостойких ПЭО-покрытий на сплаве алюминия АМг3 // Вестник ДВО РАН. – 2015. – № 4.

УДК 621.039.7

Исследование радиационных характеристик авиалевых опорных блоков в целях их сортировки

З.А. Ефанов[1], Г.А. Барышев[1], Д.А. Ижойкин[1]
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.В. Беспала[1,2]
[1]АО «Опытно-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых ядерных реакторов»,
Россия, Томская область, г. Северск, Автодорога, 13, зд.179а, 636000
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: eza@dnrc.ru

Study of avial support blocks radiation characteristics for the sorting purpose

Z.A. Efanov[1], G.A. Baryshev[1], D.A. Izhoykin[1]
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. E.V. Bespala[1,2]
[1]«Pilot and Demostration Center for Decommissioning of Uranium-Graphite Nuclear Reactors» JSC, Russia, Tomsk Region, Seversk, Avtodoroga, 13, Building 179a, 636000
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050[2]
E-mail: eza@dnrc.ru

Abstract. *In this study, the experimental gamma detection was used to measure the radiation characteristics of an avial support blocks batch for the purpose of sorting for further pyrometallurgical processing. The main radionuclides of contamination and the sorting criterion were determined.*
Key words*: avial support blocks, radiation characteristics.*

Введение

В результате деятельности промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР) в нашей стране накоплено значительное количество металлических радиоактивных отходов (РАО), представляющих интерес для их потенциальной переработки как в целях возвращения в хозяйственный оборот, так и в целях снижения объема РАО, подлежащих захоронению и/или снижения их класса [1–3]. Особый интерес представляют отходы цветных металлов, часть из которых представляет собой авиалевые опорные блоки (рис. 1), представляющие собой цилиндры диаметром 35–37 мм, высотой 102,5 мм и массой 235 г и служившие «подушкой» для тепловыделяющих элементов, расположенных в активной зоне реактора.



Рис. 1. Опорные авиалевые блоки

По экспертным оценкам, за годы эксплуатации только реакторов, расположенных в АО «ОДЦ УГР», накоплено более 3400 тонн таких отходов. Не меньшие объемы могут находиться на предприятиях ФГУП «ПО «Маяк», ФГУП «ГХК», также являвшихся эксплуатантами ПУГР.

Специфика радиоактивного загрязнения таких отходов определяется условиями работы авиалевых блоков (расположение относительно активной зоны реактора, годы выгрузки, наличие поверхностного загрязнения в результате контакта с графитовой кладкой и пр.). Для эффективной организации процесса переплавки необходима их сортировка, для чего требуется определение распределения объема блоков по их активности.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента были отобрано 500 облучённых блоков с различными радиационными характеристиками поверхностного и наведённого радиационного загрязнения. Замеры радиационного загрязнения авиалевых блоков произведены на экспериментальной установке сортировки (рис. 2), в состав которой вошли блок детектирования, блок управления и коллиматор спектрометрического комплекса СКС-07П-Г33м. Время измерений каждого блока 5 мин.

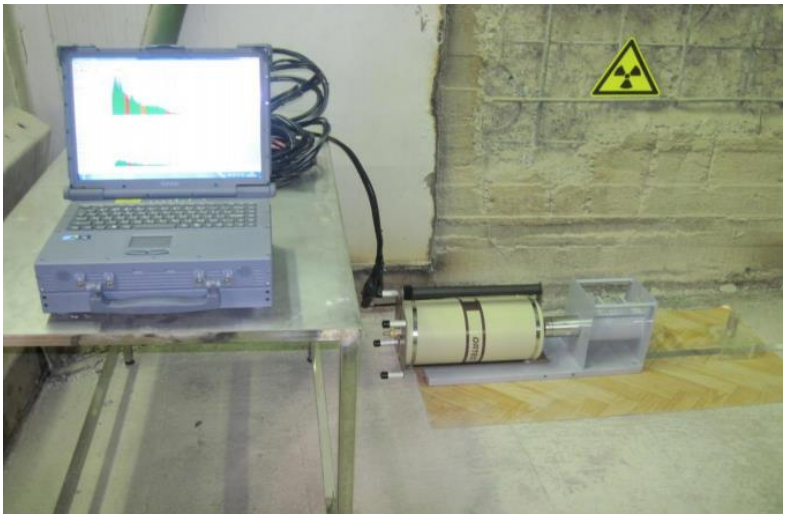


Рис. 2. Установка сортировки

Результаты

Радионуклидный состав блоков определяется присутствием ^{137}Cs (линия 661,7 кэВ), ^{60}Co (линии 1332 и 1173 кэВ), в некоторых случаях ^{152}Eu (линия 1086 кэВ). Их присутствие обусловлено иловыми и другими отложениями на поверхности блоков (поверхностное загрязнение), а также активацией материала в процессе эксплуатации. С помощью программы «Gamma Pro» была рассчитана суммарная активность каждого блока, а также вклад в суммарную активность каждого из присутствующих нуклидов, которая приведена на рис. 3.

В результате проведенных измерений установлены следующие зависимости:

1. Характер частотного распределения уровней активности продукта деления ^{137}Cs в зависимости от количества блоков соответствует нормальному распределению Гаусса, что обусловлено формированием загрязнения только за счет присутствия отложений, содержащих продукты деления, на поверхности блоков. Активность практически всех блоков по ^{137}Cs составляет $(4 \pm 2) \times 10^3$ Бк на блок при доверительной вероятности 0.95.

2. Характер частотного распределения уровней активности продуктов активации ^{60}Co и ^{152}Eu в зависимости от количества блоков обусловлен присутствием отложений, содержащих продукты коррозии, на поверхности и активацией материала блока в процессе эксплуатации.

3. Определена чёткая зависимость суммарной активности от активности продуктов активации ^{60}Co и ^{152}Eu. Нуклид ^{152}Eu при выбранном временном режиме измерений четко идентифицируется при уровне активности более 2×10^4 Бк на блок.

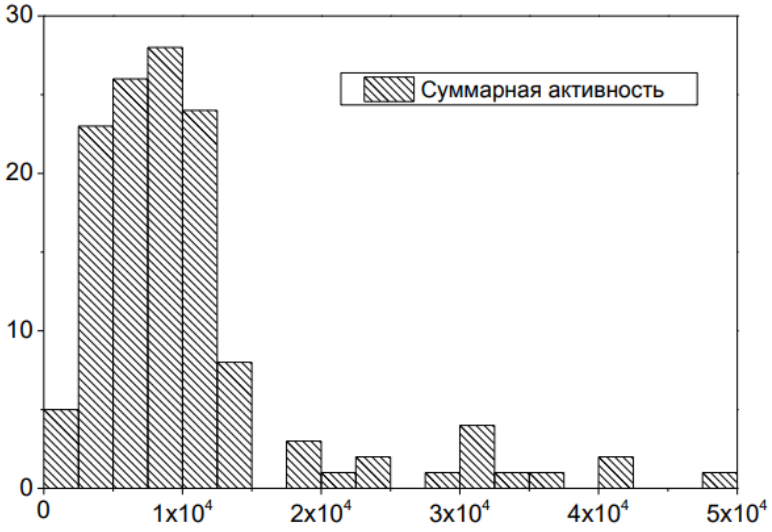


Рис. 3. Распределение партии авиалевых блоков по суммарной активности (Бк)

4. Полученные распределения позволяют разделить авиалевые блоки на три группы в зависимости от относительного содержания ^{60}Co.

Суммарная активность первой группы блоков с относительно более низким содержанием ^{60}Co лежит в пределах 1×10^3–9×10^3 Бк на блок. При этом активность ^{60}Co относительно определенного уровня активности ^{137}Cs не превышает 15 %. К данной группе относится не менее 30 % от всего объема блоков.

Ко второй группе с суммарной активностью около 1×10^4 Бк на блок относятся блоки с содержанием ^{60}Co около 50 %. При этом активность по ^{60}Co превышает 5×10^3 Бк на блок. К этой группе относится не менее 40 % блоков.

Третья группа формируется за счет блоков, суммарная активность которых больше, либо много больше 2×10^4 Бк на блок. Вклад ^{60}Co в суммарную активность в этой группе превышает 90 %, обнаруживается ^{152}Eu. Максимальная измеренная активность составила 1×10^6 Бк.

Заключение

В результате исследования установлено, что основным критерием разделения блоков на группы будет являться относительное содержание изотопа ^{60}Co, пороговые значения активности которого 1×10^4 и 2×10^4 Бк.

Список литературы

1. Гудим Ю.А., Голубев А.А., Грачев В.А. Одностадийная пирометаллургическая переработка // Радиоактивные отходы. – 2018 – № 1 (2). – С. 68–75.

2. Гуменюк В.И., Ломасов В.Н., Моторный А.В., Коробицын А.Р. Технология плавления радиоактивного металла с целью перевода основной части радионуклидов в шлак // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2013 – № 1. – С. 286–291.

3. Каленова М.Ю. и др. Флюс на основе эвтектической системы MnO-Al_2O_3 для селективного извлечения делящихся материалов из диффузионно загрязненных металлических радиоактивных отходов методом индукционного шлакового переплава // Ядерная физика и инжиниринг. – 2019 – Т. 10. № 3. – С. 203–211.

УДК 620.181:621.785.7

Влияние старения на развитие высокотемпературной сверхэластичности в монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

М.В. Жердева, Е.Е. Тимофеева
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н., Е.Ю. Панченко
Национальный исследовательский Томский государстенный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zhmv98@mail.ru

The effect of aging on the high-temperature superelasticity in $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ single crystals

M.V. Zherdeva, E.E. Timofeeva
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. E.Y. Panchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: zhmv98@mail.ru

Abstract. *The effect of heat treatment on the temperatures of martensitic transformation (MT) and superelastic (SE) properties of $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ single crystals during compression has been studied. High-temperature annealing at 1448 K for 1 hour promoted the precipitation of nanoscale particles of the ω phase and led to low temperature of the beginning of MT, M_s = 203 K. An increase in the annealing time from 1 to 6 hours promoted the precipitation of the γ-phase and increase in the M_s temperature by 47 K, but reduced the yield strength of the B2 phase by 180 MPa. Subsequent aging at 773 to 1 hour caused the precipitation of omega particles with a size of 70–100 nm, led to a further increase in the M_s temperature by 56 K, hardening of the B2 phase, and expanded the temperature range of SE by 30 K (from 170 to 200 K) compared with quenching of 1448 to 6 hours.*

Key words*: thermoelastic martensitic transformations, superelasticity, heat treatment, quenching, aging.*

Введение

Сплав $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ привлекает внимание как перспективный материал с памятью формы, демонстрирующий высокотемпературную СЭ, а также высокую циклическую стабильность (до 10^5 циклов) [1]. Высокое содержание кобальта ($C_{Co} \geq 10$ ат. %) обеспечивает высокие прочностные характеристики, однако приводит к снижению температур МП. В частности, результаты исследований [2] показали, что после закалки при температуре 1448 К в течение 1 часа температура начала МП, M_s, низкая и составляет 203 К, что ограничивает возможности применения сплава и сдвигает интервал развития СЭ в сторону низких температур. Однако, известно, что за счет выделения частиц вторичных фаз при термических обработках можно повысить температуры МП и сдвинуть интервал развития СЭ в сторону более высоких температур, что расширяет возможность потенциального применения данных материалов. Поэтому целью данной работы является исследование влияния термических обработок на температуры МП и развитие СЭ в сплаве $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$.

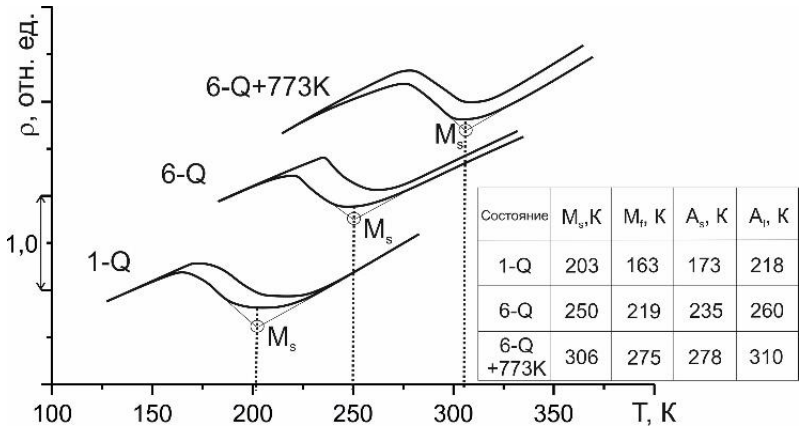
Экспериментальная часть

Монокристаллы $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ выращены методом Бриджмена. Монокристаллы после роста вырезали вдоль высокопрочного [001] направления и далее образцы подвергали термическим обработкам: 1) (состояние 1-Q) высокотемпературному отжигу при 1448 К, 1 ч с закалкой в воду; 2) (состояние 6-Q) высокотемпературному отжигу при 1448 К, 6 ч с последующей закалкой в воду; 3) (состояние 6-Q+773 К) на образцах 6-Q проводили старение при 773 К, 1 ч с закалкой в воду. Температуры термических обработок выбраны на основе работы [2]. Температуры МП (температуры M_s, M_f, A_s, A_f) определялись через

измерение электросопротивления в зависимости от температуры (ρ(T)). СЭ оценивалась в ходе механических испытаний при сжатии вдоль оси $[001]_{B2}$ на установке Instron VHS 5969.

Результаты

На рис. 1 представлены температурные зависимости электросопротивления от температуры для различных состояний. Видно, что за счет термических обработок можно увеличивать температуры МП.



Состояние	M_s,K	M_f, K	A_s, K	A_f, K
1-Q	203	163	173	218
6-Q	250	219	235	260
6-Q +773K	306	275	278	310

Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления для закаленных и состаренных монокристаллов $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

Сплавы с содержанием кобальта 10 ат. % и выше подвержены выделению ω-фаз при температурах свыше 530 К [3]. В монокристаллах, подвергнутых отжигу при 1448 К, 1 ч с закалкой (1-Q), методом электронной микроскопии были обнаружены наноразмерные выделения (около 5 нм), наблюдаемые на темнопольных изображениях в дополнительных рефлексах, характерных для ω-фазы [3]. Эти наночастицы значительно повышают прочность и накапливают упругую энергию, что, в свою очередь, приводит к низким температурам МП (203 К). Это типично для всех сплавов с памятью формы, содержащих наноразмерные частицы [1–3]. Длительный отжиг монокристаллов $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ (состояние 6-Q) в течение 6 часов способствует выделению крупных частиц γ-фазы (размером 30–100 мкм и объемной долей ~ 9–11 %) [2], обогащенных кобальтом (с составом $Ni_{44,5}Fe_{23,5}Ga_{19}Co_{13}$) [2], что приводит к уменьшению концентрации кобальта в матрице. Это, как показано в работе [2], приводит к увеличению температуры начала МП, M_s, на 47 К, до 250 К (рис. 1).

В результате отжига (6-Q) с последующим старением (6-Q+773 К) температуры МП увеличиваются еще на 57 К по сравнению с состоянием 6-Q. Это повышение предположительно связано с выделением частиц ω-фазы, по аналогии с исследованиями, представленными в работе [3]. В [3] изучалось состояние 1-Q+773 К, и было показано, что старение при 773 К, 1 ч приводит к выделению ω-фазы (размером 70–100 нм, объемная доля ~ 6–8 %) и изменению состава матрицы кристалла, а именно, уменьшению содержания кобальта, что повышает температуры МП на 50–70 К на каждый атомный процент уменьшения концентрации кобальта. Также, в работе [3] отмечено, что частицы ω-фазы, формирующиеся при старении, достигают достаточно больших размеров и могут частично терять когерентность с матрицей, становясь центрами зарождения мартенсита, что также способствует увеличению температур МП.

Повышение температур МП сопровождается смещением интервала СЭ в область более высоких температур (рис. 2). Ширина интервала СЭ ($\Delta T_{СЭ}$) составляет 255 К (от $T_{СЭ1}$ = 218 К до $T_{СЭ2}$ = 473 К) для состояния 1-Q; 170 К (от $T_{СЭ1}$ = 303 К до $T_{СЭ2}$ = 473 К) для состояния 6-Q и 200 К (от $T_{СЭ1}$ = 323 К до $T_{СЭ2}$ = 523 К) для состаренного состояния 6-Q+773 К. Интервал

СЭ определяется прочностными характеристиками B2-фазы, $\sigma_{0,1}(M_d)$, которые оцениваются в максимальной точке на зависимости напряжения от температуры [1].

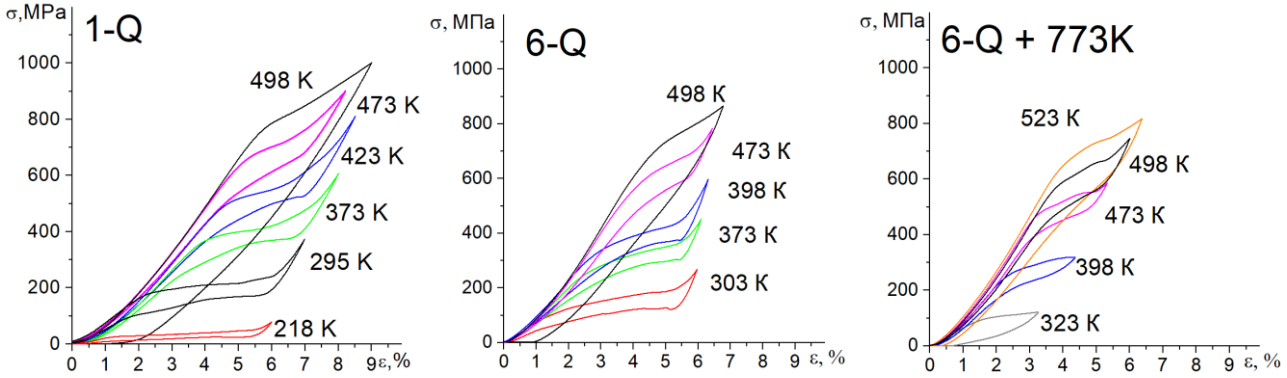


Рис. 2. Кривые σ(ε) в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре испытания для закаленных и состаренных монокристаллов $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$

Термическая обработка 6-Q приводит к повышению температуры $T_{СЭ1}$ на 85 К, однако температура $T_{СЭ2}$ не изменяется, поэтому происходит уменьшение интервала $\Delta T_{СЭ}$ на 85 К. Это объясняется снижением предела текучести B2-фазы на 180 МПа, по сравнению с прочностными свойствами состояния 1-Q; $\sigma_{0,1}(M_d)$ изменяется от 860 МПа до 680 МПа.

В состоянии 6-Q+773 К наблюдается повышение и температуры $T_{СЭ1}$ (на 20 К), и $T_{СЭ2}$ (на 50 К). Это приводит к расширению интервала развития СЭ $\Delta T_{СЭ}$. Предполагается, что температура $T_{СЭ2}$ повышается за счет выделения частиц ω-фазы, которые увеличивают прочностные свойства B2-фазы. Впервые в сплавах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ СЭ наблюдается до 523 К, тогда как ранее максимальная температура СЭ не превышала 473 К.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что за счет выделений частиц вторичных фаз в монокристаллах $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ можно управлять величиной температур МП и интервалом развития СЭ. Увеличение времени высокотемпературного отжига при 1448 К с 1 до 6 часов приводит к выделению крупных частиц γ-фазы, что приводит к увеличению температуры M_s на 47 К, но уменьшению предела текучести B2-фазы на 180 МПа. Поэтому интервал развития СЭ смещается в область высоких температур и сужается. Дополнительное старение при 773 К 1 час вызывает выделение частиц ω-фазы, которые повышают температуры M_s на 56 К, способствует упрочнению B2-фазы и расширению интервала СЭ на 30 К (от 170 К до 200 К).

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (грант № 24-19-00242).

Список литературы

1. Timofeeva E.E. Cyclic stability of superelasticity in [001]-oriented quenched $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ and $Ni_{39}Fe_{19}Ga_{27}Co_{15}$ single crystals // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2023. – Vol. 36 – P. 650–660.

2. Timofeeva E.E. High-temperature thermoelastic martensitic transformations in $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ single crystals // Materials Letters. – 2025. – Vol. 380 – P. 137744.

3. Timofeeva E.E. The effect of heat treatment on microstructure and martensitic transformation temperatures in $Ni_{44}Fe_{19}Ga_{27}Co_{10}$ single crystals // Physica Scripta. – 2024. – Vol. 99, № 1 – P. 015958.

УДК 538.9

Исследование механического поведения образцов из никелида титана, полученных методом селективного лазерного плавления

К.А. Жеронкина, Г.А. Байгонакова, К.У. Нишонбоев
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zheronkina_kseniya@mail.ru

Investigation of mechanical behavior of titanium nickelide samples obtained by selective laser melting method

K.A. Zheronkina, G.A. Baigonakova, K.U. Nishonboev
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: zheronkina_kseniya@mail.ru

Abstract. *The study focuses on analyzing the mechanical behavior of TiNi samples fabricated under different selective laser melting (SLM) parameters. X-ray diffraction analysis revealed the presence of multiple phases, including B2, B19', and Ti2Ni, depending on the melting conditions. Uniaxial tensile tests to failure demonstrated that the sample strength depends on the scanning speed. Microscopic analysis of the fracture surface identified a combination of brittle and ductile failure mechanisms.*
Key words: *TiNi, Selective Laser Melting, melting parameters, 3D printing.*

Введение

Селективное лазерное плавление (SLM) – это процесс послойного сплавления деталей из металлического порошка. Гранулы порошка скрепляются путем плавления с помощью лазерного луча, движущегося в каждом слое по определенной траектории, в зависимости от выбранного режима и предварительно подготовленной компьютерной 3D-модели [1]. Процесс SLM облегчает создание новых конструкционных материалов со сложной геометрической формой и заданными микроструктурами и механическими свойствами. Селективное лазерное плавление широко применяется в медицине, в таких областях как: стоматология: создание коронок; челюстно-лицевая хирургия: создания имплантатов для сращивания костной массы [1, 2].

Образование дефектов является распространенной проблемой в процессе SLM, вызывая интерес для исследования. Так в работах [3, 4] исследовали параметры процесса SLM, которые повлияли на образование таких дефектов как пористость, пустоты и трещины, а также на механические свойства образца. Помимо этого, в работах [3, 4] изучалось влияние термообработки на структурные и функциональные свойства образцов. Результаты исследований показали, что высокотемпературная обработка улучшает микроструктуру и механические свойства образцов, полученных методом аддитивного производства. Механические испытания показали, что после термообработки образцы демонстрируют повышенную прочность (с 613 ± 19 МПа до 781 ± 20 МПа) и пластичность (с 7,6 ± 0,1 % до 9,5 ± 0,4 %) по сравнению с исходными образцами. Целью данной работы является определение влияния режимов селективного лазерного плавления на механическое поведение ячеистых конструкций из никелида титана.

Экспериментальная часть

Образцы изготовлены методом селективного лазерного плавления (SLM) на установке TruPrint 1000 из атомизированного порошка никелида титана с содержанием Ni 55,9 ат. % и степенью сферичности частиц 80 %. В качестве подложки использовалась стандартная

алюминиевая платформа построения и лист никелида титана толщиной 4 мм. Лист был вырезан в форме круга с диаметром 98 мм с помощью электроэрозионного станка, для точного соответствия колодцу SLM машины. Порошок перемещается из колодца-дозатора на стол построения с помощью ракеля. Избыток порошка после операции нанесения собирается в третьем колодце установки. Лазер сканирует порошковый слой в определенных местах, локально расплавляя порошок и обеспечивая металлургический контакт между слоями. После локального сплавления, стол построения, закрепленный на штоке в колодце, перемещается вниз на заданный шаг. Процесс повторяется до тех пор, пока вся деталь не будет изготовлена послойно. Основные геометрические и технологические параметры, выбранные для исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Варьирование геометрии конструкций и технологических параметров SLM

Количество вертикальных связей	*4*
Мощность лазера (P), Вт	*100*
Скорость сканирования (V), мм/с	*200, 350, 600, 850, 1100*
Толщина слоя, мкм	*20*
Количество образцов одной конфигурации	*7*

Результаты

На рис. 1, а представлены деформационные кривые до разрыва и анализ структурно-фазового состояния образцов с режимами P100V200–V1100. Образец P100V200 имеет самый высокий показатель по пределу прочности и пределу текучести. На рис. 1, а видно, что разрушение образца происходит ступенчато в пределах от 5,27 % до 6,06 %. Рентгенодифракционное исследование образца P100V200 показало наличие двух фаз B2 (аустенит) и B19′(мартенсит).

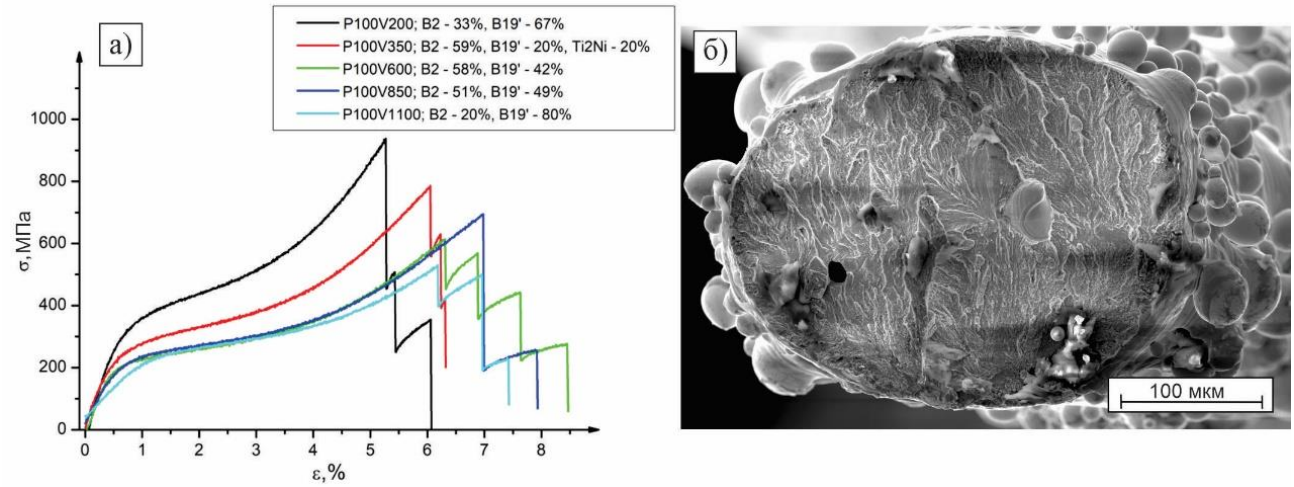


Рис. 1. Деформационные кривые до разрыва образцов (а), поверхность разрушения образца с режимом P100V200 (б)

При анализе структурно-фазового состояния образца с режимом P100V350 выявлено присутствие несколько фаз: объёмная доля фазы B2 – 59 % и B19′ – 20 %. Также выявлено образование частиц вторичной фазы Ti2Ni, объёмная доля которых составляет 20 %. Разрушение образца P100V350 происходит в диапазоне от 6,05 % и до 6,31 %. В образце P100V350 отмечается большое содержание аустенитной фазы и маленькое содержание мартенситной фазы. Фаза Ti2Ni приводит к обеднению твердого раствора Ti и соответствующему изменению температур мартенситного превращения.

Предел прочности образца с режимом P100V600 составляет 614 МПа, проявляя пластическую деформацию и максимальное удлинение при разрушении 8,45 %. Объёмная доля B2 при этом составляет 58 %, а B19′ – 42 %.

На рис. 1, а на деформационной кривой образца P100V850 наблюдается увеличение предела прочности, при этом удлинение до разрушения составило 7,92 %. Объёмная доля содержания аустенитной фазы B2 составила 51 %, а мартенситной фазы B19′ – 49 %. Образец P100V1100 обладает высоким содержанием мартенситной фазы B19′ – 80 %.

При микроскопическом анализе поверхности разрушения на рис. 1, б видно, что структура разрушения имеет смешанный (хрупко-вязкий) характер. Наблюдаются фасетки квазискола, относительно ровные участки и менее четкие границы разрушения, что говорит о присутствии не только хрупкого характера разрушения, но также о присутствии пластической деформации. Элементный анализ показал равномерное распределение титана и никеля и содержание кислорода в поверхностных слоях образцов, что свидетельствует о сформированной оксидной оболочке.

Образование «лунок» (рис. 1, б) на поверхности разрушения говорит о возможном выпадение частиц не расплавленного порошка. Возле образовавшейся «лунки» присутствует хрупкое разрушение (ручьистый узор) и фасетки вязкого разрушения. Частицы сферической формы так же наблюдаются на оксидной оболочке. Поверхностное разрушение образца с режимом P100V350 имеет более хрупкий характер разрушения, что связанно с содержанием фазы Ti2Ni. В образцах P100V200, P100V350, P100V850 наблюдается неполные расплавленные отверстия, известны как дефекты неполного расплавления [4]. Данные дефекты возникают в основном из-за недостаточного количества энергии, подаваемой в процессе печати. Если мощность лазера низкая, ширина расплавленной области будет небольшой, что приведёт к недостаточному перекрытию между траекториями сканирования. В результате между ними останутся частицы порошка, которые не удалось расплавить лазеру.

Заключение

Исследование показало, что режимы селективного лазерного плавления влияют на механические характеристики образцов. По деформационным кривым, полученным при одноосном растяжении до разрушения, наблюдается изменение предела прочности. С увеличением скорости сканирования идет снижение предела прочности образцов: P100V200 имеет самый высокий показатель предела прочности 938 МПа, P100V1100 минимальный предел прочности равный 530 МПа.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту № FSWM -2025-0009.

Список литературы

1. Назаров А.П. Перспективы быстрого прототипирования методом селективного лазерного спекания/плавления // Вестник МГТУ "Станкин". – 2011. – № 4 (16). – С. 46–51.

2. Mamo H.B., Adamiak M., Kunwar A. 3D printed biomedical devices and their applications: a review on state-of-the-art technologies, existing challenges, and future perspectives // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2023. – Vol. 143. – P. 105930.

3. Song B., Dong S., Liao H., Coddet C. Process parameter selection for selective laser melting of Ti6Al4V based on temperature distribution simulation and experimental sintering // Int. J. Adv. Manuf. Technol. – 2012. – Vol. 61. – P. 967–974.

4. Zhang B., Li Y., Bai Q. Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review // Chin. J. Mech. Eng. – 2017. – Vol. 30 – P. 515–527.

УДК 661.965

Формирование поддержек Al_2O_3 экструзионной аддитивной технологией

Ж.Г. Забанов
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 by extrusion additive technology

Z.G. Zabanov
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 supports were obtained by extrusion additive technology with different subsequent annealing temperature. The microstructure was determined by scanning electron microscopy. Open porosity and apparent density were determined by hydrostatic weighing. Flexural strength was determined by three-point bending method. Optimum support permeability values of $8.8 \cdot 10^{-8}$ mol(H_2)/(m·s·Pa) are observed at a sintering temperature of 1250 °C. The thickness of the Pd membrane is 2.3 μm and the permeability values are $7 \cdot 10^{-8}$ mol(H_2)/(m·s·$Pa^{0.5}$).*
Key words: *Al_2O_3 supports, Pd membranes, hydrogen permeability, microstructure, flexural strength.*

Введение

Водород в настоящее время широко рассматривается как будущий вектор чистой энергии. Поскольку большая часть производимого водорода связана с использованием ископаемого топлива, стадия очистки имеет ключевое значение для повсеместного внедрения водорода, так как топливные элементы крайне чувствительны к загрязнению. Наиболее распространёнными способами очистки водорода являются адсорбция при переменном давлении, криогенная дистилляция, мембранная технология. К преимуществам мембранной технологии относятся компактность, масштабируемость и энергоэффективность [1].

В этой области доминирующими являются мембраны на основе Pd благодаря высоким характеристикам селективности и проницаемости. Керамические поддержки имеют преимущества в виде высокой механической, термической и химической стабильности, за счёт чего Pd мембраны можно осаждать на них для повышения их стабильности. Благодаря таким свойствам как долговечность и стабильность при высоких температурах керамические мембраны на основе Al_2O_3 имеют потенциальное применение в производстве водорода [2]. Аддитивное производство имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями, что обеспечивает большую гибкость в создании мембран с высокой активной площадью [3].

Таким образом целью данной работы является сформировать Pd мембрану на поддержках Al_2O_3, полученных методом экструзионной печати и исследовать её физико-механические характеристики.

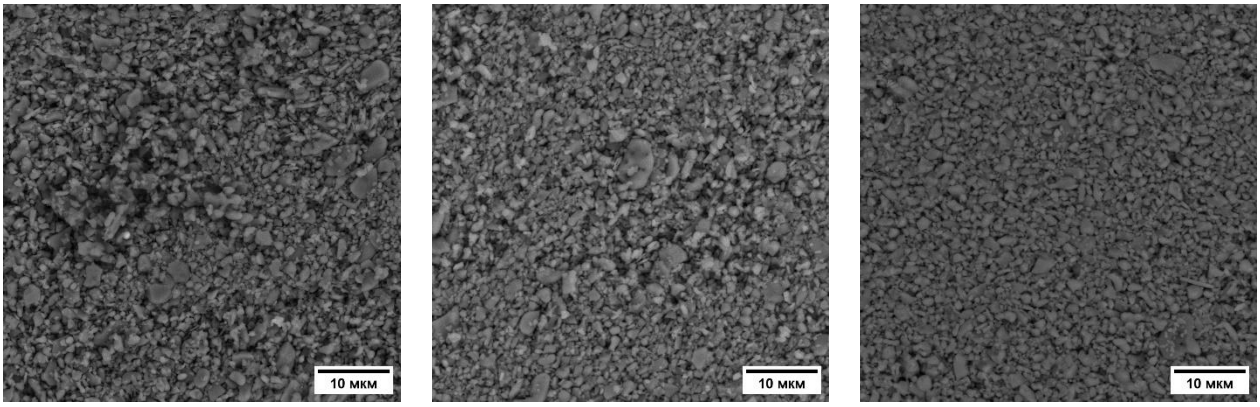
Экспериментальная часть

Поддержки изготавливались с применением экструзионной аддитивной технологии. Сырьё изготавливалось путём смешивания полимера и порошка в соотношении 3:2, а затем гранулировались в цилиндрические гранулы. Процесс аддитивного производства осуществлялся на коммерческом принтере Prusa i3. Удаление связующего происходило в ацетоне. После образцы спекались в вакуумной печи при различных температурах 1200, 1250, 1300 °C в течение 4 часов. Формирование мембран осуществлялось методом химического осаждения.

Микроструктура образцов исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) 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 использовался автоматизированный комплекс управления газовыми процессами (GPM-10), разработанный в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Результаты

На первом этапе была проанализирована микроструктура поддержек для мембран. Результаты СЭМ поперечного сечения поддержек представлены на рис. 1.



а б в

Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения образцов, изготовленных с помощью экструзионной печати после спекания при различных температурах (а) – 1200, (б) – 1250, (в) – 1300 °С

Анализ СЭМ-изображений показал, что микроструктура поперечного сечения представляет собой частицы Al_2O_3 неправильной формы с размером до 6 мкм. С увеличением температуры спекания наблюдается уплотнение микроструктуры керамических образцов.

На следующем этапе исследовались физико-механические характеристики поддержек, представленные в табл. 1. По результатам гидростатического взвешивания увеличение температуры спекания приводит к уменьшению открытой пористости с 68 до 62 % и увеличению кажущейся плотности с 2,3 до 2,5 г/см^3. Данные прочности на изгиб показали, что увеличение температуры спекания приводит к росту прочности на изгиб с 30 до 50 МПа. Согласно анализу результатов газопроницаемости поддержек при температуре спекания 1200 °С проницаемость составляет $10{,}5 \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·Па). При повышении температуры спекания до 1300 °С проницаемость составляет $5{,}6 \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·Па), что связано с уплотнением структуры.

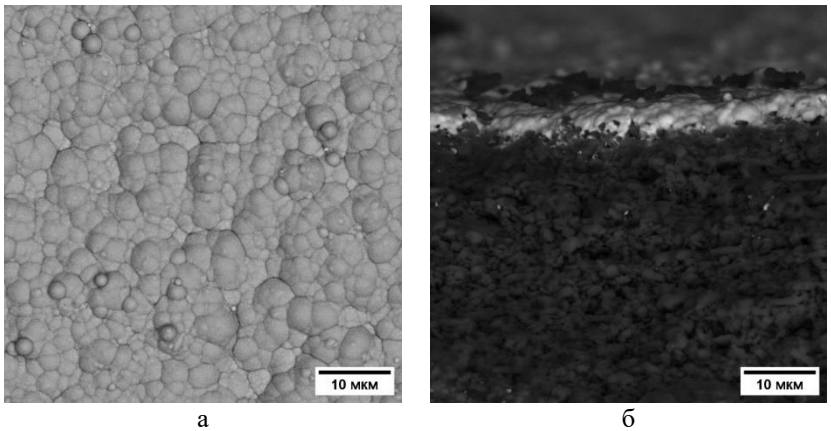
Таблица 1

Физико-механические характеристики полученных образцов

Температура спекания, °С	Кажущаяся плотность, г/см^3	Открытая пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Проницаемость, 10^{-8} моль(H_2)/(м·с·Па)
1200	2,3	68	30 ± 4	10,5 ± 0,7
1250	2,4	63	42 ± 6	8,8 ± 0,2
1300	2,5	62	50 ± 9	5,6 ± 0,2

Ключевым этапом работы являлось исследование газопроницаемости Pd мембраны. Для формирования мембран было проведено химическое осаждение Pd на поддержки.

СЭМ-изображение поверхности и поперечного сечения мембраны представлено на рис. 2. Согласно анализу, СЭМ-изображений толщина Pd мембраны составляет (2,3 ± 0,1) мкм.



а б

Рис. 2. СЭМ-изображение (а) – поверхности; (б) – поперечного сечения Pd мембраны сформированной на поддержке спечённой при 1250 °С

Значение проницаемости для мембраны сформированной на поддержке спечённой при 1250 °С составило $(7 \pm 2) \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·$Па^{0,5}$). Данное значение сопоставимо с проницаемостью поддержки $8{,}8 \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·Па). Аналогичные данные были получены при температуре спекания 1200 °С. Для поддержки спечённой при 1300 °С проницаемость поддержки $5{,}6 \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·Па) ограничивает проницаемость мембраны. На основании этого можно сделать вывод, что оптимальной температурой спекания поддержек является 1250 °С, поскольку эта температура позволяет обеспечить оптимальные параметры проницаемости и механической стабильности.

Заключение

В результате проделанной работы Pd мембраны были сформированы на поддержках полученных экструзионной аддитивной технологией, с различной температурой спекания 1200, 1250, 1300 °С. Анализ данных продемонстрировал, что оптимальной температурой спекания является 1250 °С. Поскольку поддержки синтезированный при данной температуре имеют проницаемость $8{,}8 \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·Па), что не ограничивает проницаемость Pd мембраны $7 \cdot 10^{-8}$ моль(H_2)/(м·с·$Па^{0,5}$). При этом она обладает более высокой прочностью на изгиб 42 МПа, чем мембрана, сформированная на поддержке полученной при 1200 °С

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2024-0001.

Список литературы

1. Xu R. et al. Ultraselective carbon molecular sieve membrane for hydrogen purification // Journal of Energy Chemistry. – 2020. – Vol. 50. – P. 16–24.

2. Mao H., Shi H., Zhang Z., Zhou S., Qiu M., Jia M., & Wu Z. Lower-temperature preparation of porous Al_2O_3 supports for O/W separation membranes by recycling mixed-dimensional attapulgite clay as sintering aid // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – P. 110399.

3. Bartoletti A. et al. 3D microextrusion of eco-friendly water based cer-cer composite pastes for hydrogen separation // Open Ceramics. – 2023. – Vol. 16. – P. 100504.

УДК 539.319

К аналитическому расчету температурных напряжений в слоистых композитах с учетом зависимостей термомеханических свойств от температуры

В.А. Зимина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.Ю. Смолин
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: miva@ispms.ru

Towards an analytical estimation of thermal stress in multilayer composites that considers the thermomechanical properties' temperature dependency

V.A. Zimina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.Yu. Smolin
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: miva@ispms.ru

Abstract. *In the present study, a simplified analytical solution for the distribution of temperature residual stresses across the thickness of a layered composite disk, arising from a slow change in temperature, is presented. A feature of the proposed solution, in contrast to those available in the literature, is the consideration of temperature dependences of elastic moduli and coefficients of linear thermal expansion of the composite layers. A comparison of the results obtained using the proposed solution and without taking into account temperature dependencies was carried out for a layered ceramic composite of the (ZrB_2 + 20 % SiC) - ZrO_2 system. The results demonstrated that maximal tensile stresses are located in different layers and vary up to 70 %.*
Key words*: residual stress, layered composite, analytical solution, temperature dependent properties.*

Введение

При расчетах остаточных напряжений обычно пренебрегают температурной зависимостью термомеханических параметров материалов и считают их неизменными, соответствующими некоторым значениям при постоянной температуре. Такое предположение справедливо, если диапазон изменения температур не велик и характеристики материалов при этом изменяются не значительно. Однако для керамических композиционных материалов при их изготовлении и остывании от температуры спекания, а также используемых периодически для сверхвысокотемпературных приложений, подобная гипотеза не может быть принята.

Целью настоящей работы является модернизация существующего подхода для оценки температурных напряжений в слоистых композитах на случай зависимости упругих модулей и коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) от температуры (в справочниках используется также название температурный коэффициент линейного расширения).

Постановка задачи

Рассматривается задача об остаточных термических напряжениях, вызванных остыванием от температуры спекания композитного диска, состоящего из нескольких слоев керамики разного состава. Для оценки остаточных напряжений в центральной части слоистого диска предлагается использовать аналитическое решение поставленной задачи, представленное в работах [1, 2].

Считается, что процесс остывания происходит медленно и температура успевает равномерно распределиться по всему диску. В центральной части диска задачу можно свести к одномерной, поскольку параметры напряженно-деформированного состояния являются функциями только координаты y вдоль толщины диска. В силу осевой симметрии, в центре

диска будет иметь место двухосное напряженное состояние $\sigma_{xx} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma$, а сдвиговые напряжения σ_{xy} и напряжения вдоль толщины диска (оси симметрии) σ_{yy} равны нулю.

Если термомеханические параметры можно охарактеризовать некоторыми постоянными значениями, не зависящими от температуры, то в работе [2] было получено решение

$$\sigma(y) = E'(y)(T_r - T_0)\big(Ay + B - \alpha(y)\big), \quad (1)$$

где $E'(y) = E/(1-\nu)$ – двухосный модуль упругости соответствующего слоя, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона, T_r – конечная (комнатная) температура, T_0 – начальная температура (температура спекания),

$$A = \frac{bc - ad}{b^2 - ag},\ B = \frac{bd - cg}{b^2 - ag}, \quad (2)$$

$$a = \int_0^H E'dy,\ b = \int_0^H E'ydy,\ c = \int_0^H E'\alpha dy,\ d = \int_0^H E'\alpha ydy,\ g = \int_0^H E'y^2 dy, \quad (3)$$

$\alpha(y)$ – КЛТР соответствующего слоя, H – толщина диска.

Решение в случае зависимости механических характеристик от температуры

Примем, что модули упругости и КЛТР зависят от температуры. Тогда уравнение (1) можно рассматривать как решение на некотором небольшом интервале температур dT. Пропишем явно, какие переменные являются функцией температуры и координат

$$d\sigma(y) = E'(y,T)\big(A(T)y + B(T) - \alpha(y,T)\big)dT. \quad (4)$$

Значения температурных напряжений на конечном интервале температур от T_1 до T_2 получим интегрированием выражения (4) по указанному диапазону температур

$$\sigma(y) = \int_{T_1}^{T_2} E'(y,T)\big(A(T)y + B(T) - \alpha(y,T)\big)dT. \quad (5)$$

В явном виде функции $A(T)$ и $B(T)$ в (5) прописать достаточно затруднительно, т.к. они определяются через интегралы нескольких функций в соответствии с формулами (2) и (3). Ситуация упрощается, если мы предположим, что модули упругости и КЛТР являются линейными функциями температуры. Это приближение соблюдается для модуля Юнга и коэффициента Пуассона многих материалов в достаточно широком диапазоне температур. Предположим, что такое же выражение можно записать для двухосного модуля упругости, КЛТР и функций $A(T)$ и $B(T)$. Тогда для двухосного модуля упругости можем записать

$$E'(y,T) = E'(y,T_1) + \frac{E'(y,T_2) - E'(y,T_1)}{T_2 - T_1}\big(T - T_1\big) = E'(y,T_1) + \tilde{E}'(y)\big(T - T_1\big). \quad (6)$$

Примем для градиентов по температуре обозначения с волной сверху соответствующей функции от температуры, как записано в правой части формулы (6). После вычисления интегралов получим окончательное выражение

$$\sigma(y) = E'(y,T_1)\big(A(T_1)\cdot y + B(T_1) - \alpha(y,T_1)\big)\big(T_2 - T_1\big) +$$
$$+\Big[\tilde{E}(y)\big(A(T_1)\cdot y + B(T_1) - \alpha(y,T_1)\big) + E'(y,0)\big(\tilde{A}\cdot y + \tilde{B} - \tilde{\alpha}(y)\big)\Big]\frac{\big(T_2 - T_1\big)^2}{2} + \quad (7)$$
$$+\tilde{E}(y)\big(\tilde{A}\cdot y + \tilde{B} - \tilde{\alpha}(y)\big)\frac{\big(T_2 - T_1\big)^3}{3}.$$

Таким образом, точным является выражение (5), а в частном случае линейных зависимостей от температуры можно воспользоваться формулой (7).

Анализ результатов

Для примера проведем расчет температурных напряжений для пятислойного композитного керамического диска из работы [1]. Нижний слой состоит из ZrO_2, верхний – ZrB_2 + 20 % SiC, а в промежуточных слоях смесь этих керамик. Значения упругих модулей и КЛТР для температур 1900 °C и 20 °C рассчитаем по температурным зависимостям, приведенным в работах [1, 2].

На рис. 1 представлено сравнение результатов расчетов по формуле (7) – график 1, по формуле (1) со свойствами для температуры T_1 = 1900 °C — график 2 и по формуле (1) со свойствами для температуры T_2 = 20 °C – график 3. Видно, что с учетом зависимости свойств от температуры результаты получились примерно посередине между результатами для нижней и верхней температур. Это логично, исходя из принятой гипотезы о линейных температурных зависимостях. Отличия самых опасных максимальных растягивающих напряжений достигают 70 %. Причем, они наблюдаются в разных слоях в трех расчетах.

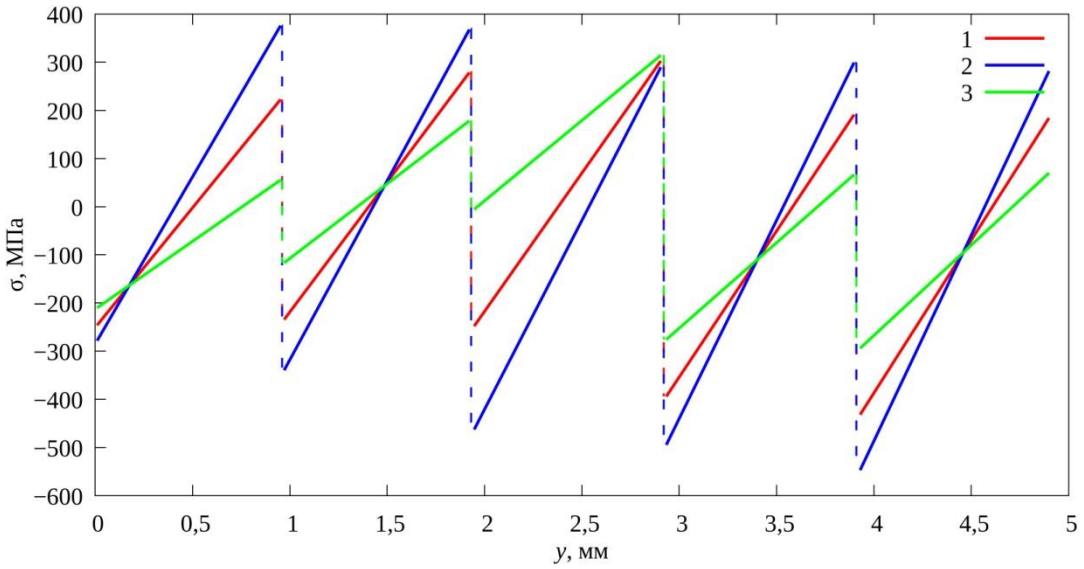


Рис. 1. Распределение остаточных напряжений по толщине слоистого диска

Заключение

В результате модификации известного решения предложены формулы для расчета распределения температурных остаточных напряжений по толщине слоистого композитного диска, возникающих при медленном изменении температуры. Особенностью предлагаемого решения является учет температурных зависимостей модулей упругости и коэффициентов линейного термического расширения слоев композита. Для слоистого керамического композита системы (ZrB_2 + 20 % SiC) - ZrO_2 проведено сравнение результатов, полученных с использованием предложенного решения и без учета температурных зависимостей. Показано, что максимальные растягивающие напряжения локализуются в разных слоях и различаются до 70 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.

Список литературы

1. Зимина В.А., Смолин И.Ю. Анализ остаточных напряжений в многослойной высокотемпературной керамике // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 3. – С. 146–153.

2. Смолин И.Ю., Зимина В.А., Буякова С.П. Оценка температурных остаточных напряжений в слоистом керамическом композите // Механика композитных материалов. – 2022. – Т. 58, № 6. – С. 1175–1192.

УДК 669, 539.381, 296

Анализ стадийности кривых пластического течения акустическим методом

П.В. Исхакова, Е.И. Чупаев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.А. Баранникова
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/1, 634055
E-mail: iskhakova.polina@gmail.com

Analysis of the stages of plastic flow curves using the acoustic method

P.V. Iskhakova, E.I. Chupaev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.A. Barannikova
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/1, 634055
E-mail: iskhakova.polina@gmail.com

Abstract. *The aim of this study is to experimentally establish the relationship between the stages of the plastic flow curve and the change in the propagation velocity of ultrasonic vibrations using the acoustic method for the development of standardized diagnostic methods and unification of the measured parameters for polycrystalline materials. An assessment was made of the change in the parameters of acoustic monitoring during the loading of commercially pure aluminum samples. It was found that the parameters of Rayleigh waves depend on the degree of total deformation, starting from the yield point and up to failure.*
Key words: *deformation, plasticity, localization, metals.*

Введение

Широкое применение алюминиевых сплавов обусловлено рядом ценных свойств, присущих этим сплавам. Среди ценных свойств алюминиевых сплавов наиболее известна их коррозионная стойкость во многих средах и высокая удельная прочность, что позволяет использовать их в самолетостроении и других областях, где снижение собственного веса конструкций имеет большое значение. Расширение применения алюминиевых сплавов в ряде областей техники связано с более глубоким и всесторонним исследованием их акустических свойств, характеризующих распространение упругих колебаний. К акустическим свойствам относятся скорость распространения упругих колебаний или скорость звука, а также затухание упругих колебаний и ряд производных характеристик. Исследование акустических свойств металлов и сплавов представляет интерес со многих точек зрения. Так, знание акустических свойств, в особенности затухания и скорости ультразвука, важно для ультразвуковой дефектоскопии различного рода полуфабрикатов [1]. Акустические свойства должны учитываться при борьбе с шумом. По изменению акустических свойств можно судить о ряде процессов, происходящих в структуре металлов и сплавов [2]. Наконец, в ряде случаев необходимы материалы, которые должны удовлетворять определенным требованиям в отношении акустических свойств.

Первые исследования акустических свойств металлов [3] показали, что в случае алюминия и сплавов на его основе наблюдается меньшее затухание ультразвука, чем в случае других металлических материалов. В настоящее время нашло применение большое число различных методов измерения акустических свойств [1–5]. Ранее акустические свойства – затухание и скорость ультразвука – определяли с использованием непрерывных упругих колебаний. Методы, основанные на распространении непрерывных упругих колебаний, не потеряли своего значения и в настоящее время и продолжают совершенствоваться. Тем не менее в последние годы большее внимание уделяется импульсным методам, при которых ультразвуковые колебания распространяются в исследуемом образце в виде импульсов различной продолжительности и с различной частотой повторения. Измеряя тем или иным

способом время прохождения импульса ультразвука в исследуемом образце и его ослабление, определяют скорость ультразвука и коэффициент затухания [1].

Разработке и совершенствованию методов измерения акустических свойств посвящено большое число работ [2–5]. Можно отметить лишь некоторые из вопросов, касающихся строения твердых тел, которые могут быть изучены с использованием акустических измерений. Это исследования дислокаций и взаимодействия их с атомами примесей и электронами, радиационных дефектов в твердых телах, магнитоупругих эффектов в твердых телах, спин-фононного взаимодействия в кристаллической решетке и т. д. [1, 2].

Целью настоящего исследования является поиск фундаментальных закономерностей изменения скорости распространения ультразвука и способ выявления стадий пластической деформации в процессе одноосного растяжения металла.

Экспериментальная часть

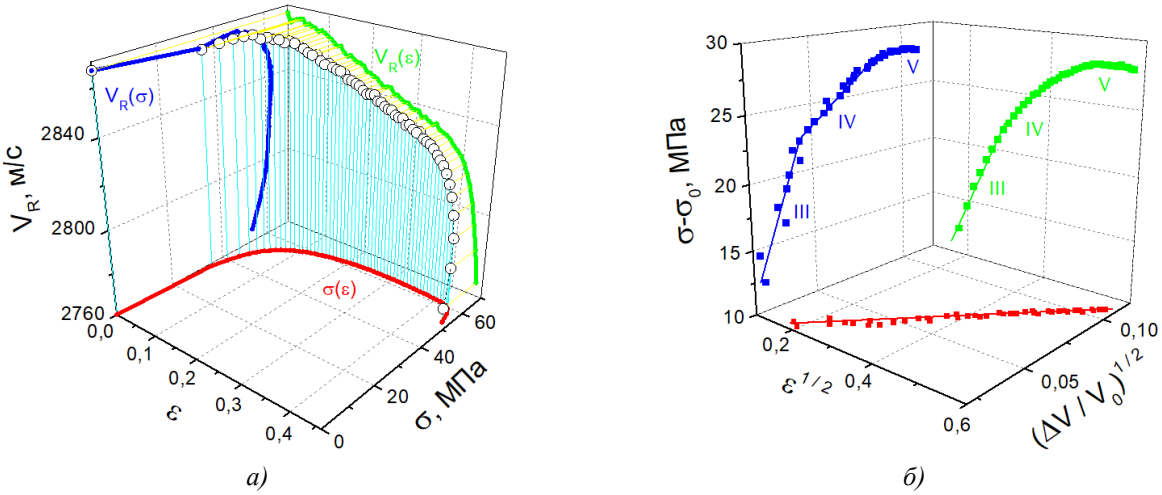
В качестве исходного материала использовались плоские образцы поликристаллического технически чистого алюминия размером 50×10×2мм в отожженном состоянии. Механические испытания плоских образцов проводились по схеме одноосного растяжения на испытательной машине Walter+Bai при комнатной температуре со скоростью $6{,}67\times10^{-5}$ $с^{-1}$. Одновременно с регистрацией кривых нагружения производилась запись изменения скорости ультразвуковых волн в исследуемом сплаве [5, 6]. Автоциркуляционный метод измерения этой величины описан в [1, 3]. Скорость распространения рэлеевских волн определялась как отношение длины пути волны в образце ко времени задержки прихода сигнала на приемный преобразователь относительно излучающего. Время задержки измерялось по осциллограмме, записанной с помощью цифрового осциллографа Rigol DS-2072A-S с частотой дискретизации 2 ГГц.

Результаты

Информативным признаком, характеризующим деформируемость металлов и сплавов, является скорость распространения ультразвуковых волн. Синхронная запись диаграмм растяжения σ(ε) и измерений скорости рэлеевских акустических волн VR позволяет получить зависимости скорости от величины общей деформации VR(ε) и действующего напряжения меняется при растяжении металлов и сплавов. Такие же изменения отражаются на характере кривой течения σ(ε), которая относится к диаграммам параболического типа, на которой фиксируются после упругопластического перехода стадии параболического деформационного упрочнения (по Тейлору) с показателем параболичности n = 0,5 и предразрушения с n <0,5 в уравнении Людвика-Холломона (рис. 1, а). Стадии параболического деформационного упрочнения, предразрушения и шейкообразования выявляются как по прямолинейным зависимостям в координатах напряжение течения σ – деформация ε1/2, так и в координатах напряжение течения σ – относительное изменение скорости распростанения рэлеевских волн $(\Delta V/V_0)1/2$, где V_0 – скорость в исходном недеформированном состоянии, а $\Delta V=(V_0–V)$ – разность скорости в исходном и деформируемом состоянии (рис. 1, б). Согласно [3] скорость распространения ультразвуковых волн возрастает при уменьшении внутренних напряжений в материалах и уменьшается при их увеличении. Это явление связано с возникновением двойного акустического преломления в напряженных объемах и генерацией дефектов кристаллической решетки [1], приводящей к появлению дефекта упругих модулей.

Таким образом, экспериментально наблюдаемый характер изменения скорости распространения рэлеевских акустических волн с ростом деформации (или напряжений) указывает на изменение состояния напряженных областей в деформируемом образце, связанных

с формированием структурных фрагментов с разным уровнем внутренних напряжений в объеме образца. Такие же изменения отражаются на характере кривой течения σ(ε).



а) *б)*

Рис. 1. Зависимости скорости распространения ультразвука от общей деформации и действующего напряжения (а); выявление стадий деформационного упрочнения: III – параболическая стадия, IV – стадия предразрушения, V – шейкообразование (б)

Заключение

В настоящей работе экспериментально установлен сложный характер изменения скорости распространения ультразвука вдоль кривой пластического течения поликристаллов Al. Зависимости скорости рэлеевских акустических волн от величины общей деформации и действующего напряжения являются многостадийными, и их характерные участки надежно разделяют деформационную кривую на отдельные стадии. Проведенные исследования пластической деформации поликристаллов с использованием методики измерения распространения ультразвуковых волн позволили изучить процессы деформирования in situ и выявить дополнительные закономерности деформационного упрочнения поликристаллического алюминия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0011.

Список литературы

1. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М. : Мир, 1972. – 307 с.

2. Блантер М.С. и др. Механическая спектроскопия металлических материалов. – М. : МИА, 1994. – 254 с.

3. Муравьев В.В., Зуев Л.Б., Комаров К.Л. Скорость звука и структура сталей и сплавов. – Новосибирск: Наука, 1996. – 184 с.

4. Муравьев В.В., Муравьева О.В., Байтеряков А.В. Структурно-чувствительные акустические параметры конструкционных сталей. – Ижевск: Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 2020. – 152 с.

5. Зуев Л.Б., Баранникова С.А., Лунев А.Г. От макро к микро. Масштабы пластической деформации. – Новосибирск: Наука, 2018. – 132 с.

6. Баранникова С.А., Надежкин М.В., Исхакова П.В. Исследование механических и акустических свойств деформируемых сплавов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2023. – Т. 66, № 2. – С. 162–167. doi: 10.17073/0368-0797-2023-2-162-167.

УДК 538.911

Влияние продолжительности механической активации на структурно-фазовое состояние порошковой смеси Nb-Al

А.Д. Ишков[1], Д.А. Осипов[1,2]
Научный руководитель: д.ф.-м.н. И.А. Дитенберг
[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, 36, 634055
E-mail: ishkov_a_d@mail.ru

Influence of high-energy ball milling duration on the structural-phase state of Nb-Al powder mixture

A.D. Ishkov[1], D.A. Osipov[1,2]
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Ditenberg
[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: ishkov_a_d@mail.ru

Abstract. *In the present study, the influence of high-energy ball milling duration on the phase composition of the Nb-Al powder mixture was studied. It was determined that different stages of high-energy ball milling duration are characterized by the formation of ordered compounds such as Nb_4Al, Nb_3Al, $NbAl_3$, the presence of which causes microhardness changes.*
Key words*: Niobium-aluminium, High-energy ball milling, Ordered compounds.*

Введение

Высокоэнергетическая механическая активация является эффективным методом получения наноструктурированных материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Этот метод позволяет инициировать твердофазные реакции в порошковых смесях, что обеспечивает формирование упорядоченных соединений [1, 2]. Известно [3, 4], что в процессе механической активации происходит уменьшение размера кристаллитов, увеличение дефектности кристаллической решётки и формирование новых фаз. В частности, в работе [5] показано, что высокоэнергетическая механическая активация способствует образованию упорядоченных соединений, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и увеличением микротвёрдости системы.

Интерес к системе Nb-Al обусловлен возможностью упорядоченных соединений Nb_3Al и $NbAl_3$, которые характеризуются высокой термической стабильностью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью [6, 7].

Целью настоящей работы является исследование влияния продолжительности механической активации на особенности структурно-фазовой трансформации порошковой смеси Nb-Al.

Экспериментальная часть

Использовалась смесь порошков Nb (99,98 %, НБ1) – Al (98 %, ПА-4), взятых в близких к эквиатомной пропорции (49,87 % Nb и 50,13 % Al), в весовых долях соотношение составляет 3Nb:0,88Al. Механическая активация осуществлялась в шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Объём 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 механической активации составляла 1, 1,5, 2, 2,5, 3,5, 4,5, 5,5, 6,5, 10,5 и 20,5.

Морфология и характер распределения элементов исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH (при ускоряющем напряжении 30 кВ) с приставкой Xplore 30 и программным обеспечением для анализа Aztec.

Исследование методом РСА проведено на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием Cu Kα излучения. Анализ фазового состава проведён с использованием ПО Powder Cell 2.4 и «Match!», а также базы данных PDF-2 (The Powder Diffraction File 2).

Микротвёрдость (H_V) определяли методом Виккерса на приборе «Neophot 21» при нагрузке 0,5 Н и выдержке 15 секунд. После механической активации измерения проведены на отдельных порошинках и их конгломератах, для чего изготавливались компакты на основе смеси порошков Nb-Al с эпоксидным клеем.

Результаты

Данные сканирующей электронной микроскопии указывают на изменения в морфологии и распределении элементов порошковой смеси Nb-Al при увеличении продолжительности механической активации. Было определено, что во временном интервале от 1 до 2 минут, изменения в морфологии происходят плавно. После 1 мин механической активации прекурсоры находятся преимущественно в исходном состоянии: алюминий по большей части представляет собой частицы шаровидной формы с гладкой поверхностью, в то же время встречаются и деформированные вытянутые или пластинчатые частицы. После 1,5 мин механической активации морфология и характер распределения изначальных элементов смеси идентичен состоянию после 1 мин механической активации. После 2 мин начинают формироваться конгломераты пластинчатой формы вследствие усиленного взаимодействия частиц ниобия и алюминия.

Значительные изменения происходят после 2,5 и 3,5 мин механической активации. Пластинчатые частицы объединяются в более крупные конгломераты, что сопровождается также увеличением равномерности перемешивания порошковой смеси (рис. 1, а).

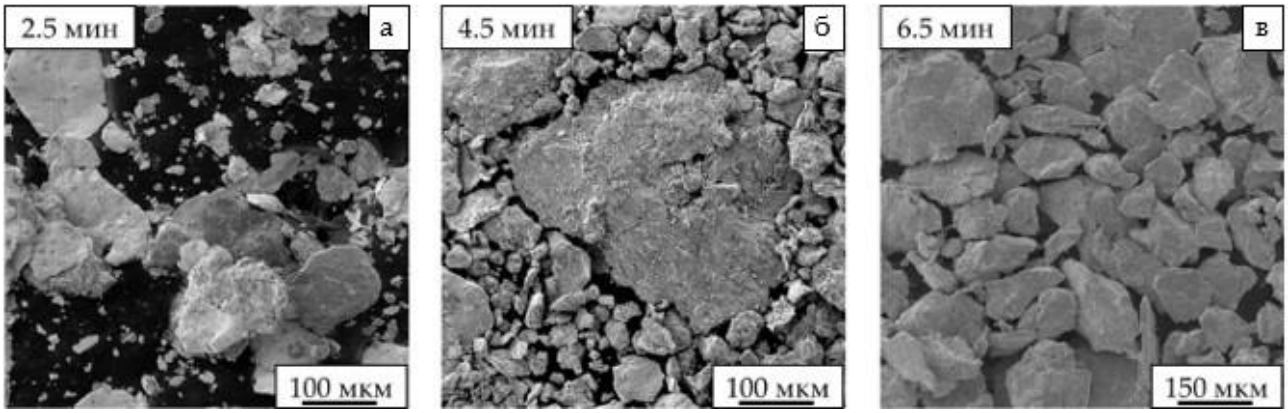


Рис. 1. Морфология порошковой смеси Nb-Al после механической активации продолжительностью (а) 2,5 мин, (б) 4,5 мин, (в) 6,5 мин

После активации продолжительностью 4,5 и 5,5 мин происходит интенсивное дробление ранее сформированных конгломератов, в результате чего остаются единичные крупные конгломераты (рис. 1, б). При этом наблюдается почти однородное распределение элементов с наличием редких областей с повышенной концентрацией Nb или Al.

Существенные изменения в морфологии происходят после 6,5 мин (рис. 1, в). Конгломераты увеличиваются в размерах, при этом наиболее крупные из них могут достигать

1 мм. После 10,5 и 20,5 мин механической активации снова происходит дробление конгломератов с последующим увеличением однородности распределения элементов.

Методом рентгеноструктурного анализа не обнаружено формирование каких-либо новых фаз после обработки продолжительностью от 1 до 2 минут. После 2,5 мин механической активации формируется упорядоченное соединение Nb_4Al, объёмная доля которого составляет около 15 %. После 5,5 мин механической активации обнаружено наличие упорядоченного соединения Nb_3Al, объёмная доля которого повышается с увеличением продолжительности обработки. После 10,5 мин механической активации происходит образование упорядоченного соединения $NbAl_3$.

Установлено, что зависимость микротвёрдости от продолжительности механической активации системы Nb-Al имеет стадийный характер: I стадия охватывает интервал от 1 до 2,5 мин механической активации и характеризуется малым увеличением H_V. На стадии II (от 2,5 до 3,5 мин) наблюдается резкое увеличение значений H_V, достигающее 2,49 ГПа. При этом после 3,5 мин механической активации существенно возрастает разброс значений, что свидетельствует о повышении неоднородности структурно-фазового состояния. На стадии III (от 3,5 до 10,5 мин) происходит замедление увеличения H_V. Наиболее продолжительная стадия IV (от 10,5 до 20,5 мин) характеризуется приращением микротвёрдости всего на 0,24 ГПа, при этом разброс значений микротвёрдости на этой стадии (± 0,5 ГПа) является максимальным по сравнению с остальными стадиями.

Заключение

В процессе исследования после механической активации продолжительностью 5,5 и 10,5 мин было обнаружено формирование таких упорядоченных фаз, как Nb_3Al и $NbAl_3$, которые в равновесных условиях формируются, соответственно, при температурах 2060 °C и 1680 °C.

Резкое увеличение значений H_V на стадии II является следствием интенсификации процессов перемешивания исходных компонентов и формирования конгломератов, что способствует синтезу упорядоченных соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, № 1–2. – P. 1–184.

2. J.S. Benjamin. Mechanical Alloying – A Perspective // Metallurgical Transactions. – 1990. – Vol. 45, № 2. – P. 122–127.

3. Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Ponomarev V.I., Son S.F. Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system: Influence of mechanical activation // Physica B: Condensed Matter. – 2010. – Vol. 405, № 2. – P. 778–784.

4. Mostaan H., Karimzadeh F., Abbasi M.H. Synthesis and formation mechanism of nanostructured $NbAl_3$ intermetallic during mechanical alloying and a kinetic study on its formation // Thermochimica Acta. – 2012. – Vol. 529. – P. 36–44.

5. Ditenberg I.A., Osipov D.A., Korchagin M.A., Smirnov I.V., Grinyaev K.V., Gavrilov A.I. 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. 32, № 10. – P. 3447–3455.

6. Karpov M.I., Korzhov V.P., Prokhorov D.V., Vnukov V.I., Kiiko V.M., Tolstun A.N., Kolobov Yu.R., Golosov E.V. Structure and properties of Nb-Al alloys prepared by power metallurgy // Russian Metallurgy. – 2013. – Vol. 2013. – P. 251–255.

7. F. Layachi, M.Y. Debili, H. Bedboudi. Structure and corrosion behaviour of Al-Nb alloys // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – Vol. 58. – P. 360-380.

УДК 621.74

Рентгеноструктурные исследования аддитивно полученного образца титанового сплава Ti-6Al-4V при газофазном наводораживании

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

XRD analysis of the additively obtained Ti-6Al-4V sample during its gas-phase hydrogenation

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 of 3D-printed titanium Ti-6Al-4V alloy sample obtained by wire-feed electron beam additive manufacturing was studied using optical microscopy. Phase transitions in the sample under hydrogenation were investigated using XRD analysis. Comparative analysis of sample's structure before and after hydrogenation at 450 °C was performed using transmission electron microscopy. Features of titanium hydride formation in additively obtained Ti-6Al-4V sample were discussed.*

Key words: *additive technologies, EBAM, titanium Ti-6Al-4V alloy, X-Ray Diffraction analysis, in situ investigations.*

Введение

Одним из наиболее перспективных материалов для аддитивных технологий (АТ) является титан и его сплавы [1], и, в частности, сплав Ti-6Al-4V. Однако из-за постоянного теплового воздействия и неравномерного охлаждения в процессе аддитивного производства, изделия, полученные АТ из титановых сплавов, по структуре отличаются от традиционно полученных изделий. Следует ожидать, что взаимодействие аддитивно полученных титановых сплавов с активными газами, в том числе с водородом, также будет иметь свои особенности. Для расширения возможностей по применению аддитивно полученных титановых сплавов следует изучать их структуру в конкретных условиях, возникающих на практике, в том числе в средах, насыщенных водородом. Целью работы является рентгеноструктурное исследование аддитивно полученного образца титанового сплава Ti-6Al-4V при газофазном наводораживании.

Экспериментальная часть

3D-напечатанный брусок в форме параллелепипеда с размерами 18×12×60 мм был получен плавлением проволоки Ti-6Al-4V в вакууме 1,3 × 10^{-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. Из 3D-напечатанного бруска методом электроискровой резки был вырезан образец 5×5×0,1 мм. Аттестация микроструктуры образца до наводораживания произведена на оптическом микроскопе Zeiss Axiovert 40 MAT. Образцы Ti-6Al-4V предварительно нагревали до 450 °C со скоростью а затем насыщали водородом в течение 90 минут. Исследования структуры образца после наводораживания проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100F (JEOL) с приставками GATAN (JEOL) и EDS-анализа (JEOL).

Результаты

Зёренная структура 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V до наводораживания состояла из первичных зерен β-фазы, размеры которых варьировались в пределах 150–250 мкм (рис. 1, а). Внутри первичных зёрен β-фазы наблюдались пластины α-Ti (рис. 1, б), их продольные размеры достигали 30 мкм.

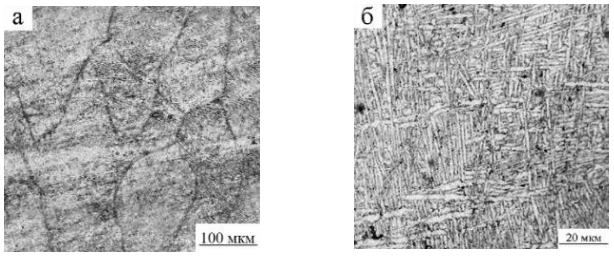


Рис. 1. Оптические изображения зёренной структуры (а) и пластин α-Ti (б) 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V до наводораживания

На рис. 2 представлены дифрактограммы образца Ti-6Al-4V. Из рис. 2, а видно, что, нагрев образца не привёл к перераспределению интенсивности рентгеновских пиков, то есть объёмная доля фаз не изменилась. Как видно из рис. 2, б и табл. 1, после 28 минут наводороживания в образце Ti-6Al-4V развиваются фазовые превращения, проявляющиеся, прежде всего, в снижении интенсивности рентгеновских пиков α-Ti. Кроме того, после α”-фаза образуется из α-Ti и затем превращается в β-Ti. Последнее подтверждается одновременным увеличением интенсивности пика β-Ti (110) и уменьшением интенсивности пика α”-Ti (020).

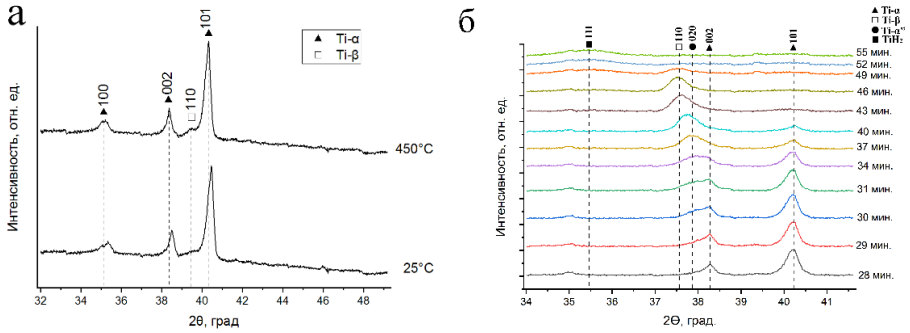


Рис. 2. Дифрактограммы 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V до и после нагрева (а) и в процессе газофазного наводораживания при температуре 450 °С (б)

Таблица 1

Объемная доля фаз в 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V, определенная в различные времена его наводораживания

Время, мин	Объемная доля, %			
	α-Ti	β-Ti	α’’-Ti	TiH_2
0	94,6	5,4	0	0
28	94,6	5,4	0	0
30	85,9	4,1	10,0	0
34	68,2	1,9	29,8	0
37	39,2	23,4	37,4	0
40	24,6	42,4	33,0	0
43	19,6	57,8	22,6	0
46	9,8	75,2	15,0	0
49	0	73,6	0	26,4
55	0	0	0	100

Возникновение орторомбической α”-фазы, не характерной для традиционно полученного сплава Ti-6Al-4V, в процессе наводораживания может быть связано с эффектом разделения легирующих элементов в титановом сплаве, при котором локальная концентрация β-стабилизирующих элементов оказывается достаточно высокой для образования орторомбической α” фазы, но недостаточной, чтобы стабилизировать β фазу, а также наличием микронапряжений в образце, появившихся в процессе 3D-печати образца.

Дальнейшее наводораживание (после 47 минут) приводит к полному исчезновению рефлексов α”-Ti. В этот же момент интенсивность рефлекса (110) фазы β-Ti достигает своего максимума. После 52 минут гидрирования, когда образец поглотил количество водорода, превышающее предел растворимости в β-фазе (1,5 % [2]), на дифрактограммах появляется новый рефлекс, соответствующий фазе TiH_2 (111). При дальнейшем гидрировании данная фаза стабилизируется, и после 55-й минуты β-титан полностью переходит в стабильный гидрид.

Металлографические исследования образца после наводораживания выявили неоднородность зёренной структуры (рис. 3, а). На оптическом изображении также наблюдаются растрескивания, образовавшиеся в процессе поглощения водорода. Просвечивающая электронная микроскопия позволила выявить наличие в образце вытянутых частиц гидрида титана, продольные размеры которых варьируются в пределах 20–150 нм (рис. 3, б). Частицы гидрида встречаются как внутри кристаллов α-Ti, так и внутри кристаллов β-Ti. Размеры частиц гидрида ограничены размером кристаллов той фазы, в которой они образуются.

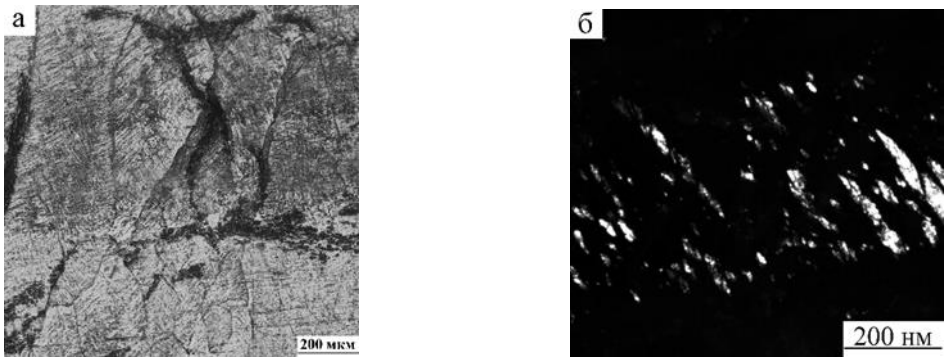


Рис. 3. Оптическое изображение зёренной структуры (а) и ПЭМ-изображение в тёмном поле частиц TiH_2 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V после наводораживания

Заключение

На основе проделанной работы сделаны следующие выводы:

1. Показано, что в исследуемом образце при температуре 450 °C и водородном насыщении наблюдается следующая серия фазовых переходов: α+β → α+β+α” → β +δ → δ, где δ – фаза гидрида титана TiH2.
2. Анализ электронно-микроскопических изображений аддитивно полученного образца Ti-6Al-4V после наводораживания показал, что размеры кристаллов гидрида титана, формирующихся при наводораживании, ограничены размерами кристаллов той фазы, в которой они образуются.

Список литературы

1. Полькин И.С. Аддитивные технологии титановых сплавов // Технология лёгких сплавов. – 2015. – № 3. – С. 11–16.
2. Pei Sun, Z. Zak Fang, Mark Koopman, et al. An experimental study of the (Ti–6Al–4V)–xH phase diagram using in situ synchrotron XRD and TGA/DSC techniques // Acta Materialia – 2015. – № 84. – P. 29–41.

УДК 539.2:548.4

Особенности взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и ниобии

Д.А. Картавый
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dak110@tpu.ru

Features of the interaction of hydrogen with vacancies in alpha zirconium and niobium

D.A. Kartavyy
Scientific Supervisor: PhD, L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dak110@tpu.ru

Abstract. *The results of a first-principles study of the position and binding energy of hydrogen atoms near vacancies in Zr/Nb metals using the density functional theory are presented. The hydrogen atoms occupy tetrahedral and octahedral interstitial sites near the vacancy in metal lattice. It was reveal that the tetrahedral sites for hydrogen near the vacancy in niobium are unstable. In a zirconium lattice near a vacancy, it is energetically more preferable for a hydrogen atom to occupy an interstitial site in the basal plane.*
Key words*: hydrogen, vacancy, metal, first-principles calculation*

Введение

Водородное охрупчивание и радиационные повреждения являются одними из наиболее значимых факторов, ограничивающих срок службы материалов в системах водородной и ядерной энергетики. В связи с этим разработка материалов с повышенной стойкостью к воздействию водорода и радиационным повреждениям остается актуальной задачей. Одним из перспективных подходов является разработка функционально-градиентных материалов. Это однофазные или композитные материалы, состав или структура которых изменяется непрерывно или поэтапно, что приводит к локальным изменениям свойств в одном или нескольких направлениях. Изменяя свою микроструктуру, они могут достигать определенных физических и механических свойств, включая повышенную эффективность поглощения дефектов и улучшенную динамику диффузии. Разработка таких материалов на основе наноструктурированных металлических слоев Zr/Nb на подложке из циркониевого сплава Zr1%Nb открывает новые возможности для создания материалов, способных функционировать в экстремальных условиях. Целью данной работы является определение особенностей взаимодействия водорода с вакансиями в решетках Zr и Nb.

Экспериментальная часть

В работе расчеты производились в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционных присоединенных волн с обменно-корреляционным потенциалом GGA-PBE [1], выполненные в пакете программ ABINIT [2]. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке систем цирконий-водород вакансия и ниобий-водород вакансия. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мэВ/Å. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 820 эВ. Расчетные суперячейки представляли собой блок элементарных ячеек ГПУ и ОЦК решеток 3×3×2 для циркония и ниобия соответственно. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке *k*-точек 6×6×6 и 6×6×9 неприводимой части зоны Бриллюэна для циркония и ниобия соответственно.

Результаты

На рис. 1 представлены расчетные ячейки циркония и ниобия. Для исследования взаимного влияния водорода и вакансий на энергетику их взаимодействия с цирконием и ниобием были рассчитаны энергия связи водорода E_H с Zr и Nb, системами Zr-vac и Nb-vac:

$$E_H = E(Me_{N-x}) + \frac{1}{2}E(H_2) - (Me_{N-x}H), \quad (1)$$

энергия образования вакансий E_{vac} в Zr и Nb, в системах Zr-H и Nb-H:

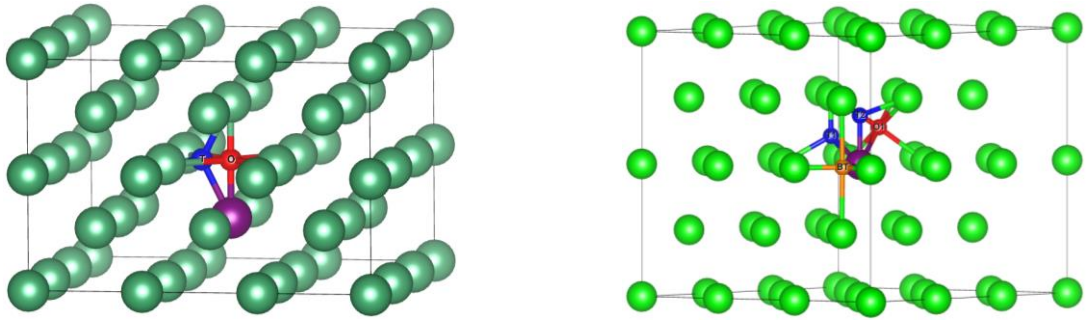
$$E_{vac} = E(Me_{N-x}) - \frac{N-x}{N}E(Me_N) \quad (2)$$

$$E_{vac} = E(Me_{N-x}H) + \frac{x}{N}E(Me_N) - E(Me_NH) \quad (3)$$

и энергия связи водорода с вакансиями E_{H-vac} в цирконии и ниобии:

$$E_{H-vac} = E(Me_NH) + E(Me_{N-x}) - E(Me_N) - E(Me_{N-x}H), \quad (4)$$

где $E(Me_N)$, $E(Me_NH)$, $E(Me_{N-x})$ и $E(Me_{N-x}H)$ – полные энергии, соответственно, чистых металлов и систем Me-H, Me-vac и Me-H-vac с концентрацией вакансий x/N (x и N – количество вакансий и узлов решетки в расчетных ячейках, соответственно), $E(H_2)$ – энергия молекулы водорода.



а) б)

Рис. 1. Расчетные ячейки систем ниобия (а) и циркония (б). Синим цветом показаны тетраэдрические междоузлия идеальных решеток, красным – октаэдрические, оранжевым – положение в базальной плоскости. Фиолетовым цветом обозначено место образования вакансии

Результаты расчетов приведены в табл. 1. В таблице отсутствуют данные о системах Nb-vac-H^T и Zr-vac-H^{T1}, так как они являются неустойчивыми. При релаксации решетки ниобия с вакансией атом водорода из тетраэдрического междоузлия смещается в октаэдрическое. В решетке циркония с вакансией атом водорода в результате релаксации уходит из междоузлия T1 в ближайшее положение BT в базальной плоскости.

Таблица 1

Энергии связи водорода, энергии образования вакансии и водород-вакансионного комплекса в ниобии и цирконии

Система	E_H, эВ	E_{vac}, эВ	E_{H-vac}, эВ
Nb-vac	–	2,851	–
Zr-vac	–	2,046	–
Nb-H^O	0,020	–	–
Nb-H^{T1}	0,398	–	–
Zr-H^O	0,392	–	–
Zr-H^{BT}	0,332	–	–
Zr-H^{T2}	0,462	–	–
Nb-vac-H^O	0,675	2,196	0,655
Zr-vac-H^O	0,639	1,798	0,248
Zr-vac-H^{BT}	0,661	1,717	0,329
Zr-vac-H^{T2}	0,572	1,936	0,110

Из табл. 1 видно, что наличие вакансии в решетке увеличивает энергию связи водорода с металлами. Благодаря вакансии октаэдрическое междоузлие для водорода в ниобии перестает быть метастабильным. Растворение водорода в решетке металла уменьшает энергию образования вакансии в ней. Водороду энергетически выгодно формировать комплексы с вакансией, энергия связи водорода с вакансией варьируется от 0,110 до 0,329 эВ в цирконии и составляет 0,655 эВ в ниобии.

На рис. 2 представлено распределение валентной электронной плотности в системах Nb-vac-H и Zr-vac-H. Из рис. 2 видно, что водород уменьшает объем вакансии. Также водород уменьшает электронную валентную плотность в вакансии.

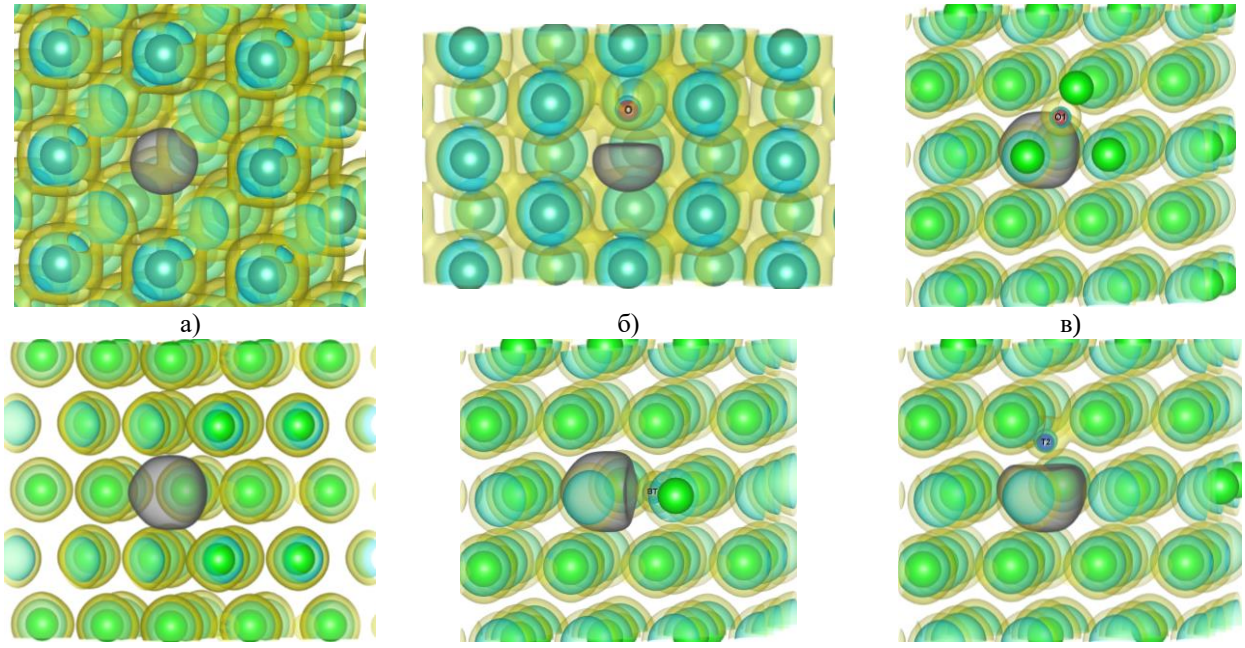


Рис. 2. Распределение электронной валентной плотности в системах с вакансией и водородом: Nb-vac (а), Nb-vac-H^{O} (б), Zr-vac-H^{O1} (в), Zr-vac (г), Zr-vac-H^{BT}(д), Zr-vac-H^{T2}(е). Значениям электронной плотности 0,01, 0,04 и 0,1 эл/Å^3 соответствуют изоповерхности серого, желтого и голубого цветов

Заключение

В работе проведено первопринципное исследование особенностей взаимодействия водорода с вакансиями в альфа-цирконии и ниобии. Вблизи вакансии в ниобии тетраэдрические междоузлия для водорода являются неустойчивыми. В решетке циркония вблизи вакансии атому водорода энергетически наиболее выгоднее занимать междоузлие в базальной плоскости. Показано, что наличие вакансии в решетках ниобия и циркония увеличивает энергию связи водорода с металлами. Растворение водорода в ниобии и цирконии уменьшает энергию образования вакансии в них. В работе исследовано распределение валентной электронной плотности вблизи водород-вакансионных комплексов. Показано, что водород уменьшает объем вакансии. Также водород уменьшает электронную валентную плотность в вакансии.

Список литературы

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

2. ABINIT – abinit [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.abinit.org – 27.01.20.

УДК 621.437

Численное исследование влияния условий зажигания на эффективность сгорания в циклоидальном поршневом двигателе

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

Numerical investigation of the influence of ignition conditions on combustion efficiency in a cycloidal piston 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 Prospekt, 10/4, 634055
E-mail: kasaev.d.v@yandex.ru

Abstract. *This study explores the numerical simulation of the operational dynamics within a cycloidal rotary engine (CRE), employed as both a range extender for electric vehicles and a power generator. The baseline configuration is a 70 cc CRE, featuring peripheral intake and exhaust manifolds integrated into the rotor design. To model the combustion process, a dynamic computational mesh was constructed, utilizing structured rectangular elements to represent the combustion chamber. Additionally, an innovative algorithm was devised to govern the movement of mesh nodes in alignment with the unique kinematics of the CRE. The investigation delves into the influence of ignition timing on critical aspects such as flame propagation, combustion behavior, and the formation of pollutants, employing a two-dimensional simulation framework. Special attention is given to analyzing the thermal efficiency metrics across varying ignition timing scenarios, offering insights into optimizing performance and emissions within the CRE system.*
Key words*: ignition timing, numerical simulation, cycloidal rotary engine.*

Введение

Малогабаритные беспилотные летательные аппараты (БПЛА) широко используются как в гражданской, так и в военной сферах. Однако большинство источников питания, применяемых в них, основаны на батареях, что имеет недостаток короткого времени автономной работы [1]. Поэтому крайне важно найти малогабаритные силовые установки, обеспечивающие длительное время работы. 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]. Эти преимущества делают ЦПД еще более перспективным для применения в области малогабаритных БПЛА. Камера сгорания ЦПД имеет углубленную структуру с большим объемом, что предоставляет больше возможностей для оптимизации ее конструкции и стратегии зажигания. Однако это также увеличивает сложность потока смеси и процесса сгорания в корпусе ЦПД. Для любого двигателя оптимизация зажигания является одним из наиболее важных методов повышения его характеристик сгорания [3]. Чтобы улучшить эффективность сгорания и стабильность зажигания роторного двигателя, ученые предложили применять некоторые новые методы зажигания, такие как пилотное пламя, лазерное зажигание, турбулентное горячее струйное зажигание. Тем не менее, применение этих новых методов зажигания для роторных двигателей все еще находится на предварительной

экспериментальной стадии, поэтому наиболее распространенным методом остается использование свечей зажигания.

Постановка задачи

Базовым двигателем для моделирования является ЦПД XMv3 американской компании LiquidPiston [4]. Это четырехтактный двигатель с искровым 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 в диапазоне от 2000 об/мин до 5000 об/мин. ЦПД работает на стехиометрической смеси бензина и воздуха.

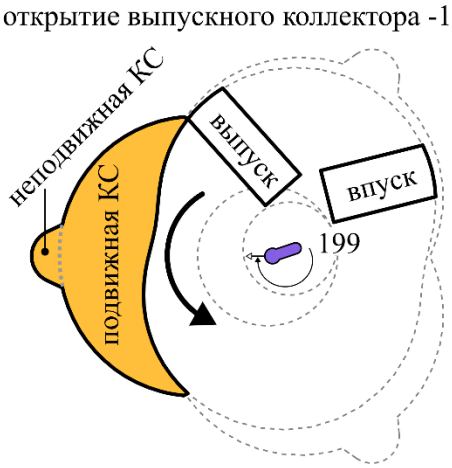


Рис. 1. Схема циклоидального поршневого двигателя

На рис. 1 представлена схема циклоидального поршневого двигателя. Его три КС работают по точно такому же принципу, и все они включают четыре такта: впуск, сжатие, рабочий ход и выпуск. Момент зажигания определен на -30 CA до ВМТ.

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 (EDC). Теплопотери в ЦПД рассчитывались на основе формулы, предложенной Ханом и Рейтцем [5].

Результаты

Изменение времени зажигания существенно влияет на процессы воспламенения и сгорания смеси. Распределение теплового КПД в диапазоне изменения времени зажигания от – 40° до – 20° поворота коленчатого вала (CA) показано на рис. 2. Анализ распределений тепловой эффективности для различных режимов работы двигателя показал, что при частотах вращения коленчатого вала 4000 и 5000 об/мин характеристики КПД в диапазоне времени зажигания от – 40° до – 30° CA практически идентичны. Однако для более низких оборотов (2000 и 3000 об/мин) наблюдается увеличение теплового КПД на 5 % по сравнению с базовым временем зажигания (– 30° CA). Данное явление объясняется возникновением вихревой структуры с развитой турбулентностью в области расположения свечи зажигания. Такая структура способствует макроскопическому растяжению

фронта пламени, что, в свою очередь, интенсифицирует процессы сгорания и повышает эффективность преобразования энергии.

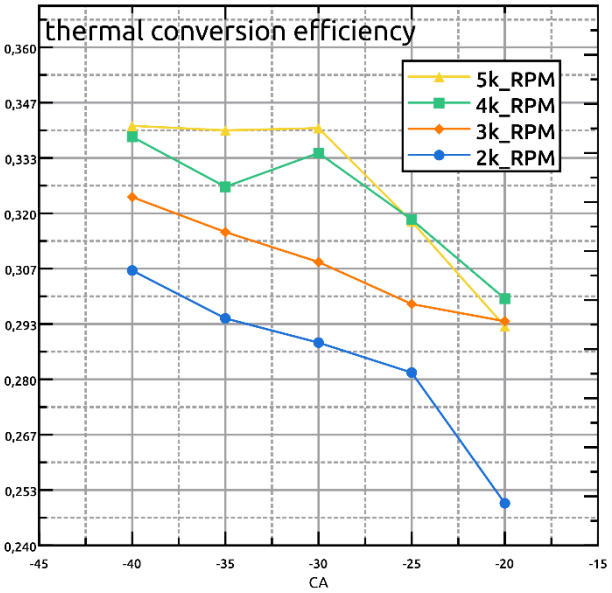


Рис. 2. Тепловой КПД циклоидального поршневого двигателя

Оптимальное значение угла опережения зажигания для ЦПД составляет -40° CA, что обеспечивает максимальный термический КПД во всем исследуемом диапазоне оборотов. Однако следует отметить, что после достижения значения -30° CA наблюдается снижение термического КПД, что связано с ухудшением условий распространения фронта пламени и увеличением потерь энергии. В ЦПД в составе гибридных силовых установок время зажигания может быть оптимизировано под конкретные условия эксплуатации.

Заключение

Проведено численное моделирование для циклоидального поршневого двигателя с разными временами зажигания. Исследовано влияние времени зажигания на рабочие процессы двигателя. Было показано, что изменение времени зажигания оказывают влияние на процесс горения. Стратегия времени зажигания в диапазоне от -40° до -30° CA была рекомендована для применения в новых устройствах преобразования энергии.

Список литературы

1. Jin Y. et al. Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery // Advanced Energy Materials. – 2017. – Vol. 7, № 23 – P. 1700715.

2. Бениович В.С., Апазиди Г.Д., Бойко А.М. Ротопоршневые двигатели. – М.: Машиностроение, 1968.

3. Gong C. et al. Influence of ignition timing on combustion and emissions of a spark-ignition methanol engine with added hydrogen under lean-burn conditions // Fuel. – 2019. – Vol. 235. – P. 227–238.

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. Han Z., Reitz R.D. Turbulence Modeling of Internal Combustion Engines Using RNG κ-ε Models // Combustion Science and Technology. – 1995. – Vol. 106, № 4–6 – P. 267–295.

УДК 669.018.2:539.4.016.3

Влияние длительного отжига на структурно-фазовое состояние и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали

А.В. Ким, П.А. Пахолкина
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 long-term annealing on structural-phase state and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel

A.V. Kim, P.A. Paholkina
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 100 hours on the structural-phase state and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel VNS-53-SH has been studied. It is shown that the amount of nitrides of Cr_2N type increases as a result of long-term annealing compared to shorter annealing time. Not so remarkable $M_{23}C_6$ carbides content increasing was observed after 10 hours of annealing. At the same time, the strength properties of the steel do not decrease significantly and the relative elongation remains close to the level of the quenched state.*
Key words*: austenitic steel, high nitrogen steel, annealing*

Введение

В хромоникелевых аустенитных сталях (300-й серии, AISI 316 и 321) основными частицами, выделяющимися при отжиге при температурах 700–900 °C, являются карбиды типа $M_{23}C_6$ (M – Cr, Fe), M_6C (M – Cr, Fe) и карбонитриды MX (M – Ti, V, Nb, Mo, X – C, N). Легирование аустенита азотом способствует преимущественному выделению при этих температурах нитридов Cr_2N и MN (NbN, TiN и др.) и/или сложных Z-фазных нитридов (при длительном старении) [1]. Высокоазотистые аустенитные стали (с содержанием азота более 0,3 ат. %) благодаря своим уникальным свойствам широко используются в различных отраслях промышленности, включая авиастроение, медицину и машиностроение. Они имеют стабильную аустенитную структуру, высокие значения прочности, пластичности и ударной вязкости в закаленном состоянии, отличную коррозионную стойкость в агрессивных средах [2]. Легирование азотом повышает твердость и прочность аустенитных сталей за счет увеличения эффективности твердорастворного упрочнения и образования мелких частиц карбонитридов [2]. Кроме того, низкие значения энергии дефектов упаковки (≈ 15–27 мДж/м²) способствуют образованию планарных дислокационных субструктур и деформации двойникованием. Выделение большой доли нитридов Cr_2N может нивелировать эти преимущества, отрицательно влияя на механические свойства и коррозионную стойкость сталей. Это ограничивает возможность эксплуатации высокоазотистых сталей в условиях повышенных температур, высоких механических нагрузок и агрессивных атмосфер.

Возможность выделения различных дисперсных частиц при высокотемпературном отжиге высокоазотистых аустенитных сталей со сложной системой легирования обусловливает интерес к исследованию структурно-фазовых превращений в этих сталях. В настоящей работе исследовано влияние отжига при 700 °C в течение 100 ч на структурно-фазовое состояние и механические свойства высокоазотистой аустенитной стали ВНС-53-Ш.

Экспериментальная часть

Исследована высокоазотистая аустенитная сталь ВНС-53-Ш (08Х21Г11АН6) в исходном состоянии и после отжига. Исходное состояние получено закалкой от 1100 °С с выдержкой в течение 1 часа. После закалки образцы были отожжены при Т = 700 °С в течение 100 часов.

Механические испытания проводили при температуре 20 °С методом активного растяжения с использованием образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 13×2×1 мм. 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 микроструктуры были проведены с помощью растрового электронного микроскопа высокого разрешения (РЭМ) Apreo 2S с полевой эмиссией и оптического микроскопа (ОМ) «AXIOVERT-200MAT».

Результаты

В исходном состоянии структура высокоазотистой стали ВНС-53-Ш представляет собой относительно равноосные аустенитные зернами, внутри которых присутствуют двойники отжига шириной от нескольких до десятков микрон [3]. Средний размер зерна составляет ≈ 42,4 мкм. В результате отжига эти значения не изменяются (рис. 1, а). Внутри зерен в закаленном состоянии присутствуют включения грубодисперсных частиц типа MX (где M = Cr, Mo, V, X = N, C), объемная доля которых незначительна. В результате отжига объемная доля этих частиц не изменяется.

Проведенные исследования показали, что после отжига в стали наблюдаются ячеистые выделения нитридов хрома типа Cr_2N (рис. 1). Ламели Cr_2N выделяются по механизму прерывистого распада, образуя ячейки нитрида, чередующиеся с матрицей, обедненной по азоту и хрому. При исследовании стали после 10 часов отжига при температуре 700 °С показано, что доля нитридов Cr_2N незначительна и основной процесс, происходящий в этих условиях – выделение карбидов $M_{23}C_6$ на некогерентных границах двойников и границах зерен [4]. Увеличение длительности отжига до 100 часов привело к интенсивному выделению нитридов Cr_2N. Металлографические исследования показали преимущественное травление ячеек нитридов с окружающей их матрицей, что связано с обеднением твердого раствора по хрому и азоту при выделении частиц (рис. 1, б). По следам от вытравленных частиц можно выявить их характерную морфологию.

Изменение контраста на РЭМ изображениях вблизи границ зерен (рис. 1, в, г) связано с обеднением приграничных областей по хрому. По изображениям, полученным методами, РЭМ, была проведена оценка площади поверхности, занятой «перлитоподобными» областями (рис. 1, г), представленными ячеистыми выделениями нитридов хрома и обедненной по легирующим элементам матрицы, которая составила около 25 %. При этом площади, занятые нитридными частицами, составляют 5 %. Нитриды хрома в объеме стали выделяются неоднородно. Обнаружены зерна с повышенной долей частиц Cr_2N, а также практически не содержащие указанные частицы.

Испытания на растяжение показали, что после длительного отжига предел текучести стали составляет 412 МПа, предел прочности 775 МПа при относительном удлинении 46,1 %. В исходном состоянии эти значения составляют 523 и 837 МПа и 38,9 %, соответственно [3]. Таким образом, в результате длительного отжига наблюдается снижение прочностных и повышение пластических свойств стали, что может быть связано с процессами отпуска дислокационной субструктуры. Отрицательного влияния повышенной доли нитридов хрома Cr_2N на пластичность не обнаружено.

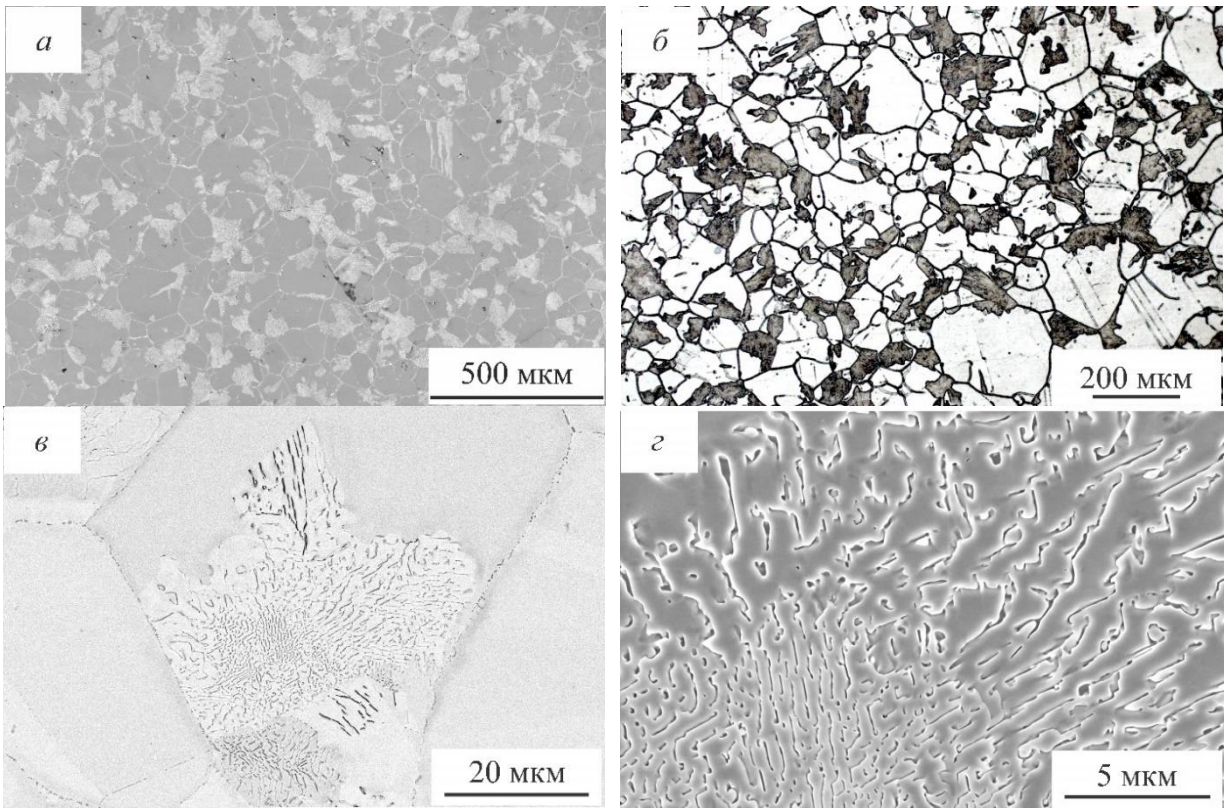


Рис. 1. Микроструктура стали после отжига в течение 100 часов: зеренная структура при увеличении ×120, РЭМ (а); зеренная структура при увеличении ×100, ОМ (б); нитриды Cr_2N при увеличении ×2500, РЭМ (в); нитриды Cr_2N при увеличении ×10000, РЭМ (г)

Заключение

Показано, что отжиг высокоазотистой аустенитной стали при 700 °С продолжительностью 100 ч приводит к интенсивному выделению нитридов типа Cr_2N по механизму прерывистого распада. Прочностные свойства стали в результате отжига уменьшаются примерно на 100 МПа по сравнению с исходным состоянием, оставаясь при этом на достаточно высоком уровне (предел текучести не менее 400 МПа). Отрицательного влияния выделившихся частиц нитрида хрома на механические свойства не обнаружено. Относительное удлинение в результате длительного отжига возрастает по сравнению с исходным состоянием.

Авторы выражают благодарность Кушнеревой Д.С. (НИИ Металлургической технологии, г. Ижевск) за предоставленные образцы стали. Механические испытания и структурные исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Список литературы

1. Sournali T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels // Mat. Sci. Tech. – 2001. – Vol. 17, № 1. – P. 1–14.

2. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M. Nitrogen Steels and High Nitrogen Steels. Industrial Technologies and Properties [in Russ.] // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2019. – Vol. 62, № 3. – P. 173–187.

3. Kim A.V., Akkuzin S.A., et al. Grain structure and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel VNS-53-SH after warm multidirectional isothermal forging // Letters on Materials. – 2023. – Vol. 13.

4. Kim A.V., Polekhina N.A., Litovchenko I.Yu., Akkuzin S.A. Annealing effect on structure, phase composition and mechanical properties of high-nitrogen austenitic steel // Russian Physics Journal. – 2025. – Vol. 67. – P. 1634–1640.

УДК 531

Влияние скручивания двухмерной тетрахиральной структуры на трехмерный метаматериал

С.С. Киселев, Е.А. Казанцева, К.В. Иохим, Л.Р. Ахметшин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4, 634055
E-mail: kss90@narod.ru

Effect of rotating of a 2D tetrachiral structure on a 3D metamaterial

S.S. Kiselev, E.A. Kazantseva, K.V. Iokhim, L.R. Akhmetshin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: kss90@narod.ru

Abstract. *This paper presents a numerical study of a 2D and 3D tetrachiral metamaterials and the effect of unit cell parameters on its mechanical behavior. Their structure consists of tetrachiral elements providing a non-conventional behavior under uniaxial tension. A uniaxial loading of the mechanical metamaterial sample is simulated as a quasistatic problem within the linear elasticity theory. The highest strain estimated by the deviation of the metamaterial sample from the initial position is observed at an optimal ratio of ligament length to ring size.*
Key words*: mechanical metamaterial, tetrachiral structure, mathematical modeling, rotating, twisting.*

Введение

Механические метаматериалы представляют собой специальным образом структурированные среды, обладающие необычными эффективными свойствами, например, нулевым или отрицательными значениями коэффициента Пуассона. Такие материалы названы ауксетиками [1]. Они интересны тем, что демонстрируют необычное поведение в поперечном направлении при продольном деформировании: при растяжении расширяются, а при сжатии сужаются. Существует много различных типов ауксетических материалов с отрицательным значением коэффициента Пуассона [2]. Одним из таких типов является метаматериал, элементарная ячейка которого состоит из хиральных элементов. Другой интересной особенностью хиральных механических метаматериалов является, эластичный аналог оптической активности в трехмерных хиральных структурах [3], преобразующий одну поперечную линейно-поляризованную упругую волну в ортогональную поперечную. В статическом случае такая «механическая активность» связана с появлением дополнительной степени свободы. Известно, что обычное упругое твердое тело не может вращаться при его растяжении или сжатии. Это демонстрирует как эксперимент, так и теоретическое описание упругого деформирования в рамках обычной континуальной механики Коши.

Механическое поведение трехмерных метаматериалов зависит от их структуры [4], которая часто состоит из элементов, построенных на плоскости. Однако исследований, посвященных связи двухмерных и трехмерных метаматериалов, мало.

Экспериментальная часть

В настоящей работе тетрахиральную структуру составляет кольцо и четыре связки, соединенные с кольцом по касательной (рис. 1). Пять параметров, характеризуют тетрахиральную структуру l – длина одной элементарной ячейки, r_1 – параметр внутреннего

радиуса кольца, r_2 – параметр внешнего радиуса кольца, t – параметр толщины связки, h – параметр ширины тетрахиральной грани и θ – угол наклона ребра. Тетрахиральная структура выбрана из-за своих конструкторских особенностей, заключающихся в том, что при приложении одноосной нагрузки (сжатие/растяжение) появляется дополнительная степень свободы, а именно вращение. Плоский тетрахиральный метаматериал – это совокупность тетрахиральных структур, уложенных на плоскости. Трехмерный образец из метаматериала также строится из тетрахиральных структур. В данной работе рассмотрены плоский и трехмерные образцы со строго упорядоченным расположением тетрахиральных структур.

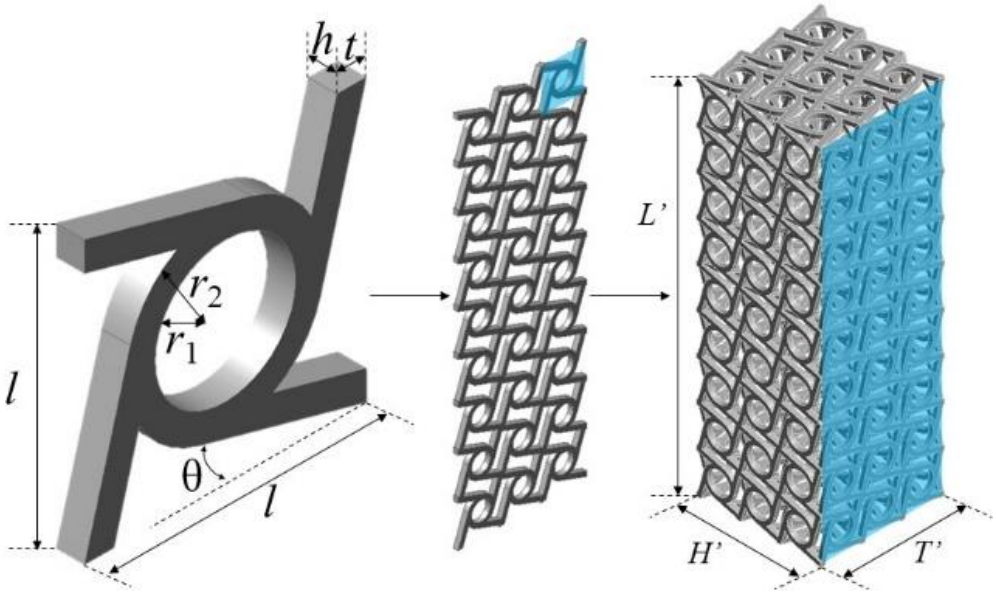


Рис. 1. Построение двухмерной пластины и трехмерно образца из метаматериала тетрахиральными структурами

Исследование проводилось при помощи численного моделирования методом конечных элементов. Для интересующих нас полей перемещений u_i и напряжений σ_{ij} ставится краевая задача, определяемая системой уравнений теории упругости. Система включает уравнения равновесия, соотношения Коши и закон Гука, в качестве определяющих соотношений. В данной работе для упругих постоянных базового материала были приняты следующие значения: модуль Юнга E_{bm} = 2,6 ГПа, коэффициент Пуассона ν_{bm} = 0,4. В работе рассмотрена задача одноосного сжатия образца из механического метаматериала: снизу жесткая заделка – ограничение любых перемещений, сверху сжатие вдоль образца на 3 % (Δy), остальные грани не имели ограничений.

В данном исследовании моделирование одноосного сжатия проводилось для различных площадей сечения структурных элементов метаматериала (кольцо и связки) и размеров кольца (r_2). Максимальный размер r_2 составляет половину длины элементарной ячейки (l/2). Площадь поперечного квадратного сечения принимала значения $S_{cr.sec.}$ = 25/16/9/4/1 мм^2, а длина образца вдоль оси Y, соответственно, L' = 410/418/426/434/442 мм.

Результаты

В процессе одноосного сжатия образца из метаматериала, тетрахиральные структуры скручиваются. Совокупное скручивание всех структур в образце приводит к отклонению образца от исходного положения. В двухмерном случае наблюдается сдвиг, в трехмерном поворот сечений. Схема такого поведения представлена на рис. 2. Также на рис. 2 представлены зависимости отклонения от параметра r_2 для разных $S_{cr.sec}$. Характер зависимости для двухмерного и трехмерного случаев повторялся, при увеличении размера

кольца увеличивалось и отклонение по модулю. В момент контакта структурных элементов (связок и кольца) наблюдалось резкое уменьшение (по модулю) отклонения.

Двухмерный метаматериал. Несмотря на более высокие в среднем значения (по модулю) отклонения для ($S_{cr.sec.}$ = 1 мм^2, наибольшее отклонение зафиксировано для $S_{cr.sec.}$ = 16 мм^2. После того, как размер кольца достиг значение 17,5 мм каждая из полученных кривых меняла свое поведение относительно другой кривой. Чем толще связки тетрахиральной структуры, тем большее воздействие они оказывают на кольцо.

Трехмерный метаматериал. Из различий в графиках можно видеть, что значение отклонения увеличивается по мере уменьшения удельного объема механического метаматериала в образце. Для $S_{cr.sec.}$ = 25 мм^2 пик наступает раньше, что означает, что чем больше площадь поперечного сечения структуры метаматериала, тем раньше образец метаматериала достигнет своего предела. Эта тенденция не сохраняется при относительно небольших значениях площади поперечного сечения, так как наибольшее значение отклонения достигается при $S_{cr.sec.}$ = 4 мм^2.

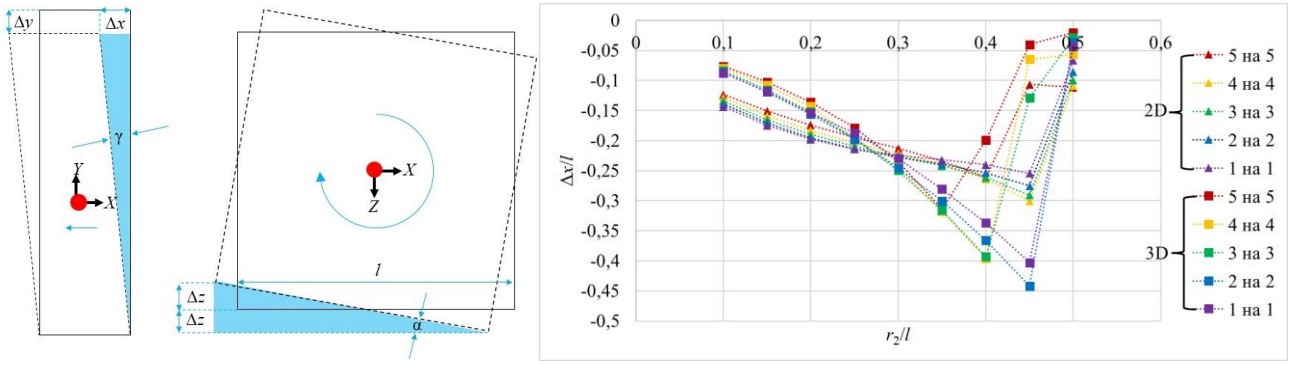


Рис. 2. Схема конечной формы и максимальное отклонение точек верхней грани двухмерного и трехмерного образцов из метаматериала в процессе одноосного сжатия

Заключение

В результате проведенных исследований на примере отклонения точек показана связь механического поведения между двухмерным и трехмерным тетрахиральными случаями метаматериалов.

Часть работы, посвященная трехмерному образцу из метаматериала выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003. Вторая часть работы, посвященная двухмерной структуре метаматериала выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00402, https://rscf.ru/project/23-29-00402/.

Список литературы

1. Evans K.E., Nkansah M.A., Hutchinson I.J., Rogers S.C. Molecular network design // Nature. – 1991. – Vol. 353, № 6340. – P. 124–125.

2. Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S., Volkov M.A. Thin homogeneous two-layered plates of cubic crystals with different layer orientation // Physical Mesomechanics. – 2019 – Vol. 22, № 4. – P. 261–268.

3. Gansel J.K., Thiel M., Rill M.S., Decker M., Bade K., Saile V., Freymann G. Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer // Science. – 2009. – Vol. 325, № 5947. – P. 1513–1515.

4. Ахметшин Л.Р., Смолин И.Ю. Анализ некоторых методов соединения ячеек в механическом тетрахиральном метаматериале // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2022. – № 77. – С. 27–37.

УДК 621.791.14:620.186

Формирование потоков пластифицированного материала в процессе фрикционной перемешивающей обработки на примере Al-Mg сплава с добавлением порошка Ni

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

Formation of plasticized material flows during friction mixing treatment using the example of Al-Mg alloy with the addition of Ni powder

E.O. Knyazhev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Material Science, Russia, Tomsk, Akademichesky ave., 2/4, 634055
E-mail: clothoid@ispms.ru

Abstract. *In this paper, friction stir processing (FSP) of Al-Mg alloy with the addition of Ni powder was carried out to modify the structure of the material. It was shown that four-pass FSP leads to a uniform distribution of powder additives throughout the volume of the workpiece. Flows of plasticized material were shown in the structure of the material, which are the cause of the distribution of the powder material at both macro- and microscale levels. The influence of the resulting structures on the microhardness and tensile strength was shown.*
Key words*: friction stir processing, material flow, composites, Al-Mg, nickel powder.*

Введение

Фрикционная перемешивающая обработка (ФПО) – это метод обработки материалов родственный сварке трением с перемешиванием (СТП) так как использует тот же принцип взаимодействия с материалом. СТП был разработан как метод сваривания именно алюминиевых сплавов, что помогло решить проблемы и ограничения соединения изделий из алюминиевых сплавов так как не процесс происходит при температурах, не достигающих плавления материалов [1, 2]. При этом технология показала возможность сваривания большого количества различных материалов, а также способность к свариванию разнородных материалов, например, алюминия и титана [3], титана и меди [4]. Получаемая при этом структура материалов измельчается, приводя к улучшению механических свойств. Все это привело к появлению метода ФПО как способа механической обработки материала с целью увеличения его прочностных и функциональных свойств.

Успешные соединения разнородных материалов показывают, что под воздействием интенсивной пластической деформации и высоких температур в зоне перемешивания формируются интерметаллид содержащие переходные зоны. Подобные интерметаллидные включения в сплаве можно получать не только в ходе сваривания двух материалов, но и специально добавляя дополнительные компоненты перед проведением ФПО. Метод позволяет добавлять компоненты различного рода в том числе керамические и металлические порошки, а относительно низкая температура обработки не приводит к значительному взаимодействию добавок с матрицей, в отличие от методов, использующих расплавление материала.

За последние годы было опубликовано множество работ по теме ФПО алюминиевых сплавов. Среди них есть множество работ по обработкам с добавлением керамических материалов, таких как Al_2O_3 [5], SiC и MoS_2 [6] и других. Полученные материалы показывают улучшение трибологических свойств материалов, так как включения твердых частиц керамики способствует лучшему измельчению структуры зоны перемешивания в процессе ФПО, а также приводит к эффекту твердого смазывания при трибоконтакте.

Кроме керамических порошков есть возможность добавления металлических порошков и их смесей. Например, обработка сплава Ti6Al4V с добавлением смеси порошков Al+Cu [7], что способствовало образованию в зоне перемешивания большого числа различных интерметаллидных фаз, увеличивающих способность материала сопротивляться износу. При этом работ по модифицированию алюминиевых сплавов методом ФПО с добавлением порошков чистых металлов не так много, по сравнению с добавками керамических порошков.

Экспериментальная часть

В качестве основного материала для обработки был выбран Al-Mg сплав листового проката толщиной 5 мм. Порошок никеля был добавлен в пластины из алюминиево-магниевого сплава путем высверливания в ней отверстий глубиной 3 мм. При этом концентрация порошка рассчитывалась исходя из объема зоны перемешивания, диаметра отверстий и частоты их высверливания. Итоговые объемные концентрации добавленного порошка Ni составляли 5, 10 и 15 об. %. Обработка Al-Mg сплава проводилась на оборудовании института физики прочности и материаловедения в четыре прохода обработки для достижения однородности распределения порошка по объему заготовки.

Полученные заготовки исследовались при помощи двухмерной компьютерной томографии на установке YXLON Cheetah EVO (YXLON International GmbH, Гамбург, Германия). Данный метод позволяет предварительно определить однородность распределения порошка и выявить наличие крупных дефектов.

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).

Структурные исследования проводились при помощи лазерного конфокального микроскопа OLYMPUS LEXT OLS4000 (Olympus NDT, Inc.,Waltham, MA, США) и оптического микроскопа Altami MET-1C (Altami, Санкт-Петербург, Россия)

Результаты

Исследование структуры материала при помощи рентгеновской томографии показывает, что после первых проходов обработки никелевый порошок скапливается в отступающей стороне зоны перемешивания. Подобные скопления порошков в зоне перемешивания можно считать крупными дефектами структуры, сильно снижающими механические свойства материала. Однородное распределение порошка достигается только после 3–4 проходов. Других дефектов структуры, которые могли бы возникнуть при неправильном подборе параметров обработки, не было обнаружено.

Исследование поперечного сечения полученных композитных материалов показало также отсутствие дефектов структуры. Структура зоны перемешивания для всех полученных материалов имеет стандартный вид «луковичной» структуры, присущей сварному шву, полученному при СТП и ФПО. Порошок Ni агломерируется в верхних областях зоны перемешивания ближе к плечам инструмента с отступающей стороны. Размер агломератов при этом может достигать 1,5–2 мм в диаметре. С каждым последующим проходом ФПО размер агломератов уменьшается, так как материал распределяется по зоне перемешивания.

Метод ФПО является методом интенсивной пластической деформации обрабатываемого материала. За счет тепла, выделяемого от трения инструмента и материала матрицы, материал пластифицируется и следует за вращающимися пином и плечами инструмента с передней его стороны в сторону за инструментом, проходя через отступающую сторону, что и приводит к крупным скоплениям именно в это стороне. При этом образуются потоки

пластифицированного материала, которые воздействуют как на материал матрицы, так и на добавленный в объем заготовки порошок Ni. Агломераты порошка вытягиваются в направлении течения материала и измельчаются на более мелкие частицы. Данные частицы под воздействием температуры и механического воздействия взаимодействуют с материалом матрицы, образуя интерметаллид содержащие частицы.

Испытания на микротвердость показали, что после 4 прохода, когда в образцах достигнута однородность распределения порошка Ni, твердость в зоне перемешивания увеличивается на 25–35 % по сравнению с исходным Al-Mg сплавом. Испытания на статическое растяжение показали, что композитный материал с добавкой 5 об. % Ni достиг предела прочности 350 МПа, что сопоставимо с исходным материалом, при этом снизилась пластичность материала. Однако при увеличении концентраций порошка до 10 и 15 об. % предел прочности увеличился до 375 и 380 МПа, соответственно. Пластичность материала при этом была на уровне исходного Al-Mg сплава.

Заключение

Методом фрикционной перемешивающей обработки был получен композитный материал на основе Al-Mg сплава с добавлением порошка Ni. Рассмотрено воздействие потоков пластифицированного материала на организацию структуры композитного материала. Показано воздействие добавок порошка Ni на микротвердость, предел прочности и пластичность материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Fehrenbacher A., Schmale J.R., Zinn M.R., Pfefferkorn F.E. Measurement of tool-workpiece interface temperature distribution in friction stir welding // Journal of Manufacturing Science and Engineering. – 2014. – Т. 136, № 2. – P. 021009.
2. Стаценко В.Н., Вьюн Д.О., Кулик А.В., Полуцкий К.А. Верификация температурных полей в процессе сварки трением с перемешиванием // Вестник Инженерной школы ДВФУ. – 2023. – № 4 (57). – С. 73–82.
3. Kar A., Suwas S., Kailas S. V. Significance of tool offset and copper interlayer during friction stir welding of aluminum to titanium // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2019. – Т. 100, № 1–4. – С. 435–443.
4. Lee Y.J., Jung W.K., Shin S.E., Lee D.G. Effects of Rotation Speed on Microstructure and Mechanical Properties in Ti/Cu Dissimilar Friction Stir Welding // Korean Journal of Metals and Materials. – 2021. – Т. 59, № 12. – С. 886–892.
5. Zahmatkesh B., Enayati M.H. A novel approach for development of surface nanocomposite by friction stir processing // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Т. 527, № 24–25. – С. 6734–6740.
6. Alidokht S.A., Abdollah-zadeh A., Soleymani S., Assadi H. Microstructure and tribological performance of an aluminium alloy based hybrid composite produced by friction stir processing // Materials & Design. – 2011. – Т. 32, № 5. – С. 2727–2733.
7. Zykova A., Vorontsov A., Chumaevskii A., Gurianov D., Gusarova A., Kolubaev E., Tarasov S. Structural evolution of contact parts of the friction stir processing heat-resistant nickel alloy tool used for multi-pass processing of Ti6Al4V/(Cu+Al) system // Wear. – 2022. – Т. 488–489. – С. 204138.

УДК 538.9

Расчетно-экспериментальное исследование механического поведения сетки из никелида титана

М.А. Ковалёва, Д.В. Цаплина, А.А. Корсакова
Научные руководители: доцент, д.ф.-м.н. Е.С. Марченко, д.ф.-м.н. Т.В. Чайковская
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: marina.kovalyova.16@gmail.com

Calculation and experimental study of the mechanical behavior of a mesh made of titanium nickelide

M.A. Kovaleva, D.V. Tsaplina, A.A. Korsakova
Scientific Supervisors: Assoc. Prof., Dr. E.S. Marchenko, Dr. T.V. Chaikovskaya
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 mechanical behavior of a tube-shaped titanium nickelide mesh. Mechanical tests were performed using the radial compression method. The results obtained allow us to evaluate the potential applicability of these structures as vascular stents.*
Key words*: mechanics, radial compression, TiNi mesh tube.*

Введение

Современная медицина сталкивается с растущим числом сердечно-сосудистых заболеваний, которые остаются одной из ведущих причин смертности во всем мире [1–6]. Одним из ключевых методов лечения атеросклеротических поражений сосудов является стентирование – малоинвазивная процедура, направленная на восстановление кровотока в суженных или закупоренных артериях. Выполнение реконструктивных операций на артериях посредством стентирования и шунтирования позволяет сохранить доставку крови к сердцу, к конечностям и снизить процент летальных исходов [7, 8].

Однако, несмотря на значительные успехи в данной области, существующие стенты имеют ряд ограничений, таких как риск рестеноза и тромбоза при недостаточной их био- и механической совместимости с тканями сосуда. Эти и другие проблемы стимулируют активные исследования в области разработки новых материалов, конструкций и технологий производства стентов, которые могли бы минимизировать осложнения и улучшить долгосрочные результаты лечения.

В данной работе исследуется механическое поведение сетчатых трубок из никелида титана при радиальном сжатии и разгрузке с целью возможного их применения в качестве сосудистых стентов в клинической практике.

Экспериментальная часть

В работе исследованы сетчатые образцы из никелида титана в форме трубок. Сетчатые трубки получали из проволоки диаметром 60, 150, 180 мкм на вязальном станке WK-150, который применяется для кругового плетения замкнутого типа. Затем сетчатые заготовки надевали на металлический стержень диаметром 2 см и отжигали при температуре 450–500 °C для придания образцам итоговой формы.

Для исследования механического поведения образцов при радиальном сжатии использовался тестер радиальных сил RLU124 (Blockwise Engineering LLC, США). Испытания проводились со скоростью деформации 6,1 мм/мин. Сжатие проводилось до 50 % деформации и до максимально допустимой прибором деформации, после чего проводилась разгрузка.

Результаты

В результате экспериментов были получены зависимости развиваемой радиальной силы F в зависимости от изменяющегося диаметра трубки D.

Результаты радиального сжатия сетчатых трубок из проволоки разной толщины до максимально допустимой прибором деформации показали, что трубки способны сжиматься до диаметра в 2,5 мм без разрушения и полностью восстанавливать свою форму после снятия нагрузки (рис. 1). Данный факт свидетельствует о возможности помещения данных сетчатых трубок в катетер для доставки их в целевое, требующее расширение место в сосуде. Однако возможно резкое сопротивление сжатию, возникающее при достижении диаметра трубки величины 4 мм, которое будет воздействовать изнутри на стенки катетера.

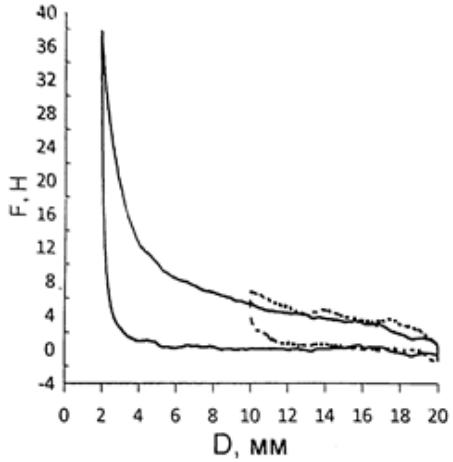


Рис. 1. Кривые нагружения-разгрузки при относительной деформации 50 % и 90 % сетчатой трубки длиной L = 10 см, диаметром D = 2 см из проволоки диаметром d = 60 мкм при температуре 24 ℃

Результаты показали, что развиваемая радиальная сила при сжатии больше в образцах с большим диаметром проволоки (рис. 2). Это связано с увеличением жесткости конструкции при использовании более толстой проволоки для ее создания. Величина радиальной силы при сжатии на 50 % трубки из проволоки диаметром 180 мкм в 2,5 раза больше радиальной силы для сжатия трубки из проволоки диаметром 150 мкм и в 7,5 раз больше силы необходимой для сжатия трубки из проволоки диаметром 60 мкм.

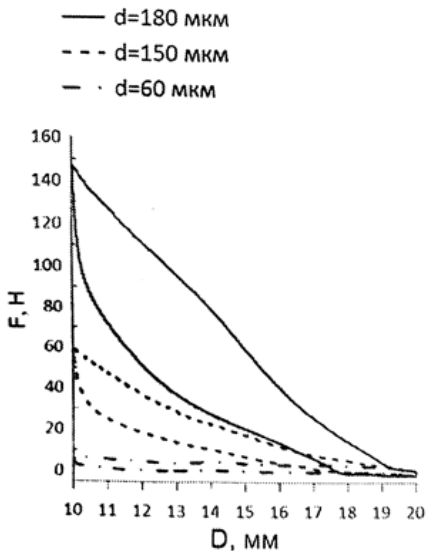


Рис. 2. Кривые нагружения-разгрузки при относительной деформации 50 % сетчатой трубки длиной L = 10 см, диаметром D = 2 см из проволоки разного диаметра d при температуре 24 ℃

Чтобы поддерживать свой диаметр внутри сосуда и снижать риск рестеноза, стент должен обеспечивать достаточную радиальную силу, воздействующую на стенки сосуда, однако необходимая величина радиальной силы in vivo, все еще обсуждается, поскольку она зависит от взаимодействия стента со стенкой сосуда конкретного пациента [9–11].

Заключение

В результате проведенных исследований установлена потенциальная возможность использования рассмотренных сетчатых трубок в качестве стентов крупных артерий, для возможности доставки которых в место сужения сосуда необходимо использовать катетер диаметром не менее 4 мм. Подбор рассматриваемых стентов по величине радиальной нагрузки возможен только после проведения компьютерного моделирования механического поведения сосуда конкретного пациента, имеющего свои индивидуальные механические характеристики, взаимодействующего с рассматриваемыми сетчатыми трубками.

Список литературы

1. Pashneh-Tala S., MacNeil S., Claeyssens F. The tissue-engineered vascular graft – past, present and future // TissueEngPartBRev. – 2016. – Vol. 2, № 1. – P. 68–100.

2. Kimicata M., Swamykumar P., Fisher JP. Extracellular matrix for small-diameter vascular grafts // Tissue Eng Part A. – 2020. – Vol. 26, № 23–24. – P. 1388–1401.

3. Matsuzaki Y., Ulziibayar A., Shoji T., Shinoka T. Heparin-eluting tissue-engineered bioabsorbable vascular grafts // Applied Sciences. – 2021. – Vol. 11, № 10. - P. 4563.

4. Roth G.A., Mensah G.A., Johnson C.O., Addolorato G., Ammirati E., Baddour L.M. et al. Global burden of cardiovascular diseases writing group. Global burden of cardiovascular diseases and risk factors, 1990–2019: Update From the GBD 2019 Study // J Am Coll Cardiol. – 2020. – Vol. 76, № 25. – P. 2982–3021.

5. Taggart D.P. Current status of arterial grafts for coronary artery bypass grafting // Ann Cardiothorac Surg. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 427–430.

6. Папиров И.И., Шкуропатенко В.А., Шокуров В.С., Пикапов А.И. Материалы медицинских стентов: обзор. – Харьков : ННЦХФТИ, 2010. – 40 с.

7. Антонова Л.В., Кривкина Е.О., Ханова М.Ю., Великанова Е.А., Матвеева В.Г., Миронов А.Р. Шабаев Е.А. Сенокосова Т.В. Глушкова М.Ю. Синицкий Р.А. Мухамадияров Л.С. Барбараш А.В. Результаты преклинических испытаний биодеградируемых сосудистых протезов малого диаметра на модели овцы // Вестник трансплантологии и искусственных органов. – 2022. – Т. 24, № 3. – С. 80–93.

8. Ханова М.Ю., Антонова Л.В. Основные аспекты создания in vitro клеточно заселенных сосудистых протезов // Фундаментальная и клиническая медицина. – 2022. – Vol. 7, № 4. – P. 100–109.

9. Hoseini F., Bellelli A., Mizzi L., Pecoraro F., Spaggiari A. Self-expanding nitinol stents for endovascular peripheral applications: A review// Materials Today Communications. – 2024. – № 41. Art. № 111042. – P. 1–19.

10. Cabrera M.S., Oomens W.J.C., Baaijens F.P.T. Understanding the requirements of self-expandable stents for heart valve replacement: Radial force, hoop force and equilibrium// Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. – 2017. – № 68. – P. 252–264.

11. Maleckis K., Deegan P., Poulson W., Sievers C., Desyatova A., MacTaggart J., Kamenskiy A. Comparison of femoropopliteal artery stents under axial and radial compression, axial tension, bending, and torsion deformations // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. – 2017. – № 75. – P. 160–168.

УДК 539.32

Ультразвуковая обработка металлических метаматериалов на основе листовых трижды периодических минимальных поверхностей с различной пористостью, полученных методом электронно-лучевого плавления

М. Козадаева, Д. Храпов
Научный руководитель: к.ф.-м.н., М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mariakoz71@gmail.com

Ultrasonic post-manufacturing of metallic sheet metamaterials based on triply periodic minimal surfaces with various porosity manufactured by electron beam melting

M. Kozadaeva, D. Khrapov
Scientific Supervisor: Dr. M.A. Surmeneva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mariakoz71@gmail.com

Abstract*. This paper describes the effect of ultrasonic contact post-manufacturing on the mechanical properties of metallic metamaterials based on triply periodic minimal surfaces produced by an additive method.*
Key words*: titanium alloys, additive technologies, implants.*

Введение

Трижды периодические минимальные поверхности (ТПМП) представляют собой новый подход к проектированию пористых метаматериалов, являющимися перспективными кандидатами для создания биомедицинских имплантатов. Благодаря нулевой средней кривизне в каждой точке ТПМП способствует врастанию костной ткани [1]. Из-за отсутствия резких геометрических неоднородностей (углов, разрывов и т.д.) они позволяют избежать возникновения областей концентрации напряжений. Наиболее перспективной структурой ТПМП является гироид, имеющий более высокую жесткость, чем другие структуры ТПМП, полученные с той же пористостью и из того же материала [2]. Шероховатость поверхности, тип и размер элементарной ячейки являются одними из наиболее важных параметров, влияющих на остеогенез, то есть процесс роста костной ткани. Было установлено, что размер пор в диапазоне от 300 до 500 мкм является оптимальным для миграции и пролиферации остеобластов и мезенхимальных клеток, а также дальнейшей васкуляризации и врастания кости [3]. Однако структуры с такими размерами пор и каналов могут вызывать трудности при дальнейшей эксплуатации. Небольшое пространство между соседними стенками или стержнями структуры может стать причиной формирования агломератов остаточного порошка внутри образцов. Поэтому для таких структур требуется пост-производственная обработка для удаления порошка изнутри для избежания влияния порошковых агломераций на механические свойства конечного изделия, а также для предотвращения выхода порошка из структуры в кость. Для решения этой проблемы была предложен метод пост-производственной обработки с помощью сухой контактной ультразвуковой вибрации (УЗВ) помимо системы восстановления порошка. Однако это может повлиять на механические свойства конечного изделия. Целью исследования была оценка воздействия УЗВ на упругие и пластические свойства гироидов для прогнозирования возможной угрозы выбранного метода. Новизна исследования заключается в применении нетрадиционного подхода пост-производственного метода к метаматериалам, полученным аддитивными способами в сочетании методов проектирования метаматериалов на основе ТПМП.

Экспериментальная часть

Форма гироида была задана следующим уравнение с использованием Wolfram Mathematica:

$$sin(kx)\,cos(ky) + sin(ky)\,cos(kz) + sin(kz)\,cos(kx) = 0 \quad (1)$$

Для получения гироидов с разной шириной каналов коэффициенту *k* были заданы значения 2 и 3 (рис. 1). Для гироидов с *k = 2* была задана толщина стенки *t* равная 0,2, 0,4, 0,6 мм, для *k = 3* толщина была равна 0,2 и 0,4 мм. Образцы гироидов со всеми параметрами были получены в форме кубиков с размером 15,7×15,7×15,7 мм^3.

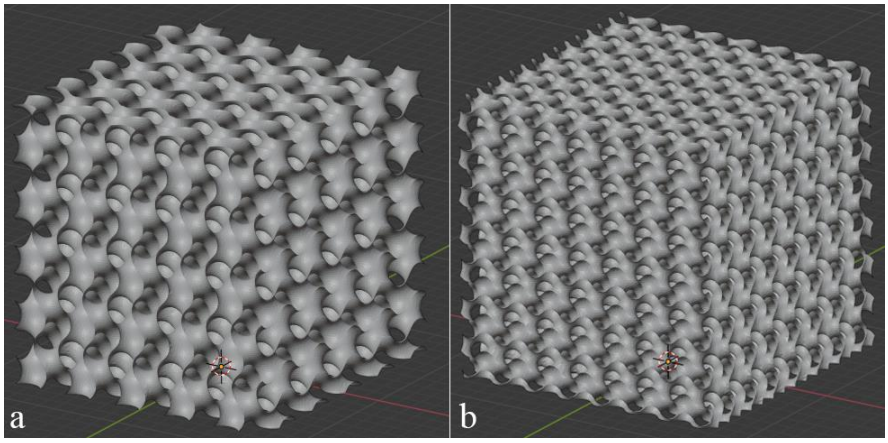


Рис. 1. Внешний вид моделей гироида с нулевой толщиной при k = 2 (a) и при k = 3(b)

Сложную форму гироида невозможно получить с помощью традиционных методов, поэтому образцы были получены из порошка Ti-6Al-4V с помощью электронного-лучевого плавления. Были использованы стандартные настройки для этого сплавана на установке ARCAM A2 EBM (Mölnlycke, Швеция) компанией ARCAM EBM. Толщина слоя была выбрана равной 50 мкм, а температурой стартовой пластины 720 °C.

Первым этапом очистки происходил с использованием системы восстановления порошка (СВП), который является стандартным методом удаления порошка Arcam EBM, и подразумевает продувку образцов потоком воздуха с порошком-прекурсором под давлением воздуха 5 бар в течение 5 мин. После этого внутри структуры наблюдался остаточный порошок. Дополнительные 10–15 минут продувки не привели к полному удалению порошка. Поэтому был применён метод УЗВ. Источником ультразвуковой вибрации стало оборудование Sonic SwissBoster 35 кГц 1:1,5 Alu, головка привода которого была установлена на стойке настольного сверлильного станка с дополнительной усиленной нижней пластиной. Очистка выполнялась в один этап путем сжатия на 15 с плоских поверхностей образцов гироидов между поверхностью подвижной головки и нижней поверхности с силой ~ 5 Н.

Контрольная группа образцов была очищена только с использованием СВП, экспериментальная группа была обработана методом УЗВ после дефолтной обработки методом СВП.

Модуль упругости и прочность на сжатие образцов после пост-производственной обработки были установлены в ходе квазистатических одноосных испытаний на сжатие. Испытания на сжатие проводились при комнатной температуре в соответствии с ISO 13314:2011 с использованием универсальной испытательной машины INSTRON 3369 (Illinois Tool Works, Inc.) с датчиком нагрузки 50 кН. Скорость нагрузки – 0,5 мм/мин.

Результаты

Согласно результатам механических испытаний, приведённых в табл. 1, УЗВ не оказывает значительного влияния на упругое поведение образцов.

Таблица 1

Механические характеристик гидроидов

k	2						3			
t, мм	0,2		0,4		0,6		0,2		0,4	
УЗВ	Нет	Да	Нет	Да	Нет	Да	Нет	Да	Нет	Да
E, ГПа	4,4 ± 0,4	4,3 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,7 ± 0.3	4,8 ± 0.1	5,0 ± 0.1	5,6 ± 0.1	5,7 ± 0.3	5,6 ± 0.1	5,8 ± 0.2
$\sigma_в$, МРа	250 ± 2	247 ± 2	268 ± 2	262 ± 6	316 ± 1	309 ± 2	295,0 ± 2	468,3 ± 1	302,8 ± 1	272,0 ± 3

Однако, было отмечено значительное отличие в деформационном поведении при разрушении образцов. На кривых напряжения-деформации между 25 и 35 % деформации для образцов, не обработанных УЗВ, наблюдается «горб» – повышение напряжения и последующий спад. Для образцов после УЗВ, такого замечено не было. Это можно объяснить наличием агломератов порошка внутри структуры, которые начинают создавать сопротивление стенкам структуры при послойном разрушении.

Деформационное поведение и механические свойства практически идентичны для образцов с номинальной толщиной стенки 0,2 и 0,4 мм независимо от обработки. Это можно объяснить тем, что фактическая толщина стенки этих образцов практически одинакова, что вызвано разрешающей способностью печати, определяемой шириной пучка электронов, наличием нескольких контуров плавление, и в размере частиц металлического порошка.

Механическое поведение образцов с номинальной толщиной 0,6 мм до и после обработки методом УЗВ идентично, но только в линейной части. Хотя количество порошка внутри структуры довольно значительно, горб на кривой напряжение-деформация менее выражен. Отличие между кривыми напряжение-деформация для образцов с этой толщиной увеличивается после 10 % и уменьшается после 30 % деформации. Смещение вызвано остаточным порошком, который сложнее удалить из структуры из-за более узких каналов. Порошок, заполняющий часть ячеек, помогает перераспределить напряжение и предотвращает их схлопывание. Это комбинированное воздействие остаточного порошка, более толстых стенок и более узких каналов. Диагональные трещины возникают при 20 % деформации в образцах всех типов независимо от обработки.

Заключение

Метод сухой ультразвуковой пост-производственной обработки был использован для удаления порошка из листовых конструкций, изготовленных методом электронно-лучевого плавления, и не повлиял на модуль упругости и предел прочности образцов. Таким образом, обработка ультразвуковой вибрацией может быть рекомендована для пористых структур, так как она не вызывает ухудшения механических свойств.

Данное исследование было выполнено в Томском политехническом университете в рамках гранта РНФ 225-29-00559.

Список литературы

1. Zadpoor, A.A. Bone Tissue Regeneration: The Role of Scaffold Geometry // Biomaterials Science. – 2014. – № 3 (2). – P. 231–245.

2. Li X., Xiao L., Song W. Compressive Behavior of Selective Laser Melting Printed Gyroid Structures under Dynamic Loading // Additive Manufacturing. – 2021. – № 46.

3. Wang Z., Wang C., Li, C., Qin Y., Zhong L., Chen B., Li Z., Liu H., Chang F., Wang J. Analysis of Factors Influencing Bone Ingrowth into Three-Dimensional Printed Porous Metal Scaffolds: A Review // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – № 717. – P. 271–285.

УДК: 538.9

Исследование пьезо- и магнитоэлектрического отклика 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: rsurmenev@mail.ru

Study of the piezoelectric and magnetoelectric response of 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, Lenin str., 30, 634050
E-mail: rsurmenev@mail.ru

Abstract. *Herein, the ferroelectric (FE), piezoelectric (PE) and magnetoelectric (ME) behavior of core-shell ME nanoparticles (NP) were studied using piezoresponse force microscopy. These NPs based on a magnetostrictive $MnFe_2O_4$ (MFO) core and a ferroelectric $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) shell were fabricated via microwave hydrothermal synthesis. The observed switching of the polarization confirmed the presence of FE properties in MFO@BCZT NPs. The PE response of MFO@BCZT NPs was 9.95 ± 1.36 pm/V, whereas the ME response was $81 \cdot 10^4$ $mV \cdot cm^{-1} \cdot Oe^{-1}$. The obtained values are comparable to those of potentially toxic analogues. Thus, these MFO@BCZT NPs can be considered as a new promising platform for non-invasive electrotherapy of neurological disorders and neurotrauma.*

Key words*: ferroelectrics, piezoelectrics, magnetoelectrics, core-shell nanoparticles.*

Введение

В условиях увеличения распространённости заболеваний нервной системы, современная медицина активно сосредоточена на поиске новых стратегий для лечения нейродегенеративных патологий. Одним из перспективных направлений в данной области является адресная доставка лекарств, которая позволяет не только существенно повысить эффективность лечения, но и минимизировать негативное воздействие препаратов на организм [1]. В настоящее время для адресной доставки широко применяются различные виды наночастиц (НЧ), включая магнитные. Однако, данный тип НЧ не способен обеспечить контролируемое высвобождение препаратов.

Преодоление этого ограничения возможно с использованием магнитоэлектрических (МЭ) НЧ, которые способны конвертировать энергию магнитного поля в электрическую (прямой МЭ эффект). Как правило, МЭ НЧ представляют наноструктуры типа «ядро-оболочка», где ядро является магнитострикционной фазой, а оболочка сегнетоэлектрической. Среди разработанных на данный момент МЭ НЧ, особый интерес представляют частицы, 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) [2]. Помимо наличия рентгеноконтрастных свойств, MFO также является биосовместимым материалом [3]. В то же время, биосовместимый сегнетоэлектрик BCZT имеет в несколько раз более высокий пьезоэлектрический (ПЭ) отклик, чем широко известный чистый титаната бария [4]. Для синтеза МЭ НЧ перспективным методом является микроволновый гидротермальный (МГТ) синтез, который, в сравнении со стандартным гидротермальным синтезом позволяет получать наноструктуры в несколько раз быстрее. Электрофизические свойства MFO@BCZT НЧ, полученных с помощью МГТ синтеза, в настоящее время не были детально изучены. При

этом, они напрямую влияют на механизмы взаимодействия НЧ с биологическими системами и эффективность доставки биоактивных молекул.

Таким образом, цель работы заключается в исследовании магнитных, сегнето-, ПЭ и МЭ свойств MFO@BCZT НЧ, полученных МГТ методом.

Экспериментальная часть

Магнитные НЧ MFO были получены МГТ методом с помощью автоклавирования водного раствора, содержащего 17,5 мМ $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и 35 мМ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, при температуре 175 С° в течение 30 мин. Формирование сегнетоэлектрической оболочки BCZT на поверхности ядер MFO осуществлялось также с помощью МГТ синтеза при 225 С° в течение 3 часов из водного раствора солей $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (17,7 мМ), $CaCl_2$ (3,2 мМ), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (2,1 мМ) и $TiCl_4$ (19,0 мМ). Полученные НЧ были функционализированы биосовместимой гидрофильной лимонной кислотой при температуре 80 С° в течение 1 часа с целью предотвращения их агломерации. Структура и фазовый состав НЧ были изучены с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА). Сегнетоэлектрические свойства, ПЭ и МЭ отклики MFO@BCZT НЧ были исследованы с помощью пьезосиловой микроскопии (ПСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra II (NT-MDT SI) с применением кантилевера HA_HR/W2C+. Для оценки МЭ отклика использовался встроенный в систему микроскопа генератор внешнего магнитного поля с датчиком Холла, при этом измерение амплитудного отклика проводилось сначала в отсутствие магнитного поля, а затем в поле с напряжённостью 1000 Э. При проведении измерений ПЭ отклика, на зонд подавалось переменное напряжение от – 10 В до 10 В. Значения ПЭ отклика (d_{33}) были рассчитаны на основании значений амплитудного смещения зонда.

Результаты

РФА (рис. 1, А) выявил отсутствие примесей и наличие типичных пиков шпинели MFO (COD #96-152-8317) и перовскита (COD #96-210-0859) [2]. Содержание данных фаз составило 9,4 % и 90,6 % соответственно. На рис. 1Б представлена топография MFO@BCZT НЧ. Анализ результатов ПСМ-измерений, выявил наличие сегнето- и ПЭ свойств в разработанных MFO@BCZT НЧ. Среднее значение d_{33} данных НЧ составило 9,95 ± 1,36 пм·В$^{-1}$, что указывает на выраженный ПЭ отклик, сопоставимый с аналогами на основе магнетита и кобальта [5, 6].

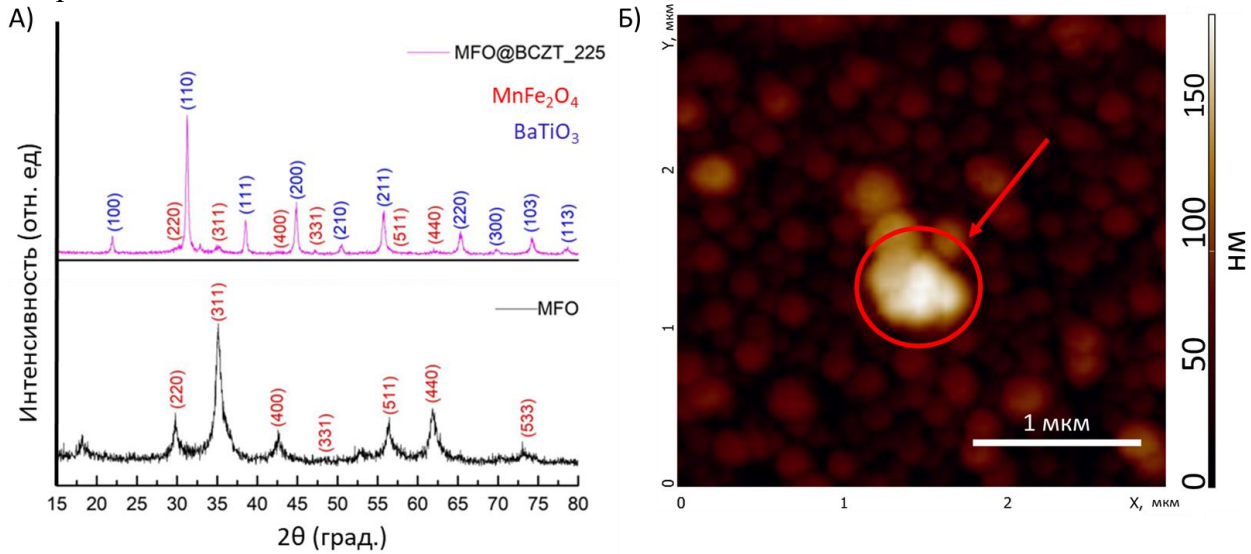


Рис. 1. Дифрактограммы ядер MFO и НЧ MFO@BCZT (А). Топография НЧ MFO@BCZT. Стрелкой отмечена область ПСМ-измерения в контакте (Б)

ПСМ-измерения с магнитным полем выявили асимметричный сдвиг коэрцитивного напряжения MFO@BCZT НЧ. В частности, величина напряжения в области отрицательных

значений сместилась с – 1,1 В (без поля) до – 0,3 В (в поле), в то время как положительная осталось неизменной – 0,7 В. Данное наблюдение указывает на факт передачи магнитострикционной деформации от ядра MFO к оболочке, что в свою очередь приводит к возникновению внутренних электрических полей вследствие появления напряжений, что приводит к сдвигам коэрцитивных напряжений. На основании данных изменений напряжений, МЭ коэффициент (α_{ME}) может быть рассчитан по формуле (1):

$$\alpha_{ME} = \frac{\Delta E}{\Delta H} = \frac{\Delta V/t}{\Delta H} [B{\cdot}см^{-1}{\cdot}Э^{-1}], \quad (1)$$

где t – толщина пьезооболочки, ΔE – изменение электрического поля, ΔH – изменение напряжённости магнитного поля.

Величина МЭ отклика MFO@BCZT НЧ составила $81 \cdot 10^4$ мВ · см$^{-1}$·Э$^{-1}$. Данный результат соответствует значениям потенциально токсичных аналогов на основе феррита кобальта [5, 7], но при этом превышает значения для биосовместимых НЧ на основе магнетита и чистого титаната бария [8].

Заключение

В результате проведенных исследований подтверждено успешное формирование сегнетоэлектрической перовскитной оболочки BCZT на поверхности шпинельных НЧ MFO. Установлено наличие высоких значений ПЭ (9,95 ± 1,36 пм·В$^{-1}$) и МЭ свойств ($81 \cdot 10^4$ мВ · см$^{-1}$·Э$^{-1}$) MFO@BCZT НЧ. Полученные значения сопоставимы с потенциально токсичными аналогами. Таким образом, разработанные МЭ НЧ на основе биосовместимых материалов являются перспективными для лечения нейродегенеративных заболеваний.

Авторы выражают благодарность Лисицину С.А. и Сухорукову Г.Б. за ПСМ-измерения, а также Ураковой А.О. и Чернозём П.В. за помощь в получении образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 24-43-00171.

Список литературы

1. Agnieszka Z. et al. // Nanoparticles as drug delivery systems // Pharmacological Reports – 2012. – Vol. 64. – P. 1020–1037.

2. Chernozem R.V. et al. // Novel Biocompatible Magnetoelectric $MnFe_2O_4$ Core@BCZT Shell Nano–Hetero-Structures with Efficient Catalytic Performance // Small. – 2023. – Vol. 19, Iss 42. – P. e2302808.

3. Polina V. Chernozem et al. // Ultrafast in situ microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanorods and soft magnetic colloidal nanoparticles based on $MnFe_2O_4$ // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 17380–17392.

4. Bai W.F. et al. // Phase transition behavior and enhanced electromechanical properties in $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(ZrxTi1\text{-}x)O_3$ lead-free piezoceramics // Ceram. Int. – 2016 – Vol. 42 – P. 3598–3608.

5. Mushtaq F. et al. // Magnetoelectric 3D scaffolds for enhanced bone cell proliferation // Applied Materials Today. – 2019. – Vol. 16 – P. 290–300.

6. Urakova A. et al. // Sub-20-nm magnetite-based core-shell nanoparticles with strong magnetic, magnetoelectric, and nanocatalytic properties // Ceramics International. – 2025. – Vol. 51, Iss. 16 (A). – P. 21702–21713.

7. Song H. et al. // Multi-target cell therapy using a magnetoelectric microscale biorobot for targeted delivery and selective differentiation of SH-SY5Y cells via magnetically driven cell stamping // Materials Horizons. – 2022. – Vol. 9. – P. 3031–3038.

8. Zhang Y. et al. // Magnetoelectric nanoparticles incorporated biomimetic matrix for wireless electrical stimulation and nerve regeneration // Advanced Healthcare Materials. – 2021. – Vol. 10, Iss 4. – P. 2100695.

УДК 621.762

Исследование реологических свойств металло-керамических и керамических композитов на основе MAX-фазы Ti_3SiC_2

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 rheological properties of metal-ceramic and ceramic composites based on MAX-phase Ti_3SiC_2

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. *The paper presents the results of a study of samples obtained from mixtures of MAX phases Ti_3AlC_2 with other powders (titanium carbide, silicon carbide, copper) obtained using extrusion additive technology. The rheological properties of the material were studied and conclusions are made about the dependence of the material fluidity on the amount of MAX phase in the composition.*

Key words*: SiC, TiC, extrusion additive technology, material structure, property study, MAX phase, Ti_3SiC_2, PIM technology, FDM printing.*

Введение

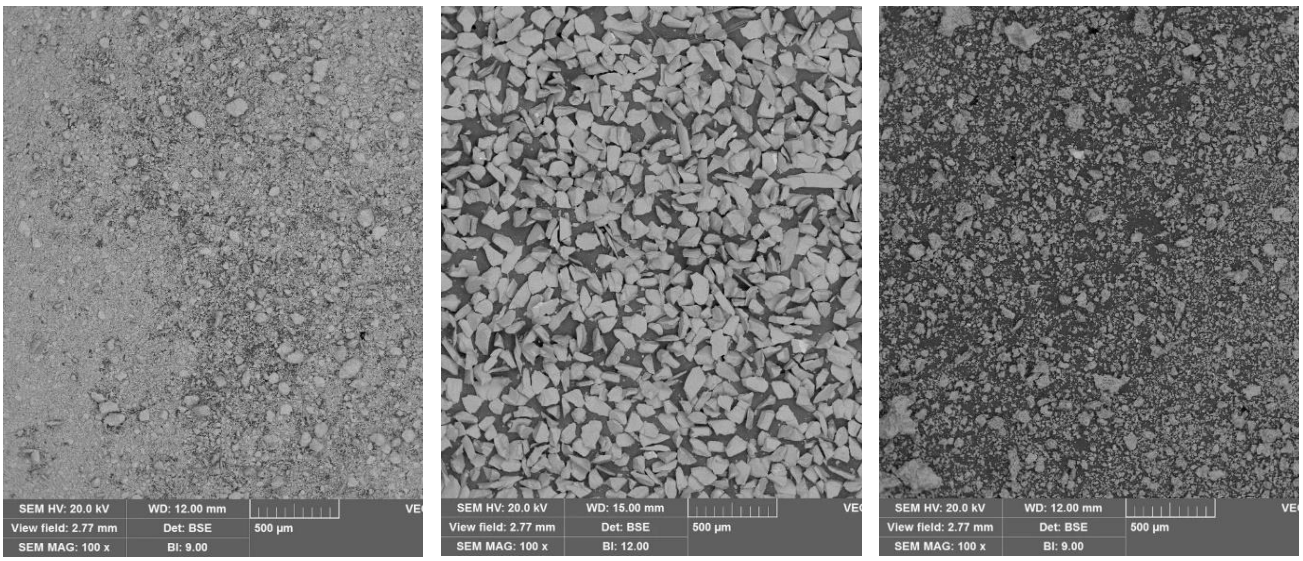
В современном мире все чаще можно услышать об аддитивных технологиях. Такая популярность небезосновательна: аддитивное производство перспективно, имеет большой потенциал и множество путей развития. Разработки в области аддитивных технологий позволяют создавать изделия с меньшими временными и материальными затратами, которые по качеству не уступают изделиям, полученным классическими методами [1]. Аддитивное производство зачастую подразумевает создание изделий методом послойного наплавления – FDM-печати. Данный метод представляет собой процесс аддитивного производства, который реализуется посредством экструзии материалов на основе термопластичных полимеров [2].

При FDM-печати объект формируется путем нанесения расплавленного материала по заранее установленному алгоритму, слой за слоем. На данный момент в области аддитивных методов производства изделий из металла и керамики набирает популярность технология на основе PIM (powder injection molding) – изготовление деталей из порошковых материалов методом литья под давлением [3]. Данный метод также подразумевает этапы технологии литья под давлением, но с одним отличием: для формирования объекта используется FDM-печать. Для того, чтобы изделия успешно печатались, необходимо, чтобы сырье, используемое в печати – фидсток – хорошо экструдировалось и имело подходящие физико-механические свойства [4].

Предполагается, что добавление в составы композитов MAX-фазы влечет за собой рост текучести для исследуемых материалов [5]. В данной работе исследуются реологические свойства металло-керамических и керамических композитов на основе MAX-фазы Ti_3SiC_2 с целью определения показателя текучести расплава (ПТР) для составов и его зависимости от содержания MAX-фазы в материале.

Экспериментальная часть

При создании фидстоков использовались порошки TiC и SiC, а также порошок MAX-фазы Ti_3SiC_2. Предварительно были получены РЭМ-изображения для каждого порошка (рис. 1).



а) б) в)

Рис. 1. РЭМ-изображения а) Ti_3SiC_2, б) SiC, в) TiC

Для исследования реологических свойств и измерения показателя текучести расплава материалов использовался пластометр Zwick/Cflow (ZwickRoell GmbH & Co., KG, Ульм, Германия). Материал загружался в камеру пластометра, нагретую до 150 °C, в канал, связанный с камерой, помещался поршень массой 0,325 кг, на который сверху устанавливался груз массой 5 кг. В течение 5 минут регистрировалась экструзия материала через узкий капилляр, после чего масса отсекалась лезвием. Экструдированная масса взвешивалась, и из полученного значения было найдено значение ПТР (табл. 1).

Таблица 1

Результаты реологических исследования для составов TSC : SiC и TSC : TiC = 60 : 40

Соотношение TSC : XC	ПТР, г/10мин	
	TSC : SiC 60 : 40	TSC : TiC 60 : 40
10 : 90	0	0
30 : 70	1,2	0
50 : 50	2,5	1,4
70 : 30	3,8	8,3
90 : 10	5,9	12,6

Текучесть обоих материалов при содержании MAX-фазы, равном 50 об. %, является достаточной для осуществления дальнейшей экструзии и печати со стабильным качеством. Об этом можно, также, судить, по макроструктуре экструдированного материала. Отсутствуют стандартные дефекты экструзии, называемые «акульей кожей» [6]. Наблюдается гладкая структура блестящая структура, что говорит о том, что материал экструдировался стабильно и без рывков, не наблюдалось препятствий экструзии в виде крупных частиц, перекрывающих выход капилляра. Зависимость показателя текучести расплава от содержания MAX-фазы в составе показана на рис. 2.

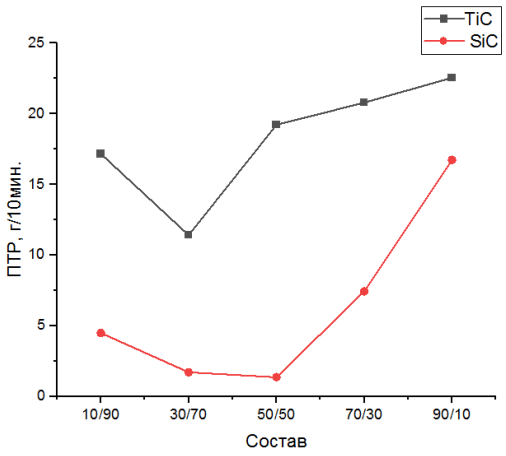


Рис. 2. Кривые зависимости показателя текучести расплава от содержания MAX-фазы в составе образцов из SiC и TiC с отношением порошок/полимер 60 : 40

Из кривой видно, что с ростом содержания MAX-фазы в материале, увеличивается его ПТР, и материал становится более текучим. Кривая для состава TSC : TiC находится выше кривой состава TSC : SiC , что говорит о том, что данные фидстоки являются более текучими при одинаковом содержании MAX-фазы в составе. Данную зависимость можно объяснить, если обратиться к рисунку 1, где показаны РЭМ-изображения порошков. Частицы SiC имеют бóльшие размеры, чем частицы TiC – они достигают 100 мкм, в то время как частицы карбида титана имеют в среднем размеры в пределах 20–50 мкм. При экструзии данного материала через капилляр диаметром менее 1 мм размеры частиц вносят существенный вклад в трение при прохождении фидстока через него, вследствие чего для экструзии необходимо прикладывать бóльшую нагрузку.

Заключение

Исследование реологических свойств материала определило его поведение при увеличении содержания полимера в составе: с увеличением количества полимера материал становился более текучим, а показатель текучести расплава увеличивался. Ожидается дальнейшее использование данных материалов в печати. Предполагается успешное изготовление экспериментальных образцов с целью дальнейших исследований структуры и фазового состава данных материалов.

Список литературы

1. Dudek P. FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements // Archives of metallurgy and materials. – 2013. – Vol. 58, № 4. – P. 1415–1418.

2. Gardan J., Additive manufacturing technologies: state of the art and trends // International Journal of Production Research. – 2016. Vol. 54, Iss 10. – P. 3118–3232.

3. Peralta A.P., Ahmad M.E., Smarsly K. Printing information modeling (PIM) for additive manufacturing of concrete structures // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, № 23. – P. 12664.

4. Zlatkov B.S., et al. Recent advances in PIM technology I // Science of Sinteringю – 2008. – Vol. 40 (1). – P. 79–88.

5. Krauss V.A., et al., Rheological properties of alumina injection feedstocks // Materials Research. – 2005. – Vol. 8. – P. 187–189.

6. Markarian J. Mechanical testing suppliers strive for accuracy and reproducibility // Plastics, Additives and Compounding. – 2009. – Vol. 11, № 3. – P. 18–22.

УДК 538.91:538.97

Особенности взаимодействия атома водорода в высокоэнтропийном сплаве Nb-Ni-V-Zr-Co: расчеты из первых принципов

В.Г. Кругликов, С.О. Огнев
Научный руководитель: к.ф.-м.н., Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vgk11@tpu.ru

Features of the interaction of a hydrogen atom in the high-entropy alloy Nb-Ni-V-Zr-Co: first principle calculations

V.G. Kruglikov, S.O. Ognev
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vgk11@tpu.ru

Abstract. *In the present work an ab initio study of the binding energies of the hydrogen atom in the lattice of the high-entropy alloy (HEA) Nb-Ni-V-Zr-Co has been carried out. The binding energies of hydrogen in some octa- and tetrahedral sites have been calculated. The strong scattering in the distances and in the energies confirms the manifestation of the "cocktail effect" in the Nb-Ni-V-Zr-Co alloy.*
Key words: *membrane, high-entropy alloy, hydrogen, ab-initio calculations.*

Введение

Мембранные технологии разделения и очистки водорода интенсивно изучаются в последние тридцать лет в связи с бурным развитием водородной энергетики. Данная технология является одним из наиболее эффективных способов очистки и разделения водорода благодаря низким эксплуатационным затратам, высокой производительности и низкому энергопотреблению. В качестве мембранных материалов могут рассматриваться многокомпонентные сплавы, содержащие более четырех элементов и известные также как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). ВЭС обычно обладают отличными механическими свойствами, сохраняющимися в широком диапазоне температур, хорошей износо- и коррозионной стойкостью, фазовой стабильностью и низкой скоростью деградации [1].

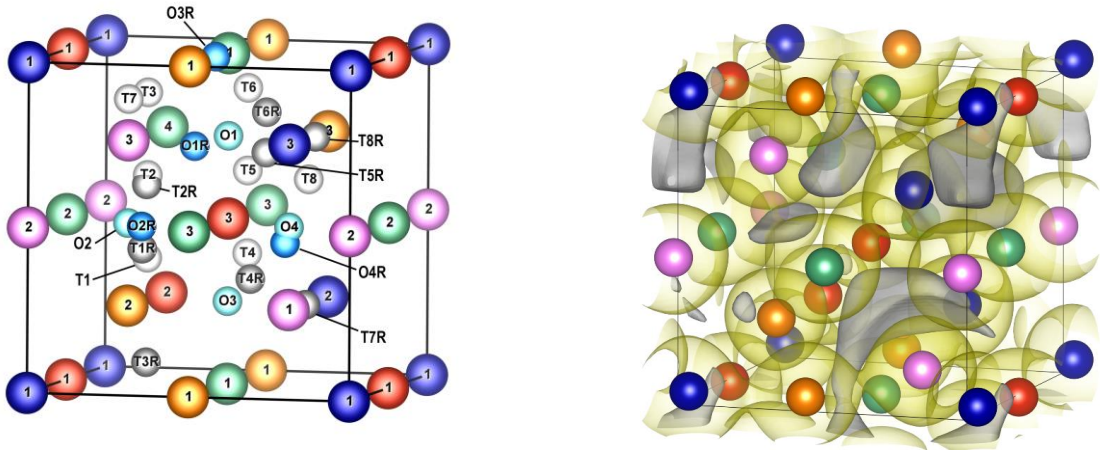
Металлы с ОЦК решеткой, такие как Fe, V, Nb и Ta, обычно демонстрируют высокую водородную проницаемость. Металлы с ГЦК решеткой, такие как Pd и Ni, обладают еще большей по сравнению с ОЦК металлами проницаемостью, причем проницаемость Pd больше. Так как Ni значительно дешевле, то сплавы на его основе активно изучаются для получения мембран для разделения водорода [1]. Однако, мембраны на основе только одного металла пятой группы подвержены водородному охрупчиванию при высокой температуре [2]. Для решения этой проблемы используются многоэлементные мембраны на основе ВЭС. Примером такого ВЭС является сплав Nb-Ni-V-Zr-Co, в котором на поведение атомов водорода оказывается сильное и неэквивалентное влияние со стороны атомов сплава. При этом общее влияние на атом водорода со стороны атомов сплава не представляется суммой влияний от атомов по отдельности – «эффект коктейля» [3]. Исходя из этого, целью данной работы является установление особенностей взаимодействия атома водорода в высокоэнтропийном сплаве Nb-Ni-V-Zr-Co.

Экспериментальная часть

Расчеты из первых принципов атомной структуры и электронного строения системы ВЭС-водород были выполнены в рамках в рамках теории функционала электронной плотности с использованием методов псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Бурке и Эрнцерхофа. Расчеты проводились в пакете программ ABINIT. Проводилась релаксация положений всех атомов в расчетной ячейке системы ВЭС-водород. Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 10 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке k-точек 10×10×10 всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 400 эВ.

Результаты

Чтобы установить характер взаимодействия водорода с различными элементами высокоэнтропийного сплава была рассмотрена расчетная суперячейка системы $Nb_4Ni_3V_3Zr_3Co_3$, показанная на рис. 1, а, в которой содержание ниобия составляет 25 ат. %, а содержание Ni, Co, V, Zr взято равным по 18,75 ат. %, что соответствует эквимолярному сплаву, наблюдаемому экспериментально [3]. Концентрация Nb больше, в силу того, что ВЭС делается именно на его основе. Расчетное значение параметра решетки составило 3,128 Å.



(а) (б)

Рис. 1. Расчетная ячейка системы Nb-Ni-V-Zr-Co с водородом в междоузлиях идеальной (O1-O4 показанные голубым и T1-T8 – светло серым) и отрелаксированной (O1R-O4R – синим и T1R-T8R – темно серым) ОЦК решетки ВЭС (а) и распределение валентной электронной плотности (б) в ней. Зелеными кружками показаны атомы Nb, оранжевыми – Ni, синими – Co, красными – V, розовыми – Zr. Для удобства обсуждения атомы каждого элемента сплава пронумерованы. O – октаэдрическое междоузлие, T – тетраэдрическое междоузлие, R – отрелаксированное положение в соответствующем междоузлие

На рис. 1, б представлено распределение валентной электронной плотности. Наблюдается сильное искажение решетки, и, как следствие, значительная неоднородность в распределении электронной плотности – есть как области с высокой (более 0,05 эл./Å^3, показаны желтым цветом) электронной плотностью вблизи атомных ядер, так и с низкой плотностью (менее 0,025 эл./Å^3, показаны серым) в межатомной области.

В расчетной ячейке наблюдается сильное смещение атомов металлов из узлов идеальной ОЦК решетки, однако кардинального изменения ее структуры в целом не происходит. Исходя из этого, атом водорода помещался в тетра- или октаэдрические междоузлия идеальной ОЦК решетки (рис. 1, а). Концентрация водорода в $Nb_4Ni_3V_3Zr_3Co_3$-H была взята равной ~ 6 ат. %. Это позволяет отследить локальный характер взаимодействия водорода с ближайшими к нему атомами металлов.

Наибольший интерес представляют междоузлия в областях с низкой электронной плотностью, а также в междоузлия с неэквивалентными соседними атомами сплава. В табл. 1 приведены энергии связи водорода с ВЭС Nb-Ni-V-Zr-Co, рассчитанные по формуле

$$E_{\text{св}} = E(\text{ВЭС}) + \frac{1}{2}E(H_2) - E(\text{ВЭС} - H),$$

где $E(\text{ВЭС})$ – энергия системы расчетной ячейки Nb-Ni-V-Zr-Co; $E(H_2)$ – энергия молекулы водорода; $E(\text{ВЭС} - H)$ – энергия системы расчетной ячейки Nb-Ni-V-Zr-Co с атомом водорода H в одном из рассмотренных междоузлий.

В силу того, что ВЭС делается на основе ниобия, были проведены расчеты энергии связи атома водорода в ОЦК решетке ниобия с концентрацией в ~ 6 ат. % в окта- и тетраэдрических междоузлиях, которые составили 0,033 и 0,327 эВ соответственно. Из таблицы видно, что среди рассмотренных междоузлий есть положения (O2, O3 и T7), которые характеризуются заметно большей энергией связи, чем в чистом ниобии.

Таблица 1

Энергия связи атома водорода в ВЭС $Nb_4Ni_3V_3Zr_3Co_3$ в окта- и тетраэдрических междоузлиях

	Междоузлия											
	O1	O2	O3	O4	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
E_b, эВ	0,005	0,450	0,668	0,285	0,027	0,052	0,208	0,066	0,253	0,028	0,504	0,198
Соседние атомы	Nb1 Nb4 V3 Zr3	Nb3 Ni2 V3 Zr2 Zr3	Nb1 V2 Zr1 Zr3 Co3	Nb2 Nb3 V3 Zr1 Zr2 Co3	Nb2 Ni2 V2 V3	Nb2 Nb4 V3 Zr3	Nb1 Ni2 V1 V2 Zr3	Nb1 Nb3 Ni1 V2 V3 Co2	Nb1 Nb3 Nb4 Ni3 V3	Nb1 Nb3 Nb4 Ni1 Ni3	Nb1 Nb2 V3 Zr1 Co2	Nb1 Nb2 Ni3 V1 V3 Co3

Взаимодействие атомов сплава друг с другом проявляется в сильном искажении решетки, что приводит к существенному варьированию энергий связи атома водорода в зависимости от его ближайших соседей. Наблюдается разброс значений как в расстояниях от атома водорода до ближайших атомов сплава (1,68 Å–2,57 Å), так и в энергиях связи (0,005 эВ–0,668 эВ). Такой разброс в характеристиках связи водорода с металлами в зависимости от его координации в сплаве обусловлен локальными искажениями ОЦК решетки и сильной неоднородностью электронной плотности, подтверждая наличие «эффекта коктейля» в ВЭС.

Заключение

В работе были проведены расчеты из первых принципов атомной структуры и электронного строения системы Nb-Ni-V-Zr-Co-H. Рассчитанные энергии связи водорода в рассмотренных окта- и тетраэдрических междоузлиях ОЦК решетки сплава варьируются в пределах от 0,005 до 0,668 эВ и от 0,027 и до 0,504 эВ соответственно. Сильный разброс по расстояниям и энергиям подтверждает проявление «эффекта коктейля» в ВЭС Nb-Ni-V-Zr-Co.

Список литературы

1. Ockwig N.W., Nenoff T.M. Membranes for Hydrogen Separation // Chemical Reviews. – 2007. – № 107. – P. 1078–4110.

2. Erhu Y. et al. Design of Nb-based multi-phase alloy membranes for high hydrogen permeability and suppressed hydrogen embrittlement // Journal of Membrane Science. – 2020. – № 595. – P. 117531.

3. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., Ognev S., Svyatkin L., Travitzky N., Lider A. Microstructure and Hydrogen Permeability of Nb-Ni-Ti-Zr-Co High Entropy Alloys // Membranes. 2022. – 12. – P. 1157.

УДК 620.17

Физико-механические свойства керамики на основе карбонитрида циркония, консолидированной методом горячего прессования

Е.Д. Кузьменко
Научный руководитель: доцент, к.т.н. С.В. Матренин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kuzmenko70egor@yandex.ru

Physical and mechanical properties of ceramics based on zirconium carbonitride, consolidated by hot pressing

E.D. Kuzmenko
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. S.V. Matrenin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: kuzmenko70egor@yandex.ru

Abstract. *In the study, ceramic samples based on zirconium carbonitride were obtained. It was found that by changing the stoichiometry of the material, as well as controlling its porosity, it becomes possible to change the physical and mechanical properties of the material in a wide range.*
Key words*: Zirconium carbonitride, hot pressing, ceramics, nanoindentation.*

Введение

Керамика на основе карбонитрида циркония обладает набором перспективных свойств, среди которых выделяется высокие твердость и термостойкость материала, способность работы в условиях воздействия агрессивных сред, а также повышенная прочность материала [1]. Однако, несмотря на обозначенные преимущества, данный материал за счет низкой трещиностойкости имеет значительные ограничения на введение в эксплуатацию [2]. С целью повышения параметра критического коэффициента интенсивностей напряжения, определяющего трещиностойкость материала, становиться актуальным поиск оптимальной стехиометрии материала [3], а также введение специальных добавок, способных препятствовать распространению роста трещины [4].

Экспериментальная часть

В ходе работы были получены образцы на основе карбонитрида циркония методом горячего прессования из керамических порошков карбида и нитрида циркония. Спекание осуществлялось при температуре 2000 °С, давлении 30 МПа. Спекание образцов осуществлялось в условиях вакуума. Были получены образцы цилиндрической формы. Для полученных образцов была выполнена пробоподготовка, заключающаяся в шлифовании и полировании до достижения зеркального блеска поверхности. Поверхность подготовленных образцов была изучена при проведении растровой электронной микроскопии. В топографическом режиме была определена пористость материалов и характер распределения пор. В композиционном режиме был выполнен анализ наличия фаз и их распределение друг относительно друга. С целью определения фазового состава был проведен рентгенофазовый анализ. Механические свойства образцов были определены на приборе NanoIndenter G200. В режиме индентирования при малых нагрузках 500 мН определялись твердость и модуль Юнга исследуемых образцов. По методу скрэтч-тестирования на данном приборе выполнялось измерение предела прочности для образцов [5]. Была определена трещиностойкость исследуемых образцов по методу Маршалла-Эванса, при проведении индентирования пирамидой Виккерса на приборе ПМТ-3 [6].

Результаты

В результате проведения работы было установлено, что в исследуемых материалах присутствует вторичная фаза, равномерно распределенная по поверхности образца, а также имеются поры (рис. 1).

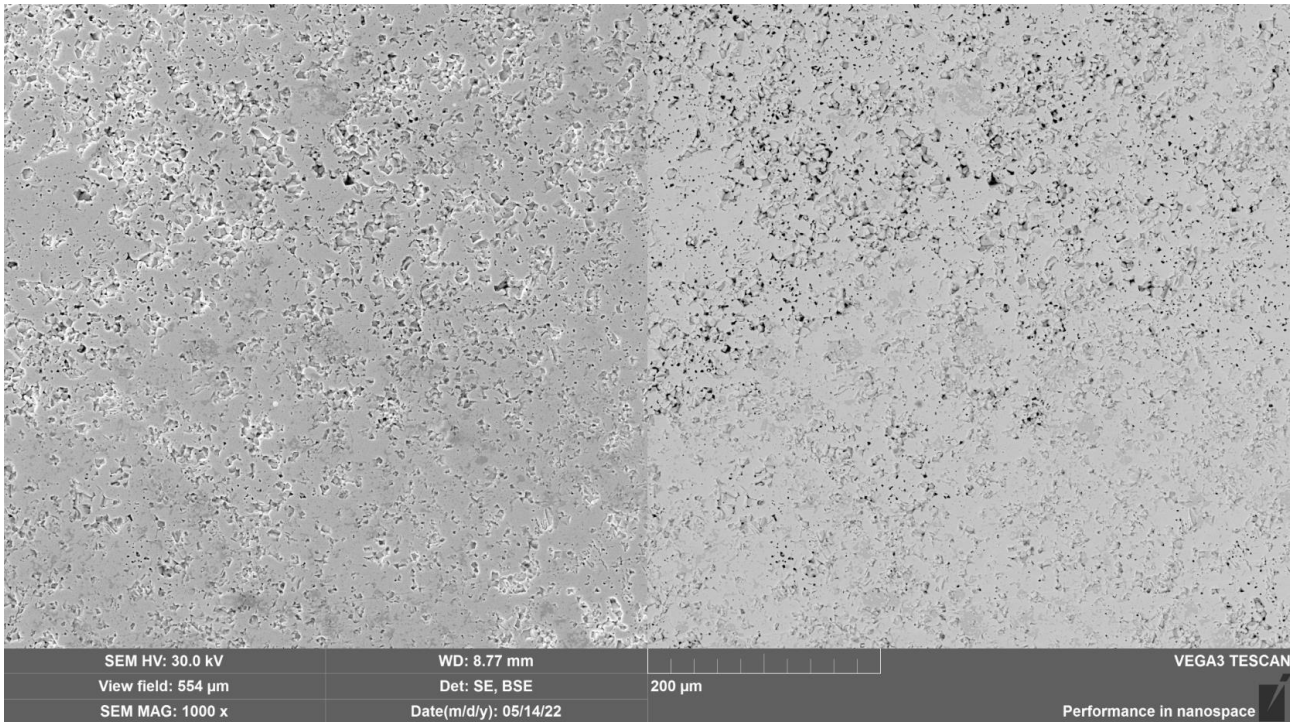


Рис. 1. Микроструктура, полученная при проведении растровой электронной микроскопии

В ходе проведения рентгенофазового анализа было установлена, что вторичная фаза представлена диоксидом циркония (рис. 2). Для спеченных образцов была установлена следующая закономерность. С увеличением содержания оксидной фазы пористость материала снижалась.

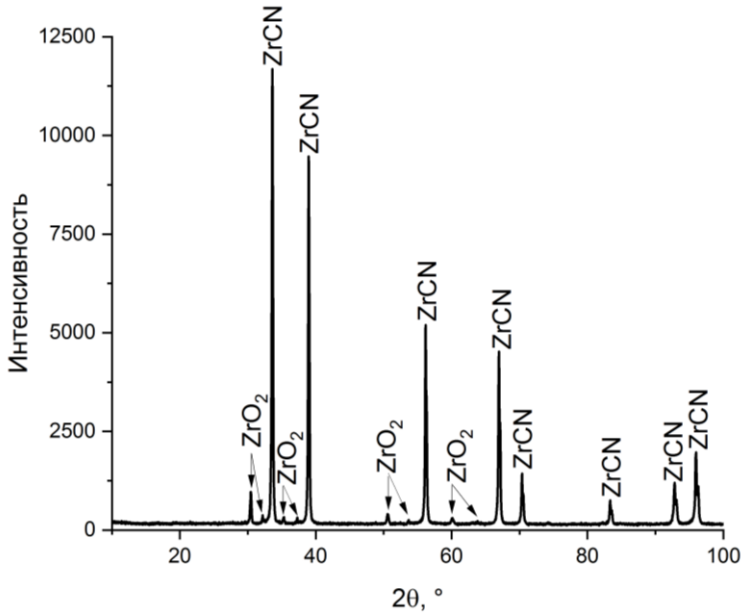


Рис. 2. Дифрактограмма для исследуемого образца

При проведении исследований механических свойств образцов было установлено, что при снижении пористости материала, вызванного увеличением содержания оксидной фазы, наблюдается возрастание твердости и модуля Юнга для исследуемых образцов (рис. 3).

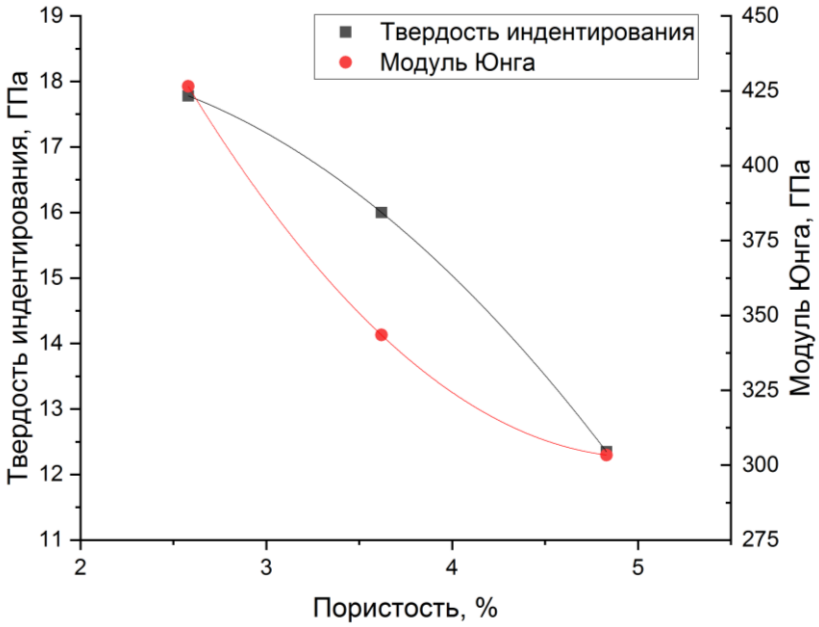


Рис. 3. Зависимость твердости и модуля Юнга от пористости

При этом с увеличением содержания оксидной фазы наблюдался рост трещиностойкости материала и его прочности до значений 4,27 МПа·м$^{1/2}$ и 678,38 МПа соответственно.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что при снижении пористости материала на основе карбонитрида циркония значительно возрастают его механические свойства.

Список литературы

1. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – Vol. 115, № 5. – P. 294–307.

2. Sciti D., Silvestroni L., Medri V., Monteverde F. Sintering and densification mechanisms of ultra-high temperature ceramics // Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. – 2014. – P. 112–143.

3. Li Y., Katsui H., Goto T. Preparation of ZrCN− TiCN solid solutions by spark plasma sintering // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, № 18. – P. 16965–16971.

4. Zhang B., Hu M., Zhong F., Zhang S., Yang Z., Qiu X., Xu J., Ou-Yang J., Zhang Y., Zhu B., Yang X., Chen S. Ultrafast high-temperature sintering and densification of ZrC-based ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – Vol. 44, № 10. – P. 5569–5578.

5. Matrenin S.V., Mostovshchiko A.V., Mirovoy Yu. A. Study of the structure and physical and mechanical properties of ceramics based on aluminum and zirconium oxynitrides // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2022. – Vol. 333. – P. 184–192.

6. Moradkhani A., Panahizadeh V., Hoseinpour M. Indentation fracture resistance of brittle materials using irregular cracks: a review // Heliyon. – 2023. – Vol. 9, № 9. – 12 p.

УДК 539.371:548.55

Влияние старения в свободном состоянии и в мартенсите на характеристики ОЦК-ГЦК мартенситного превращения в монокристаллах сплава FeMnNiAlCr

Д.А. Куксгаузен, И.В. Куксгаузен, Т.М. Жаникаева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kuksgauzen90@gmail.com

Effect of aging in a free state and in martensite on the characteristics of BCC-FCC martensitic transformation in single crystals of the FeMnNiAlCr alloy

D.A. Kuksgauzen, I.V. Kuksgauzen, T.M. Zhanikaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kuksgauzen90@gmail.com

Abstract. *In the present study the influence of aging conditions – in the free-state and in martensite on the critical stress of the stress-induced martensitic transformation σ_{Ms} and their temperature dependence $\sigma_{Ms}(T)$ are presented. In hardened and aged in martensite crystals the stresses are close, and they increase by 100–150 MPa after aging in the free-state. Regardless of the structural state, the $\sigma_{Ms}(T)$ curves show stages with different values and signs of $\alpha=d\sigma_{Ms}/dT$, which characterizes the change in stress σ_{Ms} with increasing temperature.*

Key words*: stress-induced martensitic transformation, single crystal, superelasticity, critical stress*

Введение

Сплавы на основе FeMnNiAl испытывают мартенситные превращения (МП) под нагрузкой из ОЦК (объёмно-центрированная кубическая решетка) высокотемпературной фазы в ГЦК (гранецентрированная кубическая решетка) мартенсит. Для развития термоупругих МП и наблюдения сверхэластичности (СЭ) в данных сплавах необходимо выделение частиц β-фазы по средствам закалки либо старения [1–3]. Частицы β-фазы не испытывают МП, деформируются упруго, способствуют накоплению упругой энергии при прямом переходе и, следовательно, активируют развитие обратного МП. Однако, в процессе закалки существует проблема со сдерживанием выделения частиц γ-фазы. Это фаза частично или полностью подавляет обратимое развитие МП в сплавах FeMnNiAl [1–3].

Авторы [2] показали, что легирование сплава FeMnNiAl пятым элементом – Cr подавляет образование γ-фазы в процессе закалки данного сплава. При этом величина $\alpha = d\sigma_{Ms}/dT$ оказывается зависимой от концентрации Cr в сплаве. Так, при $C_{Cr} \leq 3$ ат. % величины α имеет малые положительные значения, которые свидетельствуют о том, что изменение энтропии ΔS при мартенситном ОЦК-ГЦК превращении имеет отрицательное значение, согласно соотношению Клапейрона-Клаузиуса [4]:

$$\alpha = \frac{\sigma_{M_S}(T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{\varepsilon_0 T_0} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon_0}, \quad (1)$$

где ΔH, ΔS – изменение энтальпии и энтропии на единицу объема при МП, соответственно, T_0 – температура химического равновесия высокотемпературной фазы и мартенсита, ε_0 – деформация превращения.

При содержании хрома от 3 до 5 ат. % величина $\alpha = d\sigma_{Ms}/dT$ уменьшается от 0,5 до 0 МПа/К, а при $C_{Cr} > 6$ ат. % величина α становится отрицательной.

В нашей работе на [001]-монокристаллах $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ (ат. %) было исследовано влияние условий старения – в свободном состоянии и в мартенсите на развитие МП под нагрузкой и СЭ при сжатии.

Экспериментальная часть

Кристаллы $Fe_{43}Mn_{33}Ni_7Al_{11}Cr_6$ (ат. %) выращивали методом Бриджмена из заготовок сплава, которые выплавляли из чистых элементов в среде аргона в печи сопротивления. Ориентацию кристаллов определяли на дифрактометре Дрон-3М. Образцы с осью сжатия вдоль [001]-направления размером 6x3x3 мм^3 вырезали на электроискровом станке Арта-153. Химический состав кристаллов определяли на сканирующем микроскопе Tescan Vega 3, оснащенном детектором энергодисперсионной спектроскопии. Механические испытания кристаллов проводили на установке Instron 5969 со скоростью деформации $4 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ в интервале температур от 203 до 573 К.

Перед испытаниями образцы гомогенизировали при 1493 К, 4 часа и затем 1523 К, 2 часа с последующей закалкой в воду. Старение проводили при температуре 473 К в течение 3 часов по следующей методике (рис. 1). Установку разогревали до 473 К и помещали пару образцов – один образец для старения в мартенсите, другой для старения в свободном состоянии. Образец для старения в мартенсите деформировали при T = 473 К до ~ 1,5 %, затем разгружали до напряжений, соответствующих напряжениям начала обратного МП – σ_{As} (рис. 1), и выдерживали при постоянной нагрузке в течение 3 часов. После выдержки кристалл разгружался при T = 473 К.

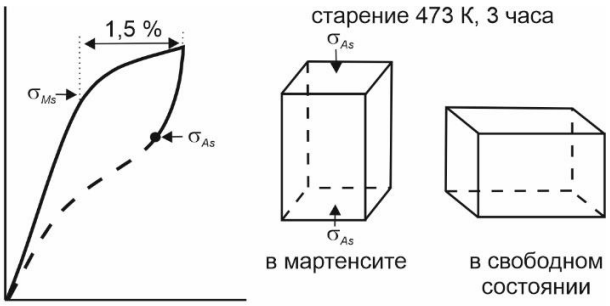


Рис. 1. Схема старения в мартенсите и в свободном состоянии

Результаты

Сканирующей электронной микроскопией установлено отсутствие частиц γ-фазы после закалки и однородное распределение элементов. Состав кристаллов оказался близкий к номинальному: Fe – 41,44ат. %, Mn – 33,97ат. %, Al – 11,02ат. %, Ni – 7,55ат. %, Cr – 6,02ат. %.

На рисунке 2 представлены результаты исследования зависимости $\sigma_{Ms}(T)$ и СЭ в закаленных и состаренных в свободном состоянии и в мартенсите [001]-кристаллах Fe-Mn-Ni-Al-Cr. На зависимости $\sigma_{Ms}(T)$ (рис. 2) можно выделить стадии, которые имеют различные значения и знак $\alpha = d\sigma_{Ms}(T)/dT$. В закаленных и состаренных без нагрузки кристаллах в интервалах 203–273 К и 203–353 К, соответственно, обнаружена аномальная температурная зависимость $\sigma_{Ms}(T)$, где σ_{Ms} уменьшаются с ростом температуры и α имеет отрицательное значение. В закаленных кристаллах в интервале 273–423 К α становится близкой к нулю и при $T > 423$ К напряжения увеличиваются, а α становится положительной. В кристаллах, состаренных в свободном состоянии, стадия с нулем α отсутствует и при $T >$ 323 К, σ_{Ms} увеличиваются с ростом температуры.

В кристаллах, состаренных в мартенсите, аномальной зависимости $\sigma_{Ms}(T)$ не наблюдается: на первой стадии в интервале 203–383 К напряжения не изменяются с ростом температуры, $\alpha \approx 0$ МПа/К, и при $T > 383$ К σ_{Ms} увеличиваются. Авторы [2] показали, что такая стадийность связана с влиянием магнитных превращений на величину и температурную зависимость ΔS. Используя соотношение (1) можно сделать вывод, что на стадии с отрицательной зависимостью $\sigma_{Ms}(T)$ ΔS имеет малые положительные значения, а на стадии с близкими к нулю значениями α, ΔS оказывается равной нулю.

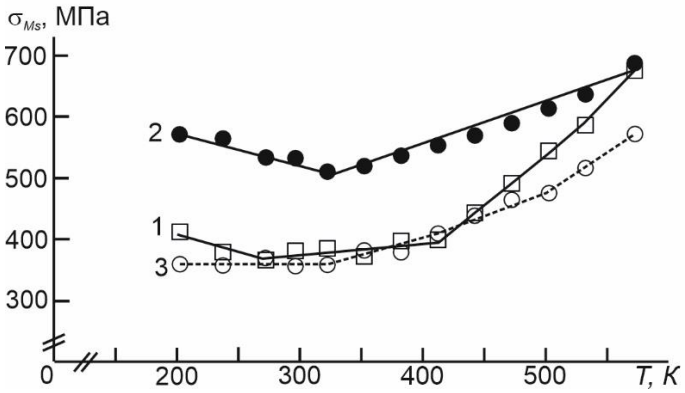


Рис. 2. Температурная зависимость напряжений начала МП $\sigma_{Ms}(T)$ при сжатии после закалки (1), старения при 473 К, 3 часа в свободном состоянии (2) и в мартенсите (3)

При фиксированной температуре испытания, например при комнатной температуре, σ_{Ms} (300 К) в закаленном состоянии и после старения в мартенсите имеют близкие значения, равные 360 МПа. Старение в свободном состоянии приводит к росту σ_{Ms} (300К) до 505 МПа. Величина механического гистерезиса $\Delta\sigma$, которая определялась на половине петли гистерезиса, в состаренных в мартенсите кристаллах имеет минимальное значение из трех структурных состояний и равна $\Delta\sigma$ (300 К) = 150 МПа. В закаленных и состаренных в свободном состоянии кристаллах, величина $\Delta\sigma$ (300 К) близка и равна 250 МПа.

Установлено, что независимо от термообработки СЭ наблюдается во всем исследованном интервале температур от 203 до 573 К. СЭ имеет место при $T > 373$ К, следовательно, эти кристаллы являются сплавами с высокотемпературной СЭ.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что во всех изученных структурных состояниях – посте закалки и старения в свободном состоянии и в мартенсите на зависимости $\sigma_{Ms}(T)$ наблюдаются стадийности с различным значением и знаком величины $\alpha = d\sigma_{Ms}(T)/dT$. Стадийность связана с влиянием магнитных превращений на величину и температурную зависимость изменения энтропии ΔS при мартенситном превращении.

Старение в свободном состоянии способствует повышению напряжений σ_{Ms} относительно закаленного и состаренного в мартенсите состояния.

СЭ во всех исследованных состояниях наблюдается в интервале от 203 до 573 К, следовательно, имеет место высокотемпературная СЭ. Таким образом, данные сплавы FeMnNiAlCr представляют собой перспективные для приложений сплавы, способные к использованию в интервале от 203 до573 К в авиации и космонавтике как материалы для колес луноходов и марсоходов.

Список литературы

1. Omori T., Ando K., Okano M., Xu X., Tanaka Y., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K. Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys // Science. – 2011. – Vol. 333. – P. 68–71.

2. Xia Ji, Noguchi Y., Xu X., Odaira T., Kimura Y., Nagasako M., Omori T., Kainuma R. Iron-based superelastic alloys with near-constant critical stress temperature dependence // Science. – 2020. – Vol. 369. – P. 855–858.

3. Tseng L.W., Ma Ji., Wang S.J., Karaman I., Kaya M., Luo Z.P., Chumlyakov Y.I. Superelastic response of a single crystalline FeMnAlNi shape memory alloy under tension and compression // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 89. – P. 374–383.

4. Otsuka K., Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys // Progress in Material Science. – 2015. –Vol. 50. – P. 511–678.

УДК 536.752

Влияние содержания никеля на температуру десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, синтезированного 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

Effect of nickel content on the hydrogen desorption temperature from a composite based on magnesium hydride and nanoscale nickel synthesised by electrical 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 electric explosion of conductors are studied in this work. Magnesium is one of the most suitable materials for hydrogen storage, the disadvantage of which is the high temperature of sorption and desorption. High energy must be applied to extract hydrogen. Therefore, in this work, a composite based on magnesium hydride and nanoscale nickel obtained by electrical explosion of conductors was used as a catalytic additive in the range (1-25 wt.%) and synthesis parameters: drum speed of 900 rpm and synthesis duration of 180 minutes. Thus, the composite based on magnesium hydride and nickel nanopowder was synthesised by planetary ball milling and then thermodesorption was carried out for these composites and the hydrogen yield teperature of the composites was determined.*

Key words: *Nickel; hydrogen; magnesium hydride; activation energy; mechanochemical synthesis; electrical explosion of conductors; nanoscale powders.*

Введение

В связи с истощением нефтяных ресурсов и выбросом углекислого газа (CO_2) в атмосферу при сжигании ископаемого топлива, разработка альтернативных источников энергии приобретает особую актуальность [1].

Водород как энергоноситель представляет собой одно из наиболее перспективных решений, способных дополнить или заменить традиционные источники энергии. Помимо высокой топливной эффективности (141,7 МДж/кг) и экологической чистоты (продуктом его сгорания является вода), водородная энергетика также обладает уникальным преимуществом: возможностью накопления и хранения энергии в больших объемах. Это особенно важно для балансировки энергосистем, использующих непостоянные источники энергии, такие как солнечная и ветровая.

Гидриды металлов, в частности гидрид магния (MgH_2), рассматриваются как перспективный метод хранения водорода благодаря своей доступности, высокой насыпной плотности (109 г H_2/л) и емкости (7,6 масс. %) [2, 3]. Однако у гидрида магния есть существенные недостатки, такие как высокая температура сорбции и десорбции, а также низкая скорость этих процессов. Для преодоления этих ограничений необходимо разработать методы снижения энергии активации десорбции водорода. Одним из таких подходов является синтез композитов на основе гидрида магния с добавлением каталитических материалов, таких как металлы и их оксиды. Метод электрического взрыва проводников (ЭВП) представляет собой перспективный способ получения таких каталитических добавок.

Экспериментальная часть

Были синтезированы композиционные материалы на основе гидрида магния и наноразмерного никеля, полученного методом электрического взрыва проводников, в диапазоне (1–25 масс. %) и параметров синтеза: частоте вращения барабанов 900 об/мин и продолжительностью синтеза 180 минут.

Результаты

Карты распределения элементов показали, что каталитическая добавка в виде наноразмерного порошка никеля равномерно распределена по объему порошка гидрида магния и образуют структуру «ядро-оболочка», составленную в агломераты. Достаточно крупные (20–40 мкм) частицы гидрида магния покрыты наночастицами никеля (рис. 1).

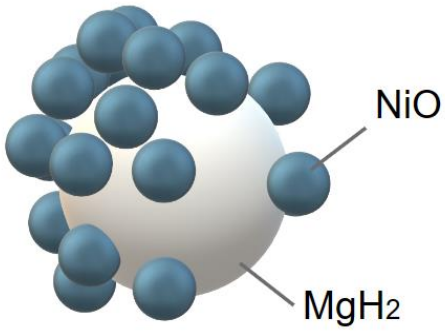


Рис. 1. Структура «ядро-оболочка»

С помощью термодесорбционного анализа были определены температуры выхода водорода из композитов с разным содержание нанонникеля.

На рис. 2 можно заметить, что с увеличением массовой доли никеля в композите наблюдается значительное снижение температуры десорбции водорода. Это связано с каталитическим действием никеля, который ускоряет процесс разрыва связей Mg-H, улучшая кинетику десорбции. При низком содержании никеля (1–5 %) температура десорбции остается относительно высокой, но с увеличением содержания никеля до 10–25 % температура десорбции существенно снижается, достигая минимальных значений при содержании никеля 15–25 %.

Таким образом, никель играет ключевую роль в улучшении свойств гидрида магния как материала для хранения водорода, делая процесс выделения водорода более эффективным и энергетически менее затратным. Оптимальное содержание никеля в композите составляет 15–25 %, при котором достигается наилучшая каталитическая активность и минимальная температура десорбции. Эти результаты демонстрируют перспективность использования таких композитов в водородных накопителях энергии.

Заключение

Синтез композита в шаровой планетарной мельнице приводит к формированию структуры "ядро-оболочка", в которой оболочкой выступают наночастицы никеля, покрытые оксидно-гидроксидной пленкой, а в качестве ядра – частицы гидрида магния. Увеличение содержания, добавляемого ЭВПNi с 1 до 25 масс. % приводит к смещению максимума выхода водорода из гидрида магния с 436 °С в сторону более низких температур.

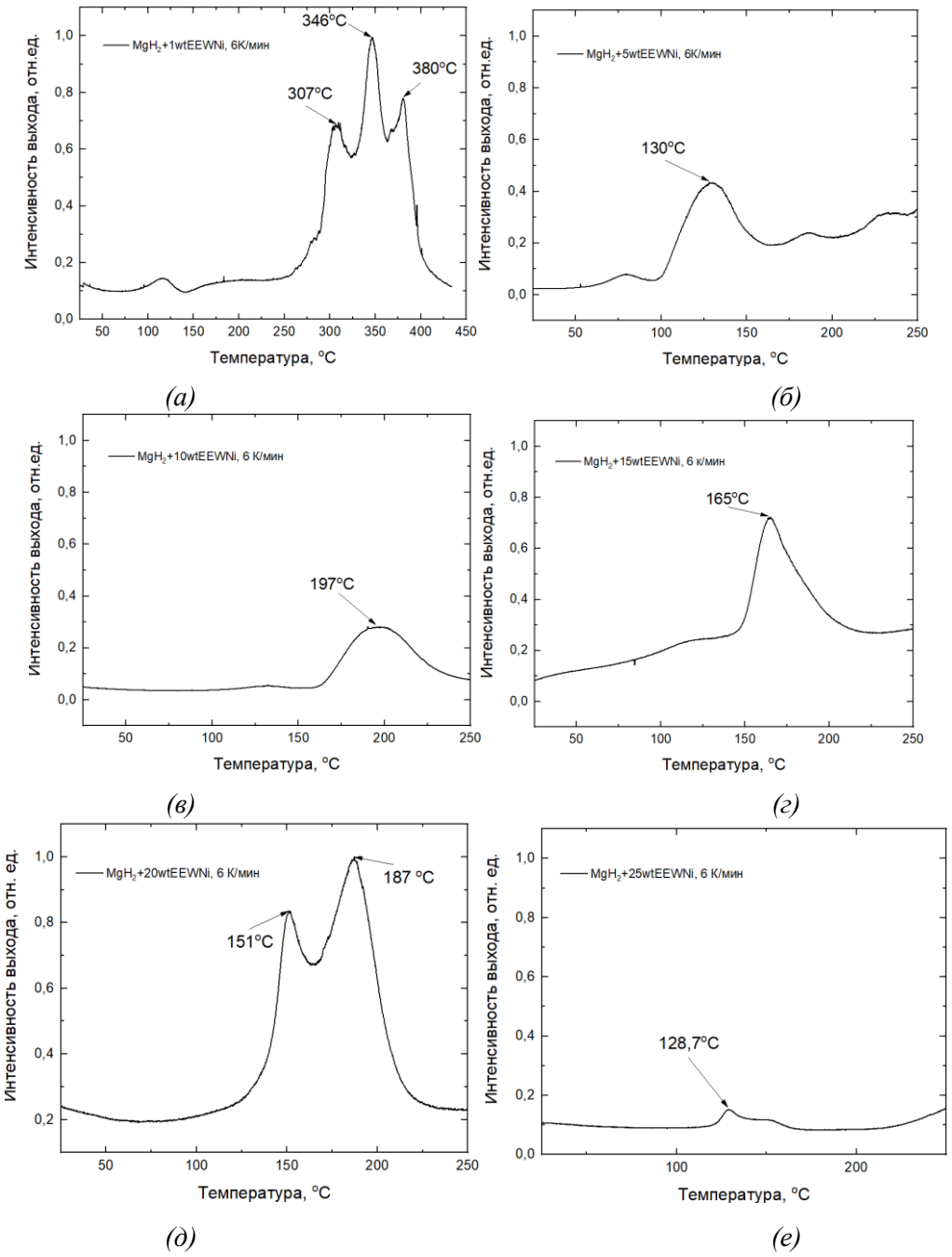


Рис. 2. Результаты термодесорбционного анализа порошка никеля и магния в композите и соответствующие им гистограммы: (а) – 1 масс. %; (б) – 5 масс. %; (в) – 10 масс. %; (г) – 15 масс. %; (д) – 20 масс. %; (е) – 25 масс. %

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Kudiiarov V., Elman R., Kurdyumov N., Laptev R. The phase transitions behavior and defect structure evolution in magnesium hydride/single-walled carbon nanotubes composite at hydrogen sorption-desorption processes // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – 953.

2. 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. – 938.

3. Kudiiarov V.N., Kurdyumov N., Elman R.R., Svyatkin L.A., Terenteva D.V., Semyonov O. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH2/MIL-101(Cr) composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – 976.

УДК 538.955

Влияние постоянного и переменного магнитных полей на процесс выделения водорода из циркония и титана

Ма Ли
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.С. Сыпченко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ml02@tpu.ru

Influence of constant and alternating magnetic fields on the process of hydrogen extraction from zirconium and titanium

Ma Li
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. V.S. Sypchenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ml02@tpu.ru

Abstract. *This study investigates the effects of constant and alternating magnetic fields (0.946–3.784 mT) on hydrogen desorption in zirconium alloys and pure titanium. Constant fields significantly reduce desorption temperatures and activation energy in zirconium, while alternating fields minimally effects on desorption temperatures, but it reducing the value of the energy barrier in titanium. The obtained research results demonstrate the advantages of magnetic fields in the study of control of hydrogen desorption, aiding in mitigating hydrogen embrittlement and optimizing hydrogen storage in metal hydride systems.*
Key words*: hydrogen, magnetic field, titanium, zirconium*

Введение

Взаимодействие водорода с металлами, такими как цирконий и титан, вызывает значительный научный и практический интерес благодаря их использованию в ядерной энергетике, аэрокосмической отрасли и водородной энергетике. Однако накопление водорода в этих материалах может вызывать охрупчивание, что ухудшает их эксплуатационные свойства. Исследование процессов выделения водорода из циркония и титана под влиянием внешних факторов, включая магнитные поля, представляет собой важную научную задачу. Постоянные и переменные магнитные поля способны воздействовать на кинетику десорбции, изменяя энергетические барьеры и активируя дополнительные механизмы высвобождения водорода. Полученные результаты могут быть применены для разработки подходов к управлению водородной хрупкостью и оптимизации условий хранения водорода в металлогидридных системах.

Объекты исследования

Для исследования использовались образцы из чистого титана (Вт1-0) и циркониевого сплава (Э110). Титановые образцы представляли собой плоскопараллельные пластины размером 22,4×5×0,16 мм³ с площадью поверхности 112 мм², а циркониевые образцы имели размеры 11,2×97,2×0,11 мм³ и площадь поверхности 2201,13 мм². Поверхность всех образцов была предварительно обработана методом механической шлифовки и полировки.

Экспериментальная часть

Насыщение образцов водородом проводилось методом Сивертса при температуре 350 °C. Для титана и циркония продолжительность насыщения составила 2 часа. Концентрация поглощенного водорода в обоих материалах достигла 0,012 масс. %. Исследование десорбции водорода выполнялось методом термодесорбционной спектроскопии, а именно методом термостимулированного газовыделения (ТСГВ) [1].

Для создания однородного магнитного поля в эксперименте использовались катушки Гельмгольца в качестве источника магнитного поля.

Результаты

Экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии магнитных полей на процесс десорбции водорода из циркониевых и титановых сплавов. При отсутствии магнитного поля в циркониевом сплаве начало десорбции водорода наблюдается при 550 °C, с двумя пиками, расположенными приблизительно при 648 °C и 697 °C разница ΔT = 49 °C (рис. 1 и 2). Для чистого титана десорбция водорода начинается при 407 °C, с пиками при 513 ± 4°C и 694 ± 8°C (рис. 2).

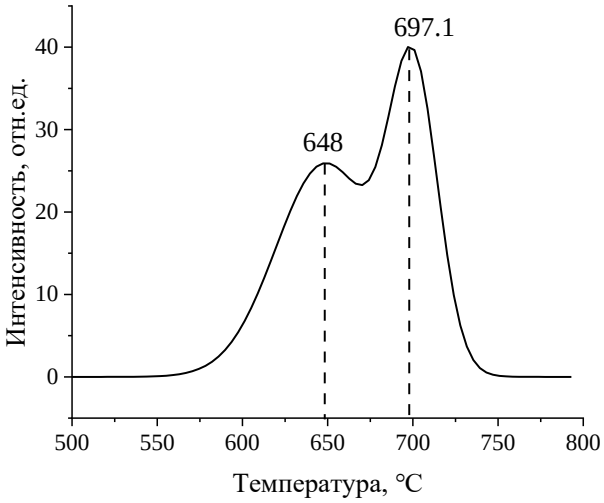


Рис. 1. Интенсивность десорбции H2 из сплавов циркония без магнитного поля

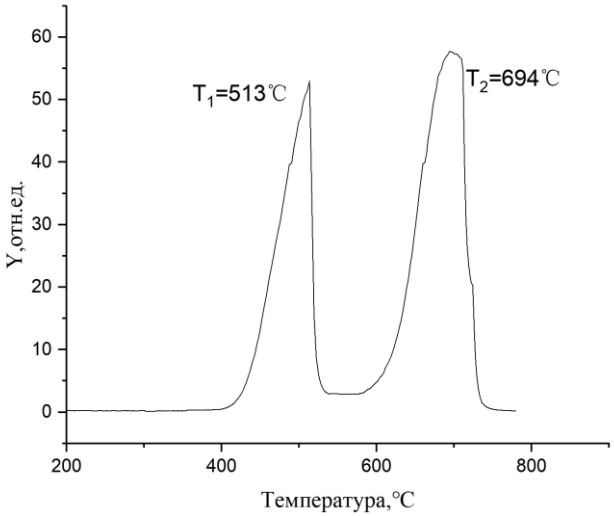


Рис. 2. Интенсивность десорбции H2 из титана без магнитного поля

При воздействии постоянного магнитного поля 0,946–3,784 мТл на циркониевый сплав наблюдается значительное снижение температур пиков десорбции до диапазонов 472–482 °C и 504–537 °C, что на 160–192 °C ниже, чем в отсутствие поля. Это сопровождается уменьшением энергии активации на 0,137–0,164 эВ, что свидетельствует об облегчении процесса десорбции. С увеличением индукции постоянного поля разница между температурами пиков сокращается 9,8 °C при B = 3,784 мТл и 31,6 °C при B = 0,946 мТл, что подтверждает более выраженное влияние сильных полей на процесс десорбции. В случае переменного магнитного поля 0.946–3.784 мТл температуры пиков десорбции в циркониевом сплаве остаются близкими к значениям, наблюдаемым без поля 646 ± 4 °C и 696 ± 6 °C, что указывает на менее значительное влияние переменных полей на процесс (рис. 3 и 4).

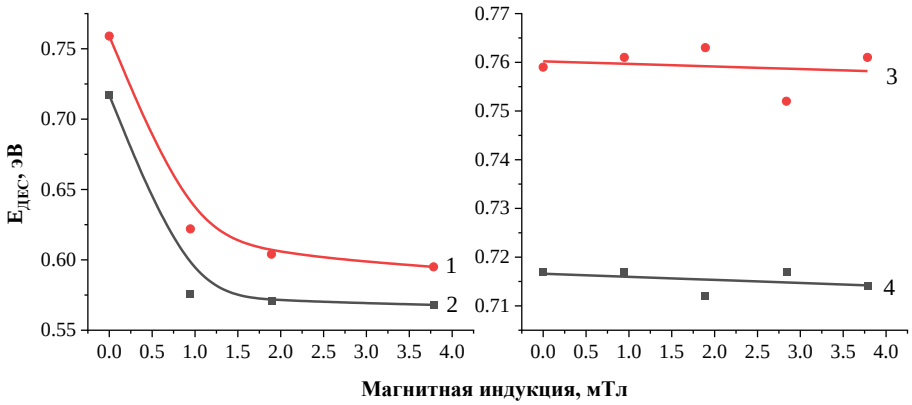


Рис. 3. Зависимость между индукцией магнитного поля и температурой в условиях постоянного и переменного магнитного поля: 1, 2 – постоянное магнитное поле; 3, 4 – переменное магнитное поле

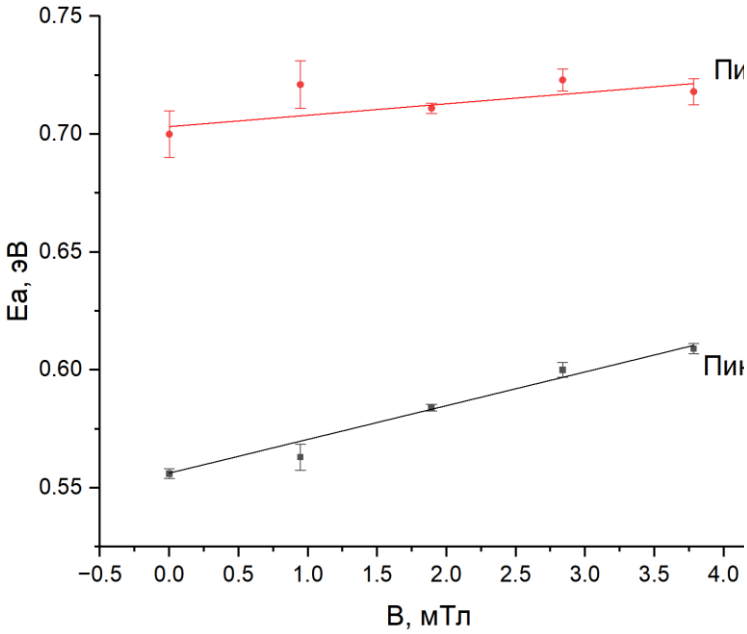


Рис. 4. Зависимость энергии активации десорбированного водорода от магнитной индукции для титана в условиях постоянного магнитного поля индукции

Для титана, однако, отмечается смещение низкотемпературного пика в сторону более высоких температур с ростом индукции магнитного поля, тогда как высокотемпературный пик остается практически неизменным 713,25 ± 10,57 °C. Кроме того, с увеличением индукции переменного поля наблюдается снижение энергетического барьера между пиками с ΔEa = 0.137 эВ при B = 0 мТл до ΔEa = 0.109 эВ при B = 3.784 мТл, что свидетельствует о влиянии магнитных полей на кинетику процесса десорбции.

Заключение

Таким образом, постоянное магнитное поле оказывает более значительное влияние на процесс десорбции водорода, снижая температуры пиков и энергию активации, особенно в циркониевых сплавах. Переменное магнитное поле, напротив, демонстрирует меньший эффект, сохраняя температуры десорбции близкими к исходным значениям, но способствует уменьшению энергетического барьера в титане. Полученные результаты подчеркивают важность выбора типа магнитного поля для управления процессом десорбции водорода в металлических материалах.

Список литературы

1. Никитенков Н.Н. и др. Термо стимулированная десорбция из образцов, насыщенных из водородной плазмы и электролитически // Взаимодействие ионов с поверхностью: труды 19 Международной конференции. – Звенигород, 2009. – Т. 1. – С. 152–154.

УДК 543.422

HCl : Высокоточный ab initio потенциал и колебательный спектр

Линь Чэнь
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е. С. Бехтерева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: lc018@tpu.ru

HCl: High-precision ab initio potential and vibrational spectrum

Lin Chen
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: lc018@tpu.ru

Abstract. *High-accuracy ab initio calculations of the HCl potential energy surface (PES) were used to analyze its vibrational energy structure via truncated Hamiltonian matrices. Results show reliable energy levels only for low vibrational states ($v \leq 4$), with errors exceeding 10^5 cm^{-1} for highly excited states. The limitations of matrix truncation, critical for polyatomic systems, highlight challenges in vibrational spectroscopy modeling.*
Key words*: vibrational energy structure, ab initio calculations, potential energy surface, hamiltonian matrix, matrix truncation*

Введение

Молекула HCl, как классический пример двухатомной системы, играет ключевую роль в исследованиях колебательно-вращательной энергетической структуры. Точное определение её колебательных уровней энергии остается важной задачей для спектроскопии и квантовой химии, особенно при переходе к многоатомным молекулам.

Современные методы, основанные на ab initio расчетах потенциальных энергетических поверхностей (ПЭП), позволяют получать высокоточные параметры силовых полей. Однако использование усеченных матриц Гамильтониана для диагонализации ограничивает корректное определение уровней энергии, особенно для высоковозбужденных состояний.

В данной работе на примере HCl демонстрируются возможности и ограничения подхода, сочетающего ab initio расчеты ПЭП с процедурой усечения матриц. Показано, что даже при высокой точности ПЭП значительная часть рассчитанных энергий (особенно для состояний, близких к пределу усечения) теряет физическую достоверность.

Особое внимание уделено перспективам применения метода для многоатомных молекул, где размерность матриц резко возрастает, а доля корректных решений сокращается. Результаты подчеркивают необходимость разработки альтернативных подходов, минимизирующих влияние усечения на итоговую энергетическую структуру.

Экспериментальная часть

Исследование колебательной энергетической структуры молекулы HCl базировалось на сочетании современных методов квантовой химии и спектроскопического моделирования. Высокоточные ab initio расчёты параметров силового поля были выполнены с использованием пакета ORCA [1–3], в рамках которого применялся метод CCSD(T) [4, 5]. Этот подход обеспечил учёт электронной корреляции с высокой точностью за счёт экстраполяции базисных наборов от cc-pVTZ к cc-pVQZ, что критически важно для корректного описания как равновесных, так и высоковозбуждённых состояний молекулы. Для построения потенциальной энергетической поверхности (ПЭП) было проведено жёсткое сканирование межатомного расстояния r в диапазоне от 0,9 до 2,1 Å с шагом 0,0015 Å. Такой выбор

параметров сканирования позволил получить 801 расчётную точку ПЭП, охватывающую область от компактной равновесной геометрии до зоны частичной диссоциации, что обеспечило детальную параметризацию потенциала.

На основе табличных данных ПЭП методом полиномиальной аппроксимации были определены силовые параметры до восьмого порядка (k_2–k_8), включая ангармонические коэффициенты. Для полиномиальной аппроксимации ПЭП использовался метод наименьших квадратов с реализацией через функцию numpy.polyfit. Это позволило получить коэффициенты в представлении потенциала:

$$V^{(n)}(r) = \sum_{i=0}^{n} p_i r^i.$$

Замена переменной $r \to (r_e + \Delta r)$ преобразовывала потенциал к виду:

$$V^{(n)}(\Delta r) = \sum_{i=0}^{n} P_i (\Delta r)^i.$$

Где коэффициенты P_i выражались через исходные p_i и r_e с использованием биномиального разложения. Силовые параметры k_2–k_8 вычислялись непосредственно из коэффициентов P_i

Внутримолекулярная потенциальная функция, широко используемая во вращательно-колебательной спектроскопии двухатомных молекул, имеет следующий вид:

$$V^{(\text{dunh})}(\Delta r) = \frac{hca_0}{r_e^2}(\Delta r)^2 \left(1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{r_e^i}(\Delta r)^i\right)$$

Где $a_0 = \omega^2 / 4B_e$; ω — гармоническая частота молекулы в см−1; $B_e = \frac{\hbar}{4\pi c \mu r_e^2}$; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведённая масса молекулы. Полученные методом аппроксимации параметры P_i позволяют рассчитать параметры a_i.

Результаты представлены в таблице, где P_5–P_{12} обозначают порядок полиномиальной аппроксимации. Сравнение данных последней строки расчётов с экспериментальными данными [6] показывает, что потенциальная функция обладает высокой точностью.

Таблица 1

Расчетные результаты подгонки полиномов

Polynomial	a1	a2	a3	a4	a5	a6	a7	a8	ω
P5	−2.5617	3.5098	−2.0261						3079.9788
P6	−2.4571	3.5098	−4.6070	2.3109					2984.3671
P7	−2.3553	4.0984	−5.2252	5.0031	−2.1987				2983.6709
P8	−2.3479	3.8076	−4.9460	5.8009	−4.8078	1.879			2990.6751
P9	−2.3550	3.6565	−4.7624	5.5886	−5.8290	4.451	−1.6411		2991.8983
P10	−2.3575	3.6489	−4.7373	5.3163	−5.6637	5.927	−4.6912	1.7500	2991.6195
P11	−2.3573	3.6646	−4.7577	5.2581	−5.3183	5.869	−6.5103	4.9451	2991.4863
P12	−2.3573	3.6695	−4.7569	5.2559	−5.3285	5.909	−6.5014	4.7342	2991.4653
from [6]	−2.3364	3.6617	−4.7009	5.2275	−5.7226	9.127			2991.0728

Для дальнейшего анализа колебательно-вращательной структуры была построена матрица гамильтониана в базисе гармонических осцилляторных функций. Учёт бесконечной размерности пространства состояний потребовал применения процедуры усечения матрицы до конечного размера (N×N, где N=10–100), после чего проводилась её диагонализация.

Сравнение рассчитанных энергий низколежащих колебательных состояний ($v \leq 4$) с экспериментальными данными ИК-спектроскопии [6] подтвердило корректность подхода: погрешности не превышали 1–2 см$^{-1}$, что соответствует требованиям высокоточной

спектроскопии. Например, энергия состояния v = 0 (1484.43 $см^{-1}$) и v = 1 (4372,81 $см^{-1}$) корректно определялись уже при размере матрицы (10 × 10), тогда как для v = 2 (7159,13 $см^{-1}$) требовалась матрица (15 × 15), а для v = 3 (9844,18 $см^{-1}$) и v = 4 (12428,75 $см^{-1}$) – матрицы размером (19 × 19)–(21 × 21). Однако для состояний с v > 10 анализ выявил существенные ограничения метода. При усечении матрицы до N = 20 погрешность для состояния v = 19 достигала 105 $см^{-1}$, а в случае матрицы (10×10) ошибка для v = 9 составляла 24782,32 $см^{-1}$. Общий анализ показал, что лишь 20–22 % низших энергетических уровней из усечённой матрицы могут считаться физически достоверными.

Для многоатомных систем проблема усугубляется комбинаторным ростом размерности матрицы при учёте нескольких колебательных мод. Например, для трёхатомной молекулы усечение до 20 состояний на каждую из трёх мод приводит к матрице размером (8000 × 8000), из которой только около 0,8 % уровней (комбинации v_1, v_2, $v_3 \leq 4$) обладают физической значимостью. В случае четырёхатомных молекул, даже ограничение шести мод шестью базисными состояниями каждая генерирует матрицу размером (50000 × 50000), из которой лишь 5–10 уровней (менее 0,01 %) можно считать достоверными.

Результаты

Расчёты колебательных энергий HCl подтвердили, что метод усечения матрицы гамильтониана (N = 10–100) обеспечивает точность 1–2 $см^{-1}$ для состояний $v \leq 4$, но приводит к катастрофическим погрешностям для v > 10 (например, 10^5 $см^{-1}$ при v = 19, N = 20). Для многоатомных систем даже матрицы размером 8000 × 8000 (трёхатомная молекула) содержат менее 1 % достоверных уровней.

Заключение

В работе продемонстрировано, что даже высокоточные ab initio расчеты ПЭП (метод CCSD(T)) в сочетании с усечением матриц Гамильтониана обеспечивают корректные энергии лишь для низколежащих колебательных состояний ($v \leq 4$). Для многоатомных систем комбинаторный рост размерности матриц делает метод неприемлемым.

Список литературы

1. Neese F. Software Update: The ORCA Program System, Version 5.0 // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 12, № 1. – P. e1606.

2. Pavosevic F., Neese F., Valeev E.F. Geminal-Spanning Orbitals Make Explicitly Correlated Reduced-Scaling Coupled-Cluster Methods Robust, Yet Simple // J. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 141. – P. 094106.

3. Neese F. The SHARK Integral Generation and Digestion System // J. Comput. Chem. – 2022. – Vol. 43, № 1. – P. 1–16.

4. Kümmel H.G. A Biography of the Coupled Cluster Method // Recent Progress in Many-Body Theories: Proceedings of the 11th International Conference / Ed. by Bishop R. F., Brandes T., Gernoth K. A., Walet N. R., Xian Y. – Singapore : World Scientific Publishing, 2002. – P. 334–348.

5. Čížek J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods // J. Chem. Phys. – 1966. – Vol. 45, № 11. – P. 4256–4266.

6. Niay P., Bernage P., Guelachvili G. Catalogue des spectres de vibration–rotation des molecules HX, DX dans leur etat fondamental electronique: Etude a haute resolution (X = F, Cl, Br, I). – Tours, 1979. – 77 p.

УДК 538.975; 539.231; 539.4.015.1; 539.414

Влияние поверхностной электронно-пучковой модификации на процессы деформации и разрушения никелида титана при квазистатических и циклических нагружениях кручением

В.В. Лобань[1, 2], Ф.А. Дьяченко[1, 2]
Научный руководитель: к.т.н. Ф.А. Дьяченко[1, 2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, Томск, пр. Академический, 2/4, г. 634055,
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: slavalob357@gmail.com

Influence of the surface electron-beam modification on the processes of deformation and destruction of nickel titanium alloy under quasi-static and cyclic torsion tests

V.V. Loban'[1, 2], F.A. D'yachenko[1, 2]
Scientific Supervisor: Ph.D. F.A. D'yachenko[1,2]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: slavalob357@gmail.com

Abstract. *This work presents the results of a study of the influence of surface electron-beam modification on the processes of deformation and destruction of nickel titanium alloy under quasi-static and cyclic torsion. It has been found that the surface electron-beam treatments and synthesis of surface Ti-Ni-Ta alloys does not have a critical effect on the integral inelastic properties of the TiNi-substrate. An increase in the mechanical characteristics of the TiNi-substrate is observed (the τ_M value is greater by ~ 15–50 MPa). The formation of surface alloys increased the inelastic characteristics of the TiNi substrate by ~ 0.05–0.22 %.*

Key words: *nickel titanium alloy, Ti-Ni-Ta-based surface alloys, torsion tests, superelasticity, mechanical properties.*

Введение

Сплавы на основе никелида титана (сплавы TiNi) проявляют уникальные свойства – эффекты памяти формы и сверхэластичности (ЭПФ-СЭ), что делает их особенно важными и необходимыми для использования в медицине и технике [1]. При эксплуатации, миниатюрные изделия из сплавов TiNi, находясь в агрессивных средах, подвергаются как химическим, так и сложным циклическим, знакопеременным деформационным воздействиям, что может приводить к деградации поверхностного слоя и дальнейшему разрушению изделия [1]. Модификация поверхности позволяет обезопасить материал от внешнего воздействия, улучшить 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 материала подложки (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].

Цель работы – установить влияние поверхностной электронно-пучковой модификации на процессы деформации и разрушения никелида титана при квазистатических и циклических нагружениях кручением.

Экспериментальная часть

Образцы для исследований изготовлены из сплава TiNi марки ТН–1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем (ООО «Промышленный центр МАТЭК–СПФ», Россия, Москва). 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 параллелепипедов (1×1×25 мм), которые были вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката. Подготовку поверхности образцов проводили поэтапно: (1) химическое травление, (2) вибромеханическая обработка, (3) ультразвуковая очистка, (4) электролитическая полировка, (5) ультразвуковая очистка. В [2] приведено подробное описание режимов подготовки поверхности. Образцы, приготовленные таким образом, обозначены как TiNi-исходный.

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). Образцы, после НСЭП-обработки, обозначены как TiNi-НСЭП. 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 ПС составляла ~ 1 и ~ 1,5 мкм, соответственно. Образцы, после синтеза ПС, обозначены как [TiNi-Ta_{30}]ПС и [TiNi-Ta_{40}]ПС.

Циклические (20 циклов) и квазистатические (до разрушения) испытания на кручение проводили на машине «НДВ-100» (*ООО «Метротест»*, Россия). Подробное описание механических испытаний приведено в [2].

Результаты

На рис. 1 представлены диаграммы τ – γ «нагружения –разгрузки» в зависимости от цикла испытания N при циклических (число циклов N = 20, скорость деформации 70 град/мин (4 %/мин), максимальная величина деформации на каждом цикле γ_{max} = 4 %) испытаниях на кручение TiNi-образцов. На рис. 2 представлены диаграммы τ – γ при кручении TiNi-образцов до разрушения (скорость деформации 70 град/мин (4 %/мин)).

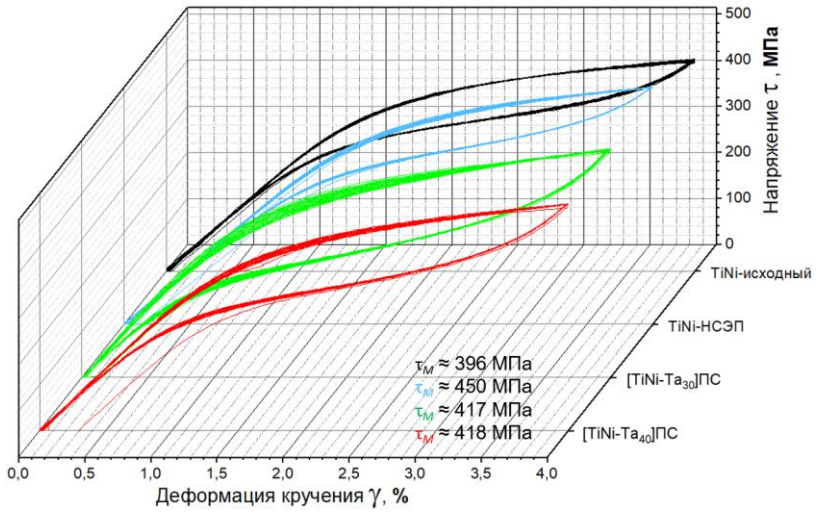


Рис. 1. Диаграммы τ–γ «нагружения-разгрузки» при циклических испытаниях на кручение

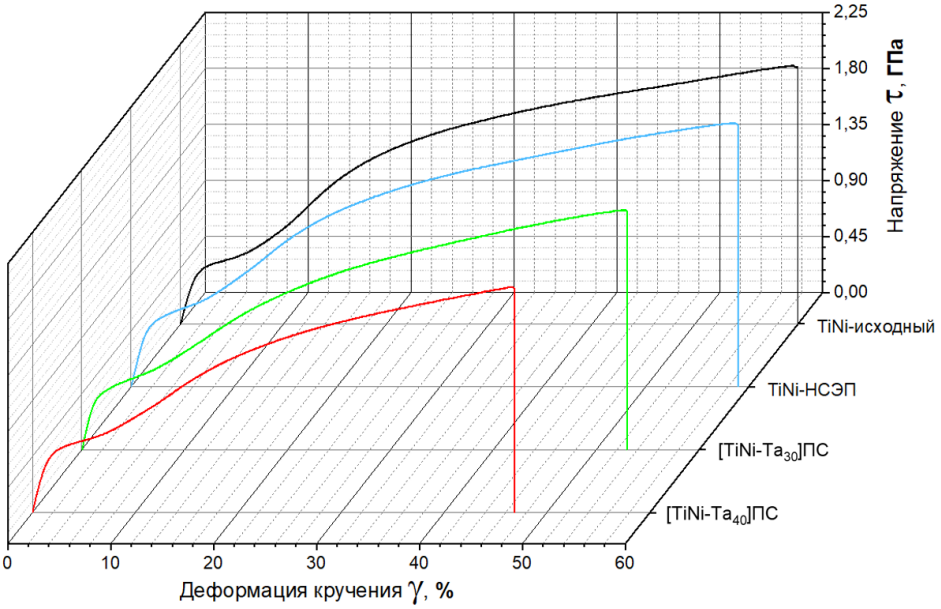


Рис. 2. Диаграммы τ–γ при деформации кручением до разрушения

Заключение

Установлено влияние поверхностной электронно-пучковой модификации на процессы деформации и разрушения никелида титана при квазистатических и циклических нагружениях кручением, проанализированы экспериментальные данные. Обнаружено, что поверхностные электронно-пучковые обработки и синтез поверхностных Ti-Ni-Ta сплавов не оказывают критического влияния на интегральные неупругие свойства образцов из сплава TiNi. После обработок, сопровождаемых электронно-пучковой модификацией, наблюдается повышение механических характеристик TiNi-подложки (величина τ_M больше на ~ 15–50 МПа). Формирование поверхностных сплавов повысило неупругие характеристики TiNi-подложки на ~ 0,05–0,22%.

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., Лобань В.В., Семин В.О., Чепелев Д.В., Остапенко М.Г., Мейснер Л.Л. Влияние электронно-пучкового поверхностного Ti-Ta легирования на механические свойства и деформационное поведение сплава TiNi при циклических испытаниях кручением // Физика твёрдого тела. – 2024. – Т. 66, № 7. – С. 1239–1248.

3. Rotshtein V.P., Semin V.O., Meisner S.N., Meisner L.L., D'yachenko F.A., Neiman A.A., Markov A.B., Yakovlev E.V. TEM study of bubble formation in Ti-Ta-Si-Ni metallic glass surface alloy on TiNi SMA substrate during additive thin-film electron-beam synthesis // Vacuum. – 2021. – Vol. 194. – P. 110597(1–12).

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

Термическая обработка 3D-напечатанного титанового сплава Ti-6Al-4V

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

Heat treatment of 3D printed titanium alloy Ti-6Al-4V

T.A. Lobova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Panin
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: tal@ispms.ru

Abstract. *In this work, the effect of heat treatment on the microstructure and phase composition of 3D-printed Ti-6Al-4V titanium alloy samples produced by wire-feed electron beam additive manufacturing was shown. It was discovered that quenching at 950 C of the 3D printed Ti-6Al-4V sample had no effect on the size of the columnar primary β grains. However, the formation of α''-phase in α'-plates enriched with β-stabilizer was observed due to quenching. After quenching, an increase in microhardness up to 3.9 GPa was observed, which was attributed to grain boundary hardening due to the formation of α''-phase. Following aging for 16 hours resulted in the complete decomposition of the α''-phase and the formation of residual β-phase with volume fraction of 6 %.*
Key words*: Wire-feed Electron Beam Additive Manufacturing, titanium alloys, heat treatment, microstructure, microhardness.*

Введение

Аддитивные технологии предоставляют возможность быстрого и сравнительно недорогого изготовления деталей, но вместе с тем создают значительные сложности в управлении микроструктурой 3D-печатных изделий. Микроструктура и фазовые составы титановых сплавов, полученных традиционными методами литья и ковки, значительно отличаются от аддитивных аналогов. В связи с этим, выбор режимов термической обработки для аддитивно-изготовленных изделий осложнен, поскольку процесс фазовых превращений во время термообработки сильно зависит от исходной микроструктуры титановых сплавов, которая, в свою очередь, определяется методом и параметрами их получения. Целью данной работы является исследование влияния термической обработки на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленного с помощью проволочной электронно-лучевой аддитивной технологией.

Экспериментальная часть

3D-напечатанные заготовки из титанового сплава Ti-6Al-4V были получены методом проволочной электронно-лучевой аддитивной технологии (англ. Electron Beam Additive Manufacturing, сокр. EBAM). Образец в виде бруска с размерами 60×30×30 мм были получены плавлением проволоки Ti-6Al-4V в вакууме $1{,}3 \times 10^{-3}$ Па электронной пушкой с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ, ток пучка при наплавлении первого слоя составлял 58 мА, последующие слои наплавлялись при токе 36 мА.

Термообработка 3D-напечатанных образцов Ti-6Al-4V состояла из закалки от 950 ºС и последующего старения при 500 ºС в вакууме в течение 4, 12 и 16 часов.

Микроструктуру образцов из титанового сплава Ti-6Al-4V до и после термической обработки, изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT. Анализ фазового состава исследуемых образцов выполняли методом рентгенофазового анализа

(РФА) на основании анализа дифрактограмм, полученных с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Микротвердость по Виккерсу образцов Ti-6Al-4V до и после термообработки измеряли с использованием твердомера ПМТ-3 при нагрузке на алмазную пирамидку 50 г и продолжительности выдержки 10 с.

Результаты

Металлографические исследования микроструктуры 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V показывают, что внутри первичных β зерен располагаются α/α' ламели корзинчатого плетения, средние поперечные размеры которых составляют 0,9 мкм (рис. 1, а). После закалки средние поперечный размер α/α'-ламелей в титановом сплаве Ti-6Al-4V увеличились до 1,8 мкм (рис. 1, б). При последующем старении в течение 4 и 12 часов внутри столбчатых первичных β зерен ширина α/α' ламелей не изменилась, и составляет также 1,8 мкм (рис. 1, в, г). Старение в течение 16 часов привело к увеличению ширины α/α' ламелей до 2 мкм (рис. 1, д).

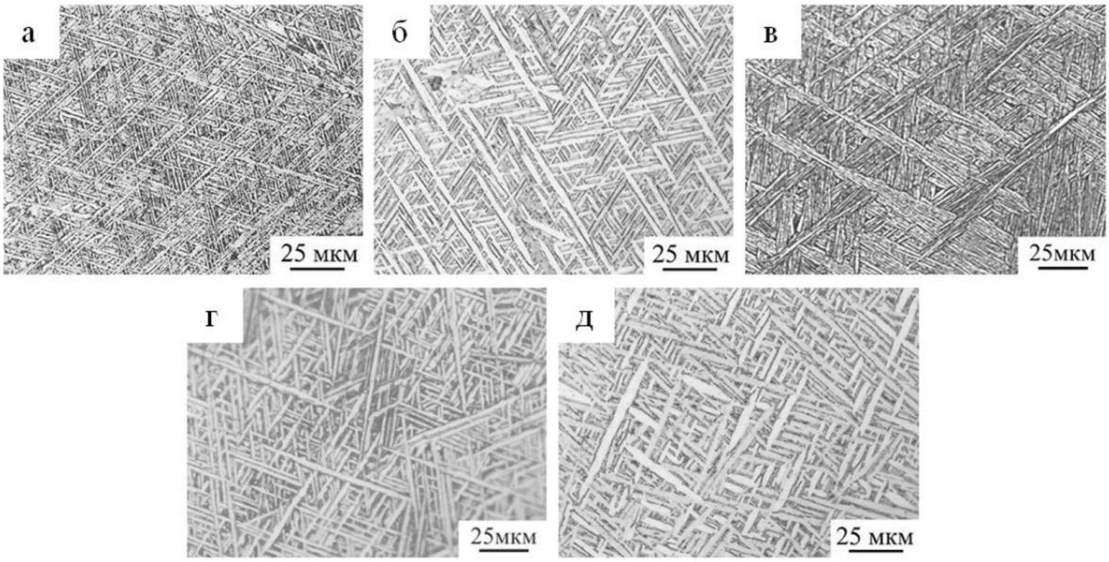


Рис. 1. Оптические изображения микроструктуры структуры 3D-напечатанных образцов титанового сплава Ti-6Al-4V до термической обработки (а), после закалки от 950°С (б), после закалки с последующим старением в течение 4 (в), 12 (г) и 16 (д) часов

На рис. 2 представлена гистограмма изменения объемных доля фаз 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V в разных состояниях, определенные методом рентгеновской дифракции. Объемная доля β-фазы в исходном состоянии составляет 7 %, (рис. 2). После закалки от 950 ºС β фаза исчезает в 3D-напечатанном образце Ti-6Al-4V, при этом формируется орторомбическая α" фаза, объемное содержание которой составляет 10 %. С увеличением времени старения объемное содержание орторомбической α" фазы уменьшается, и исчезает полностью при старение в течение 16 часов, при этом образуется β-фаза (6 %).

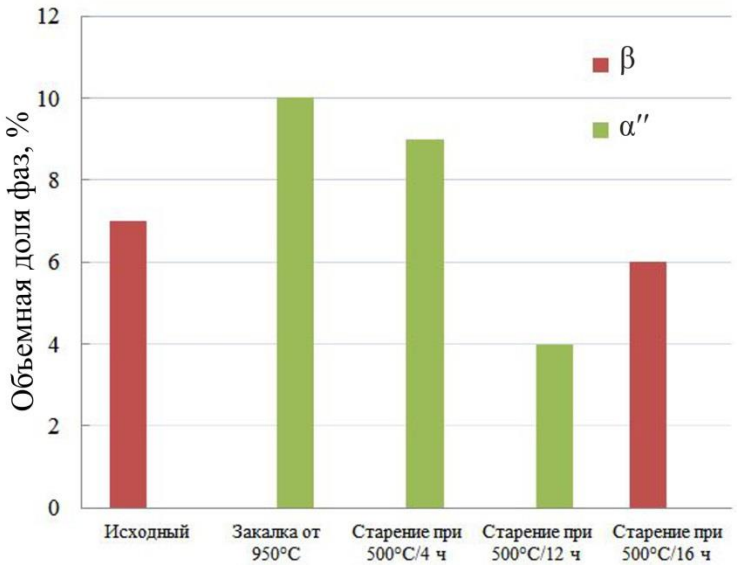


Рис. 2. Распределение объемных долей фаз 3D- напечатанного титанового сплава Ti-6Al-4V в разных состояниях

Вследствие формирования в процессе 3D печати крупной столбчатой зеренной структуры в исходном образце значение микротведости составляет 3 ГПа (рис. 3). Дальнейшая закалка приводит к увеличению микротвердости до 3,9 ГПа. При старении в течение 4 и 12 часах среднее значение микротвердости составляет 3,4 и 3,5 ГПа, соответственно. Длительное старение в течение 16 часов привело к увеличению микротвердости до 4200 МПа.

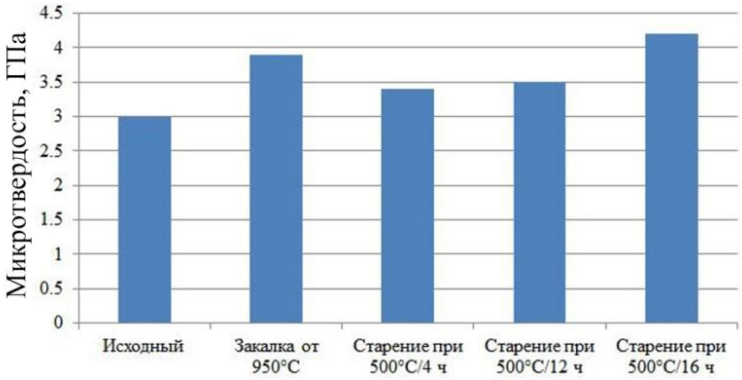


Рис. 3. Микротвердость 3D-напечатанного титанового сплава Ti-6Al-4V в разных состояниях

Заключение

В работе установлены закономерности изменения микроструктуры и фазового состава в процессе термической обработки 3D-напечатанных образцов титановых сплава Ti-6Al-4V. Показано, что закалка привела к увеличению средних поперечных размеров α/α' ламелей до 1,8 мкм и формированию орторомбической α" фазе, объемная доля которой достигает 10 %. При старении в течение 4 и 12 часов поперечные размеры α/α' ламелей не изменяются. После старения в течение 16 часов наблюдается уширение α/α' ламелей до 2 мкм. Также закалка с последующим длительным старением приводит к увеличению микродвердости на 40 % относительно исходного 3D-напечатанного образца Ti-6Al-4V.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

УДК 620.187.2: 620.178.152.341.4: 539.536

Микроструктура и микромеханизмы разрушения сплава системы Ni-Cr-Al, полученного методом электронно-лучевого аддитивного производства

М.А. Лысунец[1,2], Е.А. Загибалова[2], Д.О. Астапов[2,3]
Научный руководитель: 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

Microstructure and fracture micromechanisms of Ni-Cr-Al alloy obtained by electron-beam additive manufacturing

M.A. Lysunets[1,2], E.A. Zagibalova[2], D.O. Astapov[2,3]
Scientific Supervisor: 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 str., 2/4, 634055
[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mal27@tpu.ru

Abstract. *Using electron-beam additive manufacturing, a sample of Ni-Cr-Al alloy was obtained. Microstructure, microhardness and fracture micromechanisms of the alloy under uniaxial tension were studied. It was established that high fraction of the brittle intermetallic phases is responsible for low plasticity and brittle fracture of the material at temperatures below 873 K. The material and method can be applied for synthesis of intermetallic coatings.*
Key words: *electron beam additive manufacturing, intermetallic alloys, microstructure, microhardness, dendritic structure.*

Введение

В современном машиностроении электронно-лучевое аддитивное производство (ЭЛАП) является одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий и изготовления деталей различной конфигурации [1]. Полученное с помощью ЭЛАП изделие требует минимальной механической обработки, что позволяет увеличить скорость и снизить количество отходов производства. Еще одно преимущество данного метода – получение соединений различного химического состава. В частности, сплавы системы Ni-Cr-Al особенно востребованы в аэрокосмической промышленности ввиду низкой плотности, высокой жаропрочности и твердости [2]. Цель работы – проанализировать микроструктуру и механизмы разрушения материала, изготовленного методом электронно-лучевого аддитивного производства с использованием двух промышленных проволок NiCr и Al, перспективного для получения жаропрочных и жаростойких покрытий систем Ni-Cr-Al.

Экспериментальная часть

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 (образец 3NiCr+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 подробно описаны в работе [3]. Материал наносился на неохлаждаемую подложку из аустенитной нержавеющей стали (Fe, 18%Cr, 8%Ni, 0,1%C). Во избежание влияния элементов подложки на заготовку, перед нанесением основного материала был «выращен» барьерный слой NiCr. Все микроструктурные характеристики и микротвердость измерялись в зоне двухпроволочной подачи. Микроструктуру и микромеханизмы разрушения образцов 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. Механические испытания проводились на электромеханической машине LFM-125 в интервале температур 24–900 °C с начальной скоростью деформации $5 \times 10^{-4} c^{-1}$. При каждой температуре проводилось испытание не менее 5 образцов.

Результаты

Полученный методом ЭЛАП образец обладает дендритной микроструктурой, объемная доля дендритной фазы составляет 63 %, а междендритной – 37 %. Согласно результатам рентгенофазового и EDS анализов, образец 3NiCr+Al – сплав на основе фаз Ni_3Al, Ni_3Cr, NiAl и γ-Ni [3]. Микроструктура сплава подробно описана в работе [3]. Среднее значение микротвердости образца составляет 4,3 ГПа.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения боковых граней и поверхностей разрушения образцов 3NiCr + Al после одноосного растяжения, которое происходило при различных температурах: 24 °C (комнатная температура), 600 °C и 900 °C.

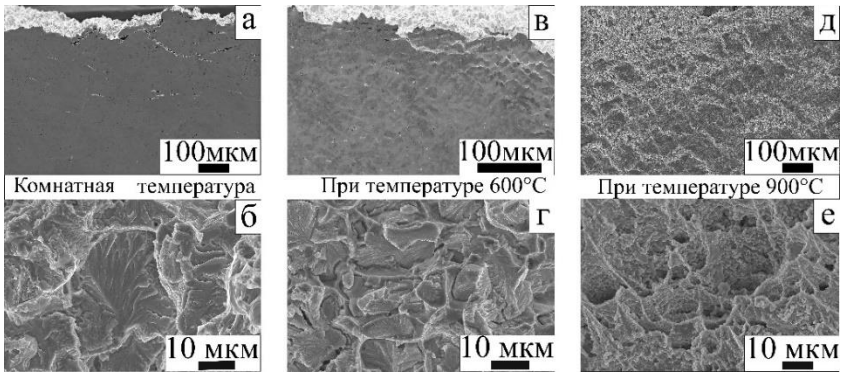


Рис. 1. РЭМ-изображения образцов 3NiCr+Al, разрушенных при разных температурах: (а), (в), (д) – боковые поверхности; (б), (г), (е) – поверхности разрушения. Температура испытания указана на изображениях

При комнатной температуре (рис. 2, а, б) образец разрушается макроскопически хрупко после незначительной пластической деформации, изменение площади поперечного сечения образца не происходит, шейка не образуется. На микроуровне образец разрушается по смешанному типу: на боковых поверхностях и поверхностях излома наблюдаются хрупкие транс- и интеркристаллитные трещины, а по границам транскристаллитных фасеток наблюдаются элементы вязкого излома. Поверхности транскристаллитных сколов занимает 34 % всей поверхности излома, а площадь индивидуальных фасеток изменяется от 16 мкм^2 до 650 мкм^2. На поверхности излома образуется множество вторичных интеркристаллитных трещин, морфология их поверхности аналогична наблюдаемой на хрупких сколах. Анализ характера разрушения образцов позволяет предположить, что образование сколов вызвано разрушением фаз Ni_3Al, Ni_3Cr и NiAl, а образование элементов вязкого излома обусловлено «дорывом» участков с пластичной фазой на основе никеля.

Разрушение образца при растяжении в интервале $T \leq 600$ ºС (рис. 2, в, г) аналогично разрушению образца при комнатной температуре, однако при 600 ºС транскристаллитные

хрупкие фасетки занимают уже 53 % поверхности разрушения. Их площадь меньше, чем при комнатной температуре: изменяется от 5 мкм^2 до 195 мкм^2. На боковой поверхности можно отчетливо видеть следы пластической деформации.

При температурах выше 600 ºС образец разрушается вязко с образованием ямочного излома (рис. 2, д, е). На боковой поверхности образца видны следы значительной пластической деформации и формирования «шейки» перед разрушением. Площадь поперечного сечения уменьшилась на 51 %. На поверхности излома выявляются частицы сферической формы.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при повышении температуры характер разрушения образца изменяется. Формирование фаз Ni_3Al, Ni_3Cr и NiAl ответственно за хрупкое разрушение материала вплоть до температуры 600 ºС.

Для оценки экономической выгоды метода ЭЛАП были рассчитаны прямые затраты на получение 1 м^2 интерметаллического покрытия системы Ni-Cr-Al [4]. Линейные размеры заготовки составляют 30×30×40 мм. Стоимость проволок: NiCr (Х20Н80, d = 1,2 мм) – 2 100 руб./кг; Al (АМГ6Н d = 1,2 мм) – 280 руб./кг. Для заготовки потребуется 0,225 кг проволоки NiCr и 0,025 кг – Al. Печать заготовки занимает около 3 часов. Мощность установки 15 кВт. Стоимость электроэнергии (при тарифе 3,44 руб./кВт×ч) для изготовления образца – 154,8 руб. Оплата работы инженера за день составит (с учетом налогов) – 975 руб. Затраты на изготовление заготовки составят 1 609,3 руб. Примем, что толщина интерметаллического покрытия составляет 0,5 мм [5]. В таком случае стоимость покрытия составит 22 351,39 руб. за 1 м^2. В результате чего можно утверждать, что покрытие, полученное методом ЭЛАП, является экономически выгодным.

Заключение

С помощью метода электронно-лучевого аддитивного производства был получен образец сплава системы Ni-Cr-Al с соотношением компонент 3NiCr+Al. Исследованы механизмы разрушения сплава при одноосном растяжении образца в интервале температур от комнатной до 900 ºС. Установлено, что формирование фаз Ni_3Al, Ni_3Cr и NiAl ответственно за хрупкое разрушение материала вплоть до температуры 600 ºС.

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 за помощь в подготовке материалов.

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. Astafurova E.G., Zagibalova E.A., Astapov D.O., Lysunets M.A., Astafurov S.V., Kolubaev E.A., Microstructure and phase composition of Ni-Cr-Al-based intermetallics obtained by a dual-wire electron beam additive manufacturing // Russian Phisics Journal. – 2024. – V. 67. – P. 1125–1132.

4. Сыщиков Д.Н. Оптимизация технологических процессов изготовления лопаток турбины ГТД по количеству деталей в партии, запускаемой в производство, и заданной трудоёмкости их изготовления: дис. … канд. техн. наук: защищена 2017: утв. 2017. – Рыбинск, 2017. – 147 с.

5. Пячин С.А. и др. Формирование интерметаллидных покрытий механическим легированием //Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. – 2019. – С. 137–140.

УДК: 666.3-13

Влияние соотношения толщины керамического к металлическому слою на механические свойства ламинированных композитов на основе Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3

А.А. Ляхова
Научный руководитель: д.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aal86@tpu.ru

Effect of the ceramic-to-metal layer thickness ratio on the mechanical properties of laminated composites based on Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3

A.A. Lyakhova
Scientific Supervisor: Dr. 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 with different ceramic-to-metal layer thickness ratios were fabricated from stacked preceramic papers filled with MAX-phase powder ($Ti_3Al(Si)C_2$) and Ta metal foils. The composites were fabricated by spark plasma sintering (SPS) at a temperature of 1150 °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 mechanical properties were studied using bending tests. It was found that composites with architecture 1/1, 1/2, 1/3 have a quasi-ductile fracture pattern.*

Key words*: tantalum, preceramic paper, MAX phase, spark plasma sintering, mechanical properties.*

Введение

В последнее время появляется все больше исследований и наработок в области синтеза и применения MAX-фаз. Эти материалы обладают слоистой структурой и совмещают в себе характеристики, как керамики, так и металлов. Они отличаются высокой стойкостью к термическому воздействию и коррозии, прочностью, устойчивостью к термическим ударам, а также сравнительно высокой электро- и теплопроводностью. Кроме того, они легко поддаются механической и электроэрозионной обработке [1]. Тем не менее, для повышения механических свойств и снижения хрупкости материалов на основе MAX-фаз при невысоких температурах: применяются разные подходы, например, образование твердых растворов, армирование керамическими волокнами или металлической фазой, упрочнение частицами вторичных фаз и т. д. В настоящей работе для получения ламинированных композитов был реализован подход, основанный на применении прекерамических бумаг и фольг тугоплавкого металла. Прекерамическая бумага является композиционным материалов и состоит из порошков наполнителя (MAX-фазы) и органических связующих. Применение прекерамических бумаг позволяет изготавливать изделия путем послойного формирования композита с добавлением на различных уровнях металлической фольги [2]. Композиты могут иметь различную архитектуру, определяемую соотношением толщин индивидуальных слоев, что позволяет целенаправленно изменять их механические свойства. Однако на сегодняшний день отсутствуют исследования влияния архитектуры на физико-механические свойства ламинированных металл-керамических композитов на основе MAX-фаз и тантала. Таким образом, целью настоящей работы является выявление закономерностей влияния архитектуры на механические свойства металл-керамических ламинированных композитов, полученных методом искрового плазменного спекания прекерамических бумаг с порошковым наполнителем из MAX-фазы ($Ti_3Al(Si)C_2$) и металлических фольг тантала.

Экспериментальная часть

Прекерамическая бумага была получена с помощью бумагоделательной машины D7 (Sumet Systems GmbH). Из подготовленной бумаги вырезались диски и, чередуя с фольгами тантала, формировались многослойные заготовки с тремя видами архитектур (1/1, 1/2, 1/3). Консолидация образцов производилась на установке SPS 10-4 (GT Advanced Technologies) методом искрового плазменного спекания в вакууме при температуре 1150 °C, давлении 50 МПа в течении 5 мин. Фазовый состав композитов исследовался на поперечных шлифах образцов методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu) с использованием баз данных ICDD PDF4+ 2021. Микроструктура изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке Vega 3 (Tescan). Прочность на изгиб определяли трехточечным методом на установке Al-7000M (GOTECH, Тайвань). Образцы прямоугольного сечения (18×2×1,8 мм) испытывались при расстоянии между опорами 16 мм и скорости перемещения траверсы 0,1 мм/мин.

Результаты

Исследования фазового состава показали формирование следующих фаз в поученных металл-керамических композитах: $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Ta и слабых рефлексов фазы Al_2O_3. Фазы $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC и Al_2O_3 соответствуют керамическому слою, в то время как фаза Ta соответствует металлической фольге. Формирование фазы TiC происходит в процессе спекания за счет частичного разложения $Ti_3Al(Si)C_2$, что, в свою очередь, приводит к образованию реакционного слоя на границе раздела между металлом и керамикой. Наблюдается зависимость интенсивностей рефлексов для фаз керамического слоя ($Ti_3Al(Si)C_2$ и TiC) от архитектуры ламинированных композитов. С изменением архитектуры от 1/1 до 1/3 интенсивности этих рефлексов увеличиваются, что связано с увеличением толщины керамических слоев.

На рис. 1 представлена макроструктура спечённых композитов. Толщина керамических слоёв, сформированных из прекерамической бумаги, составила: 118 ± 3 мкм (рис. 1, а), 217 ± 4 мкм (рис. 1, б), 320 ± 5 мкм (рис. 1, в). Толщина металлических слоев, сформированных из фольг тантала, в композитах изменяется слабо и составляет 75 ± 5 мкм для всех архитектур.

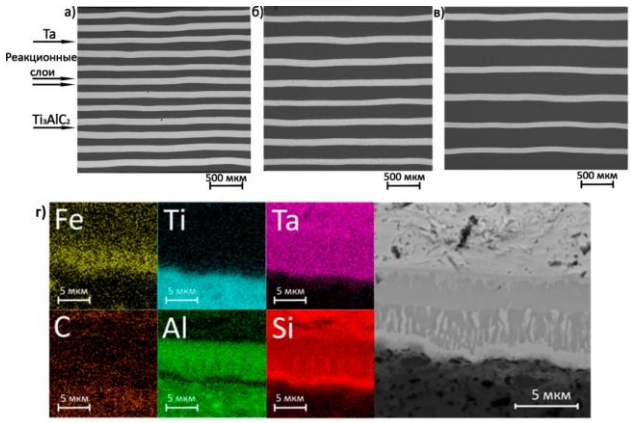


Рис. 1. СЭМ изображения поперечного шлифа ламинированного композита Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 с архитектурой: 1/1 (а), 1/2 (б), 1/3 (в) и реакционного слоя и распределение элементов в реакционном слое ламинированного композита Ta/$Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3, полученное методом ЭДС (г)

На границе раздела металл/керамика были сформированы реакционные слои (рис. 1, г), их толщина составила: 7 ± 2 мкм. Данные слои возникли из-за диффузии Ta и элементов A-слоя MAX-фазы (Si, Al) на границе раздела металл/керамика. В данных слоях также присутствует небольшое количество примесного железа.

Влияние архитектуры на механические свойства ламинированных композитов изучалось при испытания на трехточечный изгиб. В отличие от хрупкого разрушения монолитной керамики (предел прочности ~ 520 МПа, деформация 0,2 %), ламинированные композиты демонстрируют квазипластичный механизм разрушения (рис. 2). Анализ кривых позволяет заключить, что относительная деформация композитов увеличивается с увеличением относительной доли металлических слоев в композите.

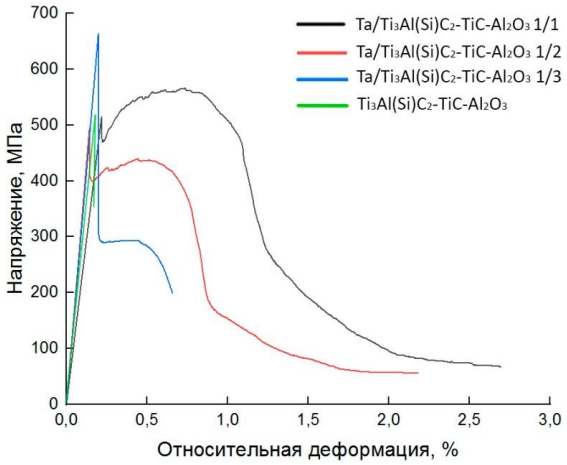


Рис. 2. Характерные кривые напряжение-деформации для ламинированных композитов $Ta/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC-Al_2O_3 с архитектурой: 1/1 (а), 1/2 (б), 1/3 (в)

Заключение

В результате проведенного исследования были получены новые ламинированные композиты $Ta/Ti_3Al(Si)C_2$-TiC- Al_2O_3 с различным соотношением толщины керамического к металлическому слою, методом искрового плазменного спекания. Анализ дифрактограмм показал, что в состав композитов входят фазы: $Ti_3Al(Si)C_2$, TiC, Ta и Al_2O_3. При анализе кривых напряжение-деформация было установлено, что все образцы имеют квазипластичный механизм разрушения. Увеличение относительной доли металлических слоев приводит к повышению относительной деформации композитов.

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 543.422

Центробежные эффекты высоких порядков в эффективном дипольном моменте молекул XY_2 симметрии C_{2v}

Ма Хаосян, Тан Минъян
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mk07@tpu.ru

High-order centrifugal effects in the effective dipole moment of XY_2 molecules with C_{2v} symmetry

Ma Haoxiang, Tang Mingyang
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mk07@tpu.ru

Abstract. *Based on the symmetry properties of the molecule and the theory of irreducible tensor operators, high-order corrections are obtained that are necessary for calculating the absolute intensities of molecules of the asymmetric top XY2 type.*
Key words*: absolute line strengths, effective dipole moment, matrix elements of effective dipole moment.*

Введение

Высокочастотная спектроскопия высокого разрешения позволяет точно измерять интенсивности колебательно-вращательных переходов в молекулах. Эти интенсивности связаны с дипольным моментом, что делает расчет переходного дипольного момента ключевым для точности вычисления спектральных линий. Для молекул H_2O (симметрия C_{2v}) доступные данные не полностью учитывают сложные колебательно-вращательные взаимодействия и центробежное искажение. Поэтому необходимо включить эффекты более высокого порядка, в частности третьего и четвертого порядков. Данная работа направлена на вычисление и табулирование матричных элементов соответствующих операторов для повышения точности расчетов интенсивностей.

Экспериментальная часть

Эффективный дипольный момент является одним из ключевых факторов, определяющих интенсивность молекулярных спектров. Для молекул типа H_2O разложение эффективного дипольного момента обычно включает полиномиальное представление через операторы колебаний и вращения. Известно, что интенсивность спектральной линии $I_{n,m}$ пропорциональна квадрату матричного элемента оператора дипольного момента на функциях между которыми происходит переход [1]:

$$I_n, m \propto |\langle \psi_n | \mu_n | \psi_m \rangle|^2,$$

где μ_z – оператор дипольного момента перехода, ψ_n и ψ_m — волновые функции начального и конечного состояний. Вычисление матричных элементов $\langle \psi_n | \mu | \psi_m \rangle$ осуществляется путем разложения дипольного момента в виде многочлена от операторов углового момента. Как показали Flaud и Camy-Peyret, учет разложения до второго порядка позволяет значительно повысить точность расчетов, однако влияние членов высшего порядка остается недостаточно изученным. В данной работе вводятся члены третьего и четвертого порядков, необходимые для уточнения расчетов [2]. Для молекул типа H_2O колебательно-вращательный гамильтониан имеет вид:

$$H_{vid-rot} = H_0(x) + h_{x,y},$$

где $H_0\ (x)$ – гамильтониан нулевого порядка, описывающий колебательное движение, а $h_{x,y}$ – возмущение, ответственное за колебательно-вращательное взаимодействие.

С помощью метода контактных преобразований были учтены поправки третьего и четвертого порядков к оператору эффективного дипольного момента [2]. В частности, вклады высшего порядка имеют вид:

$$h^n = \sum_{p,q,r} A_{pqr} J_x^p J_y^q J_z^r,$$

где коэффициенты A_{pqr} связаны с операторами соответствующего порядка, а индексы p, q, r указывают на степень операторов углового момента.

После контактного преобразования z-компонента оператора переходного дипольного момента от основного состояния к любому возбужденному состоянию имеет следующий вид[1]:

$$\mu_z' = \sum_v |0><v| \quad \text{и} \quad {}^V\mu_z' = \sum_i {}^V\mu_i' {}^V\mathrm{A}_j,$$

где ${}^V\mu_i'$ представляет собой коэффициент.

Для корректного описания симметрии оператора дипольного момента в данной работе используются операторы углового момента группы SO(3), которые затем приводятся к представлениям группы C_{2v}, что позволяет применять полученные выражения к молекулярным системам данной симметрии. Данный подход гарантирует согласованность разложения переходного дипольного момента с симметрией молекулы и корректность вычислений матричных элементов.

Результаты

В результате работы получены выражения для матричных элементов оператора дипольного момента перехода с поправками третьего и четвертого порядков. Результаты для низших порядков уже приведены в литературе [1], поэтому здесь рассматриваются только третьи и четвертые порядки. Для состояний $|v_1v_2v_3\rangle$ различная четность Δv_3 приводит к участию различных операторов в разложении дипольного момента (табл. 1, 2).

Таблица 1

Матричные элементы операторов в разложении дипольного момента при нечётном Δv_3

j	${}^V\mathrm{A}_j$	n	$< Jk\|\,{}^V\mathrm{A}_j\|J + \triangle Jk + n\triangle k >$ $\quad \triangle k = \pm 1$
9	$\{i\varphi_y, {J_z}^3\}$	1	$\Delta k[k^3 + (k+\Delta k)^3]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0, \pm 1$
10	$\{i\varphi_y, J_z J^2 + J^2 J_z\}$	1	$\Delta k[kJ(J+1) + (k+\Delta k)(J+\Delta J)(J+\Delta J+1)]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0, \pm 1$
11	$\{\varphi_z, i(J_y J^2 + J^2 J^2)\}$	1	$2J(J+1)(1+2k\Delta k)\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0$ $2m^2(1 + 2k\Delta k - 2m)\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
12	$\{\varphi_z, i(J_y J_z^2 + J_z^2 J_y)\}$	1	$[k^2 + (k+\Delta k)^2](1 + 2k\Delta k)\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0$ $[k^2 + (k+\Delta k)^2](1 + 2k\Delta k - 2m)\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
13	$\frac{1}{2}\left[\{\varphi_x, J_{xy}^2 J_z + J_z J_{xy}^2\} - \frac{1}{2}\{i\varphi_y, i\{(J_x J_y + J_y J_x), J_z\}\}\right]$	1	$\Delta k(k+\Delta k)[J(J+1) - k\Delta k - k^2 - 1]\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0$ $-\Delta k(k+\Delta k)[m(m-1) - (2m-1)k\Delta k + k^2 + 1]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
14	$\frac{1}{2}\left[\{\varphi_x, J_{xy}^2 J_z + J_z J_{xy}^2\} + \frac{1}{2}\{i\varphi_y, i\{(J_x J_y + J_y J_x), J_z\}\}\right]$	3	$\Delta k(k+2\Delta k)[(J - k\Delta k - 1)(J - k\Delta k - 2)(J + k\Delta k + 2)(J + k\Delta k + 3)]^{\frac{1}{2}}\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle$ $\Delta J = 0$ $-\Delta k(k+2\Delta k)[(m - k\Delta k - 1)(m - k\Delta k - 2)(m + k\Delta k + 2)(m + k\Delta k + 3)]^{\frac{1}{2}}\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
15	$\{\varphi_x, J^4\}$	1	$[J^2(J+1)^2 + (J+\Delta J)^2(J+\Delta J+1)^2]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0, \pm 1$
16	$\{\varphi_x, J_z^4\}$	1	$[k^4 + (k+\Delta k)^4]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0, \pm 1$
17	$\{\varphi_x, J_z^2 J^2 + J^2 J_z^2\}$	1	$[J(J+1)k^2 + (J+\Delta J)(J+\Delta J+1)(k+\Delta k)^2]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0, \pm 1$
18	$\frac{1}{2}\left[\{\varphi_x, J_{xy}^2 J^2 + J^2 J_{xy}^2\} - \frac{1}{2}\{i\varphi_y, i\{(J_x J_y + J_y J_x), J^2\}\}\right]$	1	$J(J+1)[J(J+1) - k\Delta k - k^2 - 1]\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0$ $-m^2[m(m-1) - (2m-1)k\Delta k + k^2 + 1]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
19	$\frac{1}{2}\left[\{\varphi_x, J_{xy}^2 J^2 + J^2 J_{xy}^2\} + \frac{1}{2}\{i\varphi_y, i\{(J_x J_y + J_y J_x), J^2\}\}\right]$	3	$J(J+1)[(J - k\Delta k - 1)(J - k\Delta k - 2)(J + k\Delta k + 2)(J + k\Delta k + 3)]^{\frac{1}{2}}\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0$ $m^2[(m - k\Delta k - 1)(m - k\Delta k - 2)(m + k\Delta k + 2)(m + k\Delta k + 3)]^{\frac{1}{2}}\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
20	$\frac{1}{2}\left[\{\varphi_x, J_{xy}^2 J_z^2 + J_z^2 J_{xy}^2\} - \frac{1}{2}\{i\varphi_y, i\{(J_x J_y + J_y J_x), J_z^2\}\}\right]$	1	$(k+\Delta k)^2[J(J+1) - k\Delta k - k^2 - 1]\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = 0$ $-(k+\Delta k)^2[m(m-1) - (2m-1)k\Delta k + k^2 + 1]\langle Jk\|\varphi_x\|J + \Delta J\ k + \Delta k\rangle\ \ \Delta J = \pm 1$
21	$\frac{1}{2}\left[\{\varphi_x, J_{xy}^2 J_z^2 + J_z^2 J_{xy}^2\} + \frac{1}{2}\{i\varphi_y, i\{(J_x J_y + J_y J_x), J_z^2\}\}\right]$	3	$(k^2 + 4k\Delta k + 5)[(J - k\Delta k - 1)(J - k\Delta k - 2)(J + k\Delta k + 2)(J + k\Delta k + 3)]^{\frac{1}{2}}\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k + \Delta k\rangle$ $\Delta J = 0$ $(k^2 + 4k\Delta k + 5)[(m - k\Delta k - 1)(m - k\Delta k - 2)(m + k\Delta k + 2)(m + k\Delta k +$

			$3)]^{\frac{1}{2}}\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k+\Delta k\rangle\ \ \Delta J=\pm1$
22	$\{\varphi_z,\{J_xJ_z+J_zJ_x,J^2\}\}$	1	$2J(J+1)(1+2k\Delta k)\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k+\Delta k\rangle\ \ \Delta J=0$ $2m^2(1+2k\Delta k)(1+2k\Delta k-2m)\langle Jk\|\varphi_x\|J+\Delta J\ k+\Delta k\rangle\ \ \Delta J=\pm1$
23	$\{\varphi_z,\{J_xJ_z+J_zJ_x,J_z^2\}\}$	1	$[k^2+(k+\Delta k)^2](1+2k\Delta k)\langle Jk\|\varphi_x\|J\ k+\Delta k\rangle\ \ \Delta J=0$ $[k^2+(k+\Delta k)^2](1+2k\Delta k)(1+2k\Delta k-2m)\langle Jk\|\varphi_x\|J+\Delta J\ k+\Delta k\rangle\ \ \Delta J=\pm1$

Таблица 2

Матричные элементы операторов в разложении дипольного момента при чётном Δv_3

j	${}^{v}A_j$	n	$<Jk\|\ {}^{v}A_j\|J+\triangle Jk+n\triangle k>$ $\quad\triangle k=\pm1$
9	$\frac{1}{2}[\{\varphi_x,\ iJ_yJ^2\}+\{i\varphi_y,\ J_xJ^2\}]$	0	$0\quad\triangle J=0$ $2\hbar^2m[(m)^2+1]<Jk\|\varphi_z\|J+\triangle J\ k>\quad\triangle J=\pm1$
10	$\{\varphi_z,\ J^4\}$	0	$2[\hbar^2J(J+1)]^2<Jk\|\varphi_z\|J+\triangle J\ k>\quad\triangle J=0$ $2[\hbar^2m]^2[(m)^2+1]<Jk\|\varphi_z\|J+\triangle J\ k>\quad\triangle J=\pm1$
11	$\{\varphi_z,J_z^4\}$	0	$2\hbar^4k^4<Jk\|\varphi_z\|J+\triangle J\ k>\quad\triangle J=0,\pm1$
12	$\frac{1}{2}[\{\varphi_x,\ J^2(J_xJ_z+J_zJ_x)\}-\{i\varphi_y,\ iJ^2(J_yJ_z+J_zJ_y)\}]$	0	$2\hbar^2J[2J(J+1)-k(2k+1)]<Jk\|\varphi_z\|J+\triangle Jk>\quad\triangle J=0$ $-8\hbar^2m^2(k^2+1)<Jk\|\varphi_z\|J+\triangle Jk>\quad\triangle J=\pm1$
13	$\{\varphi_z,\ J_x^4-J_y^4\}$	2	$2(k\pm1)[(2J\pm2k+3)(2J\mp2k-1)-5]\{(J\pm k+2)(J\mp k-1)\}^{\frac{1}{2}}<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>$ $\triangle J=0$ $[(2m\pm2k+1)(2m\mp2k-3)-5](m\mp k)\{(m\pm k+2)(m\mp k-1)\}^{\frac{1}{2}}<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>$ $\triangle J=\pm1$
14	$\{\varphi_z,\ iJ_xJ_yJ_z+iJ_zJ_yJ_x\}$	2	$2\{(J\mp k-1)(J\pm k+2)\}^{\frac{1}{2}}(2k\pm2)^2<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>\quad\triangle J=0$ $-4(k\pm1)(m\mp k-1)\{(J\pm k+2)(J\mp k-1)\}^{\frac{1}{2}}<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>\quad\triangle J=\pm1$
15	$\frac{1}{2}[\{\varphi_x,\ iJ_yJ^2\}-\{i\varphi_y,\ J_xJ^2\}]$	2	$\mp2\{(J\mp k-1)(J\pm k+2)\}^{\frac{1}{2}}\hbar^2J(J+1)<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>\quad\triangle J=0$ $\pm2\{(m\mp k-1)(m\pm k+2)\}^{\frac{1}{2}}\hbar^2m^2<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>\quad\triangle J=\pm1$
16	$\frac{1}{2}[\{\varphi_x,\ J^2(J_xJ_z+J_zJ_x)\}+\{i\varphi_y,\ iJ^2(J_yJ_z+J_zJ_y)\}]$	2	$(4k\pm4)\{(J\pm k+2)(J\mp k-1)\}^{\frac{1}{2}}\hbar^2J(J+1)<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>\quad\triangle J=0$ $\hbar^2m\{(m\mp k-1)(m\pm k+2)\}^{\frac{1}{2}}[4km+4m+2]<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>\quad\triangle J=\pm1$
17	$\{\varphi_y,J_x^3\}$-i$\{\varphi_x,J_y^3\}$	4	$4\{(J\mp k-1)(J\mp k-2)(J\mp k-3)(J\pm k+2)(J\pm k+3)(J\pm k+4)\}^{\frac{1}{2}}<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>$ $\triangle J=0$ $4\{(m\mp k-3)(m\mp k-2)(m\mp k-1)(m\pm k+2)(m\pm k+3)(m\pm k+4)\}^{\frac{1}{2}}<Jk\|\varphi_x\|J+\triangle Jk+\triangle k>$ $\triangle J=\pm1$

m=J+1 for $\triangle J=1$
m=-J for $\triangle J=-1$

Следует отметить, что матричные элементы различных операторов в определённых случаях могут иметь одинаковую или схожую математическую структуру. Поэтому представление можно упростить, сконструировав соответствующие линейные комбинации, например, взяв полусумму или полуразность двух операторов. Подобные методы объединения позволяют сократить избыточные вычисления и более ясно отразить алгебраические соотношения между операторами углового момента и их симметрию.

Заключение

В данном исследовании вычислены матричные элементы операторов третьего и четвертого порядков в разложении дипольного момента, а также применены методы эффективного гамильтониана и групповой теории для обеспечения корректности расчетов. Полученные матричные элементы имеют важное значение для точного вычисления интенсивностей вибрационно-вращательных спектральных линий. Перспективное развитие метода включает его применение к более сложным молекулярным системам и последующую верификацию на основе экспериментальных данных.

Список литературы

1. Flaud,J.M. Camy-Peyret C. Vibration-Rotation Intensities in H_2O-Type Molecules: Application to the $2v_2$, v_1 and v_3 Band of $H_2{}^{16}O$ // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1975. – Vol. 55. – P. 278–310.

2. Ulenikov O. Bekhtereva E. Gromova O. et al. 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 $CH_3{}^{35}Cl$ // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24. № 15. – P. 12122.

УДК 621.793

Углеводородные покрытия с кремнием и кислородом, легированные металлом

Н.Е. Маджара, А.С. Гренадёров
Научный руководитель: д.т.н. А.С. Гренадёров
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: n.e.madzhara@gmail.com

Hydrogenated carbon coatings with silicon and oxygen, alloyed with metals

N.E. Madzhara, A.S. Grenadyorov
Scientific Supervisor: Dr. A.S. Grenadyorov
Institute of High Current Electronics, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/3, 634055
E-mail: n.e.madzhara@gmail.com

Abstract. *The method of simultaneous plasma-chemical and magnetron sputtering was used to obtain a-C:H:SiO_x coatings alloyed with titanium or chromium. The influence of the alloying additive concentration on the structure, mechanical, tribological, anticorrosive and adhesive properties was studied.*
Key words: *doped a-C:H:SiO_x coatings, plasma-chemical vapor deposition, magnetron sputtering.*

Введение

Алмазоподобные углеродные покрытия (DLC) обладают высокой твердостью, низким коэффициентом трения и низкой скоростью износа [1], что делает их перспективными для использования в широком спектре технических решений. Однако, основным недостатком DLC покрытий являются высокие внутренние напряжения и низкая термическая стабильность, что ограничивает область их применения.

Углеродные матрицы хорошо подходят для внедрения в них различных элементов без нарушения аморфной структуры. Выбор легирующей добавки зависит от конкретной прикладной задачи, направленный на достижение требуемых свойств. Добавление SiO_x фазы помогает уменьшить величину внутренних напряжений, повысить термическую стабильность, адгезионную прочность и биосовместимость [2]. В свою очередь добавление карбидообразующих металлов в низкой концентрации, таких как хром (Cr) и титан (Ti), улучшает трибологические, механические и антикоррозионные свойства [3].

Целью данной работы является установление зависимости влияния концентрации легирующего элемента титана или хрома на структуру, механические, трибологические, антикоррозионные и адгезионные свойства полученных a-C:H:SiO_x:Me покрытий.

Экспериментальная часть

В качестве подложек использовался вольфрамокобальтовый сплав ВК-8 с размерами 10×10×3 мм. Поверхность подложек подвергалась полировке с применением алмазных суспензий до уровня шероховатости R_a менее 0,05 мкм. После этого проводилась очистка в ультразвуковой ванне: сначала в изопропиловом спирте, а затем в ацетоне в течение 10 минут.

Для синтеза a-C:H:SiO_x покрытий использовался жидкий прекурсор (полифенилметилсилоксан), подаваемый в вакуумную камеру через пористый керамический наконечник, нагреваемый нитью накала до температуры 400–700 °C. Образуемые молекулы паров прекурсора использовались для генерации плазмы, формируемой углеводородное покрытие. Легирование покрытий титаном или хромом осуществлялось с помощью магнетронной распылительной системы в сильноточном режиме.

Элементный состав покрытий был определен при помощи энергодисперсионного анализа (ЭДС). Механические свойства исследовались при помощи наноиндентирования.

Для исследования трибологических характеристик использовался трибометр в геометрии шар-диск. Структурное состояние покрытий исследовалось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Результаты

С помощью ЭДС было показано, что увеличение мощности Ti-магнетрона до 500 Вт приводит к увеличению содержания титана до 27,1 ат. %. В свою очередь увеличение мощности Cr-магнетрона до 200 Вт обеспечивает концентрацию хрома 32 ат. %.

По результатам наноиндентирования было определено, что при относительно небольшом содержании титана (0,8 ат. %) наблюдается прирост твердости на 11,5 % (с 16,65 до 18,57 ГПа), индекса пластичности H/E на 3,4 % (с 0,089 до 0,092) и сопротивления пластической деформации H^3/E^2 на 21,2 % (с 131,3 до 159,1), по сравнению с нелегированным a-C:H:SiOx покрытием (рис. 1 а). Дальнейшее увеличение концентрации титана в покрытии вплоть до 27 ат. % способствует снижению твердости (12,92 ГПа), индекса пластичности (0,066) и сопротивления пластической деформации (56,2 МПа).

В свою очередь для покрытий легированных Cr (рис 1 б) при концентрации около 3 ат. % наблюдается увеличение твердости на 6,9 % (с 16,65 до 17,8 ГПа), индекса пластичности на 4,5 % (с 0,088 до 0,092) и сопротивления пластической деформации на 14 % (с 131,3 до 149,7 МПа). Дальнейшее повышение концентрации хрома до 31,8 ат. % способствует снижению индекса пластичности (0,064) и сопротивления пластической деформации (67,6МПа).

Нелегированное покрытие обладает относительно низким коэффициентом трения и скоростью износа. Введение легирующей добавки Ti около 0,8 ат. % в структуру покрытия сохраняет низкий коэффициент трения на уровне 0,054, а скорость износа снижается до мм^3·Н$^{-1}$·м$^{-1}$. Дальнейшее повышение концентрации титана до 27,1 ат. % приводит к повышению коэффициента трения до 0,19 и скорости износа $2{,}2\cdot10^{-6}$ мм^3·Н$^{-1}$·м$^{-1}$.

При концентрациях хрома 3,0 и 5,3 ат. % наблюдаются низкие (0,038 и 0,055) значения коэффициента трения. Эти же образцы характеризуются низкой скоростью износа $9{,}50\cdot10^{-8}$ и добавления хрома. Увеличение концентрации хрома до 31,8 ат. % приводит к повышению коэффициента трения до 0,217 и скорости износа до $1{,}66\cdot10^{-6}$ мм^3·Н$^{-1}$·м$^{-1}$.

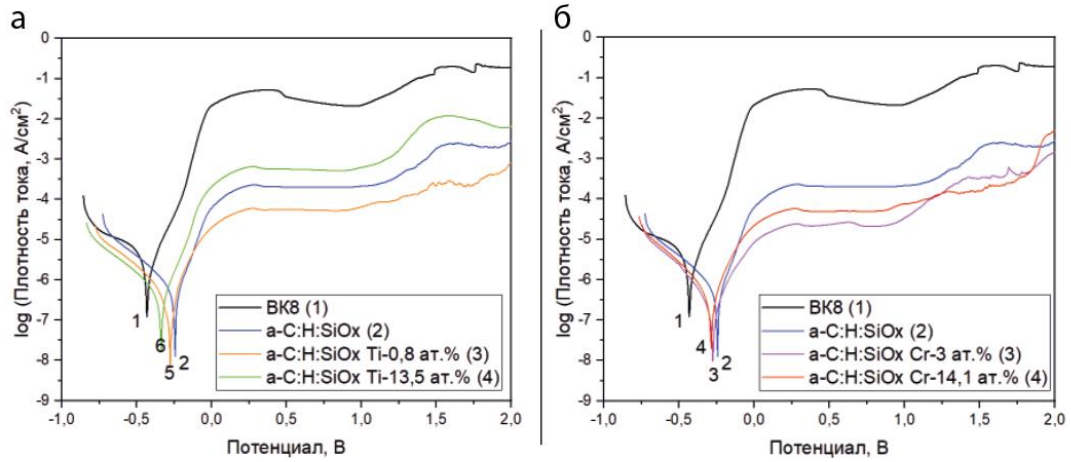


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов ВК-8 с покрытием a-C:H:SiO$_x$ легированных Ti (а) и Cr (б)

Высокие значения поляризационного сопротивления, а также низкая плотность тока коррозии свидетельствуют о хороших антикоррозионных свойствах материала. Образцы ВК-8 имеют поляризационное сопротивление (R_p) $1{,}84\cdot10^4$ Ом·см^2, плотность тока коррозии ($j_{кор}$)

наблюдаются при концентрациях хрома 3,0 ат. %, $R_p = 2{,}17 \cdot 10^5$ Ом·см^2, $j_{кор} = 1{,}22 \cdot 10^{-7}$ А/см^2, CR = $8{,}04 \cdot 10^{-4}$ мм/год и концентрации титана 0,8 ат. % $R_p = 1{,}43 \cdot 10^5$ Ом·см^2, $j_{кор} = 1{,}83 \cdot 10^{-7}$ А/см^2, CR = $12{,}01 \cdot 10^{-4}$ мм/год.

Анализируя РФЭС спектры a-C:H:SiO_x покрытий, легированных титаном, были обнаружены пики C1s, Ti2p и O1s. Пик C1s может быть разделен на три компоненты: пики с энергией 284,4 эВ, соответствующей атомам углерода в гибридизованном состоянии sp^2, и энергией 284,8 эВ, соответствующей атомам углерода в гибридизованном состоянии sp^3, а также с энергией 287,7 эВ, соответствующей связи углерод-кислород. Пики, расположенные между связями Ti–C и Ti–O и обнаруженные при энергии 462 эВ ($Ti2p_{1/2}$) и 456 эВ ($Ti2p_{3/2}$), соответствуют нестехиометрическому соединению TiC_xO_y. Пик Ti2p хорошо аппроксимируется двумя дублетами: один дублет с пиком $Ti2p_{3/2}$ при 456,5 эВ, соответствующим Ti–X, и второй дублет с пиком $Ti2p_{3/2}$ при 458,6 эВ, соответствующим связи титан-кислород. Более того, спектры O1s и результаты их аппроксимации четко подтверждают образование связей Ti–O и Ti–X в покрытиях.

Для покрытий a-C:H:SiO_x, легированных Cr были обнаружены РФЭС-пики C1s, Cr2p и O1s. Результаты аппроксимации спектра C1s демонстрируют присутствие углерода с гибридизацией sp^2 и sp^3 в покрытии. Спектры Cr2p имеют два дублетных пика: дублетный пик $Cr2p_{3/2}$ при 576,7 эВ может быть отнесен к Cr–O (Cr^{3+}) связи. Интенсивность пика $Cr2p_{3/2}$ при 574,4 эВ возрастала с увеличением концентрации хрома, этот пик можно отнести к связям Cr–Cr. Спектры O1s показывают присутствие связей кислород-хром (~530 эВ) и кислород-углерод (532,1 и 532,7 эВ).

Заключение

На основе проведенного исследования можно сделать вывод, что добавление титана или хрома в матрицу a-C:H:SiO_x покрытий в небольших концентрациях (0,8 ат. % и 3,0 ат. % соответственно) способствует улучшению механических и трибологических свойств. Это объясняется упрочнением за счет изменения междуатомных связей вследствие внедрения атомов легирующего элемента в углеродную матрицу. Увеличение концентрации титана или хрома выше оптимального значения ухудшает механические свойства, а также приводит к повышению скорости износа и коэффициента трения. Данную тенденцию можно объяснить образованием нанокристаллитов, увеличением их количества и размеров при повышении содержания титана или хрома, что может разрушать трехмерную структуру углеродной матрицы и усиливать абразивный механизм износа, ухудшая трибологические характеристики.

Финансовое обеспечение осуществлено в рамках государственного задания между Министерством науки и высшего образования РФ и Институтом сильноточной электроники СО РАН № FWRM-2021-0006.

Список литературы

1. Ferreira F., Aijaz A., Kubart T. et al. Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 336. – P. 92–98.

2. Batory D., Jedrzejczak A., Kaczorowski W., Kolodziejczyk L., Burnat B. The effect of Si incorporation on the corrosion resistance of a-C:H:SiOx coatings // Diamond and Related Materials. – 2016. – Vol. 67. – P. 1–7. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.12.002

3. Cao H., Ye X., Li H., Qi F., Wang Q., Ouyang X., Zhao N., Liao B. Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer Ti-DLC thick films on Al alloys by filtered cathodic vacuum arc technology // Materials & Design. – 2021. – Vol. 198. – P. 109320. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109320

УДК 531

Экспериментальное определение динамической прочности при растяжении крупногабаритных образцов бетона

К.А. Макаров[1], П.О. Петров[1], Г.В. Гаркушин[2]
Научный руководитель: д.т.н. И.А. Жуков
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Россия, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1, 142432
E-mail: makarovk2002@yandex.ru

Dynamic tensile strength determination of large concrete specimens

K.A. Makarov[1], P.O. Petrov[1], G.V. Garkushin[1]
Scientific Supervisor: Dr. I.A. Zhukov
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russia, Chernogolovka, Ac. Semenov str., 1, 142432
E-mail: makarovk2002@yandex.ru

Abstract. *The article presents the results of experimental works on determination of tensile strength under shock-wave loading of large concrete samples. Microsecond flat shock pulse in experiments was generated by explosive lens. As a result experimental profiles of free surface velocity were obtained on samples of two types 0.1 and 0.5 m long. The areas of spallation and compression were determined by the nature of destruction on the preserved fragments of the sample. The values of dynamic tensile strength of large samples from the studied concrete were determined.*
Key words*: shock-wave impact, tensile strength, concrete, spall fracture.*

Введение

Прогнозирование ресурса и защитных возможностей бетонных конструкций на стадии проектирования сопровождается расчетными работами, требующими научно-обоснованных подходов, которые базируются на экспериментальных и численных методах оценки высокоэнергетических воздействий на объект и исследовании кинетики его разрушения при экстремальных случаях нагружения. Для этого первостепенно изучение динамических характеристик, закладываемых в модели материалов, таких как прочность на растяжение, высокопрочных отечественных бетонов новыми стандартизированными экспериментальными методами взрывного нагружения на макромасштабном уровне. В работе предложено использовать оригинальную экспериментальную схему динамического нагружения крупногабаритных образцов тяжелых бетонов диаметром до 0,1 м и длиной до 0,5 м плоскими волнами. Используемый метод позволяет создавать в образцах одноосное напряженно-деформированное состояние максимально приближенное к тому, что имеет место при испытаниях с использованием легкогазовой пушки [1] или известного метода Кольского на стержнях Гопкинсона [2]. При этом выбранный авторами метод испытаний имеет некоторое преимущество перед методом Кольского в геометрии образцов и не ограничен ни их размерами, ни дисперсностью (подходит для испытаний как мелкодисперсных, так и крупнодисперсных материалов). Дополнительно, результаты взрывного метода можно масштабировать на реальные конструкции [3].

Целью выполнения исследований являлось определение динамической прочности на растяжение крупногабаритных образцов тяжелого бетона класса не ниже В45 с использованием стандартизированного метода.

Экспериментальная часть

В работе экспериментально исследованы крупногабаритные образцы из тяжелого бетона, подготовленные в условиях заводской лаборатории бетонного завода ООО «Союзбетон», г. Томск. Технологический рецепт для изготовления бетонной смеси включал: 1,14 часть щебня фракцией до 40 мм, 0,51 речного песка, 0,48 связующий компонент Портландцемент (ПЦ500), 0,17 вода затворения и добавки, улучшающие показатели. Подготовленную смесь заливали в пластиковые формы, после чего подвергали непродолжительному вибрированию. В итоге получена серия цилиндрических образцов диаметром 0,105 м и длиной 0,1 и 0,5 м для ударно-волновых испытаний с плотностью бетона $\rho_0 = 2460$ кг/м^3. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах ME204T («Mettler Toledo»). Одновременно из той же смеси изготовлены образцы в виде таблеток диаметром 0,105 м и толщиной 0,2 м для оценки статической прочности на растяжение и образцы в форме кубиков размерами 0,1х0,1х0,1 м^3 для оценки статической прочности на сжатие и определения класса бетона. До полного набора прочности образцы выдерживались в условиях лаборатории более 28 дней.

Эксперименты по оценки показателей статической прочности при растяжении и сжатии проведены на испытательном прессе ТП-1-1500 заводской лаборатории ООО «Союзбетон» со скорость нагружения 0,6 МПа/с при осевом сжатии кубиков и радиальном сжатии таблеток. Статическая прочность полученного бетона на сжатие оказалась равна 59 МПа, что соответствует классу тяжелого бетона В45, а на растяжение 8 МПа.

Значения продольной c_l и сдвиговой c_s скорости звука были измерены ультразвуковым методом с частотой преобразователей 2.5 MHz и составили 4663 и 2532 м/с соответственно.

Для определения значения динамической прочности на растяжение исследуемого бетона проводили эксперименты по взрывному нагружению на оригинальном оборудовании ФИЦ ПХФ и МХ РАН, г. Черноголовка [3], состоящем из генераторатора плоских ударных волн и лазерного Допплеровского интерферометрического измерителя скорости свободной поверхности VISAR. Значение растягивающих напряжений, действующих в момент отрыва откольной пластины на образце, определялась на основе данных, полученных из профилей скорости свободной поверхности с использованием соотношения [4]:

$$\sigma_{sp} = \rho_0 c \frac{\Delta u_{fs}}{2},$$

где h_s – толщина образца, Δu_{fs} – разница между максимальным и минимальным значениями скорости свободной поверхности в волне разгрузки, σ_{sp} – откольная прочность или прочность материала на растяжение при импульсных нагрузках. Скорость деформации в момент откола вычисляли через отношение $\dot{V}/V_0$.

Результаты

В результате проведения взрывных экспериментов получены профили свободных поверхностей. Отмечено, что скачек параметров на фронте упругого предвестника не фиксируется, наблюдается плавное нарастание скорости в упругой области, откуда следует, что материал не имеет четкого предела упругости. Результаты обработки профилей свободной поверхности отображены в табл. 1.

Таблица 1

Прочность бетона при динамическом растяжении

Номер образца	h_s, мм	Δu_{fs}, м/с	σ_{sp}, МПа	$\dot{V}/V_0$, с$^{-1}$
1	101.0	7.3	35.4	92
2	501.5	7.4	35.9	75

Определенная погрешность полученных значений прочности при растяжении, а также соответствующих скоростей деформирования оцениваются в 15–20 %. Наблюдается разброс в полученных данных связанных со сложной структурой образцов.

Установлено, что упругая волна в образцах исследуемого бетона распространяется с продольной скоростью звука во всем диапазоне длин образцов. Определено значительное падение амплитуды пластической волны по мере распространения волны сжатия в бетоне. По мере затухания увеличивается ширина пластической волны сжатия.

Пластическая деформация в бетоне, обусловленная схлопыванием микропор в материале, зарождается на самых ранних стадиях сжатия и сопровождается деформационным упрочнением. Определено, что максимальное напряжение сжатия зависит от толщины образца. По фрагментам сохранившихся частей образцов в виде нескольких кусков, разделенных трещинами, определены участки, характерные для разрушения сжатием и растяжением (отколом). Окольное явление характеризуется трещинами отрыва, которые примерно перпендикулярны продольной оси цилиндра, образовавшихся после отражения импульса сжатия от его свободного торца. Фрагменты не имеют следов пластической деформации. Откольное разрушение произошло в упругой области деформирования, при этом его количественные оценки не зависят от длины образца и максимального напряжения сжатия. Коэффициент динамического упрочнения исследованного бетона при растяжении составлял порядка 4,4, что согласуется с суммированными данными о прочности бетонов в работе [5].

Заключение

В результате проведенных исследований получены измерения динамических прочностных свойств на растяжение крупных цилиндрических образцов из бетона В45 с длиной 0,1 и 0,5 мм при длительностях нагружающих импульсов ударной нагрузки в десятки микросекунд. Определено, что упругая волна в образцах исследуемого бетона распространяется с продольной скоростью звука. Анализ измеренного профиля скорости свободной поверхности образца бетона длинной 0,5 мм позволил идентифицировать толщину сохранившегося откольного фрагмента, размеры которого совпадают с аналитической оценкой. Прочность на растяжение составила ~ 35 МПа при скорости деформирования ~ 90 $с^{-1}$. Коэффициент динамического упрочнения при растяжении составил 4,4. Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00750, https://rscf.ru/project/25-29-00750/

Список литературы

1. Kipp M.E., Chhabildas L.C., Reinhart W.D. Elastic shock response and spall strength of concrete // AIP Conf. Proc. – 1998. – Vol. 429. – P. 557–560.

2. Bragov A.M., Lomunov A.K., Gonov M.E., Konstantinov A.Yu., Igumnov L.A., Eremeyev V.A. Identification of dynamic behavior models of concrete B22.5 // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 6. – С. 2259.

3. Savinykh A.S., Garkushin G.V., Razorenov S.V., Kanel G.I. Compressive and tensile strength of steel fibrous reinforced concrete under explosive loading // International Journal of Fracture. – 2019. – Vol. 215, № 1–2. – С. 129–138.

4. Antoun T., Seaman L., Curran D.R., Kanel G.I., Razorenov S.V., Utkin A.V. Spall fracture. – Springer, NewYork, 2003. – P. 404.

5. Брагов А.М., Игумнов Л.А., Ломунов А.К. Высокоскоростная деформация мелкозернистого бетона и фибробетона. – Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского университета, 2015. – 269 с.

УДК 543.422

Колебательно-вращательный гамильтониан молекулы типы асимметричного волчка, например, молекулы сероводорода

Тан Минъян, Ма Хаосян
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: tm02@tpu.ru

The vibrational-rotational Hamiltonian of the molecule of the type of an asymmetric top, for example, the hydrogen sulfide molecule

Tang Mingyang, Ma Haoxiang
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: tm02@tpu.ru

Abstract. *In the present study, the rotation-vibration hamiltonian of hydrogen sulfide molecule is obtained, and the rotational coefficients of the hydrogen sulfide molecules are determined.*
Key words*: H_2S, Vibrational-Rotational Spectrum, Spectroscopic Constants, Molecular Spectroscopy*

Введение

В течение многих лет исследование структуры и внутренних свойств молекул представляли большой интерес для исследований. Поскольку каждая молекула имеет свой собственный характерный спектр, спектральный анализ является важным инструментом для изучения внутренних свойств и структуры молекул. В свою очередь, знание симметрии молекулы позволяет существенно упростить изучение молекулярных спектров. Симметрия молекулы определяется группой молекулярной симметрии, которая изоморфна какой-либо точечной группе симметрии.

Для анализа энергетических уровней молекулы необходимо использовать теорию квантовой механики: Во-первых, необходимо установить форму гамильтониана молекулы. Во-вторых, решение уравнение Шредингера дает энергетический спектр молекулы. Однако, поскольку решение этого дифференциального уравнения очень сложно, необходимы методы, упрощающие задачу. Например, в данной работе использована теория возмущений. В-третьих, спектры молекул можно разделить на колебательные и вращательные, которым соответствуют так называемые, колебательные и вращательные гамильтонианы молекулы.

Рассмотрим молекулу H_2S, обладающую симметрией C_{2v}. С помощью теории групп и теории возмущений в квантовой механике можно теоретически рассчитать энергетические спектры этого типа молекул.

Цель работы – определение колебательного и колебательно-вращательного гамильтонианы молекулы H_2S и расчет параметров гамильтониана на основе теории возмущений.

Экспериментальная часть

Для расчетов молекулы H_2S необходимо сначала определить форму гамильтониана. Было отмечено, что гамильтониан молекулы H_2S можно разделить на колебательную и колебательно-вращательную части следующим образом:

$$H = \sum_{\lambda} \frac{{P_\lambda}^2}{2} + H_v + H_{\text{вр}},$$

где оператор импульса

$$\frac{P_\lambda{}^2}{2} = \frac{(-i\hbar)^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial Q_\lambda{}^2} = -\frac{(-i\hbar)^2}{2}\frac{2\pi c\omega_\lambda}{\hbar}\frac{\partial^2}{\partial q_\lambda{}^2} = hc\frac{\omega_\lambda}{2}(-i)^2\frac{\partial^2}{\partial q_\lambda{}^2} = hc\frac{\omega_\lambda}{2}p_\lambda{}^2.$$

Колебательная часть гамильтониана H_v имеет следующий вид:

$$H_v = \sum_\lambda \frac{(2\pi c)^2}{2}\omega_\lambda{}^2 Q_\lambda{}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} Q_\lambda Q_\mu Q_\nu + \sum_{\lambda\mu\nu\xi} k_{\lambda\mu\nu} Q_\lambda Q_\mu Q_\nu Q_\xi + \cdots,$$

где колебательные координаты $Q_\lambda = (\frac{\hbar}{2\pi c\omega})^{\frac{1}{2}} q_\lambda$.

Молекула сероводорода имеет три колебательные степени свободы,поэтому λ может принимать значения 1,2,3.

Для удобства вычислений обе стороны следует разделить на величину *hc*:

$$\frac{H}{hc} = \sum_\lambda \frac{\omega_\lambda}{2} p_\lambda{}^2 + \sum_\lambda \frac{\omega_\lambda}{2} q_\lambda{}^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu} q_\lambda q_\mu q_\nu + \sum_{\lambda\mu\nu\xi} k_{\lambda\mu\nu} q_\lambda q_\mu q_\nu q_\xi + \cdots + H_{вр},$$

где ω_λ – гармонические частоты для состояния λ в $см^{-1}$, $k_{\lambda\mu\nu}$ и $k_{\lambda\mu\nu\xi}$ – ангармонические константы нормального потенциала в $см^{-1}$.

Теперь необходимо вычислить ненулевые матричные элементы колебательного оператора. Для операторов p_λ и q_λ матричные элементы не равны нулю только между квантовыми состояниями, которые отличаются от ν_λ на ±1.При последующем вычислении вкладов более высокого порядка необходимо использовать проекционные операторы.

Результаты

Для колебательного гамильтониана можно получить следующее общее выражение:

$$E_v = \sum_\lambda \omega_\lambda\left(\nu_\lambda + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\lambda,\mu\geq\lambda} x_{\lambda\mu}\left(\nu_\lambda + \frac{1}{2}\right)\left(\nu_\lambda + \frac{1}{2}\right),$$

где $x_{\lambda\mu}$ – ангармонические постоянные,ν_λ – колебательное квантовое число для состояния λ.

На основе теории возмущений нами было получено:

$$x_{11} = \frac{3}{2}k_{1111} - \frac{15k_{111}^2}{4\omega_1} - \frac{k_{211}^2(8\omega_1^2 - 3\omega_2^2)}{4\omega_2(4\omega_1^2 - \omega_2^2)};$$

$$x_{12} = k_{1122} - \frac{3k_{111}k_{122}}{\omega_1} - \frac{3k_{211}k_{222}}{\omega_2} - \frac{2k_{211}^2\omega_1}{4\omega_1^2 - \omega_2^2} - \frac{2k_{122}^2\omega_2}{4\omega_2^2 - \omega_1^2}.$$

.....

В качестве второго шага были определен вид колебательно-вращательных параметров во вращательном гамильтониане молекулы молекулы H_2S, $H_{вр}$. Эта часть также имеет вид суммы степенного ряда:

$$E_{вр} = \sum_\beta B_\beta J_\beta^2 = \sum_\beta (B_\beta^e - \sum_\lambda \alpha_\lambda^\beta\left(\nu_\lambda + \frac{1}{2}\right))J_\beta^2,$$

где J – оператор углового момента,B_β^e– равновесные вращательные константы;

α_λ^β – колебательно-вращательные постоянные, β может принимать значения *x*, *y*, *z*.

Результат был получен нами опять же с помощью теории возмущений 2 порядка:

$$\alpha_1^A = A_1 + 3a_1k_{111} + a_2k_{211};$$

$$\alpha_2^A = A_2 + a_1k_{122} + 3a_2k_{222};$$

$$A_1 = -\frac{6A_e^2}{\omega_1}sin^2\gamma;$$

$$A_2 = -\frac{6A_e^2}{\omega_2}cos^2\gamma;$$

$$a_1 = -(\frac{2A_e}{\omega_1})^{\frac{3}{2}}\sin\gamma;$$

$$a_2 = -(\frac{2A_e}{\omega_2})^{\frac{3}{2}} \cos\gamma\,;$$

.....

Используя расширенный метод локальных мод (‘Expanded’ local mode approach) [1], на основе экспериментальных данных [2–5] были получены также следующие численные результаты для молекулы H2S (табл. 1 и 2):

Таблица 1

Расчетные результаты колебательно-вращательных постоянных

α_1^A	α_2^A	α_3^A	α_1^B	α_2^B	α_3^B	α_1^C	α_2^C	α_3^C
0,1596 см$^{-1}$	- 0,3619 см$^{-1}$	0,2178 см$^{-1}$	0,1237 см$^{-1}$	- 0,2063 см$^{-1}$	0,0789 см$^{-1}$	0,0698 см$^{-1}$	0,0619 см$^{-1}$	0,0544 см$^{-1}$

Таблица 2

Расчетные результаты ангармонических констант нормального потенциала

k_{111}	k_{211}	k_{122}	k_{222}	k_{133}	k_{233}
- 193,12 см$^{-1}$	-	-	1,15 см$^{-1}$	570,42 см$^{-1}$	-
k_{1111}	k_{2222}	k_{3333}	k_{1122}	k_{1133}	k_{2233}
6,36 см$^{-1}$	3,73 см$^{-1}$	28,71 см$^{-1}$	17,80 см$^{-1}$	95,70 см$^{-1}$	34,63 см$^{-1}$

Заключение

В работе был получен эффективный колебательно-вращательный гамильтониан молекулы сероводорода, и на этой основе определены коэффициенты, описывающие вращение этой молекулы.

Список литературы

1. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., Zhu Q.-S. Expanded local mode approach for XY2 (C_{2v} symmetry) molecules // Spectrochimica Acta Part A. – 1996. – Vol. 52. – P. 1829–1841.

2. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Hao L.-Y., Hu S.-M. High-resolution rovibrational spectrum of H_2S in the region of 7300–7900 cm^{-1} // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2004. – Vol. 226, № 1. – P. 57–70.

3. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High Resolution Fourier Transform Spectrum of H_2S in the 3300–4080 cm^{-1} Region // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – Vol. 176, № 2. – P. 236–250.

4. Ulenikov O.N., Liu A.-W., Bekhtereva E.S., Gromova O.V., Hao L.-Y., Hu S.-M. High-resolution Fourier transform spectrum of H_2S in the second hexade region // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2005. – Vol. 234, № 1–2. – P. 270–278.

5. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Koivusaari M., Alanko S., Anttila R. High-resolution Fourier transform spectrum of H_2S in the 8500–8900 cm^{-1} region: The 3.5 polyad // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – Vol. 176, № 1. – P. 229–235.

УДК 539.372:669:531

Исследование методом многоуровневого моделирования влияния толщины слоев металл-интерметаллидных композитов на прочностные свойства при сжатии

Г.А. Мун[1,2], Я.Д. Липатникова[1]
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
E-mail: georgymun@mail.ru

Study of the influence of the metal-intermetallic composite layers thickness on the strength properties under compression using the multilevel modeling method

G.A. Mun[1,2], Y.D. Lipatnikova[1]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. Y.V. Solov'eva
[1]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
[2]JSC "TomskNIPIneft", Russia, Tomsk, Mira str., 72, 634027
E-mail: georgymun@mail.ru

Abstract. *In the present research, we study the effect of the layer alternation frequency in a layered metal-intermetallic composite material on the deformation and fracture processes under uniaxial dynamic compression. The study was carried out using a multilevel modeling method that combines the description of deformation in terms of dislocation kinetics and mechanics of a deformable solid. This approach allows not only a more detailed approach to the study of deformation and fracture of metallic materials, but also to construct the most accurate mathematical models. Using finite element modeling, three-dimensional deformation patterns of layered composite materials samples were obtained, and deformation curves were plotted.*
Key words*: metals, layered composite, modelin.*

Введение

Слоистые композиты имеют широкое применение в промышленности и быту, так как они могут демонстрировать эксплуатационные характеристики, превосходящие те, которые демонстрируют отдельные компоненты, составляющие композит. Такие композиты формируют из самых разных материалов: гипсокартон, ДСП, металлопласт, многослойные стекла и т.д. Наиболее широкое применение в промышленности как конструкционные материалы имеют металлические слоистые композиты. Как правило такие композиты сочетают жесткие и мягкие металлы и сплавы с целью решения задачи, которая является одной из основных для металлургов и физиков-металловедов – это создание конструкционных материалов, обладающих одновременно и высокой твердостью, и высокой прочностью. Часто в таких композитах в качестве жесткого, но довольно хрупкого компонента, выступает интерметаллид, в качестве мягкого демпфирующего – чистый металл.

При создании металлических слоистых композитов как правило уделяется внимание не только физическим параметрам компонентов, связанных с особенностями микроструктуры и ее эволюции в процессе различных механических испытаний, но и геометрическим параметрам, например, таким как толщина и порядок укладки слоёв, соотношение разных фаз композита и др. Разумеется подбор параметров композита «вслепую» посредством только экспериментальных способов на данный момент довольно редко применим из-за привлечения достаточно больших временных и материальных ресурсов. Имитационное моделирование – один из важнейших современных инструментов, применяемых для создания новых материалов без значительного вложения ресурсов. В нашей работе методом многоуровневого

моделирования исследовалось влияние частоты разбиения слоистого композита типа металл-интерметаллид по слоям на картину деформации и разрушения при одноосном динамическом сжатии.

Экспериментальная часть

В нашей работе многоуровневое моделирование деформации образцов металлических слоистых композитов учитывает описание пластического течения как на микроуровне посредством моделей дислокационной кинетики интерметаллидов со сверхструктурой $L1_2$ (Ni_3Ge) и чистых ГЦК-металлов (Ni), так и на макроуровне посредством модели механики деформируемого твердого тела. Подробное описание этих моделей деформации и способ их объединения представлены в работе [1]. Численная реализация многоуровневой модели проведена методом конечных элементов в авторском программном комплексе [2].

В проводимых расчетах все образцы выбирались в форме параллелепипеда с параметрами $7\times14\times4$ мм^3 и подвергались одноосному сжатию со скоростью 30 м/с. Количество слоев было выбрано 5 и 41 (рис. 1), при этом объемная доля интерметаллида и металла во всех случаях являлась одинаковой и составляла почти равные доли.

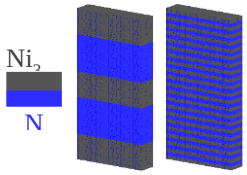


Рис. 1. Варианты компоновки слоистого композита Ni_3Ge-Ni

Деформация и разрушение слоистых металл-интерметаллических композитов сравнивались с деформацией и разрушением однофазного интерметаллического образца, имеющего те же геометрические параметры. В торцах образца учитывалось трение, имитирующий трение образца с пуансонами испытательной машины в натурном эксперименте.

Результаты

На рис. 2, а, б представлены картины деформации с распределением эквивалентных напряжений Мизеса в объеме слоистых композитов. В варианте с пятью слоями (рис. 2, а) пластические течение протекает в мягких металлических слоях, интерметаллидные слои остаются практически недеформированными. В сравнении с однофазным интерметаллическим образцом такой композит не разрушается до больших значений деформаций. На рис. 3 представлены деформационные кривые, которые задают упрочнение материалов композита в процессе деформации, – локальные, и кривые $\sigma(\varepsilon)$, полученные в ходе конечно-элементного счета усреднением по всем элементам образца значений эквивалентных напряжений Мизеса и истинной деформации, – интегральные. На деформационной кривой образец с 5 слоями не наблюдается резких падений напряжения (рис. 3), связанных с хрупким разрушением образца. Но и уровень эквивалентных напряжений Мизеса интегральной кривой этого композита близок к значениям для никеля.

Совершенно иная картина деформации наблюдается для образца с 41 слоем. Как можно наблюдать по рис. 2, б деформация в этом образце протекает более однородно. Пластическому течению подвержены как металлические, так и интерметаллические слои. Интегральная кривая течения имеет более высокий уровень напряжений для образца с 41 слоем (рис. 3), чем для образца с 5 слоями. Однако разрушение в многослойном композите наблюдается при меньших значениях деформации (около 12,5 %). Тем не менее, относительно однофазного композита значение деформации при разрушении выше. (многослойный композит демонстрирует большую прочность). Это можно наблюдать по соответствующим кривым течения (рис. 3).

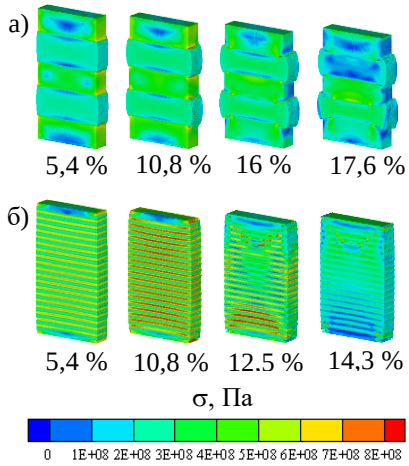


Рис. 2. Распределение напряжений в объеме деформируемого образца металлического слоистого композита для разных степеней инженерной деформации с 5 слоями (а) и 41 слоем (б)

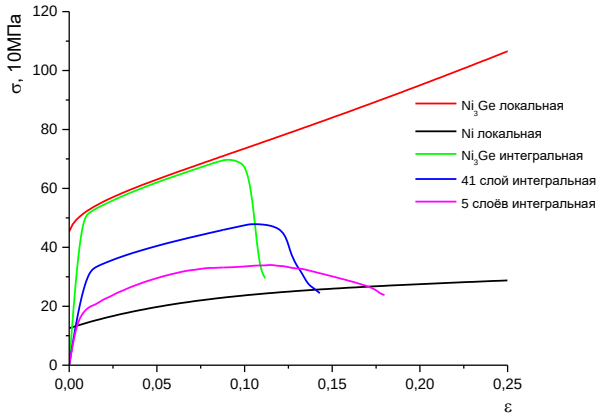


Рис. 3. Кривые пластического течения: локальные – зависимости s(e), полученные при решении уравнений молей дислокационной кинетики и задающие упрочнение отдельных фаз композита, интегральные – зависимости s(e), полученные в ходе конечно-элементного счета эквивалентных напряжений Мизеса и деформации, и усредненных по всем элементам образца

Заключение

Таким образом проведено теоретическое исследование влияния частоты чередования слоев в слоистом металло-интерметаллическом композите методом многоуровневого моделирования. Многослойный композит показал преимущество в сопротивлении деформированию и по более однородной картине пластического течения. Композит с малым количеством слоев показал большую устойчивость к быстрому разрушению интерметаллических прослоек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-22-00115.

Список литературы

1. Липатникова Я.Д., Соловьева Ю.В., Соловьев А.Н., Валуйская Л.А. Моделирование высокотемпературной пластической деформации слоистых композитов на основе сплавов со сверхструктурой $L1_2$ // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т.60, № 4. – С. 48–52.

2. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № RU 2021662546. РАММП-1 «Расчет микро- и макропараметров пластической деформации сплавов со сверхструктурой $L1_2$ в условиях динамического нагружения» / Н.Н. Белов, Л.А. Валуйская, Я.Д. Липатникова, Ю.В. Соловьёва, В.А. Старенченко, Н.Т. Югов. Заявлено 14.07.2021; Опубл. 30.07.2021 г. – 79 КБ.

УДК 669.295; 621.793

Влияние содержания Ta в покрытиях Ti-Al-Ta-N на механические, адгезионные и антимикробные свойства сплава ВТ6

А.В. Николаева, Е.Д. Кузьминов, В.Р. Чжоу
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

Influence of Ta content in Ti-Al-Ta-N coatings on mechanical, adhesion and antimicrobial properties of BT6 alloy

A.V. Nikolaeva, E.D. Kuzminov, V.R. Chzhou
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute for Physics of Strength and Material Science, Russia, Tomsk, 2/4 Akademicheskii str., 634055
E-mail: nikolaeva@ispms.ru

Abstract. *The $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ coatings with y values of 0, 0.12, 0.26, 0.40, and 0.47 were deposited on the Ti6Al4V alloy substrate using direct current reactive magnetron sputtering for biomedical applications. It was found that Ta alloying increases hardness, reaching a maximum value of 32.4 GPa in the $Ti_{0.34}Al_{0.26}Ta_{0.40}N$ coating. The scratch tests results showed that the adhesion strength of $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ coatings increases with tantalum content, reaching its highest values at y = 0.40. Experimental studies confirmed that as the Ta content increases, the inhibition of* S. aureus *bacterial growth also improves compared to the uncoated Ti6Al4V alloy. In titanium alloy samples coated with $Ti_{0.30}Al_{0.23}Ta_{0.47}N$, this parameter reaches 80.3 %.*

Key words*: Electron beam additive manufacturing, Ti–Al–Ta–N coatings, scratching, antibacterial effect, S.aureus.*

Введение

Ортопедические, травматологические и зубные имплантаты широко применяются для восстановления нарушенных функций организма человека, улучшая качество их жизни. Титановые сплавы являются наиболее широко используемыми материалами для изготовления имплантатов благодаря высокой удельной прочности и коррозионной стойкости, а также биосовместимости [1, 2]. Одним из актуальных способов получения титановых сплавов в настоящее время является аддитивное производство, которое находит широкое применение в биомедицине, так как позволяет создавать имплантаты индивидуальной формы с уникальной внутренней архитектурой, что невозможно достичь традиционными методами производства. Известно, что современные хирургические имплантаты, такие как искусственные тазобедренные и коленные суставы, изнашиваются через 10–15 лет использования из-за трения и коррозии [3]. Поэтому актуальной задачей современного производства является повышение эксплуатационных характеристик материалов, используемых в биомедицине.

Защита поверхности медицинских имплантатов от износа может быть реализована различными технологиями. К наиболее перспективным относится нанесение твердых износостойких покрытий, способствующих улучшению антимикробной активности. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния содержания Ta в покрытиях $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$, полученных методом реактивного магнетронного распыления, на механические, адгезионные и антимикробные свойства образцов сплава ВТ6, изготовленного электронно-лучевым аддитивным производством.

Экспериментальная часть

Методом электронно-лучевого аддитивного производства была получена вертикальная стенка титанового сплава ВТ6 размером 300×80×9 мм^3. Электронный пучок использовался для формирования ванны расплава, в которую подавалась проволока из сплава ВТ6 диаметром 1,6 мм. Подложка из технически чистого титана ВТ1-0 закреплялась на трехосном столе с водяным охлаждением внутри вакуумной камеры. Покрытия $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ были нанесены на подложки из титанового сплава ВТ6 (10×10×2 мм^3) методом реактивного магнетронного распыления. Нанесение покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ проводилось с использованием двух плоских круглых магнетронов с мишенью TiAl (55/45 ат. %) диаметром 125 мм и мишенью Ta (чистота 99,99 %) диаметром 100 мм. Путем изменения мощности на магнетроне с мишенью Ta, были нанесены покрытия $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ с y равным 0, 0,12, 0,26, 0,40 и 0,47. Общая толщина покрытий составляла 2,5 мкм. Элементный состав и толщину покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным спектрометром. Рентгеновские исследования покрытий проводили на дифрактометре ДРОН-8 с использованием $Cu_{K\alpha}$ излучения. Механические свойства покрытий определяли методом наноиндентирования. Адгезионная прочность была исследована методом скретч-тестирования. Антимикробную активность образцов определяли в соответствии со стандартом ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на пластмассах и других непористых поверхностях» с использованием бактерий *Staphylococcus aureus* АТСС 6538-Р (*S.aureus*).

Результаты

Методом рентгенофазового анализа установлено, что все покрытия представляют собой однофазный твердый раствор Ti-Al-Ta-N в котором атомы Al и Ta замещают Ti в решетке TiN. Подложка состоит главным образом из фазы α-Ti. Анализ результатов СЭМ-исследований показал, что полученные покрытия характеризуются плотной столбчатой микроструктурой без видимых пор и трещин. Методом наноиндентирования установлено, что нанесение покрытия $Ti_{0,34}Al_{0,26}Ta_{0,40}N$ на сплав ВТ6 позволило существенно повысить твердость его поверхности с 3 до 32,4 ГПа. Анализ результатов скретч-тестирования показал, что введение Ta в покрытия Ti-Al-N приводит к увеличению критической нагрузки L_c, необходимой для удаления покрытия с подложки, что свидетельствует о повышении его адгезионной прочности (рис. 1).

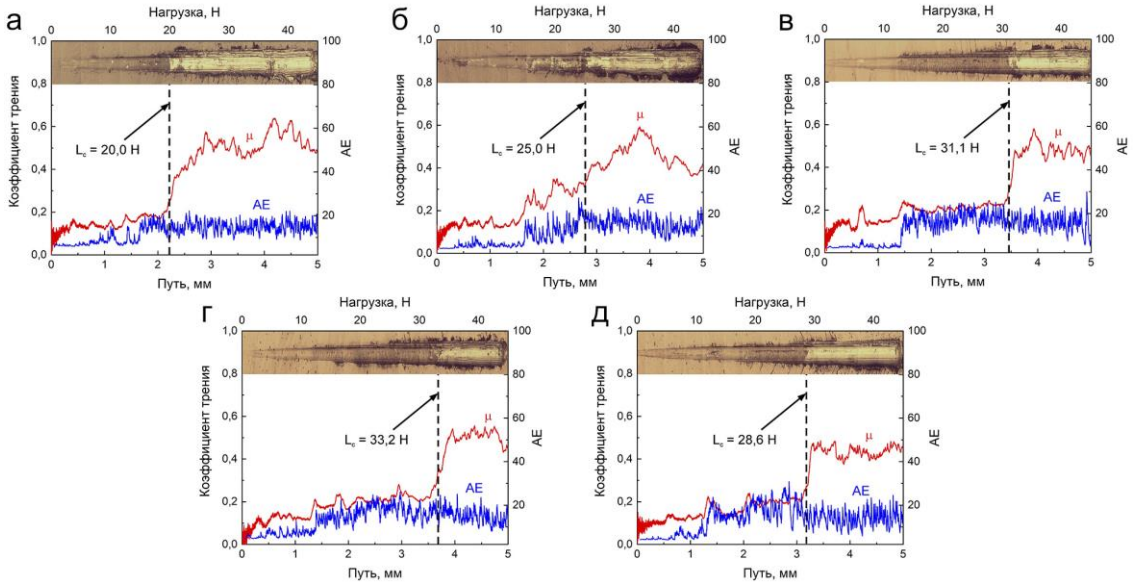


Рис. 1. Зависимости коэффициента трения (μ) и сигнала акустической эмиссии (AE) от приложенной нагрузки и длины пути индентора: покрытия $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ с y равным 0 (а), 0,12 (б), 0,26 (в), 0,40 (г) и 0,47 (д)

При повышении содержания Ta величина критической нагрузки растет, достигая максимального значения при 33,2 Н у покрытия с $y = 0{,}40$, а затем снижается. Такая зависимость L_c обусловлена увеличением несущей способности покрытий с ростом содержания Ta при $y \leq 0{,}40$ на что указывает повышение их твердости.

На рис. 2 показано влияние содержания Ta в покрытиях $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ на антимикробную активность в отношении *S. aureus* после 24-часовой инкубации. Полученные данные свидетельствуют о том, что нанесение покрытия $Ti_{0,44}Al_{0,56}N$ способствует небольшому повышению величины сокращения роста бактерий с 9,2 % для образца сплава ВТ6 без покрытия до 12,7 %. В то же время, легирование Ta приводит к существенному увеличению данного параметра до 80,3 % у покрытия $Ti_{0,30}Al_{0,23}Ta_{0,47}N$, что говорит о проявлении антибактериального действия и его усиления с ростом содержания Ta.

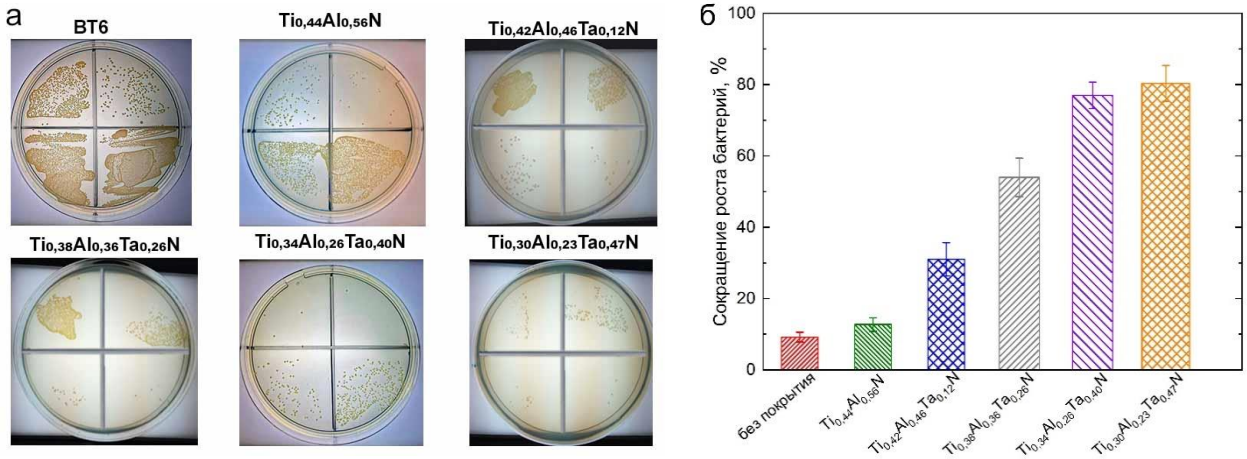


Рис. 2. Антибактериальная активность покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ с различным содержанием Ta: бактериальная колония S. aureus, инкубированная на поверхности образца (а); антимикробная активность (б)

Заключение

Экспериментально установлено, что нанесение покрытий $Ti_{1-x-y}Al_xTa_yN$ приводит к увеличению степени подавления роста бактерий *S.aureus* по сравнению со сплавом ВТ6 без покрытия. В образцах титанового сплава с покрытием $Ti_{0,30}Al_{0,23}Ta_{0,47}N$ величина сокращения роста бактерий достигает 80,3 %. Однако, механические характеристики покрытия с $y = 0{,}47$ оказались ниже, чем у $Ti_{0,34}Al_{0,26}Ta_{0,40}N$, а степень подавления роста бактерий *S.aureus* увеличилась лишь на 4 % в сравнении с $y = 0{,}40$. Таким образом, наиболее перспективным покрытием для защиты изделий из титанового сплава ВТ6, используемого в качестве медицинских имплантатов, протезов и хирургических инструментов может быть выбрано покрытие $Ti_{0,34}Al_{0,26}Ta_{0,40}N$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Silva D. et al. A tribological and ion released research of Ti-materials for medical devices // Materials. – 2021. – Vol. 15, № 1. – P. 131.

2. Mantripragada V.P. et al. An overview of recent advances in designing orthopedic and craniofacial implants // Journal of biomedical materials research Part A. – 2013. – Vol. 101, № 11. – P. 3349–3364.

3. Liang H. et al. Applications of plasma coatings in artificial joints: an overview // Vacuum. – 2004. – Vol. 73, № 3–4. – P. 317–326.

УДК 543.422

Глобальный анализ квадрупольной сверхтонкой структуры в высоковозбужденных колебательных состояниях молекулы метилхлорида

В.Е. Николаева, Е.Д. Горбачева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.В. Громова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ven9@tpu.ru

Global analysis of quadrupole hyperfine structure in highly excited vibrational states of methyl chloride molecule

V.E. Nikolaeva, E.D. Gorbacheva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Gromova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ven9@tpu.ru

Abstract. *In the present work, the effective Hamiltonian parameters of the $CH_2Cl_2^{35}$ molecule have been obtained by measuring the energies of vibrational-rotational transitions of the highly excited 2ν4 band. The methyl chloride molecule is interesting to study due to its effect on ozone depletion, which makes it necessary to record these molecules, with which high-resolution molecular spectroscopy can help. In addition, the deposition of organochlorine compounds, of which the molecule in question is one, in oil pipelines and their subsequent contamination is a problem.*
Key words*: high resolution molecular spectroscopy, quadrupole splitting in methylene chloride, rotational and centrifugal distortion parameters.*

Введение

Молекула метилхлорида интересна для изучения в связи с ее влиянием на разрушение озонового слоя, из-за чего возникает необходимость регистрировать эти молекулы, с чем может помочь молекулярная спектроскопия высокого разрешения. Помимо этого, проблему представляет отложение хлорорганических соединений, одним из которых является рассматриваемая молекула, в нефтепроводах и их последующее загрязнение.

В настоящей работе по результатам измерения энергий колебательно-вращательных переходов высоковозбужденной полосы $2\nu_4$ получены параметры эффективного гамильтониана молекулы $CH_2Cl_2^{35}$ [1].

Экспериментальная часть

Измерения энергий колебательно-вращательных переходов дважды возбужденного колебания q_4 были выполнены в интервале от 0,075 до 1,090 ТГц на спектрах поглощения, полученных в лабораториях университета Кельна (Германия) и университета Лилля (Франция). Для покрытия областей 110–175 ГГц (спектр I), 500–740 ГГц (спектр IV) и 770–1090 ГГц (спектр V) использовались две различные системы спектрометра с диодом Шоттки в качестве детектора и InSb болометром замкнутого цикла с гелиевым охлаждением.

Молекула CH_2Cl_2 представляет собой асимметричный волчок, симметрия которого изоморфна точечной группе симметрии C_{2v}. Если также учесть наличие двух симметрично эквивалентных ядер хлора и использовать схему связи *I, F* ядерных спинов $I = I(Cl_1) + I(Cl_2)$ с молекулярным угловым моментом $F = I + J$, то чисто вращательные, «разрешенные» переходы в основном колебательном состоянии CH_2Cl_2 удовлетворяют следующим правилам отбора:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1, \Delta F = \Delta J, \quad (1)$$

где *J*, *Ka* и *Kc* – квантовые числа, *I* – ядерный спин, *F* – молекулярный угловой момент.

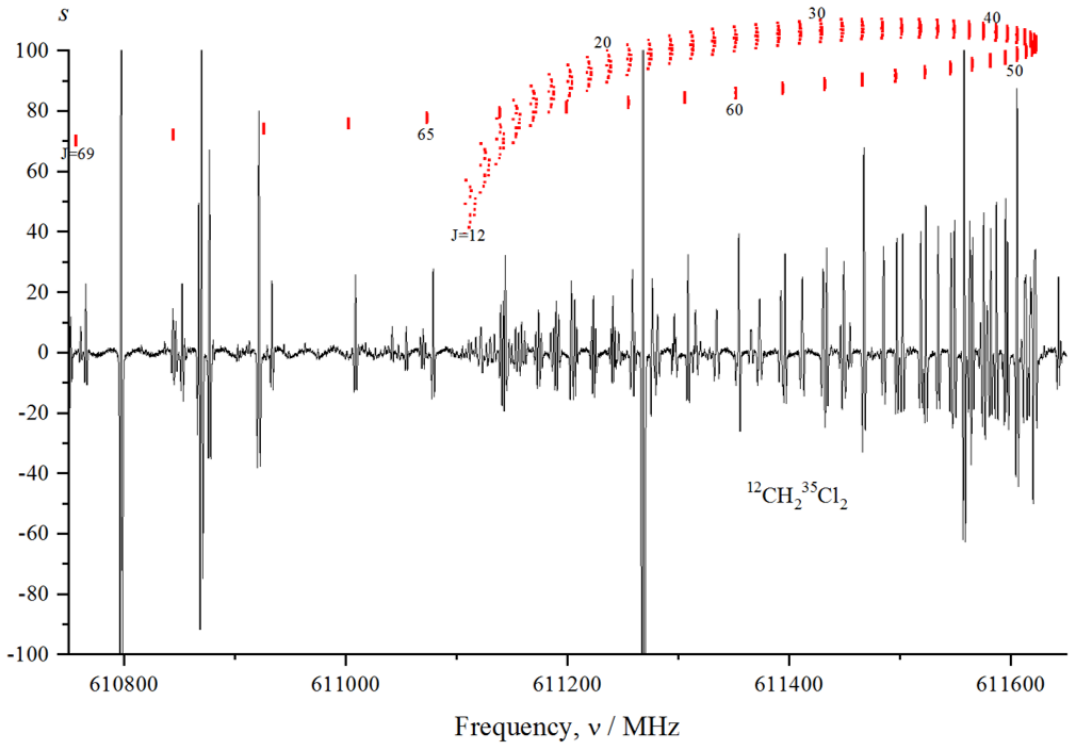


Рис. 1. Фрагмент экспериментального спектра, содержащий переходы Q-ветви для промежутка от J = 12 до J = 69. Красными точками обозначены интенсивности соответствующих переходов

На рис. 1 представлена часть экспериментального спектра, демонстрирующая переходы, удовлетворяющие условию $\Delta J = 0$ для квантовых чисел от $J = 12$ до $J = 69$. Красными точками над линиями переходов обозначены интенсивности соответствующих переходов. Экспериментальный спектр представляет собой набор синглетов (одиночных линий) и триплетов (линий, из-за квадрупольного расщепления, разделившихся на три линии); у триплетов измерялись частоты как центральных переходов, так и периферийных.

Используемый при расчетах гамильтониан приведен ниже (уравнение 2), он учитывает не только взаимодействия между электронами и ядрами, но и эффекты, связанные с вращением и колебаниями молекулы.

$$H = H_R + H_D + H_{D'} + H_{D''} \quad (2)$$

$$H_R = E^v + \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)\right]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J_{xy}^2 \quad (3)$$

$$H_D = -\Delta_K^v J_z^4 - \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v\left[J_z^2, J_{xy}^2\right] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 \quad (4)$$

$$H_{D'} = H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 + \left[J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4\right] \quad (5)$$

$$H_{D''} = L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^6 + \left[J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6\right] + P_K^v J_z^{10} \ldots \quad (6)$$

Предварительные параметры были получены на основе информации о полосе ν_4 и основном колебательном состоянии, взятой из недавней работы [2], где анализировалось основное колебательное состояние молекулы $CH_2Cl_2^{35}$. Проанализированы 2760 частот, соответствующих 28370 переходам.

При помощи программного обеспечения Origin уточнены предсказания для центров переходов, а с использованием Loomis-Wood Program Software рассчитаны и измерены центры квадрупольных расщеплений. По полученным данным решена обратная задача: определены параметры эффективного гамильтониана для дважды возбужденного состояния $2\nu_4$.

На следующем этапе анализа (с целью улучшения параметров вращательного и центробежного искажения и определения χ-параметров квадрупольного расщепления) полученные 2760 экспериментальных положений линий периферийных компонентов всех мультиплетов были добавлены к исходному набору экспериментальных данных. Для обработки и анализа этих данных был использован специализированный программный пакет SPFIT/SPCAT Pickett [3], позволяющий эффективно обрабатывать большие массивы экспериментальных данных. Уточнение этих параметров необходимо для точного описания молекулярных уровней энергии и их взаимодействий, что с большей точностью моделировать поведение молекулы в различных условиях и предсказывать её спектроскопические переходы.

Результаты

В результате решения обратной спектроскопической задачи (с гамильтонианом (2)), получен набор из 27 параметров вращательного и центробежного искажения, которые воспроизводят исходные экспериментальные данные для с d_{rms} = 34 кГц во всей области. В результате получен набор параметров, которые воспроизводят экспериментальные данные с экспериментальной точностью.

Заключение

В ходе нашего исследования была проведена работа по измерению значений частот, на которые приходятся одиночные линии и центры триплетов. Эти измерения были выполнены с значительно большей точностью по сравнению с ранее опубликованными данными, что позволяет нам более детально анализировать спектроскопические характеристики исследуемых систем.

На основе полученных данных, которые были получены в результате решения обратной спектроскопической задачи с использованием гамильтониана (2), был определен набор из 27 параметров вращательного и центробежного искажения. Эти параметры позволяют воспроизвести исходные экспериментальные данные с высокой степенью точности, достигая значения drms = 34 кГц во всей области исследования.

Список литературы

1. O.N. Ulenikov, O.V. Gromova, E.S. Bekhtereva, H.S.P. Müller, L. Margulès. Submillimeter wave spectrum of methylene chloride, $^{12}CH_2{}^{35}Cl_2$ $^{12}CH_2{}^{35}Cl^{37}Cl$, and $^{12}CH_2{}^{37}Cl_2$ up to 1.1 THz // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2024. – № 319.

2. Kisiel Z. Isotopic species, vibrational states and nuclear quadrupole splittings in CH_2Cl_2 from rotational spectroscopy at 8–18 GHz // J Mol Spectrosc. – 2024. – Vol. 406 – P. 111954.

3. Pickett HM. The fitting and prediction of vibration–rotation spectra with spin interactions // J Mol Spectrosc. – 1991. – Vol. 148. – P. 371–377.

4. А.Д. Быков, Л.Н. Синица, В.И. Стариков Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекулы водяного пара. – Новосибирск: Издательство Сибирского отделения Российской академии наук, 1999.

УДК 621.762

Упрочнение УМЗ-титана под действием имплантации ионами алюминия

А.В. Никоненко[1], Н.А. Попова[2], Е.Л. Никоненко[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина[3]
[1]Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40, 634050
[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003
[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: aliska-nik@mail.ru

Strengthening of UFG-titanium under the influence of implantation with aluminum ions

A.V. Nikonenko[1], N.A. Popova[2], E.L. Nikonenko[2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD., I.A. Kurzina[3]
[1]Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Russia, Tomsk, Lenin str., 40, 634050
[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya str., 2, 634003
[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: aliska-nik@mail.ru

Abstract. *Transmission diffraction electron microscopy method for studying the fine structure of technical pure titanium VT1-0 in the ultrafine-grained state (UFG), implanted with irradiation ions (implantation dose $5 \cdot 10^{17}$ ions/cm^2). It was established that in the UFG state of the alloy after implantation a gradient structure is formed, consisting of 5 different layers: 1 – oxide layer; 2 – ion-doped layer; 3 – layer of crushed granular structure; 4 – layer of residual implantation; 5 – layer of the original granular structure. It has been established that the main strengthening is provided by layer 2 and layer 3 in alldoses of implantation, due to internal local stresses and solid solution strengthening, grain boundary strengthening and hardening by particles of the second phases make a significant contribution.*

Key words*: Hardening, structure, ultra-fine-grained state, titanium.*

Введение

Повышение надежности и увеличение долговечности деталей, инструментов и конструкций, как правило, выражают количественными показателями механических свойств. Типичными характеристиками, применяющимися для этих целей, являются: предел текучести, деформационное упрочнение, напряжение разрушения и др.

К настоящему времени установлено, что высокая прочность сплавов и, в частности, сплава ВТ1-0, подвергнутого имплантации ионами алюминия, определяется многими факторами, основными из которых являются [1, 2]: 1) наличие атомов алюминия и кислорода, находящихся в твердом растворе; 2) плотность дислокаций; 3) наличие в сплаве частиц интерметаллидных фаз и оксидов; 4) наличие границ зерен. Роль каждого из этих факторов в каждом случае будет различной, и доля вклада отдельных механизмов упрочнения в общее упрочнение материала также неодинакова. При этом необходимо отметить, что при имплантации формируется градиентная структура, и в каждом слое такой структуры названные факторы будут вносить различный вклад, зависящий как от размера зерна, так и от дозы ионной имплантации.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан (сплав ВТ1-0) в УМЗ-состоянии. Для формирования УМЗ-состояния в заготовках сплава ВТ1-0 применяли

комбинированный метод многократного одноосного прессования (abc-прессование). Образцы после abc-прессования были отожжены при температуре 673 К, 1 час. Далее полученные образцы подверглись ионной имплантации.

Ионная имплантация алюминия в сплав ВТ1-0 проведена на ионном источнике MEVVA-V.RU при температуре 623 К, ускоряющем напряжении 50 кВ, плотности тока ионного пучка 6.5 мА / см^2, расстоянии 60 см от ионно-оптической системы. Дозы облучения составила $5 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, длительность ионной имплантации равняется 4.1 ч.

Исследования микроструктуры проведены методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100F. Метод ПЭМ выполнен при ускоряющем напряжении 200 кВ и рабочем увеличении от 15000 до 150000 крат.

В результате проведенных исследований проанализирован фазовый состав, а также внутренняя структура зерен, выявлены источники внутренних напряжений и определена их амплитуда. Определение амплитуды внутренних напряжений базировалось на определении кривизны-кручения кристаллической решетки по изгибным экстинкционным контурам.

Результаты

Проведенные исследования показали, что в УМЗ-состоянии сплава по мере удаления от поверхности обработанного образца в глубь материала формируется градиентная структура, состоящая из 5 различных слоев: 1 – оксидный слой; 2 – ионно-легированный слой; 3 – слой с измельченной зеренной структурой; 4 – слой остаточного влияния имплантации; 5 – слой с исходной зеренной структурой.

На основании многочисленных теоретических и экспериментальных исследований получен целый ряд соотношений, позволяющих установить количественную связь параметров тонкой структуры с механическими свойствами.

Согласно известным представлениям [1, 3, 4], расчет предела текучести при разных дозах имплантации в настоящей работе, проводился по формуле:

$$\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{\text{тв}} + \Delta\sigma_{\text{з}} + \Delta\sigma_{\text{ор}} + \sqrt{\left(\Delta\sigma_{\text{д}}^2 + \Delta\sigma_{\text{л}}^2\right)},$$

где $\Delta\sigma n$ – напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке α-Ti; $\Delta\sigma тв$ – упрочнение твердого раствора на основе α-Ti атомами легирующих элементов (твердорастворное упрочнение); $\Delta\sigma з$ – упрочнение за счет границ зерен (зернограничное упрочнение); $\Delta\sigma л$ – упрочнение дислокациями «леса», которые перерезают скользящие дислокации (внутреннее напряжение сдвига); $\Delta\sigma д$ – упрочнение дальнодействующими полями напряжений (внутренние моментные, или локальные напряжения); $\Delta\sigma ор$ – упрочнение материала некогерентными частицами при обходе их дислокациями по механизму Орована.

Исследования показали, что, во-первых наибольшее упрочнение сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии обеспечивается слоями 2 (ионно-легированный слой) и 3 (слой с измельченной зеренной структурой) (рис. 1). в ионно-легированном слое (слое 2) основной вклад в упрочнение сплава вносят, прежде всего, внутренние локальные напряжения ($\Delta\sigma_д$), а также существенный вклад вносят твердорастворное упрочнение ($\Delta\sigma_{тв}$), упрочнение частицами вторых фаз ($\Delta\sigma_{ор}$) и зернограничное упрочнение ($\Delta\sigma_з$). В слое с измельченной зеренной структурой (слое 3) величина этих вкладов уменьшается, однако они продолжают вносить наиболее существенный вклад в упрочнение сплава. В слое остаточного влияния имплантации (слое 4) в первой половине этого слоя величина всех вкладов изменяется с большей скоростью, чем во второй половине слоя 4, и все вклады сравниваются со своими исходными значениями в первой половине слоя 5 – слоя с исходной зеренной структурой. В-третьих, в слоях 4 и 5 основное упрочнение сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии обеспечивается

зернограничным упрочнением ($\Delta\sigma_з$). Также было установлено, что на поверхности имплантированных образцов величина предела текучести практически в 2,5 раза больше по сравнению с исходным (не имплантированным) состоянием сплава.

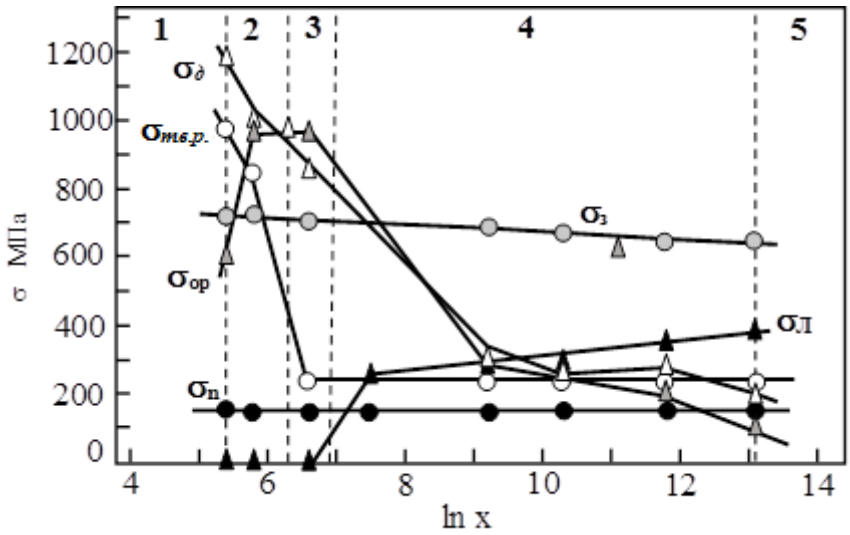


Рис. 1. Вклады отдельных механизмов упрочнения в предел текучести сплава ВТ1-0 в УМЗ-состоянии, имплантированного с дозой 5 · 10^{17} ион/см^2 (1–5 – номера слоев градиентной структуры)

Заключение

Независимо от дозы ионной имплантации в сплаве ВТ1-0 образуется градиентная структура, состоящая из пяти слоев. Наибольшее упрочнение обеспечивается ионно-легированным слоеми слоем с измельченной зеренной структурой. Также основной вклад в упрочнение в мелкозернистом состоянии вносят твердорастворные упрочнения и локальные напряжения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2023-0003).

Список литературы

1. Курзина И.А., Козлов Э.В., Шаркеев Ю.П. и др. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии. – Томск: Изд-во НТЛ, 2008. – 324 с.

2. Никоненко А.В., Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Калашников М.П., Курзина И.А. Особенности модификации структурно-фазового состояния и механических свойств сплава титана, имплантированного ионами алюминия, в «полизеренном» состоянии (статья) / Сборник научных трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 21–24 апреля 2015 г. – Томск : Издательство Томского политехнического университета, 2015. – С. 190–192.

3. Nikonenko A.V. et al. The effect of aluminum ion implantation on the grain size and structure of UFG titanium // Surface & Coatings Technology. – 2020. – Vol. 393. – P. 125750.

4. Козлов Э.В., и др. Роль твердорастворного упрочнения и взаимодействий в дислокационном ансамбле в формировании напряжения течения азотсодержащей аустенитной стали // Изв. вузов. Физика. – 1996. – № 3. – С. 33–56.

УДК 538.91

Фазовая стабильность решетки Ti в присутствии примесей Al, V и Mo

С.О. Огнев
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

Phase stability of Ti lattice in the presence of Al, V and Mo impurities

S.O. Ognev
Scientific Supervisor: Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: soo1@tpu.ru

Abstract. *The results of an ab initio study of the energetic favorability of two-phase titanium lattices in the presence of Al, V, and Mo substitutional impurities are presented. The study establishes the influence of impurities on the energy predominance of titanium phases. This study offers a novel perspective on the phase transition in titanium, providing a comprehensive understanding of the role of impurities in this process. The present study demonstrated that the contribution of molybdenum to the stabilization of the β-phase is greater than that of vanadium. It has been demonstrated that in non-equilibrium processes, the stabilization of β-phase is possible at locally high concentrations of Al. The influence of Mb impurity on the phase stability of β-phase is greater than that of V impurity.*
Key words*: titanium, impurities, phase transition, ab initio.*

Введение

Лёгкость и высокая прочность титановых сплавов в широком диапазоне температур обеспечивают их широкое использование в качестве конструкционных материалов в различных отраслях транспортного машиностроения, медицине, энергетике, химической промышленности и др. Эксплуатационные характеристики титановых сплавов напрямую связаны с их структурой и фазовым составом, которые, в свою очередь, зависят от типа и количества легирующих элементов, а также степени их распределения между фазами [1]. Актуальность исследований влияния примесных атомов на фазообразование в титановых сплавах существенно возросла в последние годы вследствие активного внедрения аддитивных технологий. В настоящее время проведено большое количество теоретических исследований, посвященных роли электронной структуры в стабильности фаз в титане, содержащем легирующие примеси [2, 3].

Тем не менее, результаты первопринципных исследований атомной и электронной структуры тройных титановых сплавов, одновременно содержащих α и β-стабилизирующие элементов, в литературе представлены крайне мало. Целью настоящей работе является первопринципное исследование фазовой стабильности титановых сплавов с различным содержанием Al, V, и Mo.

Экспериментальная часть

Расчеты из первых принципов атомной структуры и электронного строения систем Ti-Al, Ti-V, Ti-Mo, Ti-Al-V и Ti-Al-Mo были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности с использованием методов псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердью, Бурке и Эрнцерхофа. Работы выполнялась в пакете программ ABINIT. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация положений всех атомов в расчетных ячейках. Релаксация считалась завершенной

при значении сил, действующих на атомы, менее 25 мэВ/Å. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались в сетке *k*-точек 10×10×10 всей зоны Бриллюэна. Энергия обрезания при разложении волновой функции по базису плоских волн, составила 300 эВ.

Результаты

В работе была оптимизирована атомная структура систем $Ti_{1-x}Al_x$, $Ti_{1-x}V_x$, $Ti_{1-x}Mo_x$, $Ti_{1-2x}Al_xV_x$ и $Ti_{1-2x}Al_xMo_x$, где x – значения концентраций легирующих элементов, принимающих значения 0,125 и 0,25, что соответствует 12,5 и 25 ат. %. Рассмотренные высокие концентрации легирующих элементов позволяют более явно отследить влияние рассмотренных примесей на структурно-фазовую стабильность решетки Ti и их роль в процессах фазовых превращений.

Расчетные ячейки представлены на рис. 1. α-фаза титана характеризуется ГПУ решеткой, β-фаза – ОЦК решеткой. Для каждой фазы системы с двумя примесными атомами в расчетной ячейке были подобраны по две конфигурации расположения примесей – в первых (α^1, β^1) и вторых (α^2, β^2) координационных сферах относительно друг друга. В работе проводился расчет разности энергий ΔE разных фаз одной и той же системы по формуле

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta,$$

где E_α, E_β – полные энергии α- и β-фаз соответственно. Результаты расчетов энергий и параметров решеток представлены в таблице 1.

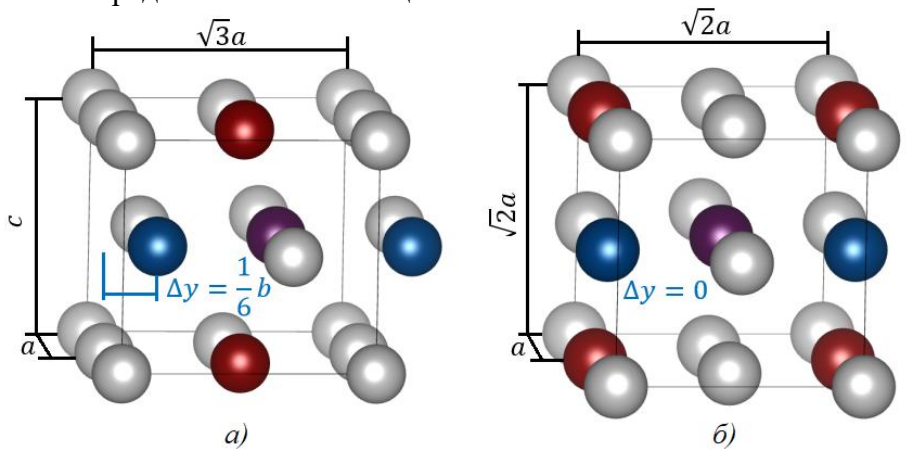


Рис. 1. Расчетные ячейки α (а) и β (б) фаз систем $Ti_{1-x}Al_x$, $Ti_{1-x}V_x$, $Ti_{1-x}Mo_x$, $Ti_{1-2x}Al_xV_x$ и $Ti_{1-2x}Al_xMo_x$. Фиолетовым цветом показаны атомы титана, замещаемые на атом Al, V или Mo во всех рассмотренных случаях, синим – замещаемые в конфигурации 1, красным – в конфигурации 2. a и c - параметры решетки. Δy – смещение атомных слоев относительно друг друга

Было установлено, что в отсутствии примесей энергетически наиболее выгодна α-фаза титана. Примесь ванадия при концентрациях порядка 12,5 ат. % несколько повышает энергетическую стабильность β-фазы, при концентрациях ванадия в системе порядка 25 ат. % β-фаза титана становится энергетически выгодной по сравнению с α-фазой. Похожая ситуация наблюдается в случае примеси молибдена порядка 12,5 ат. %. Таким образом, влияние примеси молибдена на фазовую стабильность β-фазы больше, чем у примеси ванадия.

При рассмотренных концентрациях Al энергетически наиболее выгодной является α-фаза. Однако, при концентрации Al 25 ат. % конфигурация β^2 энергетически чуть более выгодна по сравнению с α^2 и менее выгодна по сравнению с α^1. Таким образом, при неравновесных процессах возможна стабилизация β-фазы при локально высокой концентрацией Al.

В работе также была изучена фазовая стабильность титана в присутствии примесей обоих типов стабилизаторов в решетке. Для систем Ti-Al-V и Ti-Al-Mo энергетически

наиболее выгодными среди рассмотренных случаев являются конфигурации α^2 и β^2 соответственно, когда атомы примесей находятся в разных плоскостях, смещающихся относительно друг друга в процессе фазовых превращений (рис. 1). В случае наличия в системе по 12,5 ат. % примесей алюминия и ванадия разность полных энергий α- и β-фаз Ti сопоставима по величине с соответствующей разностью энергий в системе Ti_7V. То есть при совместном присутствии Al и V в решетке титана определяющий вклад в фазовую стабильность системы вносит примесь ванадия. В случае наличия примесей алюминия и молибдена с концентрацией по 12,5 ат. % каждая за счет малой разности полных энергий α- и β-фаз в неравновесных условиях наравне с β-фазой может наблюдаться и α-фаза.

Таблица 1

Параметры решетки a и c α-фазы и a β-фазы, разница между полными энергиями в рассматриваемых системах при различных значениях концентраций примесей

Система	*Параметры решетки*, Å				ΔE, eV			
	α^1	α^2	β^1	β^2	$\alpha^1 - \beta^1$	$\alpha^2 - \beta^2$	$\alpha^1 - \beta^2$	$\alpha^2 - \beta^1$
Ti_8	2,917 4,643		3,236		-0,804			
Ti_6V_2	2,863 4,558	2,865 4,561	3,188	*a*: 3,179	0,105	0,197	0,190	0,112
Ti_7V	2,890 4,601		3,206		-0,320			
Ti_6AlV	2,876 4,578	2,875 4,577	3,194	a: 3,194	-0,370	-0,348	-0,321	-0,396
Ti_6Al_2	2,895 4,608	2,894 4,606	3,218	a: 3,219	-0,701	0,049	-0,186	-0,466
Ti_7Al	2,903 4,621		3,224		-0,679			
Ti_6AlMo	2,888 4,596	2,886 4,594	3,202	a: 3,202	-0,013	0,067	0,245	-0,191
Ti_6Mo_2	2,884 4,590	2,877 4,580	3,199	a: 3,206	0,458	0,330	0,461	0,327
Ti_7Mo	2,902 4,620		3,217		0,182			

Заключение

В рамках работы было проведено исследование систем $Ti_{1-x}Al_x$, $Ti_{1-x}V_x$, $Ti_{1-x}Mo_x$, $Ti_{1-2x}Al_xV_x$ и $Ti_{1-2x}Al_xMo_x$, что позволило выявить степень влияние примесей Al, V и Mo на фазовую стабильность титана. Показано, что α-фаза титана энергетически наиболее выгодна при всех рассмотренных концентрациях алюминия и 12,5 ат. % ванадия, β-фаза – при 25 ат. % ванадия и при всех рассмотренных концентрациях молибдена. Влияние алюминия на стабилизацию α-фазы недостаточно, чтобы нивелировать влияние молибдена: в присутствии обеих примесей в решетке будут наблюдаться области с α- и β-фазами, а их количество будет сильно зависеть от напряжений и температуры. Установлено, что в присутствии алюминия возможна стабилизация β-фазы при неравновесных условиях. Выявлено, что 25 ат. % ванадия оказывает такое же влияние на энергетическую стабильность решетки титана, как и 12,5 ат. % молибдена.

Список литературы

1. Filip R., Kubiak K., Ziaja W., Sieniawski J. The effect of microstructure on the mechanical properties of two-phase titanium alloys // J. of Materials Processing Technology. – 2003. – № 133. – P. 84–89.

2. Zhou W., Sahara R. Tsuchiya K. First-principles study of the phase stability and elastic properties of Ti–X alloys (X = Mo, Nb, Al, Sn, Zr, Fe Co, and O) // J. Alloys Compd. – 2017. – № 727. – P. 579–595.

3. Ch.E. Lekka, J.J. Gutiérrez-Moreno, M. Calin. Electronic origin and structural instabilities of Ti-based alloys suitable for orthopaedic implants // J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – № 102. – P. 49–61.

УДК 539.25, 538.9

Структурно-фазовое состояние и микротвердость ферритно-мартенситной стали после высокотемпературных термомеханических обработок

В.В. Осипова[1,2], Н.А. Полехина[2]
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Литовченко[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: lera.linnik.1999@mail.ru

Structural-phase state and microhardness of ferritic-martensitic steel after high-temperature thermomechanical treatments

V.V. Osipova[1,2], N.A. Polekhina[2]
Scientific supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.Yu. Litovchenko[1,2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055
E-mail: lera.linnik.1999@mail.ru

Abstract. *In this work, the features of the microstructure of 12 % chromium ferritic-martensitic steel after thermomechanical treatments with plastic deformation at 1100 ℃, 1000 ℃ and 900 ℃ were studied using transmission and scanning electron microscopy. Refining of microstructural elements, such as prior austenite grains, martensite laths, and carbide phase particles after all treatment modes is shown. The treatments performed lead to an increase in the dislocation density compared to traditional heat treatment. The above-mentioned microstructure features after thermomechanical treatments provide an increase in microhardness values by 10–15 %.*
Key words*: ferritic-martensitic steels, thermomechanical treatment, grain refinement, substructure, microhardness.*

Введение

Одним из ключевых факторов, определяющим эффективность работы энергетических установок, является их рабочая температура, для повышения которой необходимы материалы с высокими значениями жаропрочности [1–3]. Удовлетворение таких требований к конструкционным материалам можно обеспечить путем использования термических и термомеханических обработок [1–3].

В качестве перспективного российского представителя конструкционных материалов рассматривается 12%-я хромистая ферритно-мартенситная сталь ЭК-181 (Fe-12Cr-2W-V-Ta-B). Ранее для модификации структурно-фазового состояния и повышения прочностных свойств сталь ЭК-181 подвергали высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) с деформацией в аустенитной области. Было показано, что такая ВТМО обеспечивает существенное измельчение микроструктурных параметров и повышение механических свойств в широком интервале температур (от -196 до 700 ºС) [3].

Исследованный ранее режим ВТМО включал в себя пластическую деформацию прокаткой без контроля температуры. Целью настоящей работы является изучение влияния температуры деформации в процессе термомеханической обработки на структурно-фазовое состояние и микротвердость стали ЭК-181. Температуры деформации были выбраны выше температуры фазового превращения (740 °С), чтобы пластическая деформация проходила в однофазной аустенитной области.

Экспериментальная часть

Исследованы образцы 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181, элементный состав которой представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав стали ЭК-181

C	Cr	Mn	Mo	Nb	V	W	Ni	N	Si	Ce	Ti	B	Ta
0.16	11.17	0.74	0.01	0.01	0.25	1.13	0.03	0.04	0.33	0.15	0.05	0.006	0.08

Традиционная термическая обработка (ТТО) такой стали заключается в закалке на воздух от 1100 ºС и высокотемпературном отпуске при 720 ºС (3 ч.). Было исследовано три режима термомеханической обработки (ТМО) с пластической деформацией при 1100 ºС на 70 %, при 1000 ºС на 70 %, при 900 ºС на 50 %. Все режимы ТМО включали в себя нагрев до 1100 ºС с выдержкой 1 час, охлаждение до выбранной температуры, пластическую деформацию с последующей закалкой на воздух. После ТМО проводился дополнительный отпуск при 720 °С, 1 ч.

Исследования микроструктуры стали проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), JEOL JEM-2100, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа (ЭДС) и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Apreo 2S. Тонкие фольги готовили электролитической полировкой в растворе CrO_3 + H_3PO_4. Микротвердость (H_μ) стали измеряли по методу Виккерса (AFFRI DM 8, нагрузка 200 г, 10 с).

Результаты

Методом растровой электронной микроскопии были исследованы травленые поверхности стали ЭК-181. Все режимы термомеханической обработки приводят к уменьшению средних размеров бывших аустенитных зерен почти в 2 раза (до 12 мкм), по сравнению с состоянием после традиционной термообработки (23 мкм).

Методом просвечивающей электронной микроскопии были исследованы тонкие фольги после трех режимов ТМО и после ТТО. Показано, что микроструктура стали после всех режимов обработок качественно подобна и представлена мартенситными ламелями, грубодисперсными частицами карбидов $M_{23}C_6$, а также мелко- и грубодисперсными частицами карбонитридов типа MX (рис. 1). Основным отличием микроструктуры стали после термомеханических обработок, по сравнению с состоянием после традиционной термообработки, является уменьшение средних значений как ширины мартенситных ламелей (в 3 раза для 1100 и 1000 ºС, в 4 раза для 900 ºС), так и размеров частиц $M_{23}C_6$ (в 2 раза для всех режимов ТМО). Кроме того, наблюдается повышение плотности дислокаций в 2–3 раза (до $2.0 \cdot 10^{11}$ $см^{-2}$). Частицы $M_{23}C_6$ после проведенных термомеханических обработок имеют как округлую, так и неравноосную форму, в то время как после традиционной термообработки частиц округлой формы обнаружено не было.

Микротвердость стали ЭК-181 после традиционной термообработки составляет 2,6 ГПа. Термомеханические обработки приводят к росту значений микротвердости до 2,91 ГПа, 2,82 ГПа и 2,86 ГПа для температур деформации 1100 ºС, 1000 ºС и 900 ºС, соответственно. Указанные изменения микротвердости стали после ТМО связаны с повышением плотности дислокаций и уменьшением средних размеров мартенситных ламелей и частиц карбидов $M_{23}C_6$.

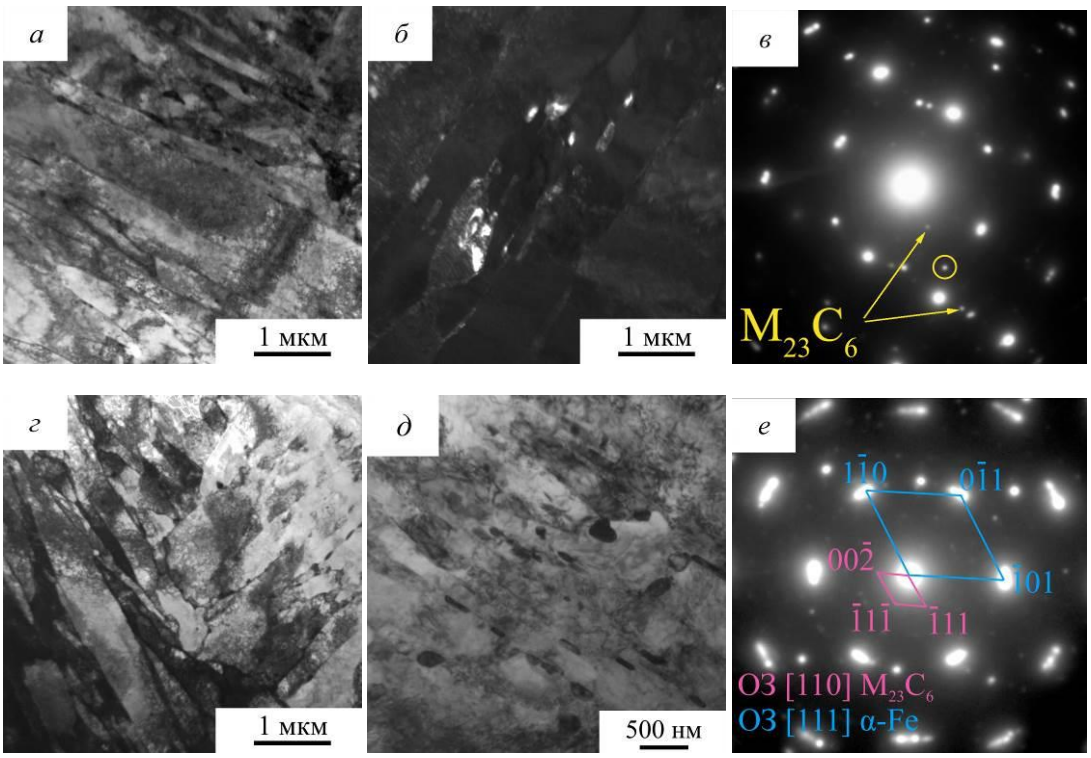


Рис. 1. ПЭМ изображения микроструктуры стали ЭК-181 после ТМО а – в при 1100 и г – е при 900 ºС: а, г – светлопольные изображения мартенситных ламелей; б, д – изображения частиц М23С6; в, е – соответствующие дифракционные картины

Заключение

Исследовано влияние высокотемпературных термомеханических обработок с пластической деформацией при 1100, 1000 и 900 °С на особенности структурно-фазового состояния и микротвердость 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали ЭК-181.

В результате проведенных исследований показано, что термомеханические обработки с деформацией в аустенитной области обеспечивают измельчение микроструктурных элементов, таких как бывшие аустенитные зерна, мартенситные ламели, частицы карбидных фаз. Проведенные обработки приводят к повышению плотности дислокаций, по сравнению с ТТО. После выбранных режимов термомеханических обработок наблюдается повышение значений микротвердости на 10–15 %, по сравнению с состоянием после традиционной термообработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

Список литературы

1. Tan L. et al. Effect of thermomechanical treatment on 9Cr ferritic–martensitic steels // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 441, № 1–3. – P. 713–717.

2. Samant S.S., Singh I.V., Singh R.N. Effect of thermo-mechanical treatment on high temperature tensile properties and ductile–brittle transition behavior of modified 9Cr-1Mo steel // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2020. – Vol. 51. – P. 3869–3885.

3. Polekhina N. et al. The microstructure, tensile and impact properties of low-activation ferritic-martensitic steel EK-181 after high-temperature thermomechanical treatment // Metals. – 2022. – Vol. 12, № 11. – Art. 1928.

УДК 53.084.2

Решение проблемы возникновения высших порядков в нейтронном потоке после монохроматора PG (002)

А.А. Павельева, К.И. Бусуек
Научный руководитель: доцент, к.т.н., В.Н. Кудияров
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»,
Россия, г. Гатчина, Орлова роща, 1, 188300
E-mail: paveleva_aa@pnpi.nrcki.ru

The solution to the problem of occurrence of higher orders in the neutron flux after the PG monochromator (002)

A.A. Paveleva, K.I. Busuek, V.N. Kudiyarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
NRC «Kurchatov Institute» - PNPI, Russia, Gatchina, Orlova roshcha, 1, 188300
E-mail: paveleva_aa@pnpi.nrcki.ru

Abstract. *In this paper, we will describe the modeling of a graphite filter for reducing the intensity of higher orders in a neutron beam.*
Key words: *neutrons, monochromators, modelling, McStas.*

Введение

Поликристаллические материалы описываются не только своей микроструктурой, но и текстурой, которая представляет собой функцию распределения кристаллографических ориентаций зерен относительно внешней системы координат. Высокий вклад текстуры материала в его механические свойства и прочностные характеристики очевиден в достаточной степени. Что указывает на важность в исследовании текстуры новых материалов.

Метод нейтронной дифракции для анализа текстуры аналогичен хорошо известным рентгеновским методам дифракции. Однако основное преимущество нейтронной дифракции заключается в том, что взаимодействие нейтронов с материалом гораздо слабее и не зависит от количества электронов. Поэтому глубина проникновения нейтронов в исследуемый объем, примерно, на 3 порядка выше, чем рентгеновского излучения.

Одними из ярких примеров установок по нейтронной текстурной дифракции являются D20 (ILL High-Flux Reactor, Франция), STRESS-SPEC (FRM II, Германия), Kowari (OPAL, Австралия), NTD (CARR, Китай), FCD (HANARO, Южная Корея) и VULCAN (HFIR, США), установки размещены как на стационарных, так и на импульсных исследовательских реакторах. На территории России на данный момент эксплуатируется установка СКАТ на базе импульсного реактора ИБР-2, однако установки для текстурной нейтронной дифракции на базе реактора с постоянным потоком нейтронов в настоящее время нет.

Экспериментальная часть

Установка текстурной нейтронной дифракции ТЕХ-2 (FRG-1, Германия), в рамках договора по научному сотрудничеству России и Германии, была передана в Петербургский институт ядерной физики имени П.Б. Константинова на реакторный комплекс ПИК (РК ПИК).

Существенное различие в мощностных характеристиках реактора FRG-1 и РК ПИК привело к необходимости модернизации установки ТЕХ-2 (рис. 1) до установки под названием ТЕХ-3, которая бы соответствовала характеристикам РК ПИК и позволяла проводить исследования соответствующие развитию науки в настоящем времени.

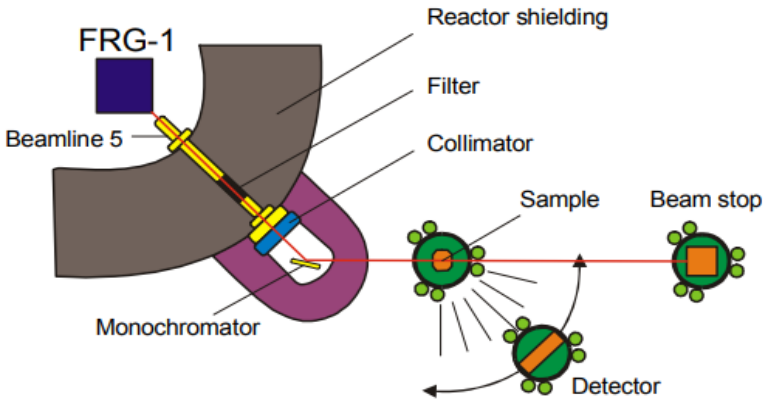


Рис. 1. Схема установки ТЕХ-2

Одним из основных элементов станции ТЕХ-3 является монохроматор, применение которого позволяет из общего потока нейтронов выделять часть с требуемой длиной волны, что напрямую влияет на качество получаемых результатов. Принцип действия данного элемента основан на законе Вульфа-Брэгга, следствием которого является возможность выделения необходимой длины волны за счет оптимальной комбинации кристалла отражателя со свойственным ему межплоскостным расстоянием и углом поворота данного кристалла по отношению к направлению приходящего потока нейтронов.

В качестве кристалла отражателя для монохроматора установки ТЕХ-3 предлагается использовать Cu (111), Cu (200) и PG (002). Применение данных кристаллов позволит реализовать требуемый диапазон длин волн нейтронов, необходимый для проведения широкого спектра экспериментов.

Пиролитический графит PG является эффективным благодаря высокой отражательной способности, достигающей 90 %. Его применение особенно актуально для образцов с межплоскостным расстоянием более 1,5 Å. Однако, в кристаллах PG отражение нейтронного потока происходит не только от плоскостей (002), но и от их высших порядков. Таким образом, наблюдается вклад высших гармоник в суммарную интенсивность потока нейтронов, приходящих на образец, что приводит к подавлению вклада нейтронов с полезной длины волны в полученные результаты, существенно снижая разрешение полученных данных. Таким образом, для решения данной проблемы, возникает необходимость в применении следующего элемента - нейтронного фильтра. Одним из таких элементов является фильтр на основе графита, эффективно исключающий второй или третий порядки отражения.

Основной характеристикой графитового фильтра является его толщина. Подбор данного значения для обеспечения выполнения требуемых параметров нейтронного потока возможен за счет проведения моделирования всей установки и данного элемента в среде McStas.

Результаты

Для понижения интенсивности высших порядков отражения и повышения разрешающей способности установки при использовании монохроматора PG (002) была разработана и реализована математическая модель установки с фильтром перед монохроматором. В математической модели были использованы параметры установки, полученные с помощью аналитического расчета, которые считались близкими к предполагаемым оптимальным параметрам установки и были уточнены также в ходе математического моделирования.

Для определения оптимальных параметров фильтра проведено параметрическое исследование, в котором варьировалась толщина графитовой пластины в диапазоне от 0,00 до 0,15 м с шагом 0,01 м для режима моделирования: угол поворота монохроматора PG (002) с постоянной решетки 3,35Å $2\theta = 37{,}2°$, $\lambda_{min} = 0{,}8$ Å, $\lambda_{max} = 3$ Å. Результаты моделирования представлены на рис. 2. Исходный поток нейтронов имел интенсивность

$4{,}7 \cdot 10^{13}$ усл. ед. (соответствующую реакторному комплексу ПИК для нейтроновода, выделенного под установку ТЕХ-3). Для достижения максимальной эффективности установки необходимо минимизировать потерю интенсивности, на каждом из элементов установки, особенно на монохроматоре. Оптимальной толщиной графитового фильтра является та, при которой будет выполнено предположение, что влияние нейтронов второго и третьего порядка на спектр рассеянных образцом нейтронов будет незначительным и может быть учтено как шум в процессе обработки экспериментальных данных.

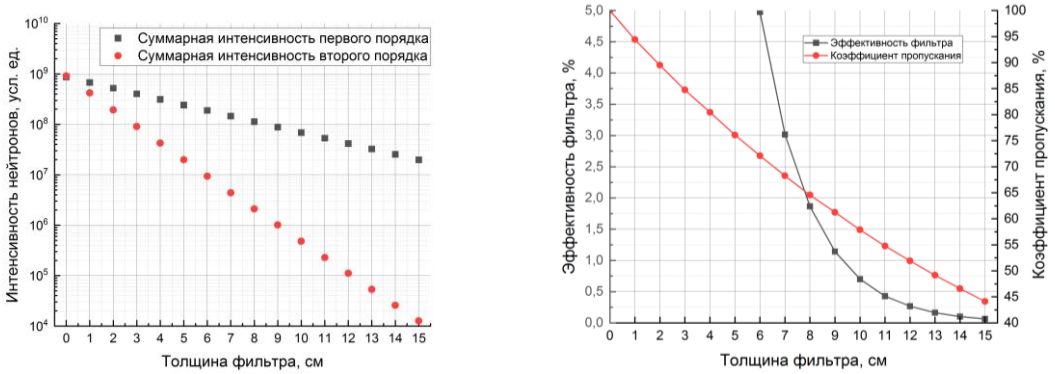


Рис. 2. Зависимость интенсивности потока нейтронов от толщины фильтра для первого и второго порядка отражения и зависимость эффективности и коэффициента пропускания от толщины фильтра

Оптимальная интенсивность нейтронов на образце должна быть не ниже 10^7 усл. ед. Толщина фильтра до 10 см является недостаточной, так как суммарная интенсивность нейтронов λ/2 при 9 см все еще остается высокой и составляет примерно 10^6 усл. ед., поэтому выбор оптимальной толщины фильтра сужается до диапазона от 10 до 15 см.

При толщине 15 см коэффициент пропускания фильтра оказывается ниже 45 %, в то время как, наиболее эффективным является коэффициент пропускания равный 55 %, обеспечивающий достижение компромисса между разрешающей способностью и светосилой установки при использовании кристалла PG в качестве монохроматора, а также интенсивность нейтронов основной длины волны 2,14 Å оказывается недостаточной и составляет $3{,}4 \cdot 10^6$ усл. ед. Таким образом, оптимальная толщина фильтра по результатам моделирования составляет 12 см, при данной толщине фильтра интенсивность нейтронов с длиной волны 2,14 Å и суммарная интенсивность первого порядка отражения составляют $7{,}4 \cdot 10^6$ и $4{,}2 \cdot 10^7$ усл. ед., соответственно. Первый порядок отражения при выбранной мозаичности монохроматора 40 ° составляет интервал длин волн от 1,93 до 2,33 Å. Интенсивность высшей гармоники с длиной волны 1,07 Å составляет $4{,}7 \cdot 10^4$ усл. ед., эффективность и коэффициент пропускания фильтра составляют 0,28 % и 52 %, соответственно.

Заключение

При значении толщины фильтра 12 см наблюдается достижение оптимальной эффективности фильтра и при последующем увеличении толщины наблюдается только уменьшение интенсивности «полезных» нейтронов в общем потоке.

Список литературы

1. Pranzas P.K. GeNF experts neutron report // Neutron science. – 2008. – P.207–211.
2. Adib M. Characteristics of pyrolytic graphite as a neutron monochromator // Material science. – 2011. – P. 18–23.
3. Em V.T. A double-crystal monochromator for neutron stress diffractometry // Instruments and Experimental Techniques. – 2017. – Vol. 60. – P. 526–532.
4. Anderson I.S. Neutron techniques // International Tables for Crystallography. – 2006. – P. 430–487.

УДК 539.621

Моделирование трения скольжения между металлом и полиэтиленом с явным учётом шероховатости

И.Г. Павлов
Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.Ю. Смолин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ilya_pavlov_1997@mail.ru

Modeling of sliding friction between metal and polyethylene with explicit consideration of roughness

I.G. Pavlov
Scientific Supervisor: Dr. A.Y. Smolin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ilya_pavlov_1997@mail.ru

Abstract. *This study investigates friction in large joint endoprostheses using the movable cellular automaton (MCA) method. The friction pair consists of a metallic component (Ti6Al4V alloy) and a polymer insert (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE). The contact area varies depending on motion type and phase, with small real contact areas leading to uneven pressure distribution and potential plastic deformation of the polymer. The model simulates two cases: with low roughness and high roughness of the metallic part. Surface roughness was characterized by parameters S_m and R_{max}, and contact pressures ranged from 80 kPa to 320 kPa, representing physiological loads in the knee during walking.*

Key words: *friction, large joint endoprostheses, movable cellular automaton method, surface roughness, contact pressure*

Введение

Эндопротезирование крупных суставов эффективно для восстановления функций опорно-двигательного аппарата при заболеваниях и травмах. Однако асептическое расшатывание, вызванное износом материалов и особенностями контактного взаимодействия, остается актуальной проблемой. Целью исследования было численное моделирование взаимодействия металлической части эндопротеза и полимерной вставки для анализа влияния шероховатости поверхностей и контактного давления на распределения деформаций и напряжений и оценки износа. Результаты работы направлены на оптимизацию конструкции и материалов эндопротезов, что позволит повысить их долговечность и надежность [1].

Экспериментальная часть

Исследование проводилось в рамках метода подвижных клеточных автоматов (ПКА), который широко применяется для моделирования контактного взаимодействия металлических и керамических материалов [2]. Модель включала два взаимодействующих тела размерами 15×15×3 мкм с шероховатой поверхностью: металлическая часть (сплав Ti6Al4V, линейно-упругий материал), полимерная часть (СВМПЭ, упруго-пластичный материал с билинейным упрочнением). Размер автомата (эквивалентный диаметр) составлял 0,2 мкм. Вдоль направления скольжения использовались периодические граничные условия, а в направлении нагрузки демпфирующие силы для гашения упругих волн.

Рассматривались два случая: «гладкий» металл (металлическая часть с низкой шероховатостью $S_m \approx 5{,}0$ мкм, $R_{max} \approx 0{,}2$ мкм, полимерная часть с высокой шероховатостью

шероховатостью, полимерная часть с низкой шероховатостью). Контактное давление варьировалось от 80 кПа до 320 кПа, что соответствует нагрузкам при ходьбе человека.

Результаты

Расчёты показали, что высокие напряжения локализованы в вершинах неровностей полимерной поверхности (рис. 1). Вариант «шероховатого металла» показал более высокие значения максимальных напряжений по сравнению с «гладким металлом», чем выше контактное давление, тем больше напряжения сдвига на неровностях.

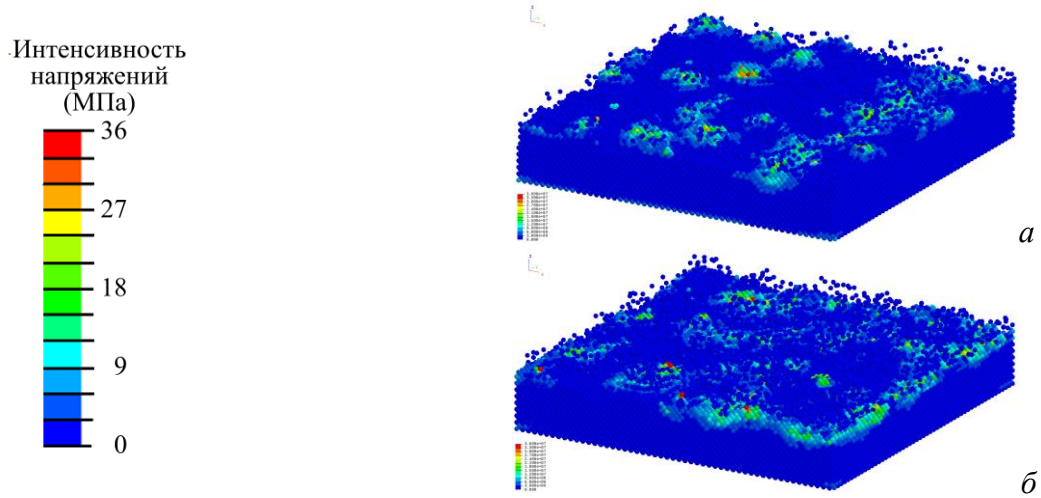


Рис. 1. Интенсивность напряжений в СВМПЭ для пути трения 60 мкм и давления 320 кПа для варианта с «гладким металлом» (а) и 200 кПа для с «шероховатым металлом» (б)

Деформации на вершинах шероховатостей металла достигали 0,6 % (рис. 2), а в СВМПЭ значительно превышали предел упругости, а в частицах износа достигали 120 %.

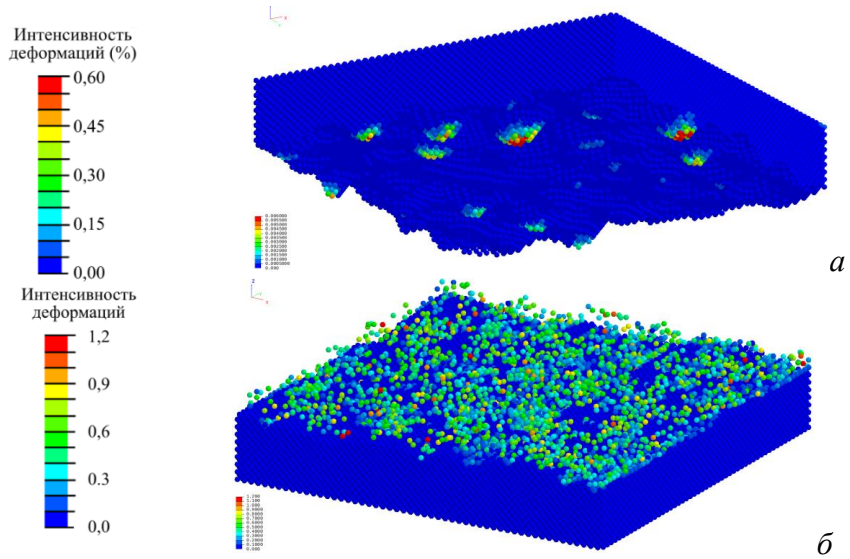
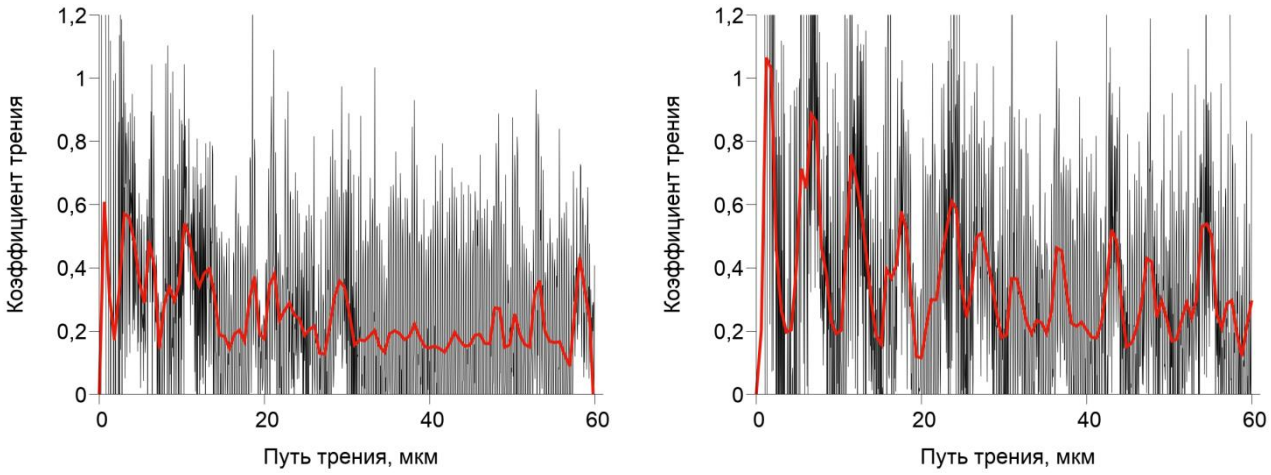


Рис. 2. Интенсивность деформаций в металлической (а) и полиэтиленовой (б) частях образца при контактном давлении 160 кПа и пути скольжения 60 мкм для варианта «шероховатого металла»

Значения коэффициента трения (*COF*) в расчётах оказались выше экспериментальных данных, но качественно результаты расчётов подтверждают практические выводы – более высокое контактное давление стабилизирует *COF*. Причём «гладкий металл» демонстрирует более стабильное поведение при трении (рис. 3).



а *б*

Рис. 3. Зависимости коэффициента трения от пути скольжения для вариантов с «гладким металлом» и контактном давлении 320 кПа (а) и «шероховатым металлом» и контактном давлении 200 кПа (б)

Число несвязанных пар автоматов (частиц износа) увеличивается с ростом контактного давления и шероховатости металлической части. При максимальном контактном давлении 320 кПа (для «гладкого металла») и 200 кПа (для «шероховатого металла») расчёты показали значительное увеличение износа.

Заключение

На основе метода подвижных клеточных автоматов была разработана трёхмерная мезоскопическая модель пары трения, характерной для эндопротезов крупных суставов человека. Данная модель включает взаимодействие полимерного и металлического компонентов. В ходе исследования были проанализированы различные конфигурации шероховатости поверхностей обоих материалов, а также поведение модельной пары трения в зависимости от контактного давления.

Проведенный анализ распределений интенсивности напряжений и деформаций, а также зависимостей динамического коэффициента трения от пути трения позволяет сделать следующие выводы: стабильность процесса трения возрастает при увеличении контактного давления и снижении шероховатости поверхности металлического компонента. С целью минимизации износа полимерного элемента рекомендуется одновременно уменьшать как уровень шероховатости металлической поверхности, так и величину контактного давления. Таким образом, оптимизация параметров микрогеометрии контактирующих поверхностей и контроль контактных нагрузок являются ключевыми факторами, обеспечивающими повышение эксплуатационной надёжности и долговечности данной трибосистемы.

Список литературы

1. Смолин А.Ю., Еремина Г.М. Моделирование влияния шероховатости контактных поверхностей на риск асептического расшатывания при эндопротезировании // Известия вузов. Физика. – 2024. Т. 67, № 1(794). – С. 40–46. DOI 10.17223/00213411/67/1/5

2. Smolin A.Yu., Shilko E.V., Astafurov S.V., Kolubaev E.A., Eremina G.M., Psakhie S.G. Understanding the mechanisms of friction stir welding based on computer simulation using particles // Defence Technology. – 2018. – Vol. 14. – P. 643–656. DOI: 10.1016/j.dt.2018.09.003

УДК 621.039.531:004.942

Моделирование каскада радиационных смещений в Zr методом молекулярной динамики

Н.С. Палей
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Н.В. Чистякова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: nsp29@tpu.ru

Modeling of a cascade of radiation displacement in Zr using the molecular dynamics method

N.S. Paley
Scientific Supervisor: Ph.D. N.V. Chistyakova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: nsp29@tpu.ru

Abstract. *Due to the molecular dynamics method, there were got dependence Frenkel's pairs on time for a cascade of radiation displacement in Zr, induced by primary knocked-on atom (PKA) with energy 1 keV for different crystallographic arrangement. It was found that PKA arrangement does not act Frenkel's pair-time distribution.*
Key word: *Molecular dynamics, primary knocked-on atom, Frenkel's pair.*

Введение

Функционально градиентные материалы – класс материалов, у которых наблюдается плавное изменение механических свойств или химического состава по глубине от поверхности. Кроме того, такие материалы проявляют высокую радиационную стойкость, поэтому они являются перспективными материалами для ядерной энергетики. С помощью моделирования методом молекулярной динамики можно изучить механизмы образования и эволюции дефектов в материалах на атомном уровне. Цель работы – исследовать количество, тип и распределение дефектов в процессе развития радиационного каскада в цирконии.

Экспериментальная часть

Для расчётов применялся метод молекулярной динамики, который реализован в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Для описания взаимодействия атомов применялся межатомный потенциал, предложенный Менделевым и Акландом [1]. В рассчётной суперячейке циркония с размером 230×232×224Å3 [2], с периодом решётки 3,232 Å, с гексагональной плотноупакованной решёткой создавалось 520128 атомов. Граничные условия были заданы периодическими условиями во всех направлениях. Первично-выбитый атом (ПВА) выбирался для каждого направления, так чтобы радиационный каскад не выходил за пределы расчётной области. Перед запуском ПВА проводилась выдержка при постоянном количестве атомов, объёме и температуре (NVT ансамбль) для того, чтобы в системе установилась постоянная температура 300 К. Далее ПВА запускался с энергией 1 кэВ в нескольких кристаллографических направлениях: <0001>, $<1\bar{1}00>$ и $<11\bar{2}3>$. При этом был задан тот же ансамбль с шагом 0,0001 пс в течение 1 пс. После этого задавался ансамбль с постоянным количеством атомов, объёмом и энергией (NVE) в течение 15 пс с шагом 0,001 пс [3]. После окончания моделирования проводился анализ моделирования в программном пакете OVITO (Open Visualization Tool). В OVITO при помощи, встроенного в программный пакет, анализа Вингера-Зейца проводился замер количества пар Френкеля в единицу времени для всех кристаллографических направлений.

Результаты

В результате моделирования были получены зависимости пар Френкеля от времени для ПВА с разными кристаллографическими направлениям (рис. 1).

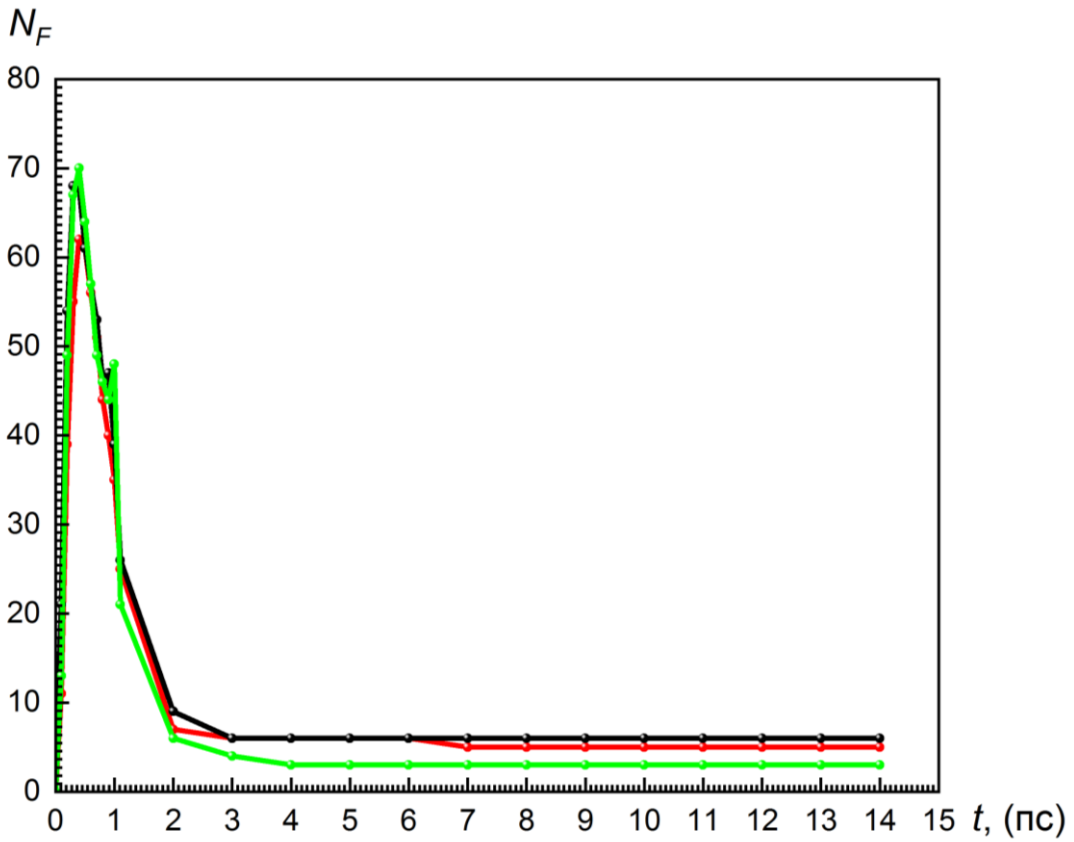


Рис. 1. Зависимость пар Френкеля от времени каскада радиационных смещений, инициируемый ПВА с энергией 1 кэВ. Чёрная линия – направление <0001>, красная линия – направление <1¯1 00>, зелёная линия – направление <11¯2 3>

Из рис. 1 видно, что зависимости пар Френкеля от времени для различных направлений выглядят приблизительно одинаковыми, то есть можно сказать, что направление ПВА с энергией 1 кэВ практически не влияет на распределение дефектов по времени.

Для дальнейшего сравнения были выписаны следующие значения: максимальное число пар Френкеля, время пика, число выживших пар Френкеля (табл. 1).

Таблица 1

Результаты моделирования

Направление ПВА	Максимальное количество пар Френкеля N_F^{MAX}	Время пика t_p, пс	Количество выживших пар Френкеля N_F^S
<0001>	62	0,4	5
$<1\bar{1}00>$	68	0,3	6
$<11\bar{2}3>$	70	0,4	3

Из табл. 1 можно сказать, что пик каскада достигается в примерно одинаковое время, число максимальное число пар Френкеля незначительно отличаются в зависимости от кристаллографического направления, а также на направление не сильно влияет на число выживших пар Френкеля.

Также была проанализирована эволюция каскада радиационных смещений в цирконии, инициируемый ПВА с энергией 1 кэВ (рис. 1).

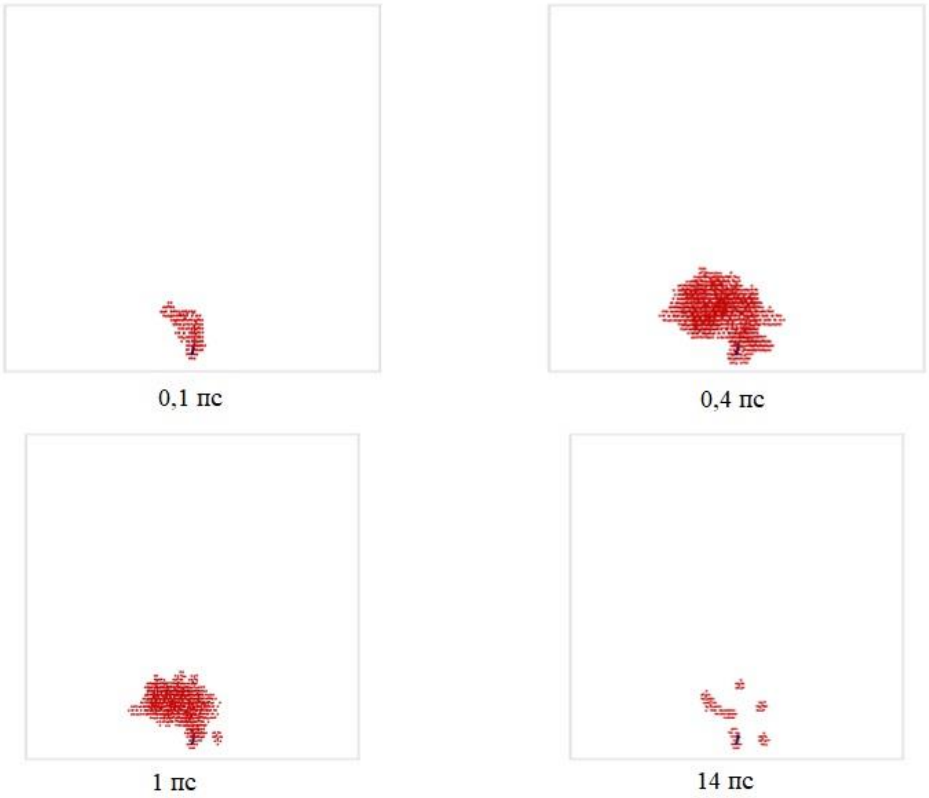


Рис. 1. Эволюция каскада в направлении <0001>

Из рис. 1 можно заметить, что выжившие дефекты располагаются в небольшой области суперячейки, образуя область, насыщенную точечными дефектами.

Заключение

В ходе работы был исследован каскад радиационных смещений в цирконии, вызванных первично-выбитым атом с энергией 1 кэВ. В результате было установлено, что при энергии ПВА равной 1 кэВ направление ПВА не влияет на распределение дефектов в течении времени.

Список литературы

1. Ackland G.J., Wooding S.J., Bacon D.J. Defect, surface and displacement threshold properties of a zirconium simulated with manybody potential // Phil. Mag. A. – 1995. – Vol. 71, № 3. P. 553–565.

2. Wei Zhou, Jiting Tian, Qijie Feng et al. Molecular dynamics simulations of high-energy displacement cascades in hcpZr // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 508. – P. 540–545.

3. Mohammad B.S., Minkyu P., Mosab J.B. A Molecular Dynamics Study of Tungsten's Interstitial Dislocation Loops Formation Induced by Irradiation under Local Strain //Solids. – 2022. – Vol. 3. – P. 219–230.

УДК 621.791.14

Особенности формирования микроструктуры сварного соединения оловянной бронзы и алюминиевого сплава в продольном сечении в процессе сварки трением с перемешиванием

А.О. Панфилов
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: alexpl@ispms.ru

Features of the formation of the microstructure of the welded joint of tin bronze and aluminum alloy in longitudinal section during friction stir welding

A.O. Panfilov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Abstract. *In this work, an attempt was made, using the technology of* friction stir welding*, to weld overlapping plates made of tin bronze C51900 and aluminum alloy AA2024. The microstructure of the welded joint in the longitudinal section was studied using optical and confocal microscopy. A qualitative assessment of the weld for defects was carried out. To determine the change in mechanical characteristics by the Vickers method, the microhardness on the bronze part was measured throughout the sample.*
Key words: *friction stir welding, bronze, aluminum.*

Введение

Сегодня существуют огромное разнообразие методов и технологий, которые позволяют осуществлять соединение медных и алюминиевых сплавов для различных отраслей промышленности. Однако, часто возникает проблема получения некачественного сварного шва при использовании этих методов. Например, такой методом как аргонодуговая сварка подразумевает плавление свариваемых материалов, вследствие чего получение однородного распределение меди и алюминия в сварном шве крайне сложно достичь. А при условии ограниченной растворимости в системе медь-алюминий, высокотемпературные процессы приводят к образованию хрупких интерметаллидных фаз [1].

Метод сварки трением с перемешиванием уже давно известен как технологически простой процесс, позволяющий получать неразъемные соединения путем сваривать металлов разного вида [2, 3]. Более того данный метод также позволяет делать сварку разнородных материалов, что делает ее перспективным методом создания для получения соединений между алюминиевыми и медными сплавами. Процесс сварки трением проходит при температурах ниже температуры плавления, поэтому процесс получения неразъемного соединения осуществляется за счет пластического течения разогретого металла.

Экспериментальная часть

Для получения неразъемного соединения использовалась лабораторная установка для сварки/обработки трением с перемешиванием (FSW/FSP). Исходными материалами выступали пластины оловянной бронзы БрОФ6,5-0,15 и алюминиевого сплава Д16 с толщинами 2 мм и 12 мм, соответственно. Процесс получение неразъемного соединения осуществлялся по схеме, представленной на рис. 1. Используя специальное прижимное устройство пластину оловянной бронзы располагали поверх алюминиевой и прижимали их между собой для предотвращения их перемещения относительно друг друга в процессе сварки.

Для проведения исследований в продольном сечении был вырезан образец прямоугольной формы согласно схеме, приведенной на рис. 1. Исследование микроструктуры осуществлялось методом оптической микроскопии на микроскопах Altami MET 1C и конфокальном микроскопе Olympus LEXT 4100. Микротвердость измеряли на микротвердомере AFFRI методом Виккерса.

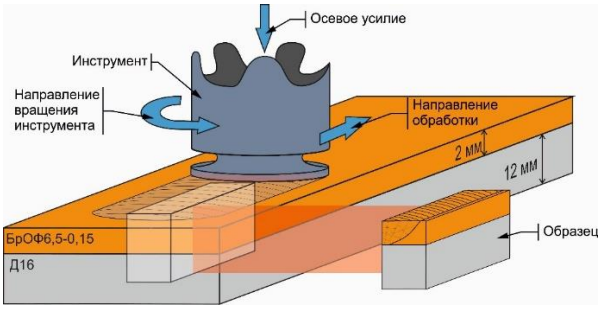


Рис. 1. Схема сварки трением с перемешиванием Броф6,5-0,15/Д16 и схема вырезки образца для проведения исследований

Результаты

На рис. 2 приведено оптическое изображение микроструктуры сварного соединения оловянной бронзы и алюминиевого сплава, полученного сваркой трением с перемешиванием. На границе раздела между бронзовой и алюминиевой частями наблюдается обширное образование дефектов в виде трещин и расслоений (рис. 2, Б, Д, Е). При этом длина некоторых дефектов достигает 13 мм и образуется, преимущественно, в начале сварного соединения. Образование данного дефекта может быть обусловлено несколькими факторами, к числу которых относится подбор неверного режима и выбор инструмента с пином неподходящего размера и/или геометрии. Все это не позволило инструменту достичь глубины, необходимой для формирование неразъемного соединения. Однако при этом глубины внедрения инструмента было достаточно, чтобы образовать неразъемное соединение. Об этом свидетельствует наличие следов перемешивания бронзовой и алюминиевой частей, а также формирование мелкозернистой структуры (рис. 2, Б, Г) со средним размером зерна 15,23 ± 2,3 мкм. Также красными стрелками отмечены следы взаимодействия оловянной бронзы и алюминиевого сплава (рис. 2, Б, В).

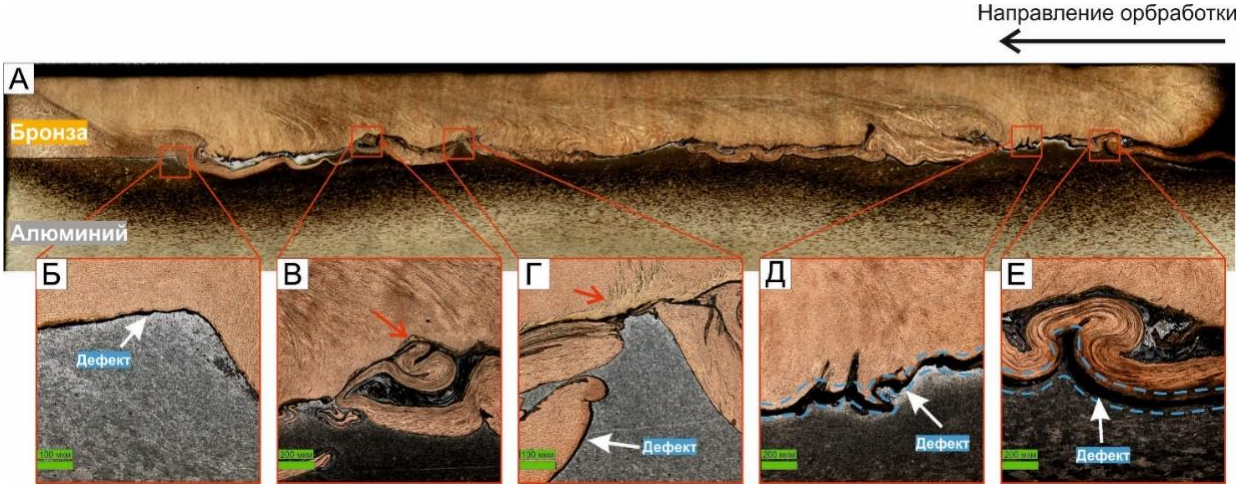


Рис. 2. Оптические изображения микроструктуры шва в продольном сечении на границе раздела бронза-алюминий, полученного сваркой трением с перемешиванием, где: (А) изображения образца в продольном сечении; (Б-Е) изображения микроструктуры сварного шва на границе раздела бронза-алюминий

На рис. 3 приведены профили измерения микротвердости бронзовой части. Согласно представленным результатам микротвердость увеличивается в направлении формирования сварного соединения. Вероятно, это объясняется тем, что в конце сварного соединения наблюдается минимальное замешивания алюминия в бронзу, что не приводит к разупрочнению. При этом существенного отклонения от среднего значения не наблюдается, о чем также свидетельствуют данные минимального и максимального значения микротвердости (табл. 1), что указывает на формирование однородной микроструктуры.

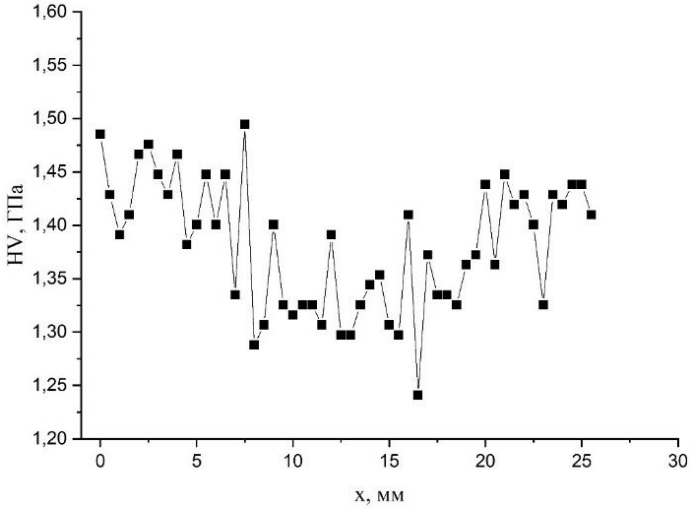


Рис. 3. Профиль распределения микротвердости бронзовой части

В табл. 1 представлены результаты измерения микротвердости бронзовой части, включающие: среднее значения, а также максимальное и минимальное значения микротвердости.

Таблица 1

Значения микротвердости бронзовой части

HV среднее, ГПа	HV макс., ГПа	HV, мин., ГПа
1,38 ± 0,13	1,49	1,24

Заключение

В результате проведенных исследований было получено неразъемное соединение БрОФ6,5-0,15 и Д16. Выявлены дефекты в виде трещин и расслоений, наличие которых может быть обусловлено выбором неверного режима, а также неправильной конфигурацией инструмента. Полученные сведения о микротвердости бронзы указывают на формирование однородного структурно-фазового состояния.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Sommer A.K. et al. Considerations on a new brazing concept for vacuum brazing of aluminium and copper // Weld. World. – 2020. – Vol. 64, № 9. – P. 1589–1596.

2. Balasubramanian M. et al. Assessment of weld joint strengths on dissimilar alloys of Inconel 625 and aluminium 7068 using FSW process // Mater. Today Proc. – 2020. – Vol. 33. – P. 4677–4680.

3. Sahu M., Ganguly S. Distribution of intermetallic compounds in dissimilar joint interface of AA 5083 and HSLA steel welded by FSW technique // Intermetallics. – 2022. – Vol. 151. – P. 107734.

УДК 669.018.24

Трибологические свойства при сухом скольжении сплавов на основе алюминиевой бронзы с добавлением нержавеющей стали, 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, пр. Академический, 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Tribological properties at dry sliding alloys based on aluminum bronze with the addition of stainless steel obtained by electron beam additive manufacturing

A.O. Panfilov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.A. Kolubaev
Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 2/4, 634055
E-mail: alexpl@ispms.ru

Abstract. *In this work, multicomponent alloys CuAl9Mn2/SS321 with the following component ratios were obtained by electron beam additive manufacturing: 90:10 and 75:25. It is shown that with an increase in the steel content from 10 to 25 %, the average coefficient of friction and wear intensity increase. There is a change in the wear mechanism from wear due to excessive plastic deformation to abrasive wear.*
Key words: *additive manufacturing, tribological.*

Введение

Алюминиевая бронза обладает превосходными физическими, механическими и трибологическими характеристиками [1, 2]. В свою очередь аустенитные нержавеющие стали с многообещающими механическими характеристиками и превосходной коррозионной стойкостью применяются в агрессивных средах, однако, их подверженность абразивному изнашиваию является серьёзным недостатком при эксплуатации в морской воде [1, 3, 4].

В работе [1] были исследованы трибокоррозионные характеристики аддитивно полученной нержавеющей стали, пропитанной бронзой, в среде морской воды. Показано, что полученный сплав имел предел текучести сравнимый с традиционными нержавеющими сталями, и, в то же время, отличался высокой износостойкостью.

В работе [5] были была произведена оценка трибологических характеристик при возвратно-поступательном движении стального шарика по диску в диапазоне нормальных нагрузок 5–30 Н при комнатной температуре на воздухе, где в качестве диска использовались сплавы с матрицей из нержавеющей стали, пропитанные бронзой.

Одним из эффективных и активно исследуемых способов получения композиционных материалов на основе медных сплавов и стали являются аддитивные технологии, позволяющие создавать сложные детали посредством послойного выращивания и обладающие множеством преимуществ по сравнению с традиционными технологиями производства.

Экспериментальная часть

По технологии электронно-лучевого аддитивного производства были получены образцы многокомпонентных сплавов с объёмным соотношением БрАМц9-2: 06Х18Н9Т = 90:10 (10 % SS), 75:25 (25 % SS). Трение осуществлялось на трибометре Tribotechnic по схеме шарик-диск (рис. 1) в условиях сухого трения при нагрузках 9 Н, 14 Н, 19 Н и 24 Н и линейной скорости 0,1 м/с. В качестве контртела использовались шарики Si_3N_4. Исследование поверхности образцов бронзы после

трения, а также измерение профиля сечения дорожек износа осуществлялись с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа Olympus OLS-4100 и растрового электронного микроскопа (РЭМ, Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac).

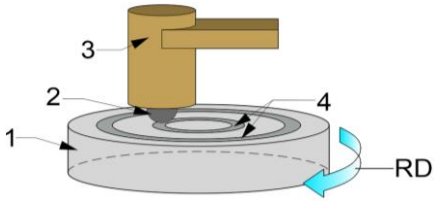


Рис. 1. Схема трибологических испытаний по методу шарик-диск: 1 – образец сплава в форме диска, 2 – контртело, 3 – держатель контртела, 4 – дорожки трения

На рис. 2, а, б приведены графики изменения значений коэффициента трения от времени испытаний. На таких зависимостях можно выделить две стадии: (1) этап приработки и (2) этап установившегося трения. Изготовленные многокомпонентные сплавы имели различные формы кривых приработки. Так, на этапе приработки 10 % SS и 25 % SS изнашиваются вследствие сочетания таких механизмов износа, как излишняя пластическая деформация подповерхностных слоёв и слоёв переноса, и вследствие абразивного изнашивания стальными частицами, вырванными из бронзовой матрицы.

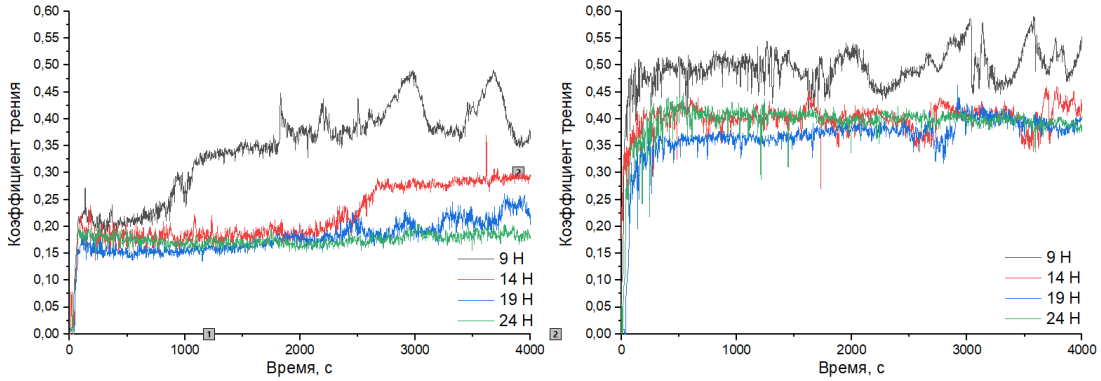


Рис. 2. Кривые изменения коэффициента трения во времени для сплавов 10 % SS (слева), 25 % SS (справа)

На рис. 3 сравниваются средние коэффициенты трения в стабильных областях на этапах установившегося трения. Для сплавов 10 % SS и 25 % SS средние значения коэффициента трения на установившейся стадии уменьшались с увеличением нагрузки. Это подразумевало образование механически перемешанного материала с низкой прочностью на сдвиг, который можно описать моделью упругого контакта Герца, согласно которой коэффициент трения пропорционален нормальной нагрузке в степени – 1/3.

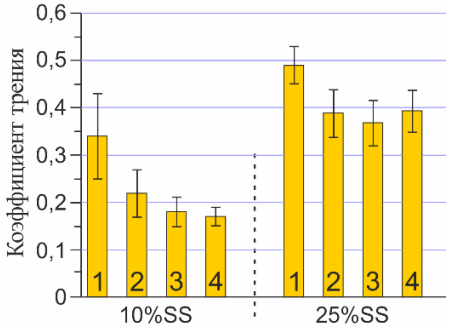


Рис. 3. Средние значения коэффициента трения, где индексы 1, 2, 3 и 4 соответствует приложенной нагрузке 9 Н, 14 Н, 19 Н и 24 Н, соответственно

Детальный анализ изношенных поверхностей сплавов (рис. 4, а, в) и подповерхностных областей (рис. 4, б, г) выявил типичное поведение, выражающееся в повышении интенсивного адгезионного взаимодействия поверхности трения сплава с керамическим контртелом с повышением содержания нержавеющей стали с реализацией отрыва/отслаивания части материала. С ростом содержания нержавеющей стали в сплавах увеличивается количество приповерхностных дефектов, при этом расслоение идёт по границам частиц стали и бронзы (рис. 4, б, г).

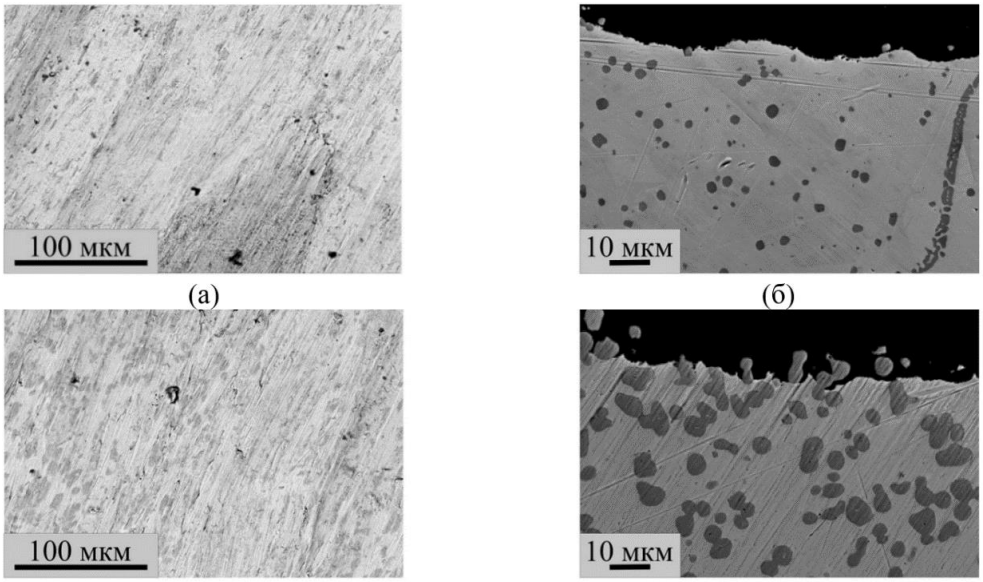


Рис. 4. РЭМ изображения изношенных поверхностей (а, в) и подповерхностных областей (б, г) сплавов: а, б – 10 % SS; в, г – 25 % SS

Заключение

Показано, что с увеличением содержания стали с 10 до 25 % происходит увеличение средних значений коэффициента трения и интенсивности изнашивания. Имеет место смена механизма изнашивания от износа за счёт избыточной пластической деформации к абразивному изнашиванию.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Long W., Anh K.T., Huynh H.N., Shenglu L, Shaogang C. Sliding Wear Behavior and Electrochemical Properties of Binder Jet Additively Manufactured 316SS/Bronze Composites in Marine Environment // Tribology International. – 2021. – Vol. 156. – P. 106810. – https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106810
2. Badr G.A., Elsayed A.A., Sayed M.S. Corrosion of α-Al Bronze in Saline Water // Journal of The Electrochemical Society. – 1994. – Vol. 141. – DOI 10.1149/1.2054712
3. Obadele B.A., Andrews A., Shongwe M.B., Olubambi P.A. Tribocorrosion Behaviours of AISI 310 and AISI 316 Austenitic Stainless Steels in 3.5 % NaCl Solution // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 171. – P. 239–246. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.013
4. Neville A., Hodgkiess T., Dallas J.T. A Study of the Erosion-Corrosion Behaviour of Engineering Steels for Marine Pumping Application // Wear. – 1995. – Vol. 186–187. – P. 497–507. https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)07145-8
5. Cui S., Lu Sh., Tieu K., Meenashisundaram G.K., Wang L., Li X., Wei J., Li W. Detailed Assessments of Tribological Properties of Binder Jetting Printed Stainless Steel and Tungsten Carbide Infiltrated with Bronze // Wear. – 2021. – Vol. 477. – P. 203788. – https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203788

УДК: 669.018.2:539.4.016.3:544.022

Особенности микроструктуры и механические свойства холоднодеформированной малоактивируемой аустенитной стали после отжига при 900 °С

П.А. Пахолкина[1], С.А. Аккузин[2], Н.А. Полехина[2]
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.Ю. Литовченко[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: p.pakholkina@stud.tsu.ru

The features of microstructure and mechanical properties of cold-formed low-activation austenitic steel after annealing at 900 °C

P.A. Pakholkina[1], S.A. Akkuzin[2], N.A. Polekhina[2]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. I.Yu. Litovchenko[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: p.pakholkina@stud.tsu.ru

Abstract. *The microstructure and mechanical properties of chromium-manganese austenitic steel in the cold-deformed state after annealing at 900 °C for 1 and 10 h were studied. It was shown that under annealing conditions for 1 h, dispersed carbides $M_{23}C_6$ (M – Cr, Mn, Fe) and MC (M – Ti, Ta, V) are formed and the dislocation density decreases. Increasing the annealing time to 10 h intensifies the above processes and leads to a decrease in the number of microtwins. Depletion of the solid solution in carbide-forming elements and a decrease in the density of dislocations and microtwins contribute to a decrease in the strength and an increase in the plastic properties of steel after annealing.*
Key words*: low-activation austenitic steel, cold rolling, annealing, microstructure, mechanical properties.*

Введение

Создание новых малоактивируемых хромомарганцевых аустенитных сталей для энергетических установок, в том числе реакторов, является одной из важнейших задач современного материаловедения. Указанные стали могут заменить высокоактивируемые хромоникелевые аустенитные стали, которые используются в настоящее время [1]. Ранее с участием коллектива авторов была выплавлена новая малоактивируемая аустенитная сталь с добавлением иттрия. Ее микроструктура и механические свойства в исходном и холоднодеформированном состоянии были подробно представлены в [2]. Также было изучено влияние отжигов при 700 °С длительностью до 100 часов на исходное и холоднодеформированное состояния стали [3]. Однако поведение указанной стали при более высоких температурах остается малоизученным. В связи с этим, настоящая работа направлена на исследование влияния отжига при 900 °С длительностью 1 и 10 часов на микроструктуру и механические свойства холоднодеформированной малоактивируемой аустенитной стали.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала для исследования была использована малоактивируемая аустенитная сталь Fe-11Cr-27Mn-W-Ti-V-Ta-Y-0,23C после холодной деформации прокаткой со степенью деформации ε = 20 %. Отжиг образцов стали размерами 30×15×13 мм^3 проводили при 900 °С длительностью 1 и 10 часов используя трубчатую печь LOIP LF-50/500-1200. После отжигов образцы закаливали в воду. Микроструктурные исследования стали проводили на тонких фольгах с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100

при ускоряющем напряжении 200 кВ. Металлографические исследования осуществляли с использованием оптического микроскопа (ОМ) AXIOVERT-200MAT. Механические испытания проводили методом одноосного растяжения на испытательной машине МИМ 2-50 со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ при 20 °С на воздухе. Для этого использовали образцы в форме двойных лопаток с длиной рабочей части 13 мм и сечением рабочей части 2 × 1 мм^2.

Результаты

В холоднодеформированном состоянии микроструктура стали представляет собой аустенитные зерна, которые незначительно вытянуты в направлении прокатки и содержат множество микродвойников деформации. Внутри зерен наблюдается высокая плотность дислокаций ($\rho_{дисл} \approx 1{,}5–2 \cdot 10^{15}$ м$^{-2}$), карбиды МС (М – Ti, Ta, V, W, Y) и отдельные частицы карбидов $M_{23}C_6$ (М – Cr, Mn, Fe) [2]. В процессе последующего отжига длительностью 1 час происходит формирование отдельных частиц карбидов МС и активное выделение мелкодисперсных карбидов $M_{23}C_6$ (рис. 1, а). Согласно ПЭМ исследованиям основными местами выделения последних являются границы, как и между зернами аустенита, так и между микродвойниковыми пластинами, а также исходные карбиды МС. В основном частицы карбидов $M_{23}C_6$ расположенные между микродвойниками имеют вытянутую пластинчатую форму (рис. 1, д). Следует отметить, что карбиды $M_{23}C_6$ когерентны с матрицей, поскольку между ними выполняются ориентационные соотношения типа «куб на кубе» (рис. 1, г). Такие соотношения ранее наблюдались после отжигов при 700 °С [3]. Увеличение длительности отжига до 10 часов приводит к более интенсивному выделению указанных выше карбидов (рис. 1, б).

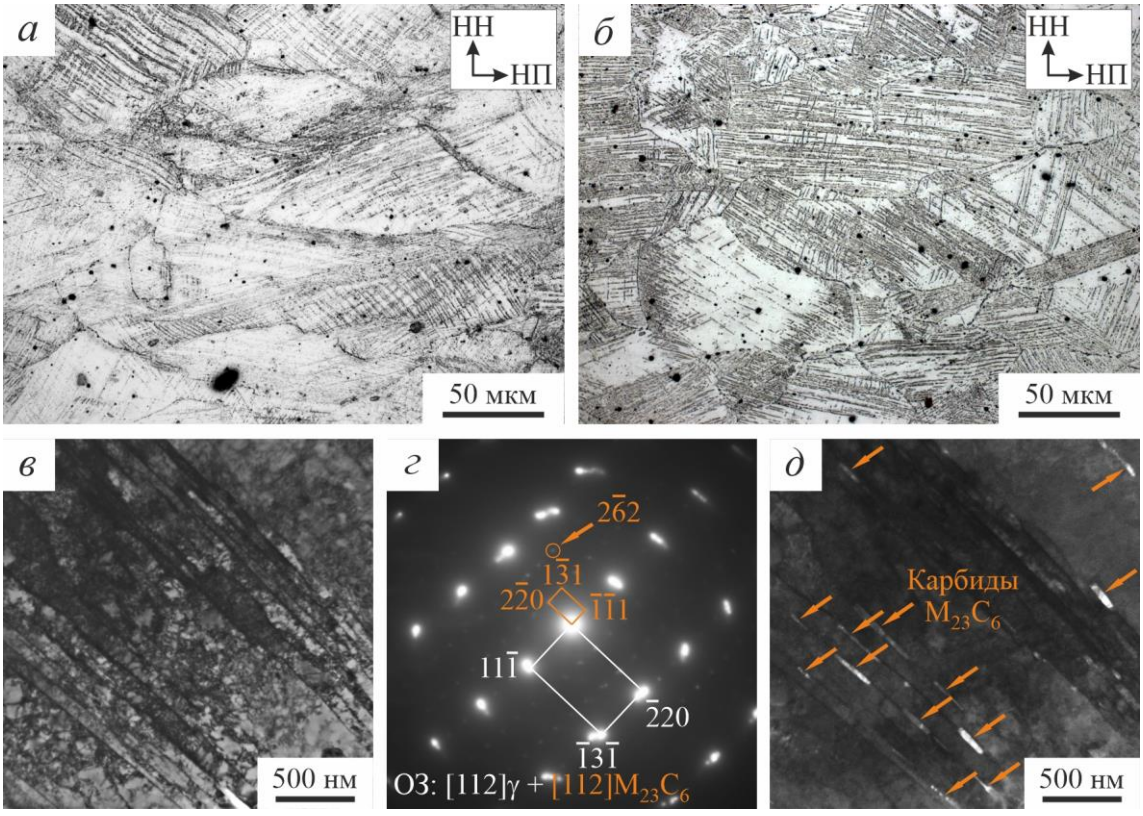


Рис. 1. ОМ (а, б) и ПЭМ (в, г, д) изображения микроструктуры стали после холодной прокатки и отжига: (а), (в) (г), (д) длительность отжига 1 час; (б) длительность отжига 10 часов

Механические испытания показали, что проведенные отжиги оказывают влияние на прочностные и пластические свойства холоднодеформированной стали (табл. 1). Так, например, после отжига длительностью 1 ч наблюдается уменьшение предела текучести

на ≈ 220 МПа, а предела прочности на 15 МПа. При этом относительное удлинение увеличивается на ≈ 14 %. Указанные изменения свойств связаны с выделением карбидов $M_{23}C_6$ и уменьшением плотности дислокаций. Кроме того, высокая температура отжига может способствовать некоторому снижению количества микродвойников [4].

Таблица 1

Механические свойства стали после холодной деформации и последующего отжига

Состояние стали	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
Холодная деформация (ХД), ε = 20 % [2]	655 ± 45	785 ± 2	21,8 ± 5,5
ХД + отжиг при 900 °С, 1 ч	427 ± 19	770 ± 8	35,5 ± 3,8
ХД + отжиг при 900 °С, 10 ч	356 ± 8	721 ± 11	39,9 ± 4,6

Увеличение продолжительности отжига до 10 ч способствует дальнейшему снижению прочностных свойств: предел текучести уменьшается на 300 МПа, предел прочности – на ≈ 65 МПа (табл. 1). Это сопровождается увеличением относительного удлинения до 40 %. Такие изменения свойств указывают на развитие процессов возврата и отпуска дислокационной субструктуры.

Заключение

Изучено влияние отжига при 900 °С на микроструктуру и механические свойства малоактивируемой аустенитной стали в холоднодеформированном состоянии. Основными особенностями микроструктурных изменений стали в указанных условиях являются выделение мелкодисперсных карбидов $M_{23}C_6$ и MC, а также снижение плотности дислокаций. Частицы $M_{23}C_6$ пластинчатой формы выделяются преимущественно на границах микродвойников. После отжига длительностью 10 ч наблюдается уменьшение плотности дислокаций и микродвойников. Представленные структурные изменения способствуют снижению предела текучести и повышению пластических свойств стали в 1,8 раз относительно холоднодеформированного состояния.

Список литературы

1. Karagergi R.P., Kozlov A.V., Yarkov V.Yu., Pastukhov V.I., Barsanova S.V., Churyumova T.A., Mitrofanova N.M., Leont’eva-Smirnova M.V. Microstructure of fracture surfaces after radial compression of annular specimens made of cladding austenitic steel exposed to damaging dose above 100 dpa // Physics of Metals and Metallography. – 2024. – Vol. 125, № 6. – P. 665–672.

2. Litovchenko I.Yu., Akkuzin S.A., Polekhina N.A., Spiridonova K.V., Kim A.V., Osipova V.V., Moskvichev E.N., Chernov V.M. Microstructure and mechanical properties of Y-modified low-activation austenitic steel // Letters on Materials. – 2024. – Vol. 14, № 4. – P. 346–352.

3. Litovchenko I.Yu., Akkuzin S.A., Polekhina N.A., Spiridonova K.V., Osipova V.V., Kim A.V., Moskvichev E.N., Chernov V.M. Microstructure and mechanical properties of Y-modified low-activation austenitic steel after aging // Russian Physics Journal. – 2025.

4. Wang S.J., Jozaghi T., Karaman I., Arroyave R., Chumlyakov Y.I. Hierarchical evolution and thermal stability of microstructure with deformation twins in 316 stainless steel // Materials Science and Engineering A. – 2017. – Vol. 694. – P. 121–131.

УДК 538.9

Влияние химической и механической обработки на структуру и свойства монолитного материала на основе TiNi

С.А. Пахолкина, С.Г. Аникеев, Е.А. Большевич
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

Effect of chemical and mechanical treatment on the structure and properties of monolithic material based on TiNi

S.A. Pakholkina, S.G. Anikeev, E.A. Bolshevich
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. S.G. Anikeev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: pakholkina200362@gmail.com

Abstract. *Monolithic materials based on TiNi after chemical etching have a developed rough structure with traces of rolling in the longitudinal direction. Chemical treatment leads to the release of the material from the oxide layer. The surface layer of the Pl(ox) sample consists of five phases, namely TiNi(B2), TiO_2 , Ti_2O_3, Ti_2Ni and $TiNi_3$. The structural and phase composition of the Pl(et) sample turned out to be qualitatively different. After chemical treatment with an acid solution, the phases TiNi(B2) and Ti_2Ni were found on the surface of the Pl(et) sample. The study of the deformation and strength characteristics of the obtained monolithic materials showed that the material retains a high tensile strength and maximum deformation at the time of destruction.*
Key words*: TiNi alloys, etching, 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 и хорошо смачиваются жидкими средами организма, т.е. обладают высокой биохимической и биомеханической совместимостью с тканями организма

С учетом данных требований, наиболее предпочтительным материалом для имплантации является никелид титана (TiNi). Устройства, разработанные на их основе, успешно рекомендовали себя в самых разных областях. Объединение в один материал для имплантации как монолитных, так и пористых структур TiNi представляется весьма перспективным подходом. В таком материале его монолитная часть необходима для улучшения деформационных и прочностных характеристик при знакопеременных нагрузках, тогда как пористая часть повышает выживаемость имплантируемой конструкции за счет лучшего прикрепления к окружающим биологическим тканям различной природы (соединительной, хрящевой, костной).

На основе пористо-монолитных материалов из TiNi создают эндопротезы для замещения резецированных фрагментов ребер, устранения дефектов нижней челюсти и стоматологические дентальные имплантаты. В случае создания эндопротезов ребер пористая часть решает серьезную проблему прорезывания кожи, которая может проявиться в отдаленные периоды функционирования эндопротеза. Эту проблему обостряют несколько факторов, связанные с физиологическими особенностями работы, а также с технологическими параметрами функционирования эндопротезов ребер. Первый фактор определяется высокими деформационными нагрузками в процессе дыхательной деятельности и в результате повседневных физических нагрузок человека. Второй – сложностью создания качественного

контакта на границе монолитной и пористой части. Что касается технологических особенностей получения искусственных ребер особое внимание требует граница пористой и монолитной части.

Необходимость и сложность получения качественного контакта между пористой и монолитной частями при создании композиционных изделий определяет актуальность настоящего исследования. Задача получения качественного контакта с одной стороны решается подготовкой поверхности монолитной части с помощью механической и химической обработки, а с другой модификацией порошковой пористой части TiNi с помощью активирующих добавок на основе порошков Ti и Ni для реализации в ней экзотермической химической реакции с образованием интерметаллического соединения TiNi. Таким образом, цель данной работы заключается в исследовании влияния химической и механической обработки на структуру и свойства монолитного материала на основе TiNi.

Экспериментальная часть

В работе исследовали монолитные пластины сплава на основе никелида титана, полученные методом индукционной плавки с использованием плавильной печи ИСВ-0,004. В качестве исходного сырья использовали губчатый титан (ТГ-90, чистота 99,94 %) и электролитический никель (N1, чистота 99,90 %) в виде пластин. Измельчение Ti и Ni проводили с помощью гидравлических ножниц. Навеску компонент для получения слитков выполняли, используя весы A&D GH-200. Плавку Ti и Ni проводили в графитовом тигле. Процесс нагрева, выдержки и перелива расплава в кокиль осуществляли в атмосфере аргона при давлении 1 атм. Далее отрезали верхнюю часть с усадочной раковиной и прибыльной частью слитка. Цилиндрические слитки имели диаметр 25 мм и длину 300 мм. Монолитные пластины сплава никелида титана получали методом прокатки цилиндрических слитков с использованием двухвалкового прокатного стана ДУО–80. Промежуточные отжиги при прокате пластин выполняли на трубчатой печи типа СУОЛ в интервале температур 950–1000 °С. Относительная деформация за проход составляла 10–15 %. Исходный слиток на первых этапах обрабатывали в валках квадратного сечения, после достижения размеров 10 × 10 мм переходили на плоские валки. Таким образом, после последнего прохода получали пластины необходимых размеров. Толщина монолитных пластин составила 2 мм и ширина 15–18 мм.

Для удаления оксидного слоя был приготовлен водный раствор азотной и плавиковой кислот (HNO_3:HF: H_2 O) в соотношении (2:1:30). Раствор с низкой концентрацией кислот использовался для бережной очистки поверхности в течение 8 часов. После химической очистки для удаления следов травления поверхность была отшлифована наждачной бумагой в диапазоне зернистости Р600-1000.

Таким образом, были получены два типа монолитных образцов. Тип I: образец в исходном состоянии с оксидным слоем без обработки – Pl(ox). Тип II: образец после травления раствором кислот – Pl(et).

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.

Фазовый состав исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с Cu Kα-излучением (длина волны 1,54 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. Механические испытания на растяжение проводили на испытательной машине INSTRON 3369 при комнатной (25 °С) температуре. Скорость деформации 6 % в минуту. Образцы предварительно вырезались с помощью электроэрозионной резки (АРТА-123) на заготовки размером 2×2×70 мм.

Результаты

С помощью методов РЭМ и ЭДС исследована эволюция морфологии поверхности и химического состава монолитных образцов TiNi, подвергнутых химическому травлению. Текстура поверхности исходного образца Pl(ox) во многом определяется процессами прокатки, используемыми для получения пластин. Так, поверхность представлена слоями оксида на основе титана с множеством выступов и углублений, которые часто сменяют друг друга.

Монолитные материалы на основе TiNi после химического травления имеют развитую шероховатую структуру со следами прокатки в продольном направлении. Химическая обработка приводит к снятию массивного оксидного слоя, поэтому под ним наблюдается совокупность выпуклых и вогнутых областей, а также продольные протяженные углубления на поверхности соединения TiNi, что повышает параметры шероховатости.

На основании рентгенодифракционных рисунков поверхностный слой образца Pl(ox) состоит из пяти фаз, а именно TiNi(B2), TiO_2 , Ti_2O_3, Ti_2Ni и $TiNi_3$. Оксидный слой образовался в процессе прокатки и в основном представлен TiO_2 и Ti_2O_3 в форме рутила. Их доли составляют 49 и 14 об. %, соответственно. Эти фазы имеют тетрагональную (TiO_2) и моноклинную (Ti_2O_3) кристаллические решетки с параметрами a = 4,60, c = 2,96 Å и a = 5,06 Å, c = 13,73 Å. В поверхностном слое также наблюдаются рефлексы фаз TiNi(B2) и Ti_2Ni. Эти две фазы занимают 25 и 12 об. %, соответственно. Известно, что они имеют кубическую и гранецентрированную кубическую структуру с параметрами a = 3,017 Å и a = 11,17 Å.

По сравнению с образцом Pl(ox), структурно-фазовый состав образца Pl(et) оказался качественно иным. После химической обработки раствором кислот на поверхности образца Pl(et) обнаружены фазы TiNi(B2) и Ti_2Ni, оксидный слой полностью удален процедурой травления. Ранее в работе [1] показано, что химическая обработка материалов на основе TiNi раствором азотной и плавиковой кислот способна снизить долю фаз, обогащенных по титану, благодаря направленному действию травителя на данные частицы. Таким образом, химическая обработка экспериментальных образцов TiNi привела к изменению фазового состава поверхности.

Исследование деформационно-прочностных характеристик полученных монолитных материалов показало, что материал сохраняет высокий предел прочности (σ_b) и максимальную деформацию в момент разрушения (ε_b). Кривая зависимости σ(ε) содержит участки с упругой, мартенситной, пластической модами деформации. Зарегистрировано скачкообразное изменение напряжений (зуб текучести) при переходе от упругого деформирования к пластическому.

Заключение

Напряжение мартенситного сдвига имеет значение около 227 МПа, что соответствует исходному медицинскому монолитному сплаву ТН-10, который используется в хирургии и травматологии. Это подтверждает, что выполненные механические обработки и химическое травление не привели к деградации функциональных свойств получаемого монолитного материала.

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

Список литературы

1. Ходоренко В.Н., Гюнтер В.Э., Солдатова М.И. Влияние состава сплава никелида титана на его структуру и формирование зернограничного ансамбля // Физика. Известия высших учебных заведений. – 2010. – Т. 53, № 8. – С. 55–62.

УДК 538.915; 537.622

Электронная структура поверхности антиферромагнетика $TbIr_2Si_2$

Д.А. Перминова
Научный руководитель: 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

Surface electronic structure of $TbIr_2Si_2$ antiferromagnet

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 aimed at investigating the surface electronic structure of $TbIr_2Si_2$.*
Key words*: $TbIr_2Si_2$, electronic structure, surface.*

Введение

В последнее время интерметаллические соединения на основе редкоземельных (RE) и переходных элементов (*X*) привлекают большое внимание исследователей благодаря их объемным и поверхностным электронным свойствам [1–8]. Особый интерес представляют интерметаллиды со стехиометрией REX_2Si_2, в которых можно настраивать силу Рашбовского спин-орбитального взаимодействия в поверхностных состояниях, выбирая подходящие атомы переходных металлов. Взаимодействие увеличивается путем замены *X*-элемента из ряда *3d*–элементов, где эффект Рашбы относительно слаб, на *4d*– и *5d*–элементы, где он наибольший [6].

Данная работа посвящена изучению $TbIr_2Si_2$ – в настоящее время малоизученного соединения с довольно высокой температурой Нэеля (80 К) [9]. В отличие от хорошо изученного родственного антиферромагнитного соединения на основе гадолиния [6] в котором ориентация магнитных моментов лежит в RE-плоскости, магнитные моменты в $TbIr_2Si_2$ ориентированы перпендикулярно слою тербия [10]. Отличие в объёмной магнитной структуре должно проявится и в поверхностном спектре. Целью данной работы является теоретическое исследование электронной структуры поверхности $TbIr_2Si_2$ (001) с учетом влияния спин-орбитального и обменного взаимодействий. В данной работе исследовалась поверхность с кремниевым окончанием, так как ее электронная структура значительно богаче двумерными состояниями [4].

Экспериментальная часть

Расчёты электронной структуры выполнялись в рамках теории функционала плотности с применением метода проекционно-присоединённых волн (PAW) [11, 12], реализованного в пакете VASP [12, 13]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщённое градиентное приближение (GGA) [14].

Электронная структура поверхности $TbIr_2Si_2$ изучалась в рамках модели повторяющихся плёнок. Толщина плёнки составляла 39 атомных слоев. Расчеты проводились как для парамагнитных, так и для немагнитных систем, с учетом и без учета влияния спин-орбитальной связи.

Верхняя и нижняя поверхности блоков имели кремниевое окончание. Этот выбор был основан на экспериментальных результатах, полученных для ряда родственных соединений [1, 2], которые показывают, что скол кристалла происходит по связи RE–Si.

Результаты

Поверхностные спектры, рассчитанные с учётом и без учёта спин-орбитального взаимодействия для парамагнитной фазы $TbIr_2Si_2$ с кремниевым окончанием, показаны на рис. 1, a. В спектре без учёта спин-орбитального взаимодействия (синие зоны) наблюдаются локализованные состояния в точке $\bar{M}$ вблизи уровня Ферми и ниже, находящиеся в щели проекции объёмных состояний. Поверхностное состояние вблизи уровня Ферми почти полностью локализовано на внешнем атоме кремния и в основном формируется его p_z – орбиталями (рис. 1, b). Два нижних состояния, с электронной и дырочной дисперсиями, вырождены в точке при энергии приблизительно равной – 0,7 эВ и в основном формируются d – орбиталями атомов иридия (рис. 1, c). При включении спин-орбитального взаимодействия локализованные состояния приобретают Рашбовское расщепление, и снимается вырождение двух нижних зон (фиолетовые линии на рис. 1, a).

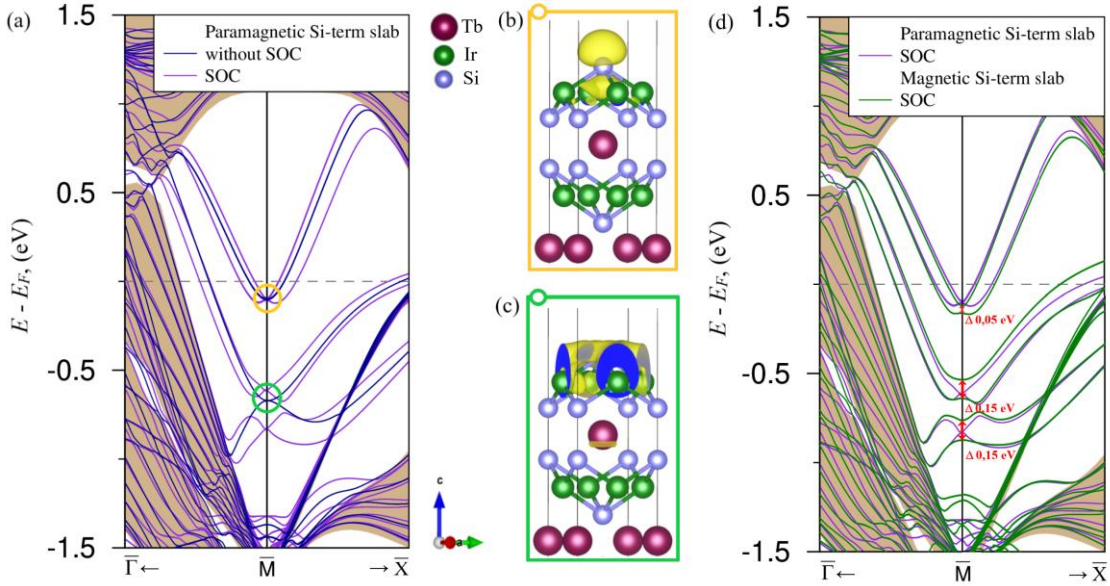


Рис. 1. Электронная структура поверхности парамагнитной фазы, рассчитанная для $TbIr_2Si_2$ с кремниевым окончанием (a). Область, выделенная бежевым цветом, соответствует проекции зонной структуры объёмного материала, в то время как фиолетовый и синий цвета показывают спектры, рассчитанные с учётом и без учёта спин-орбитального взаимодействия соответственно. Пространственное распределение поверхностных состояний, отмеченных кружком соответствующего цвета (жёлтый или зелёный) (b, c) на спектре (a). Электронная структура поверхности парамагнитной фазы (фиолетовый спектр) и магнитной фазы (зелёный спектр), рассчитанные с учётом спин-орбитального взаимодействия (d). Красными стрелками отмечены обменные щели

Когда температура ниже критической (температуры Нэеля) система становится антиферромагнитной [15], поверхностный спектр меняется и Крамерсово вырождение поверхностных состояний снимается: в спин-расщепленных зонах в $\bar{M}$ точке возникают щели (зелёные линии на рис. 1, d). При этом обменная щель в ближайшем к уровню Ферми состоянии составляет 0,05 эВ, она формируется в основном орбиталями атома кремния, и их гибридизация с магнитными атомами мала. Обменные щели в нижележащих поверхностных состояниях значительно больше и составляют 0,15 эВ, так как в этих состояниях орбитали иридия гибридизуются с d–орбиталями тербия, которые в свою очередь намагничиваются за счёт f–d гибридизации на магнитном тербии.

Заключение

В результате проведённой работы мы исследовали поверхностную электронную структуру $TbIr_2Si_2$ и получили информацию о влиянии спин-орбитального взаимодействия на электронную структуру поверхности (001). Отличие магнитной анизотропии в $TbIr_2Si_2$ от

других родственных соединений на основе гадолиния, где магнитные моменты лежат в плоскости, приводит к существенно иной дисперсии поверхностных состояний в магнитном случае, что играет ключевую роль в прогнозировании и создании новых магнитных устройств на его основе.

Список литературы

1. Chikina A., Höppner M., Seiro S. et al. Corrigendum: Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments // Nature communications. 2014. – Vol. 5, № 3171. – P. 1–6.

2. Güttler M., Generalov A., Otrokov M. et al. Robust and tunable itinerant ferromagnetism at the silicon surface of the antiferromagnet $GdRh_2Si_2$ // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6 – P. 1–11.

3. Generalov A., Otrokov M.M., Chikina A. et al. Spin orientation of two-dimensional electrons driven by temperature-tunable competition of spin-orbit and exchange-magnetic interactions // Nano Lett. – 2017. – Vol. 17, № 2. – P. 811–820.

4. Vyazovskaya A.Y., Otrokov M.M., Koroteev Y.M. et al. Origin of two-dimensional electronic states at Si- and Gd-terminated surfaces of $GdRh_2Si_2$ (001) // Phys. Rev. B. – 2019. – Vol. 100, № 7. – P. 075140.

5. Schulz S., Nechaev I., Güttler M. et al. Emerging 2D-ferromagnetism and strong spin-orbit coupling at the surface of valence-fluctuating $EuIr_2Si_2$ // npj Quantum Materials. – 2019. – Vol. 4. – P. 26.

6. Schulz S., Vyazovskaya A.Y., Poelchen G. et al. Classical and cubic Rashba effect in the presence of in-plane 4f magnetism at the iridium silicide surface of the antiferromagnet // Phys. Rev. B. – 2021. – Vol. 103, № 3. – P. 035123.

7. Generalov A., Falke J., Nechaev I.A. et al. Strong spin-orbit coupling in the noncentrosymmetric Kondo lattice // Phys. Rev. B. – 2018. – Vol. 98, № 11. – P. 1–10.

8. Vyazovskaya A.Y. and Kuznetsov V.M. Spin-orbit interaction effect on surface electronic structure of GdX_2Si_2 compound // Russian Physics Journal. – 2021. – Vol. 64. – P. 1451–1459.

9. Shigeoka T., Kurata Y., Nakata T. et al. Crystal field effects in polymorphic compound $TbIr_2Si$ // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 75. – P. 837–844.

10. 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.

11. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, № 24. – P. 17953–17979.

12. Kresse G. and Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. – 1999. – Vol. 59, № 3. – P. 1758–1775.

13. 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.

14. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al. 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.

15. Kliemt K., Peters M., Feldmann F. et al. Crystal growth of materials with the $ThCr_2Si_2$ structure type // Crystal research and technology. – 2019. – Vol. 55, № 2. – P. 1900116.

УДК 539.371:548.55

Зависимость эффекта памяти формы и сверхэластичности от химического состава в монокристаллах высокоэнтропийных неэквиатомных сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB

В.А. Петраков, Д.А. Куксгаузен
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.И. Чумляков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: petrakov-vladislav99@yandex.ru

Dependence of the shape memory effect and superelasticity on the chemical composition in single crystals of the high-entropy non-equiatomic FeNiCoAlTa and FeNiCoAlTaB alloys

V.A. Petrakov, Д.А. Куксгаузен
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Y.I. Chumlyakov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: petrakov-vladislav99@yandex.ru

Abstract. *This study investigates the effect of chemical composition, specifically boron content, on the critical stresses of stress-induced martensitic transformations in FeNiCoAlTa and FeNiCoAlTaB alloys. The influence of boron on the shape memory effect and superelasticity is also analyzed. The results demonstrate that presence of boron in alloy significantly impact the transformation behavior and mechanical response of the alloys, revealing its role in modifying phase transition characteristics and functional properties.*
Key words*: shape memory effect, superelasticity, single-crystal, martensitic transformation.*

Введение

Сплавы FeNiCoAlTa испытывают ГЦК-ОЦТ мартенситное превращение (МП), в них наблюдается эффект памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичность (СЭ) после выделения при старении γ’-фазы, что обуславливает их широкий спектр применения в промышленности. Поэтому представляет интерес возможность модификации данного сплава для улучшения его функциональных характеристик, таких как. В исследовании [1] установлено, что поликристаллы сплава FeNiCoAlTaB характеризуются высокой степенью сверхэластичности и демонстрируют уровень обратимой деформации до 13,5 %, что почти вдвое больше, чем у сплава Ni-Ti.

Высокие значения обратимой деформации объясняются тем, что бор сегрегируется на межзеренных границах, что препятствует образованию хрупкой β-фазы, способствует увеличению упругих характеристик и снижает вероятность формирования дефектов, таких как дислокации и прочие. Дополнительно, присутствие бора в виде твердого раствора способствует улучшению прочностных свойств материала.

Эффект памяти формы и сверхэластичность в рассматриваемых сплавах обусловлены термоупругим γ−α' мартенситным превращением (МП) [2]. Также отмечено, что бор способствует выделению γ’-фазы, которая не претерпевает МП, деформируется упруго и, таким образом, способствует накоплению упругой энергии при прямом переходе, активируя развитие обратного МП [1].

В данной работе впервые проводится исследование монокристаллов сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB, позволяющее изучить влияние химического состава, в частности содержания бора, на ключевые характеристики этих материалов. Особое внимание уделяется изменению уровня критических напряжений, температурных параметров прямых и обратных мартенситных превращений, а также закономерностям проявления эффекта памяти формы и сверхэластичности при легировании бором.

Экспериментальная часть

Монокристаллы $Fe_{41}Ni_{28}Co_{17}Al_{11.5}Ta_{2.5}$ и $Fe_{41}Ni_{28}Co_{17}Al_{11.5}Ta_{2.5}B_{0.05}$ (ат. %) были выращены методом Бриджмена в печи сопротивления из заготовок, полученных выплавлением чистых элементов в инертной газовой среде. Ориентация кристаллов определялась с использованием дифрактометра Дрон-3М. Образцы размером 6×3×3 мм с осью сжатия, ориентированной вдоль [123]-направления, были вырезаны на электроискровом станке Арта-153. Механические испытания на сжатие проводились в заданном температурном интервале от 203 К до 573 К на установке Instron 5969 при скорости деформации 4×10^{-4} $с^{-1}$.

Перед проведением испытаний образцы прошли комплексную термическую обработку, включающую несколько последовательных этапов, направленных на оптимизацию их структуры и механических свойств. На первом этапе осуществлялась гомогенизация при температуре 1300 °C в течение 30 часов, что способствовало выравниванию химического состава и устранению возможных зон ликвации. Затем образцы дополнительно выдерживали при той же температуре в течение 2 часов, после чего образцы закаливали в холодную воду, что обеспечивало фиксацию высокотемпературной фазы и предотвращение нежелательных диффузионных процессов. Заключительным этапом являлось старение при 700 °C в течение 5 часов, в результате которого происходила стабилизация структуры и улучшение механических характеристик материала, связанных с выделением наноразмерных частиц γ’-фазы.

Результаты

Методом исследования температурной зависимости электрического сопротивления для сплава FeNiCoAlTa были выявлены температуры начала мартенситного превращения (M_s), начала обратного мартенситного превращения (A_s) и температуру конца обратного МП (A_f). Измерить температуру конца МП (M_f) не удалось, поскольку она находится ниже температуры жидкого азота. Данные температуры приведены в табл. 1.

Для сплава FeNiCoAlTaB не удалось зарегистрировать температуры прямого и обратного мартенситного превращения, что свидетельствует о том, что температуры МП лежат ниже температуры жидкого азота. Таким образом бор способствует понижению температур МП по сравнению с сплавом без бора. Также, согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{A-M}}{\varepsilon_0^{A-M}} = -\frac{\Delta H^{*A-M}}{T_0^{A-M}\varepsilon_0^{A-M}},$$

где ΔS и ΔH – изменение энтропии и энтальпии при МП на единицу объема, T_0^{A-M} –температура равновесия фаз, ε_0^{A-M} – деформация формы кристалла при превращении. МП может быть индуцировано выше температуры M_s при достаточном уровне нагрузки, поэтому отсутствие МП в диапазоне температур выше температуры жидкого азота не исключает принципиальной возможности МП в данном материале [3], что было подтверждено в серии экспериментов на определение интервала сверхэластичности.

Таблица 1

Температуры прямого и обратного МП для сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB

	M_s, K	M_f, K	A_s, K	A_f, K
FeNiCoAlTa	160	–	128	172

Показано, что добавление бора оказывает значительное влияние на термомеханические свойства сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB. В частности, бор способствует расширению температурного интервала сверхэластичности, что является ключевым фактором для повышения эксплуатационных характеристик материалов. Сплав FeNiCoAlTa демонстрирует сверхэластичность вплоть до 243 К, в то время как в сплаве FeNiCoAlTaB этот интервал

значительно увеличен и достигает 273 К. Потеря сверхэластичности в FeNiCoAlTaB происходит лишь при нагреве до комнатной температуры, что свидетельствует о стабильности его механических свойств при более высоких температурах по сравнению с FeNiCoAlTa за счет изменения химического состава.

Одним из значимых отличий между сплавами с добавлением бора и без него является значительная разница в механическом гистерезисе. Для сплава FeNiCoAlTa величина механического гистерезиса при температуре в 203 К составила 580 МПа, в то время как для сплава FeNiCoAlTaB этот показатель уменьшился до 162 МПа. Такое снижение гистерезиса можно объяснить тем, что бор препятствует образованию дефектов на границах раздела мартенситной и аустенитной фаз при прямом и обратном МП, тем самым улучшая стабильность материала и его сопротивление образованию микроповреждений.

Испытания на растяжение, проводившиеся до достижения критических напряжений, позволили построить зависимость критических напряжений от температуры для сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB. Согласно полученным данным, легирование бором в сплавы приводит к увеличению уровня критических напряжений, при этом величина $\alpha = d\sigma_{кр}/dT$ остается практически неизменной: для FeNiCoAlTa $\alpha = 2{,}49$, а для FeNiCoAlTaB $\alpha = 2{,}51$. Это свидетельствует о том, что, хотя легирование бором и увеличивает уровень критических напряжений, его влияние на температурную зависимость критических напряжений (характеризуемую величиной α) является минимальным. Пик критического напряжения для FeNiCoAlTaB оказался примерно на 100 МПа выше, чем для FeNiCoAlTa, что подтверждает улучшение механических характеристик за счет легирования бором.

Заключение

В ходе проведенных испытаний было установлено, что добавление бора в монокристаллы сплавов FeNiCoAlTa и FeNiCoAlTaB значительно влияет на их термомеханические свойства, расширяя температурный интервал сверхэластичности и улучшая механическую стабильность. Сплав FeNiCoAlTa демонстрирует сверхэластичность до 243 К, тогда как в FeNiCoAlTaB этот интервал расширяется до 273 К, что подтверждает высокую стабильность его механических характеристик при повышенных температурах. Температуры прямого и обратного мартенситного превращения для FeNiCoAlTaB не были зарегистрированы, однако это не исключает возможность мартенситных превращений при повышении напряжений, что подтверждается данными о сверхэластичности.

Сильное снижение величины механического гистерезиса в сплаве FeNiCoAlTaB свидетельствует о том, что бор эффективно препятствует образованию дефектов на границах фаз и улучшает стабильность материала. Также установлено, что легирование бором приводит к повышению критических напряжений, при этом влияние на температурную зависимость критических напряжений минимально. Все эти результаты подтверждают, что бор значительно улучшает термомеханические свойства сплавов, делая их более устойчивыми и подходящими для использования в различных технологических приложениях.

Список литературы

1. Tanaka, Y., Himuro, Y., Kainuma, R., Sutou, Y., Omori, T., Ishida, K. Ferrous polycrystalline shape memory alloy showing huge superelastisity // Science. – 2010. – Vol. 327. – P. 1488–1490.
2. Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials // Cambridge University press, 1998. – 284 p.
3. Смирнов Е.А. Термодинамика фазовых превращений в металлах и сплавах. – М.: МИФИ, 1998. – 84 с.

УДК 532.5

Соударение полимерных микрочастиц гидрогеля с гладкой поверхностью и нановолокнистым материалом

А.Е. Пискунова, Н.А. Хомутов
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. М.В. Пискунов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aes41@tpu.ru

Collision of polymeric hydrogel microparticles with smooth surface and nanofiber material

A.E. Piskunova, N.A. Khomutov
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. M.V. Piskunov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aes41@tpu.ru

Abstract. *This study deals with the hydrodynamic behavior of polymeric hydrogel microparticles colliding with a solid smooth surface of sapphire glass and a surface of nanofiber material. Empirical models for predicting the deposition of hydrogel microparticles on homogeneous and heterogeneous surfaces are derived, taking into account the properties of the liquid and the roughness of the wall.*
Key words*: biopolymers, drop-wall impact, hydrogel, nanofiber mat.*

Введение

Микрочастицы гидрогеля распространены во многих практических приложениях, таких как 3D печать и биопечать полимерами [1], производство биоматериалов [2] и безопасный транспорт лекарств и клеточных структур [3]. Несмотря на это, механизм, характеристики и режимы гидродинамики для микрочастиц гидрогеля, взаимодействующих с твердой поверхностью, слабо изучены и не обобщены. Немногочисленные работы в этой области сосредоточены на изучении взаимодействия со стенкой отдельных шариков геля миллиметровых размеров. Однако, в струйной печати, 3D печати, спрейном охлаждении и других приложениях размер частиц колеблется от нескольких микрон до нескольких сотен микрон [4]. Также мало информации доступно о совместном эффекте реологических свойств и характеристик поверхности на динамику растекания таких структур при соударении с поверхностью. Целью данной работы является определение влияния реологических свойств жидкости и характеристик твердой поверхности на динамику растекания полимерных микрочастиц гидрогеля при соударении с гладкой стенкой и нановолокнистым материалом.

Экспериментальная часть

Гелеобразование основано на взаимодействии сшиваемого полимера с кросслинкером. В качестве полимера используется водный раствор альгината натрия, а в качестве кросслинкера – водный раствор хлорида кальция ($CaCl_2$) с добавлением этанола (табл. 1).

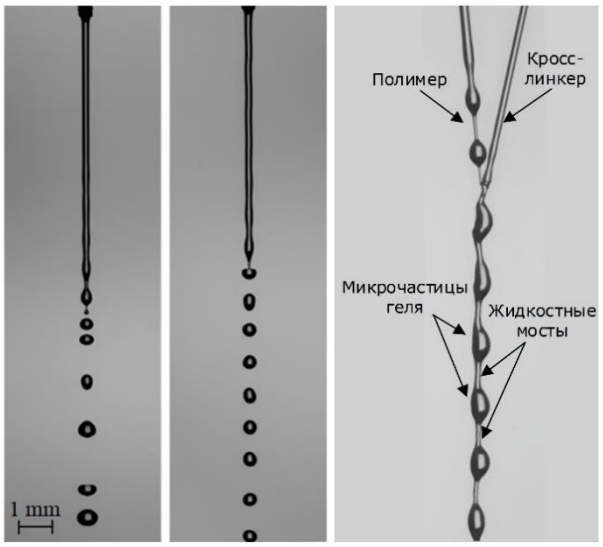
Формирование частиц гидрогеля реализуется с помощью метода воздушной микрофлюидики в два этапа. На первом этапе формируется микрокапельный поток полимера. Подача раствора полимера осуществляется с помощью шприцевого насоса через иглу с тупым наконечником. На иглу воздействует внешнее вибрационное воздействие от многослойного пьезоэлектрического привода, что способствует формированию сферичных капель одинакового размера, движущихся на равноудаленном расстоянии друг от друга (рис. 1, б). Без внешнего возмущения струя полимера разрушается хаотично в результате естественной неустойчивости Рэлея-Плато (рис. 1, а).

Таблица 1

Компонентный состав и свойства образцов гидрогеля

Образец гидрогеля	Концентрация альгината натрия, мг/мл	Водный раствор кросслинкера	χ	μ, Па·с	σ, Н/м	ρ, кг/м^3
1	2	15 мг/мл $CaCl_2$ + 10% этанол	0,26	67	0,037	575
2	4	15 мг/мл $CaCl_2$ + 10% этанол	0,38	160	0,040	687
3	6	15 мг/мл $CaCl_2$ + 10% этанол	0,49	559	0,046	767
4	8	15 мг/мл $CaCl_2$ + 10% этанол	0,62	1024	0,049	857

На втором этапе сформированный микрокапельный поток полимера взаимодействует в воздухе с микроструйным потоком кросслинкера, в результате чего формируется поток гидрогелевых частиц. Полученные гидрогелевые частицы имеют размер от 300 до 500 мкм в зависимости от концентрации альгината и представляют структуру «бусины-на-нити», то есть между частицами формируются жидкостные мосты одинаковой длины (рис. 1, в). Компонентный состав и свойства (степень гелеобразования χ, равная отношению массы полученного гидрогеля к массе исходного полимера, вязкость μ, поверхностное натяжение σ и плотность ρ) образцов гидрогеля приведены в табл. 1.



(а) *(б)* *(в)*

Рис. 1. Разрушение микроструи полимерного раствора в результате естественной неустойчивости Рэлея-Плато (а) и под действием внешнего возмущения (б); сформированный поток микрочастиц гидрогеля в виде структуры «бусины-на-нити» (в)

Сформированный поток микрочастиц гидрогеля взаимодействует с твердой стенкой, в качестве которой используются гладкое сапфировое стекло и нановолокнистое пористое покрытие с гидрофобными свойствами, изготовленное методом электроспиннинга. Средняя шероховатость поверхностей определена методом атомно-силовой микроскопии и составляет R_a = 0,586 нм и R_a = 128 нм, соответственно. В качестве определяемых характеристик исследуются коэффициенты максимального растекания β_{max} ($\beta_{max} = D_{max} / D_0$, где D_{max} – диаметр микрочастицы гидрогеля в момент максимального растекания, м; D_0 – начальный размер микрочастицы гидрогеля, м) и стекания β_{rec} ($\beta_{rec} = D_{rec} / D_0$, где D_{rec} – диаметр микрочастицы гидрогеля в момент после завершения фазы стекания, м). Для анализа результатов используются безразмерные критерии подобия, такие как число Рейнольдса ($Re = \rho U_0 D_0 / \mu$), характеризующее отношение инерционных сил к силам вязкого трения, и

число Деборы (De = τ / t, где τ – время релаксации, с; t – характерное время наблюдения, с), характеризующее текучесть жидкости.

Результаты

Установлено, что значения коэффициентов β_{max} и β_{rec} увеличиваются с ростом числа Re согласно степенной аллометрической функции и линейно снижаются с увеличением числа De. Следовательно, можно сделать вывод, что оба безразмерных числа влияют на поведение коэффициентов β_{max} и β_{rec}. Предполагается, что характеристики поверхности в данном эксперименте определенно также вносят свой вклад в процесс осаждения гидрогелевой частицы. Поэтому с помощью Пи-теоремы введен безразмерный параметр, учитывающий инерцию частиц, реологические свойства гидрогеля и шероховатость поверхности (рис. 2, см. ось X). Этот параметр позволяет с более высоким коэффициентом детерминации (R^2 > 0,94) прогнозировать поведение коэффициентов β_{max} (рис. 2, а) и β_{rec} (рис. 2, б).

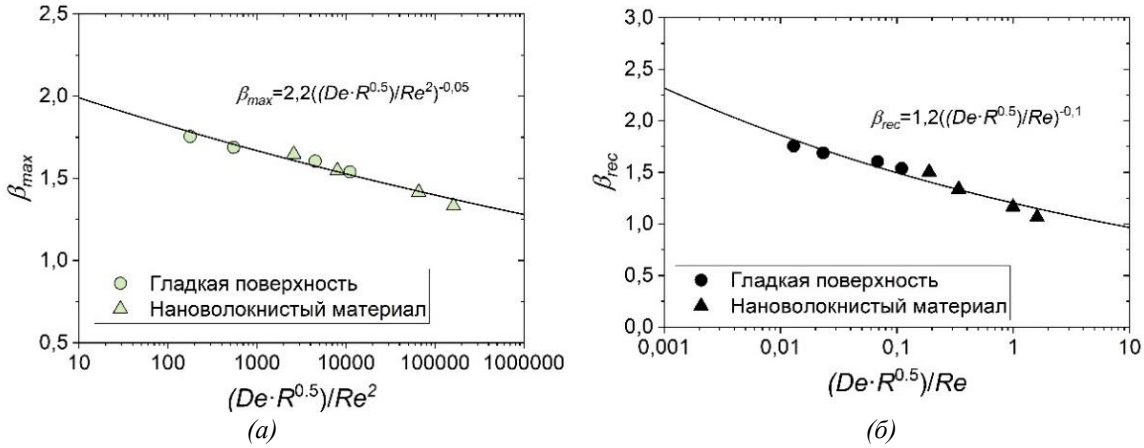


Рис. 2. Коэффициенты β_{max} (а) и β_{rec} (б) в зависимости от комплексного безразмерного параметра

Заключение

Сформированы микрочастицы гидрогеля методом воздушной микрофлюидики. Экспериментально исследовано взаимодействие частиц с двум поверхностями, обладающими различной шероховатостью. Выведена эмпирическая модель для оценки коэффициентов максимального растекания и стекания микрочастиц гидрогеля с высокой степенью достоверности, потенциально представляя интерес для технологии капельной 3D биопечати.

Работа выполнена в рамках государственного задания Департамента образования и науки Ханты-Мансийского автономного округа - Югры (тема № 2023-578-05).

Список литературы

1. Visser C.W. et al. In-air microfluidics enables rapid fabrication of emulsions, suspensions, and 3D modular (bio)materials // Science Advances. – 2018. – Vol. 4, № 1. – P. eaao1175.

2. Oliveira S.M., Reis R.L., Mano J.F. Towards the design of 3D multiscale instructive tissue engineering constructs: Current approaches and trends // Biotechnology Advances. – 2015. – Vol. 33, – № 6 (1). – P. 842–855.

3. Leijten J., Khademhosseini A. From Nano to Macro: Multiscale Materials for Improved Stem Cell Culturing and Analysis // Cell Stem Cell. – 2016. – Vol. 18, № 1. – P. 20–24.

4. Son Y., Kim C. Spreading of inkjet droplet of non-Newtonian fluid on solid surface with controlled contact angle at low Weber and Reynolds numbers // J.of Non-Newtonian Fluid Mechanics. – 2009. – Vol. 162, № 1–3. – P. 78–87.

УДК 539.2:548.4

Особенности взаимодействия кислорода с вакансиями в решетках хрома и альфа-циркония: расчет из первых принципов

А.А. Полищук, Д.Б. Врублевский
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 63450
E-mail: aap175@tpu.ru

Features of oxygen interaction with vacancies in chromium and alpha-zirconium lattices: calculation based on first principles

A.A. Polishchuk, D.B. Vrublevsky
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aap175@tpu.ru

Abstract. *In this work was study solid solutions of oxygen in chromium and zirconium, the effect of oxygen on the energy of vacancy formation in these lattices. The binding energy of oxygen, vacancy formation, and energy of formation of oxygen-vacancy complexes, crystal lattice parameters, and electron density distribution were calculated by the pseudopotential method performed in the ABINIT package. The change in the energy of the system during the introduction of defects was studied in order to identify patterns that make it possible to prove the protective properties of the chromium coating on zirconium. The protective properties of the chromium coating were shown based on the negative value of formation energy of the oxygen-vacancy complexes.*
Key words*: oxygen, vacancy, metal, first-principles calculation, electron density distribution.*

Введение

В современных легководяных ядерных реакторах оболочка тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) играет ключевую роль, обеспечивая безопасность и надежность работы активной зоны. Её основная функция – создание герметичного барьера между ядерным топливом и теплоносителем, предотвращая распространение радиоактивных продуктов деления. Для этого конструкция оболочки должна обладать высокой термической, механической и радиационной стойкостью, сохраняя целостность в условиях экстремальных температур, высокого давления, коррозионной среды и нейтронного облучения. На сегодняшний день широко используемым материалом для оболочки ТВЭЛа является цирконий, который совмещает в себе хорошую механическую прочность и низкое поглощение тепловых нейтронов. Несмотря на хорошее сопротивление окислению при стандартных рабочих температурах в легководяных ядерных реакторах при увеличении температуры скорость окисления увеличивается. Во время аварийных ситуаций скорость окисления становится настолько большой, что цирконий начинает постепенно разрушатся [1]. Перспективным решением в области защиты изделий из циркония от окисления являются хромовые покрытия, что говорит о необходимости исследования взаимодействия водорода с хромом и цирконием [2, 3].

Экспериментальная часть

Все расчеты полных энергий изучаемых систем проводились в рамках теории функционала электронной плотности методами псевдопотенциала и проекционных присоединенных волн, реализованных в пакете программ ABINIT. Для описания обменно корреляционного взаимодействия использовалось обобщённо-градиентное приближение (GGA) в форме Пердью-Бурке-Эрнцерхофа [2].

Расчетные ячейки были построены из блоков 3x3x3 элементарных ячеек ГПУ для циркония и ОЦК для хрома, в центре каждого блока располагалась вакансия. Расчет проводился для двух положений атома кислорода для каждого из металлов – в октаэдрическом (O) и в тетраэдрическом (T). Для каждого из рассмотренных случаев была проведена оптимизация параметров решетки, релаксация положений всех атомов, вычисление энергии основного состояния и распределение электронной плотности. Релаксация считалась завершенной, если значение равнодействующей силы, действующей на атом решетки, становилось меньше 50 мэВ/Å.

Энергия связи кислорода в твердом растворе Me_xO рассчитывалась по формуле:

$$\delta E_{\mathrm{O}} = \frac{1}{2}E_{\mathrm{O_2}} + xE_{\mathrm{Me}} - E_{\mathrm{Me}_x\mathrm{O}},$$

$$\delta E_{\mathrm{O}} = \frac{1}{2}E_{\mathrm{O_2}} + E_{\mathrm{Me}_{x-1}} - E_{\mathrm{Me}_{x-1}-\mathrm{O}}.$$

Энергия образования вакансии в решетке металла:

$$\delta E_{\mathrm{vac}} = E_{\mathrm{Me}_{x-1}} - (x-1)E_{\mathrm{Me}},$$

$$\delta E_{\mathrm{vac}} = E_{\mathrm{Me}_{x-1}\mathrm{O}} - (x-y-1)E_{\mathrm{Me}} - E_{\mathrm{Me}_y O}.$$

Энергия образования кислород-вакансионного комплекса $E_{\mathrm{vac-O}}$:

$$\delta E_{vac-O} = yE_{\mathrm{Me}} + E_{\mathrm{Me}_{x-1}\mathrm{O}} - E_{\mathrm{Me}_{x-1}} - E_{Me_y\mathrm{O}}.$$

Здесь $E_{\mathrm{Me}_{x-1}}$ – полная энергия решетки металла с вакансией, $E_{\mathrm{O_2}}$ – полная энергия молекулы кислорода, $E_{\mathrm{Me}_{x-1}\mathrm{O}}$ и $E_{\mathrm{Me}_{x-1}\mathrm{O}}$ – полная энергия твердого раствора Me_xO с вакансией и без нее, E_{Me} – полная энергия решетки чистого металла в расчете на один атом, x и y – количество атомов металла в расчетной ячейке.

Результаты

Рассчитанные значения энергий, а также параметров решеток представлены в табл. 1. Анализ результатов в таблице 1 показал, что кислород активно связывается с цирконием (все значения энергий связи δE_{O} положительны и превышают 5,3 эВ). Концентрация кислорода в твердом растворе $\mathrm{Zr}_x\mathrm{O}$ слабо влияет на его энергию связи с металлом. В твердом растворе $\mathrm{Cr}_{36}\mathrm{O}$ энергия связи кислорода отрицательна, что говорит о том, что кислороду энергетически выгоднее находиться в молекулярном виде, чем формировать связи с решеткой чистого хрома. Однако при более высокой концентрации кислорода в хроме его энергия связи становится положительной.

Таблица 1

Энергии связи кислорода, образования вакансии и кислород-вакансионного комплекса в различных системах хрома и циркония

Система	δE_{O}, эВ	δE_{vac}, эВ	δE_{vac-O}, эВ	a, Å	b, Å	c, Å
Cr_{54}	–	2,68	–	2,835	–	–
$\mathrm{Cr}_{16}\mathrm{O}^{O}$	1,16	–	–	2,836	–	2,971
$\mathrm{Cr}_{16}\mathrm{O}^{T}$	0,89	–	–	2,903	2,854	2,903
$L\mathrm{Cr}_{36}\mathrm{O}^{O}$	-9,49	–	–	2,930	–	–
$\mathrm{Cr}_{36}\mathrm{O}^{T}$	-2,03	–	–	2,940	–	–
$\mathrm{Cr}_{53}\mathrm{O}^{O1}$	3,43	0,42	–2,27	2,832	–	2,841
$\mathrm{Cr}_{53}\mathrm{O}^{O2}$	1,96	1,89	–0,80	2,870	2,828	2,828
Zr_{54}	–	2,02	–	3,230	–	5,170
$\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}^{O}$	6,39	–	–	3,244	–	5,174
$\mathrm{Zr}_{16}\mathrm{O}^{T}$	5,39	–	–	3,277	–	5,198
$\mathrm{Zr}_{36}\mathrm{O}^{O}$	6,26	–	–	3,233	–	5,184
$\mathrm{Zr}_{36}\mathrm{O}^{T}$	5,41	–	–	3,247	–	5,174
$\mathrm{Zr}_{53}\mathrm{O}^{O}$	6,03	2,38	0,36	3,226	–	5,135
$\mathrm{Zr}_{53}\mathrm{O}^{T}$	5,47	2,93	0,92	3,240	3,216	5,135

Как видно из данных, представленных в табл. 1, образование вакансий в цирконии энергетически более выгодно чем в хроме. При наличии в хроме вакансии кислороду энергетически выгоднее формировать связи с хромом, чем находиться в молекулярном виде. Наличие вакансий в решетке циркония слабо влияет на энергию связи кислорода с металлом. Энергия образования вакансии в твердом растворе $Cr_{54}O$ заметно ниже чем в решетке чистого хрома. При этом энергия образования кислород-вакансионного комплекса отрицательная, что указывает на энергетическую стабильность этого комплекса. Растворение кислорода в цирконии повышает энергию образования вакансии в решетке металла. Энергия образования кислород-вакансионного комплекса в цирконии имеет положительные значения, что говорит о неустойчивости данного комплекса.

Распределение электронной плотности в твёрдых растворах $Cr_{53}O$ и $Zr_{53}O$ представлено на рис. 1. Из рисунка видно, что внесение примеси кислорода в решетку Zr вблизи вакансии слабо влияет на распределение электронной плотности в окрестности вакансии, в тоже время размещение атома кислорода в энергетически наиболее выгодном октаэдрическом междоузлии O1 вблизи вакансии в Cr заметно уменьшает объем области низкой электронной плотности (менее 0,01 эл./Å^3) в вакансии.

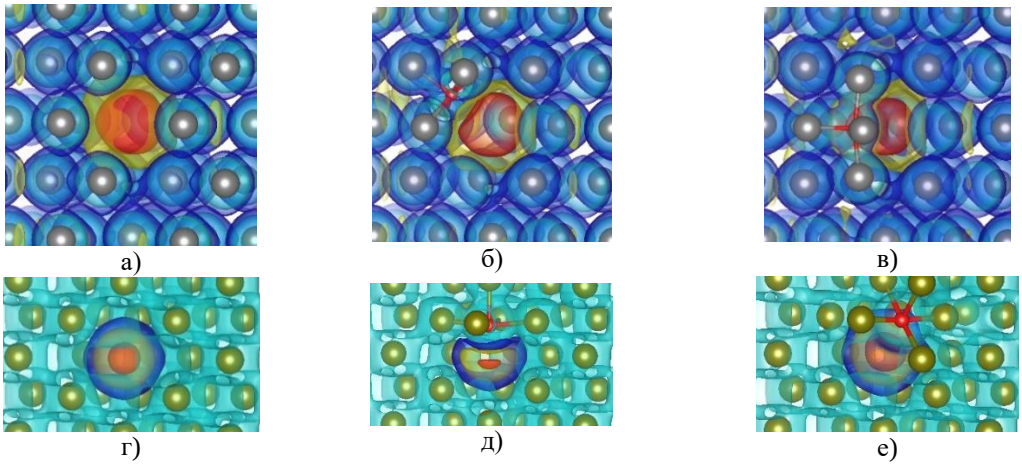


Рис. 1. Распределение валентных электронов в системах с вакансиями Zr_{53} (а), Cr_{53} (г) и в твердых растворах $Zr_{53}O^{O}$(б), $Zr_{53}O^{T}$(в), $Cr_{53}O^{O1}$ (д), $Cr_{53}O^{O2}$ (е). Атомы хрома – желтые, циркония – серые, кислорода – красные. Изоповерхности электронной плотности 0,01 эл./Å^3, 0,02 эл./Å^3, 0,03 эл./Å^3, 0,05 эл./Å^3 выделены красным, желтым, синим и бирюзовым цветом соответственно

Заключение

Проведено первопринципное исследование атомной и электронной структур твёрдых растворов растворах Cr_xO и Zr_xO в присутствии вакансий. В ходе исследования было выяснено, что энергия образования кислород-вакансионного комплекса в хроме отрицательная, то есть вакансии захватывают кислород, в следствии чего вероятность его проникновения в цирконий с последующим окислением понижается, что доказывает целесообразность использования хрома в качестве защитного покрытия для ТВЭЛов, изготовленных из циркония.

Список литературы

1. Zinkle S. J. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 448. – P. 374-379.

2. Jianqiao Yang, Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 895. – P. 162450.

3. Dong Wang, Isothermal experiments on steam oxidation of magnetron-sputtered chromium-coated zirconium alloy cladding at 1200 ℃ // Corrosion Science. – 2022. – Vol. 206. – P. 110544.

УДК 620.18, 532.6, 620.193

Влияние различных методов пассивации на структуру, смачивание и коррозионную стойкость сплавов на основе никелида титана

В.Г. Рыжакова, Е.А. Большевич, С.А. Пахолкина
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

Effect of different passivation methods on structure, wetting and corrosion resistance of titanium nickelide-based alloys

V.G. Ryzhakova, E.A. Bolshevich, S.A. Pakholkina
Scientific Supervisor: Ph.D. N.V. Artyukhova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ryzhakova.v@yandex.ru

Abstract. *Three passivation methods were investigated in this work: vacuum heat treatment, heat treatment in air and anodizing. The surface structure of the samples was investigated both in the initial state and after corrosion tests. For each type of specimens, the wetting edge angle was measured, from which the values of adhesion work and surface energy were calculated. In addition, the corrosion resistance of the investigated samples was evaluated. As a result, it was found that anodizing in solution (1HCl + 9CH₃COOH) provides the most optimal parameters of corrosion resistance.*

Key words: *TiNi, microstructure, corrosion resistance, wetting.*

Введение

Уникальные свойства сплавов на основе никелида титана (TiNi), такие как эффект памяти формы, сверхэластичность, биосовместимость и коррозионная стойкость, обеспечили их востребованность в изготовлении имплантатов. В связи с этим, в настоящее время проводится большое количество исследований, посвященных применению TiNi в различных областях медицины [1]. Ключевое значение для применения TiNi в качестве имплантатов имеет его высокая коррозионная стойкость. Внутри организма, в агрессивной биологической среде, материал контактирует с кровью и межклеточной жидкостью. Недостаточная коррозионная стойкость может привести к разрушению материала и выделению продуктов коррозии в организм.

На данный момент существует множество исследований, посвященных улучшению коррозионной стойкости никелида титана с использованием различных методов, таких как термообработка на воздухе, ионная имплантация, нанесение покрытий и анодирование. Но до сих пор оптимальный метод достижения максимальной защиты от коррозионных разрушений не определен. Таким образом, выявление оптимального способа улучшения коррозионной стойкости никелида титана является актуальной задачей.

Исследования [2, 3] показывают, что термическая обработка TiNi на воздухе при температурах 400–500 °C позволяет сформировать тонкий оксидный слой с оптимальным составом. Анодирование в растворах с ионами хлора или фтора, согласно работе [4], создает на поверхности нанотрубчатую оксидную структуру, увеличивающую толщину слоя без ухудшения коррозионных свойств. Эти результаты подтверждают необходимость дальнейших исследований для определения оптимальных режимов пассивации, которые обеспечат максимальную коррозионную стойкость никелида титана. Настоящая работа посвящена исследованию влияния трех методов пассивации на коррозионную стойкость никелида титана и определению наиболее благоприятного для используемого материала.

Экспериментальная часть

В работе использовались монолитные пластины TiNi (50,2 ат. % Ni) размером 40x15x2 мм, полученные методом прокатки. Исследуемых образцы подверглись термообработке в вакууме, термообработке на воздухе и анодированию.

Термообработка в вакууме проводилась при трех температурах 400 (TiNi-400(V)), 450 (TiNi-450(V)) и 500 °C (TiNi-500(V)) в течении 60 минут в электровакуумной печи СНВЭ-1,31/16-И4. Отжиг на воздухе проводился при температурах 400 (TiNi-400(A)), 450 (TiNi-450(A)) и 500 °C (TiNi-500(A)) в течении 60 минут в трубчатой печи типа СУОЛ. Анодирование проводилось при комнатной температуре в течение 2 минут при напряжении 10 В и токе 0,15 А: для образца TiNi-HCl в растворе 1 (1HCl + 9CH_3COOH), для образца TiNi-$HClO_4$ в растворе 2 (1$HClO_4$ + 20CH_3COOH). Также в работе для сравнения использовалась исходная пластина без обработок (TiNi-исх), обработанная в растворе кислот (3H_2O + 2HNO_3 + 1HF) для удаления массивного оксидного слоя.

Методом оптической микроскопии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали структуру поверхности и оценили состояние пластин TiNi до и после коррозионных испытаний с использованием микроскопов Axio Zoom V16 и Quanta 200 3D, соответственно. Химический состав поверхностных слоев экспериментальных образцов определяли методом энергодисперсионного спектроскопия (ЭДС) с использованием микроанализатора EDAX ECON IV. При этом съемку проводили с определенной площади образца. Исследование параметров шероховатости проводили с помощью интерференционного микроскопа профилометра «МНП-1». Для оценки смачиваемости поверхности исследуемых образцов использовался анализатор формы. Поверхностные энергии определены по методу Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кельбле (OWRK).

Исследование коррозионных параметров монолитного материала на основе никелида титана проводили методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в физиологическом растворе (0,9 % NaCl), при температуре 25 °C с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х и трехэлектродной ячейки. Скорость коррозии материала рассчитывали с использованием значений плотности тока коррозии по следующей формуле (ASTM G102):

$$C_{кор} = 3{,}27 \times 10^{-3} j_{кор} EW/\rho,$$

где $j_{кор}$ – плотность тока, EW – эквивалентный вес материала, ρ – плотность материала.

Результаты

Структурные исследования показали, что поверхность всех пластин представляет собой совокупность углублений различной формы и характеризуется ручьистым рельефом, обусловленный процессом прокатки. Термообработка на воздухе приводит к изменению цвета поверхности из-за интерференции на оксидном слое разной толщины. Другие виды обработки не привели к существенным визуальным изменениям поверхности образцов.

Выявлено, что повышение температуры термообработки приводит к сглаживанию поверхности. ЭДС показал, что на поверхности образца TiNi-400(A) формируется оксидный слой, содержащий 15 ат. % кислорода, при этом содержание Ti и Ni составляет 41 ат. % и 44 ат. %, соответственно. Увеличение температуры термообработки привело к росту концентрации кислорода в поверхностном слое до 19 ат. %. В результате термообработки в вакууме при 400 °C на поверхности образца TiNi-400(V) формируется поверхностный слой, в состав которого входят 10 ат. % C, 6 ат. % O, 41 ат. % Ti и 43 ат. % Ni. Последующее увеличение температуры не оказывает значительного влияния на состав поверхностного слоя.

Анализ структуры образцов после коррозионных испытаний выявил наличие коррозионных повреждений на всех исследуемых образцах, размеры которых варьировались от 25 до 500 мкм, при этом наиболее интенсивные разрушения наблюдались после

термообработки в вакууме. С помощью РЭМ установлено наличие точечной, язвенной и подповерхностной коррозии.

Анализ параметров коррозии показал, что увеличение температуры термообработки в вакууме приводит к снижению коррозионной стойкости материала. Это обусловлено формированием тонкого поверхностного слоя, содержащего кислород и углерод. Установлено, что образец, подвергнутый термообработке на воздухе при 400 °C, обладает высокой коррозионной стойкостью, благодаря тонкому и однородному оксидному слою. Однако дальнейшее увеличение температуры приводит к ухудшению коррозионных параметров из-за утолщения и увеличения дефектности оксидного слоя [5]. Наилучшую коррозионную стойкость показал образец TiNi-HCl, благодаря формированию нанотрубчатого оксидного слоя.

Важной характеристикой поверхности имплантата является смачиваемость, которая определяется величиной краевого угла (θ). Установлено что высокая шероховатость (Ra) поверхности приводит к снижению краевого угла смачивания, тогда как низкая шероховатость приводит к его повышению. При термообработке в вакууме при увеличении температуры обработки Ra увеличивается с 12,86 мкм до 22,96 мкм, при этом θ изменяется с 78,53 ° до 60,89 °. Аналогичная зависимость наблюдается при термообработке на воздухе, при этом после 450 °C краевой угол смачивания становится меньше, чем у исходного образца. TiNi-HCl демонстрирует высокую шероховатость (Ra = 37,14 мкм) и низкий краевой угол смачивания (θ = 60,96°), в то время как второй анодированный образец показывает худшие результаты. Полученные значения краевого угла смачивания оказывают влияние на работу адгезии и поверхностную энергию. Для образцов с высоким смачиванием поверхности характерны более высокие значения работы адгезии, которые способствует интеграции имплантата в ткани и препятствует образованию рубцовой ткани в зоне контакта.

Заключение

Исследовано влияние различных методов пассивации на поверхностные свойства и коррозионную стойкость никелида титана. Установлено, что для поверхности экспериментальных образцов до коррозионных испытаний характерна ручьистая структура, которая задается методом прокатки. Результаты энергодисперсионного анализа выявили различия в составе поверхностных слоев в зависимости от условий термообработки. После коррозионных испытаний для всех образцов, подверженных пассивации, наблюдается язвенная, точечная и подповерхностная коррозия. Установлено, что образец TiNi-HCl наиболее устойчив к коррозии, потому что имеет наименьшее значение скорости коррозии.

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

Список литературы

1. Anikeev S.G., Hodorenko V.N., Kaftaranova M.I., et al. Porous TiNi material manufactured via self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and chemical treatment for ophthalmological implants // Materials Today Communications. – 2024. – V. 40.

2. Zhu L., Trepanier C., Pelton A.R., Fino J. Oxidation of nitinol and its effect on corrosion resistance // Proceedings of the ASM Materials & Processes for Medical Device Conference. – 2004. – P. 156–161.

3. Firstov G.S., Vitchev R.G., Kumar H., et al. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy // Biomaterials. – 2002. – Vol. 23. – P. 4863–4871.

4. Hang R., Zhao F., Yao X., et al. Self-assembled anodization of NiTi alloys for biomedical applications // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 517.

5. Eftifeeva A. S., Panchenko E. Y., Fatkullin I. D. [et al.] The Cyclic Stability of Superelasticity in Aged Ti49.3Ni50.7 Single Crystals with Oxide Surface // Metals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1–9.

УДК 548.55:544.015.4

Влияние углерода на температуры ГЦК-ГПУ мартенситного превращения и эффект памяти формы в монокристаллах CrFeMnCoNi высокоэнтропийного сплава

А.А. Сараева
Научный руководитель: с.н.с., д.ф.-м.н. И.В. Киреева
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: Anastasia16-05@yandex.ru

Effect of carbon on FCC-HCP martensitic transformation temperatures and shape memory effect in CrFeMnCoNi high-entropy alloy single crystals

A.A. Saraeva
Scientific Supervisor: Dr. I.V. Kireeva
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Anastasia16-05@yandex.ru

Abstract. *It is shown that at a carbon concentration of 0.1 at. %, the reversible FCC-HCP martensitic transformation has a start temperature M_s = 250 K of the forward martensitic transformation and a temperature range of martensite formation under load of ΔT = 130 K. The magnitude of the shape memory effect depends on the deformation conditions and was 12,4 % under isothermal deformation at M_s temperature, and 9,4 % under isobaric deformation at an external tensile stress σ_{tr} = 125 MPa.*

Key words*: single crystals, reversible FCC-HCP martensitic transformation, shape memory effect, solid solution carbon strengthening.*

Введение

Одним из эффективных способов упрочнения сплавов является легирование атомами внедрения, такими как азот и углерод. Твердорастворное упрочнение атомами углерода увеличивает напряжение $\sigma_{0,1}$ исходной фазы, понижает температуру начала прямого мартенситного превращения (МП) при охлаждении M_s [1] и улучшает эффект памяти формы (ЭПФ) (повышает циклическую стабильность ЭПФ) [2]. Углерод в малых концентрациях до 0,3 мас. % (~ 1,4 ат. %) может появляться в высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) в качестве примесей при плавке и в процессе обработки и оказывать влияние на развитие ГЦК-ГПУ МП и величину ЭПФ. На данный момент работ по влиянию углерода 0,1 ат. % на ГЦК-ГПУ МП и ЭПФ ВЭС $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_5$ в литературе недостаточно для понимания особенностей развития термоупругого ГЦК-ГПУ МП под нагрузкой и связанного с ним ЭПФ.

В настоящей работе представлены исследования влияния малой концентрации 0,1 ат. % углерода на температуры ГЦК-ГПУ МП и величину ЭПФ в монокристаллах ВЭС $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$ (ат. %), ориентированных вдоль [$\bar{1}$44] направления при деформации растяжением. Выбор ориентации обусловлен максимальным значением ЭПФ 15,6 %, который был ранее получен в безуглеродистом ВЭС $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ (ат. %) [3]. Углерод малой концентрации 0,1 ат. % находится в твердом растворе и не образует карбидных фаз [2]. Для установления влияния углерода на ГЦК-ГПУ МП и ЭПФ эти свойства были исследованы на ВЭС $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ (ат. %) без углерода [3].

Экспериментальная часть

Монокристаллы $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ и $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$ (ат. %) ВЭС выращивали методом Бриджмена в атмосфере гелия. Углерод 0,1 ат. % вводили добавлением лигатуры через сплав железо-углерод. Кристаллы гомогенизировали в атмосфере гелия при 1473 К в течение 48 ч с последующей закалкой в воду. Образцы в форме двойной лопатки с рабочей длиной 12 мм и

поперечным сечением 2×1,5 мм^2 вырезали на электроискровом станке. Температуры ГЦК-ГПУ МП определяли по температурной зависимости электросопротивления ρ(T) в интервале температур от 77 до 623 К. Напряжения на пределе текучести $\sigma_{0,1}$ при температурах от 77 до 573 К исследовали на универсальной испытательной машине Instron 5969 при скорости деформации 4×10^{-4} с$^{-1}$. ЭПФ в циклах «охлаждение-нагрев» при $\sigma_{вн}$ исследовали на дилатометре, где охлаждение осуществляли под нагрузкой, а нагрев проводили без нагрузки.

Результаты

Температуры ГЦК-ГПУ МП для монокристаллов ВЭС $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ и $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$ (ат. %) представлены в табл. 1. Анализ данных показал, что легирование углеродом увеличивает температуры M_s на 55 К и A_f на 25 К, интервал переохлаждения $\Delta M = M_f - M_s$ на 90 К и перегрева $\Delta A = A_f - A_s$ на 20 К и уменьшает термический гистерезис $\Delta T_h = A_f - M_s$ на 30 К относительно монокристаллов без углерода.

Таблица 1

Температуры ГЦК-ГПУ мартенситного превращения ГЦК высокоэнтропийных сплавов

Сплав	Температуры ГЦК-ГПУ мартенситного превращения, К						
	M_s	M_f	A_s	A_f	$\Delta M = M_f - M_s$	$\Delta A = A_f - A_s$	$\Delta T_h = A_f - M_s$
$Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ [3]	195	185	335	375	10	40	180
$Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$	250	150	340	400	100	60	150

В табл. 2 представлены механические свойства и ЭПФ в кристаллах с углеродом и без. Анализ данных показывает, что для обоих ВЭС минимальные напряжения на пределе текучести $\sigma_{0,1}$ наблюдаются при температуре M_s, а максимальные $\sigma_{0,1}$ наблюдаются при температуре M_d, при которой напряжения $\sigma_{0,1}$ исходной высокотемпературной фазы равны напряжениям $\sigma_{0,1}$ для образования мартенсита под нагрузкой. Видно, что $\sigma_{0,1}(M_s)$ в ВЭС без углерода оказались выше на 50 МПа, чем в ВЭС с углеродом, а $\sigma_{0,1}(M_d)$ для двух ВЭС оказались близкими. Следовательно, углерод концентрацией 0,1 ат. % не упрочняет исходную ГЦК фазу. При этом в кристаллах с углеродом температурный интервал образования мартенсита под нагрузкой $\Delta T = M_d - M_s = 130$ К и отношение $\sigma_{0,1}(M_d) / \sigma_{0,1}(M_s) = 2,3$ больше, чем $\Delta T = 115$ К и $\sigma_{0,1}(M_d) / \sigma_{0,1}(M_s) = 1,5$ в кристаллах без углерода.

Таблица 2

Механические характеристики и эффект памяти формы ГЦК высокоэнтропийных сплавов

Сплав	Механические характеристики и эффект памяти формы					
	$\sigma_{0,1}(M_s)$, МПа	$\sigma_{0,1}(M_d)$, МПа	$\sigma_{0,1}(M_d) / \sigma_{0,1}(M_s)$	$\Delta T = M_d - M_s$, К	max ЭПФ при $\sigma_{вн}$, %	max ЭПФ при Ms, %
$Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ [3]	125	183	1,5	115	15,6 % при $\sigma_{вн}$ = 160 МПа	12,6
$Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$	75	170	2,3	130	9,4 % при $\sigma_{вн}$ = 125 МПа	12,4

На рис. 1 и в табл. 2 представлен ЭПФ в ВЭС с углеродом и без. Показано, что ЭПФ при ГЦК-ГПУ МП зависит от условий деформации: изобарической при постоянной внешней нагрузке $\sigma_{вн}$ в циклах «охлаждение-нагрев» и изотермической при постоянной температуре в циклах «нагрузка-разгрузка». При изотермической деформации при M_s ЭПФ имеет близкие значения в кристаллах с углеродом и без (таблица 2). При изобарической деформации ЭПФ в монокристаллах с углеродом оказался меньше, чем в кристаллах без углерода: в кристаллах

без углерода максимальная обратимая деформация или ЭПФ $\varepsilon_{обр}$ = 15,6 % получена при $\sigma_{вн}$ = 160 МПа и ΔT_h = 170 К, когда при охлаждении деформация превращения $\varepsilon_{прев}$ = 16 % [3], а в кристаллах с углеродом максимальная $\varepsilon_{обр}$ = 9,4 % получена при $\sigma_{вн}$ = 125 МПа и ΔT_h = 145 К, когда $\varepsilon_{прев}$ = 9,8 %. При $\sigma_{вн}$ = 150 МПа в кристаллах без углерода $\varepsilon_{прев} = \varepsilon_{обр}$ = 15 %, а в кристаллах с углеродом $\varepsilon_{прев}$ = 10,8 % > $\varepsilon_{обр}$ = 9,2 % (рис. 1).

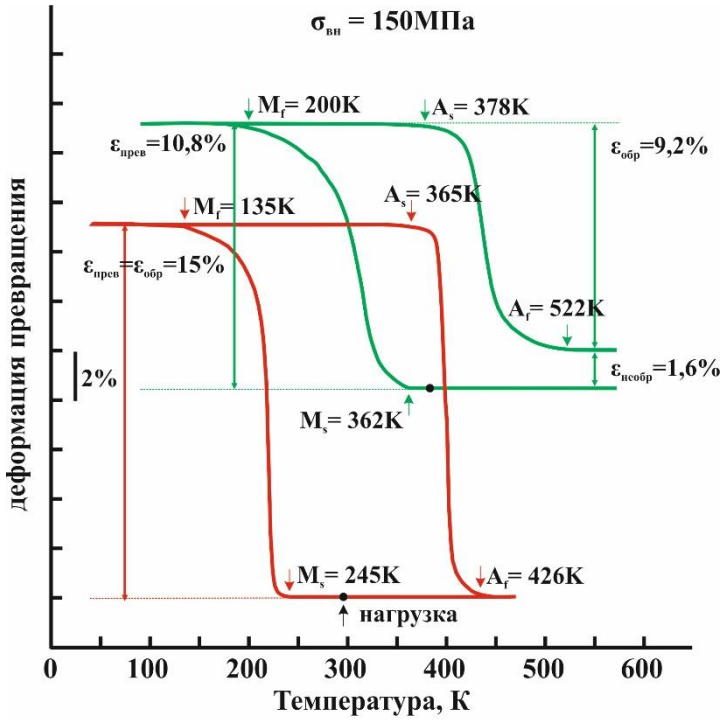


Рис. 1. Эффект памяти формы [$\bar{1}$44] монокристаллов ВЭС $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$ и $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{34,5}Ni_{5,5}$ при изобарической деформации растяжением

Заключение

Впервые на [$\bar{1}$44] монокристаллах ВЭС $Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Co_{35}Ni_{4,9}C_{0,1}$ (ат. %) с обратимым ГЦК-ГПУ МП при деформации растяжением показано, что концентрация углерода 0,1 ат. % не подавляет обратимое МП и ЭПФ. Максимальная величина ЭПФ составила 12,4 и 9,4 % при изотермической деформации при M_s и при изобарической деформации при $\sigma_{вн}$ = 125 МПа, соответственно.

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

Список литературы

1. Peng H., Song F., Wang S., Zhang C., Wen Y. Role of carbon in improving the shape memory effect of Fe–Mn–Si–Cr–Ni alloys by thermo-mechanical treatments // Smart Materials and Structures. – 2015. – Vol. 24, № 055010. – P. 10.

2. Otsuka K., Wayman C.M. Shape Memory Materials. – Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998. – P. 284.

3. Kireeva I.V., Chumlyakov Y.I., Saraeva A.A., Vyrodova A.V. Giant shape memory effect of the [144]-oriented FCC CrMnFeCoNihigh-entropy alloy single crystals with FCC↔HCP martensitic transformation // Scripta Materialia. – 2023. – Vol. 235, № 115621. – P. 5.

УДК 543.422

Новый уникальный метод точного определения потенциальной функции молекул на основе спектров микроволновых и субмиллиметровых волн: двухатомная молекула

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 unique method for the precise determination of the intramolecular potential energy surface on the basis of microwave and submillimeter-wave spectra: diatomic molecules as a relevant illustration

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. *A new method for the precise semiempirical determination of the basic parame ters (structural parameters and parameters of the intramolecular potential energy surface, PES) of a molecule on the basis of highly accurate experimental data from the microwave and submillimeter-wave regions is suggested. The options and advantages of this method in comparison with the other methods of molecular PES determination are discussed using a diatomic molecule as an appropriate illustration. The HCl molecule is exploited as a suitable example. It is shown with this example that the use of a very limited number (ten for H35Cl and five for D35Cl) of submillimeter-wave line positions allows one to determine the values of the equilibrium rotational parameter, harmonic frequency, and anharmonic coefficients of the third, fourth, and fifth order with accuracy of 0.01 %, 0.01 %, 0.01 %, 2.1 %, and 10.1 %, respectively, in comparison with the analogous results obtained from extensive infrared studies.*

Keywords: *intramolecular potential energy surface; diatomic molecule; basic parameters of HCl molecule*

Введение

Внутримолекулярная потенциальная гиперповерхность – это математическая конструкция, описывающая взаимодействие между атомами внутри молекул. Максимально точное определение внутримолекулярной потенциальной гиперповерхности молекулы в течение длительного времени было (и продолжает оставаться) одной из важнейших задач физической химии. В современной физической химии для определения параметров внутримолекулярных потенциальных гиперповерхностей (в случае двух–атомных молекул – функций) (ВПФ) большинства молекул обычно используются два основных метода: метод прямого квантово механического расчета (использующий различные модификации метода ab initio) [1, 2] и полуэмпирический метод [3, 4], основанный, с одной стороны, на знании с высокой точностью положения линий исследуемой молекулы в достаточно широком инфракрасном спектральном диапазоне, а с другой – на возможности для получения набора соотношений в аналитической форме, позволяющих связать требуемые параметры ВПФ со спектроскопическими параметрами, полученными из экспериментальных данных (такими как частоты гармоник, ангармонические коэффициенты и параметры резонансного взаимодействия), с другой стороны.

Недостатки методов

Основным преимуществом первого (ab initio) метода является то, что он позволяет получить более (для малых молекул) или менее (для больших молекул) корректное качественное описание ВПФ молекул в широком диапазоне изменений длин связей и углов между связями. В то же время, при использовании современных суперкомпьютеров даже для самых маленьких молекул (мы не говорим о молекулах с числом ядер более 4) точность предсказания как положений линий, так и численных значений параметров ВПФ значительно ниже в сравнении с точностью современных экспериментов в инфракрасной области (или, более того, в областях микроволновых и субмиллиметровых волн). В то же время, с количественной точки зрения, полуэмпирический метод дает значительно лучшие результаты в окрестности равновесной конфигурации молекулы по сравнению с методами ab initio. Наилучшие результаты, конечно, могут быть получены при использовании комплексного подхода, который заключается в первоначальном расчете с последующей калибровкой полученных результатов по данным, полученным в результате полуэмпирического анализа. В любом случае, определение как можно более точных полуэмпирических параметров ВПФ для конкретной молекулы является очень важной и целесообразной задачей.

Если говорить о полуэмпирическом определении ВПФ на основе высокоточных экспериментальных инфракрасных данных, то это очень сложно, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, для реализации полуэмпирической процедуры даже для простейшей многоатомной (трех–/четырех–атомной) молекулы необходимо располагать высокоточной экспериментальной информацией о большом количестве не только основных и первых обертоновых частотно–колебательных диапазонов, но и для ряда обертоновых и комбинационных диапазонов высокого порядка. Однако этого (особенно если принять во внимание наличие многочисленных резонансных взаимодействий и так называемых “запрещенных” зон практически для любой многоатомной молекулы) в реальности практически никогда не происходило. Другая (вероятно, еще более серьезная проблема) заключается в следующем: необходимо иметь (или определять) соответствующие аналитические соотношения, которые связывали бы спектроскопические параметры, полученные в результате анализа высокоточных экспериментальных данных, с желаемыми параметрами ВПФ. Вывод таких формул требует использования поправок высокого порядка операторной теории возмущений [4–6], что является чрезвычайно сложной задачей, если говорить о колебательных параметрах высокого порядка и необходимых для корректного учета параметров резонансного взаимодействия различного типа.

Преимущества нового подхода

В данной работе приводятся некоторые соображения, которые позволят решить задачу полуэмпирического определения параметров ВПФ молекул (до силовых параметров пятого–шестого порядка для простых молекул или до силовых параметров четвертого–пятого порядка для молекул с пятью и более ядрами) на основе высокоточных экспериментальных данных в микроволновом и субмиллиметровом диапазонах волн. Такая возможность основана на трех основных моментах. Во–первых, в микроволновом и субмиллиметровом диапазонах волн очень высокая точность данных, которая дает возможность определять параметры вращения молекулы с точностью до 8–9 значащих цифр; центробежные параметры могут быть определены по экспериментальным данным с точностью до 6–7 значащих цифр. Второе преимущество заключается в значительно более простом алгоритме вывода формул/соотношений, которые свяжут необходимые «экспериментальные» спектроскопические параметры даже с силовыми параметрами ВПФ молекул высокого порядка. Важно также, что в этом случае отсутствуют проблемы как резонансных взаимодействий, так и необходимости учитывать сильно возбужденные колебательные состояния. Знание результатов и положений теории изотопного замещения [7] является

третьим полезным базовым моментом, поскольку только совместное рассмотрение как можно большего числа различных изотопологов молекулы может дать возможность решить проблему. И, в этой связи, следует отметить, что, в отличие от использования инфракрасных экспериментальных данных, даже экспериментальная регистрация небольшого количества линий нескольких изотопологов дает возможность получить правильные значения их спектроскопических параметров, которые могут быть использованы в дальнейшем анализе и число таких различных изотопологов может быть достаточно большим.

Как «инструмент» для иллюстрации возможностей и особенностей предлагаемой процедуры в данной работе рассмотрена простейшая молекула, а именно двухатомная.

Результаты

В качестве результата данной работы, можно сделать вывод, что предложенный метод определения основных молекулярных параметров на основе микроволновых и субмиллиметровых экспериментальных данных является правильным и значительно эффективным. Кроме того, метод дает возможность получения значительно более обширной и корректной количественной информации о параметрах ВПФ по сравнению с существующим аналогичным полуэмпирическим методом, который основан на ИК-экспериментальных данных или на результатах расчетов ”ab initio“.

В ходе данной работы был предложен новый метод точного полуэмпирического определения основных параметров (структурных параметров и параметров внутримолекулярной потенциальной функции, ВПФ) молекулы на основе высокоточных экспериментальных данных в микроволновой и субмиллиметровой областях спектра. Возможности и преимущества этого метода по сравнению с другими методами молекулярного определения ВПФ обсуждаются с использованием двухатомной молекулы в качестве подходящей иллюстрации. В качестве примера используется молекула HCl. На этом примере показано, что использование очень ограниченного числа (десять для $H^{35}Cl$ и пять для $D^{35}Cl$) положений линий из субмиллиметрового диапазона длин волн позволяет определять значения равновесного параметра вращения, гармонической частоты и коэффициентов ангармонизма третьего, четвертого и пятого порядка с точностью до 0,01 %, 0,01 %, 0,01 %, 2,1 %, и 10,1 %, соответственно, по сравнению с аналогичными результатами, полученными в результате обширных инфракрасных исследований.

Список литературы

1. Koch S., Kutzelnigg W. Comparison of CEPA and CP–MET methods // Theoretica Chimica Acta. − 1980. – Vol. 59. – P. 387–411. − URL: https://doi.org/ 10.1007/BF00553396.

2. Mladenovic M., Botschwina P., Puzzarini C. Six–dimentional potential energy surface ond rovibrational energies of the HCCN radical in the ground electronic state // J. Chem. Phys. − 2006. – Vol. 110. – P. 5520–5529. − URL: https://doi.org/10.1021/jp056743u.

3. Nielsen H.H. The vibration–rotation energies of molecules // Review of Modern Physics. − 1951. – Vol. 23. – P. 90–136. − URL: https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.90.

4. Kuchitsu K., Morino Y. Estimation of anharmonic potential constants. II. Bent XY2 molecules // Bull. Chem. Soc. Japan. − 1965. – Vol. 38. – P. 814–824. − URL: https://doi.org/10.1246/bcsj.38.814.

5. Papousek D., Aliev M.R. Molecular vibrational–rotational spectra // Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam, 1982. – 323 p.

6. Cheglokov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov AS., Cherepanov V.N., Makushkin Yu.S., Malikova A.B. On the determination ofspectroscopic constants as functions of intramolecular parameters // Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys. − 1989. − Vol. 22. – P. 997–1015. − URL: https://doi.org/10.1088/0953-4075/22/7/009

7. Bykov A.D., Makushkin Yu.S., Ulenikov O.N. On isotope effects in polyatomic molecules: Some comments on themethod // J. of Mol.Spectrosc. − 1981. − Vol. 85. – P. 462–479. − URL: https://doi.org/ 10.1016/0022-2852(81)90217-4.

УДК 538.91

Влияние Nb на проявление функциональных свойств в низконикелевых поликристаллах $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$

А.И. Тагильцев, А.С. Ефтифеева, М.В. Жердева
Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. Е.Ю. Панченко
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: antontgl@mail.tsu.ru

Effect of Nb concentration on functional properties in Ni-low $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$ polycrystals

A.I. Tagiltsev, A.S. Eftifeeva, M.V. Zherdeva
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. E.Yu. Panchenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: antontgl@mail.tsu.ru

Abstract. *In the present paper, the Nb alloying on Ni-low NiTiHf polycralls was studied. The Nb addition results in the homogenous distribution of chemical composition, the slightly decrease of transformation temperatures and the appearance of high-temperature shape memory effect.*
Key words*: shape memory effect, polycrystals, alloying.*

Введение

Создание новых материалов, способных испытывать термоупругие мартенситные превращения, в широком температурном интервале, является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения. Основными проблемами, которые возникают в процессе этого, являются низкие прочностные характеристики материала, узкий температурный интервал проявления функциональных свойств (эффекта памяти формы и сверхэластичности), а также недостаточно высокие рабочие температуры сплава [1]. Решением вышеперечисленных проблем является высокопрочный сплав $Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15}$, который способен испытывать B2-B19' мартенситные превращения (МП) [2], однако плохая обрабатываемость ограничивают его широкую эксплуатацию. Именно поэтому в работе использовалось легирование Nb в концентрации 10 %, которое предположительно позволит более точно контролировать характеристические температуры материала, увеличит пластичность и термическую стабильность, а также будет способствовать повышению износостойкости и устойчивости к окислению [3–5].

Экспериментальная часть

Образцы получены методом дуговой плавки из компонентов высокой чистоты (99,99 %). Поликристаллы сплавов $Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15}$ (ат. %) и $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$ (ат. %) вырезались с использованием электроискрового станка и имели форму параллелепипеда с размерами 3x3x6 мм^3. Все материалы подвергались высокотемпературному отжигу 1223 К, 2 часа в среде инертного газа с последующей закалкой в воду для выравнивания химического состава и снятия внутренних напряжений после резки. Характеристические температуры определялись по температурной зависимости удельного сопротивления, а механические испытания на сжатие для обнаружения эффекта памяти формы проводились с использованием дилатометра.

Результаты

Показано, что добавление Nb 10 ат. % эффективно улучшает способность материала к холодной прокатке с деформацией до 60 % без растрескивания за счет уменьшения выделения хрупкой $(Ti, Hf)_2Ni$-фазы и формирования пластичной и мягкой β-Nb-фазы. В то время как аналогичный сплав NiTiHf без Nb растрескивается при деформации 19 %. Это указывает на

потенциал и конкурентоспособность сплавов NiTiHf(Nb) среди высокотемпературных сплавов с памятью формы.

На рис. 1 представлены РЭМ изображения структуры сплавов и элементное картирование, а полученный химический состав матрицы в поликристаллах приведен в табл. 1. Исходя из карт распределения химических элементов, видно, что в низконикелевых поликристаллах $Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15}$ выделяется большая объемная доля вторичной фазы $(Ti, Hf)_2Ni$. Легирование Nb приводит к более равномерному распределению Ti, Ni и Hf (рис. 1), однако распределение Nb в матрице не однородно.

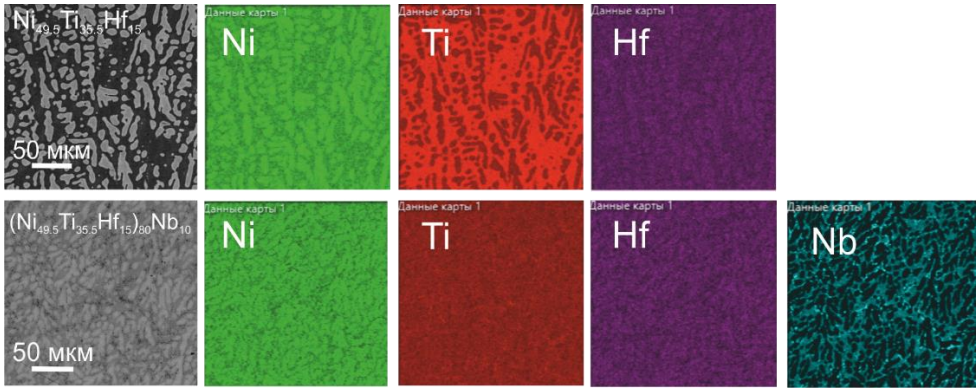


Рис. 1. РЭМ изображения структуры и распределение химических элементов в закаленных низконикелевых поликристаллах NiTiHf(Nb)

Таблица 1

Химический состав матрицы в исследованных поликристаллах

Сплав	Содержание элемента			
	Ni, ат.%	Ti, ат.%	Hf, ат.%	Nb, ат.%
$Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15}$	48,9	37,2	13,9	–
$(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$	47,8	32,6	15,6	4,0

На рис. 2 представлены температурные зависимости электросопротивления ρ(T) для исследованых поликристаллов. Во всех исследуемых сплавах реализуется термоупругое B2–B19' МП. Добавление Nb приводит к уменьшению температур B2–B19' МП: M_s = 437 К, M_f = 413 К, A_s = 444 К, A_f = 473 К для сплава $Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15}$ и M_s = 437 К, M_f = 413 К, A_s = 444 К, A_f = 473 К для сплава $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$.

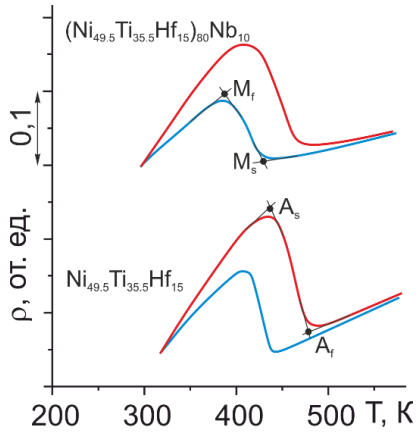


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления ρ(T) для закаленных поликристаллов NiTiHf(Nb)

На рис. 3 представлены кривые деформация-температура ε(T) в термоциклах под сжимающей нагрузкой для поликристаллов сплава $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$. Обнаружено, что в

поликристаллах $Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15}$ эффект памяти формы не наблюдается вплоть до приложения внешних напряжений в размере 500 МПа. На развитие МП под нагрузкой в этих сплавах может оказывать влияние большая объемная доля частиц $(Ti, Hf)_2Ni$-фазы, которая не испытывает МП. Добавление Nb приводит к появлению высокотемпературного ЭПФ с максимальной величиной обратимой деформации 0,3 % за счет уменьшения количества $(Ti, Hf)_2Ni$-фазы, что подтверждается РЭМ исследованиями.

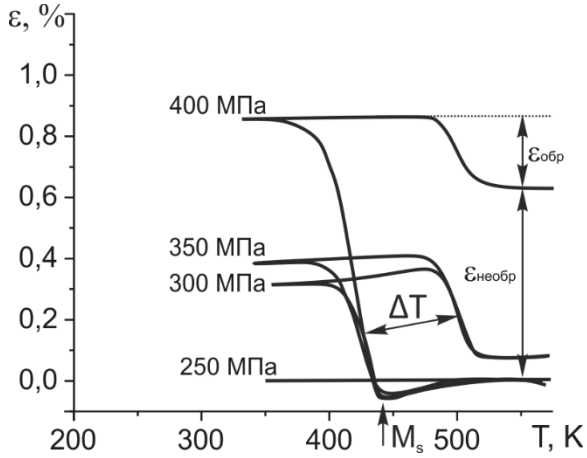


Рис. 3. Кривые ε(T) в циклах охлаждение/нагрев при сжатии для поликристаллов $(Ni_{49,5}Ti_{35,5}Hf_{15})_{90}Nb_{10}$

Заключение

Таким образом, установлены особенности развития B2–B19' МП под нагрузкой при проявлении ЭПФ в поликристаллах низконикелевых сплавов NiTiHf(Nb). Добавление Nb в низконикелевые поликристаллы способствует более равномерному распределению химических элементов в матрице, отсутствию хрупкого разрушения при достижении предела текучести, незначительному уменьшению характеристических температур сплава и появлению высокотемпературного ЭПФ с максимальной величиной обратимой деформации 0.3 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ FSWM-2024-0007.

Список литературы

1. Ma J., Karaman I., Noebe R.D. High temperature shape memory alloys // Int. Mater. Rev. – 2010. – Vol. 55. – P. 257–315.
2. Tong Y.X., Chen F., Tian B., Li L., Zheng Y. Microstructure and martensitic transformation of $Ti_{49}Ni_{51-x}Hfx$ high temperature shape memory alloys // Mater. Lett. – 2009. – Vol. 63. – P. 1869–1871.
3. Kim H.Y., Jinguu T., Nam T., Miyazaki S. Cold workability and shape memory properties of novel Ti–Ni–Hf–Nb high-temperature shape memory alloys // Scr. Mater. – Vol. 65 (9). – P. 846–849.
4. Piao M., Miyazaki S., Otsuka K., Nishida N. Effects of Nb Addition on the Microstructure of Ti–Ni Alloys // Mater. Trans. JIM. – 1992. – Vol. 33 (4). – P. 337–345.
5. Wang G.C., Hu K.P., Tong Y.X., Tian B., Chen F., Li L., Zheng Y.F., Gao Z.Y. Influence of Nb content on martensitic transformation and mechanical properties of TiNiCuNb shape memory alloys // Intermetallics. –2016. – Vol. 72. – P. 30–35.

УДК 538.971: 54-165.3: 548.4

Влияние примесей He и H на характеристики электрон-позитронной аннигиляции в α-Zr и Nb

Д.В. Терентьева, А.Д. Ломыгин
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Л.А. Святкин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dvt17@tpu.ru

The affect of He and H impurities on the electron-positron annihilation characteristics in α-Zr and Nb

D.V. Terenteva, A.D. Lomygin
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D., L.A. Svyatkin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dvt17@tpu.ru

Abstract. *In the work, the S-W parameters of electron-positron annihilation were obtained experimentally and theoretically, and the influence of defects on these parameters was studied. The experimental and theoretical analysis enabled the identification of irradiation-induced defect types.*
Key words*: first-principal calculations, positron annihilation spectroscopy, metal, hydrogen, helium.*

Введение

Материалы на основе циркония и ниобия являются перспективными кандидатами для применения в ядерной энергетике благодаря своим исключительным физико-механическим свойствам. Тем не менее, водородное охрупчивание и радиационное повреждение являются одними из наиболее значимых факторов, ограничивающих срок службы материалов в водородных и ядерных энергетических системах. Одним из перспективных подходов в решении этих проблем является разработка функционально-градиентных материалов (ФГМ) [1]. ФГМ с наноструктурированными металлическими слоями Zr/Nb на подложке из сплава Zr1%Nb предлагают инновационные решения для разработки передовых материалов, способных выдерживать экстремальные условия термоядерных реакторов [2].

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ЭПА) является перспективным методом изучения структуры дефектов в ФГМ, подвергнутых радиационному воздействию и накоплению водорода. ЭПА позволяет исследовать механизмы эволюции дефектов в широком диапазоне их размеров и концентраций. Однако для глубокого понимания экспериментально наблюдаемых закономерностей необходимо дополнить их данными теоретических расчетов, включая подходы, основанные на первых принципах. Целью данной работы является исследование характеристик аннигиляции позитронов в адгезионном слое (цирконий) и коррозионностойком слое (ниобий) при накоплении примесных, вакансионных и примесно-вакансионных дефектов с помощью позитронной спектроскопии и первопринципного моделирования.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были рассчитаны время жизни позитронов, а также *S*- и *W*-параметры аннигиляции позитронов. Данные расчеты были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности в пакете программ ABINIT. Электрон-ионное взаимодействие описывалось методом проекционно-присоединенных волн. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось с использованием обобщенно-градиентного приближения в форме, предложенной Пердью-Бурке-Эрнцернхофом. Корреляционное

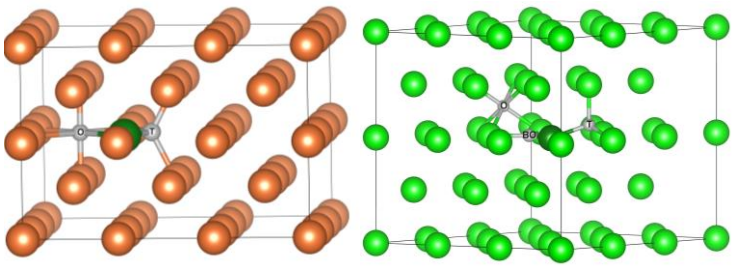
электрон-позитронное взаимодействие учитывалось с использованием приближения локальной плотности в форме, предложенной Боронски-Нейминеном.

Для исследования использовались монослойные покрытия толщиной 1,0 ± 0,1 мкм на основе ниобия и циркония, которые были синтезированы методом магнетронного распыления. В качестве подложек применялись монокристаллические пластины кремния с ориентацией (111), закрепленные в вакуумной камере экспериментальной установки. Облучение протонами проводилось на электростатическом ускорителе ЭСГ-2.5, расположенном в ОЭФ ТПУ (Томск, Россия) пучком протонов с диаметром 5 мм и энергией 1720 кэВ. Исходя из параметров облучения, дозы составили: $3{,}4 \cdot 10^{15}$, $8{,}6 \cdot 10^{15}$, $3{,}4 \cdot 10^{16}$ ион/см^2. Облучение монослойных покрытий Zr/Nb ионами гелия с энергией 25 кэВ было проведено с помощью плазменного источника ионов с ненакаливаемым катодом «ПИОН-1М». Плотность ионного тока при облучении составляла 0,23 мА/см^2. Время облучения было подобрано таким образом, чтобы обеспечить дозу 10^{16}, 10^{17} и 10^{18} ион/см^2.

Анализ структурных дефектов проводился с помощью метода допплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием пучков позитронов переменной энергии в ОИЯИ ЛЯП в г. Дубна. Использовался моноэнергетический пучок позитронов диаметром 5 мм с интенсивностью 10^6 e^+/с. Аннигиляционное γ-излучение регистрировалось детектором на основе особо чистого германия (ОЧГ) модели GEM25P4-70 (AMETEK ORTEC, США) с энергетическим разрешением 1,20 кэВ, интерполированным по линии 511 кэВ. Полученные спектры ДУАЛ анализировались путем определения *S*- и *W*-параметров с помощью программного обеспечения SP-11. Параметр характеризует аннигиляцию позитрон-электронных пар с малым импульсом, происходящую главным образом в открытых объемных дефектах в кристаллической структуре. Параметр W отвечает за химическое окружение места аннигиляции.

Моделирование кристаллической структуры

Для исследования влияния типов дефектов на характеристики электрон-позитронной аннигиляции были рассмотрены суперячейки циркония и ниобия, в которых присутствовали примесные атомы водорода или гелия, вакансия или примесь-вакансионный комплекс. Атомы водорода и гелия независимо друг от друга располагались в тетраэдрическом (Т) и октаэдрическом (О) междоузлиях решетки циркония и ниобия (рис. 1). В цирконии отдельно было рассмотрено междоузлие в базальной плоскости (ВО) над октаэдрическим междоузлием. Установлено, что положение H в O междоузлии Nb и положение He в O междоузлии Zr являются метастабильным и поэтому в дальнейшем не рассматриваются.

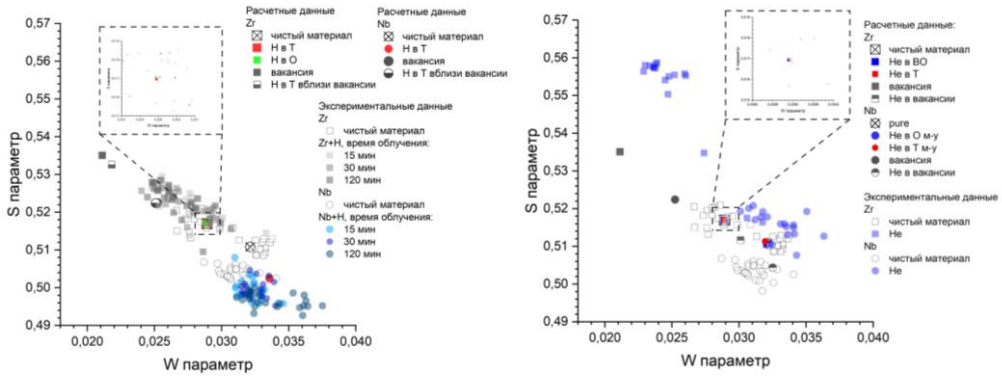


(а) (б)

Рис. 1. Суперячейки ниобия (а) и циркония (б). Оранжевым цветом отмечены атомы ниобия, зеленым – циркония, темно-зеленым – положение вакансий, серым – положения междоузлий

Результаты

На рис. 2 представлено, как наличие дефектов в решетках металлов влияет на *S*- и *W*-параметры электрон-позитронной аннигиляции. Из рис. 2 видно, что теоретические значения *S*- и *W*-параметров чистых Zr и Nb находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.



(а) (б)

Рис. 2. Зависимость S=f(W) для систем металл-водород (а) и металл-гелий (б)

Экспериментально установлено, что в результате облучения протонами монопленки Zr (рис. 2а) наблюдается увеличение *S*-параметра и снижение *W*-параметра. Исходя из результатов расчетов видно, что к такому эффекту приводит наличие в решетке Zr вакансий и водород-вакансионных комплексов. При облучении монопленок Nb протонами наблюдается уменьшение *S*-параметра и увеличение *W*-параметра. Из анализа результатов расчетов выявлено, что такое изменение *S*- и *W*-параметров обусловлено размещением водорода в междоузлиях решетки ниобия, а не формирование водород-вакансионных комплексов.

После облучения ионами He монопленки Zr (рис. 2б) в большинстве случаев наблюдается значительное увеличение *S*-параметра и уменьшение *W*-параметра. Из анализа результатов первопринципных расчетов установлено, что такое изменение может быть обусловлено наличием вакансий в решетке циркония. Облучение монопленки Nb ионами He (рис. 2б) в среднем повышает *S*- и *W*-параметры. Такое поведение *S*- и *W*-параметры после облучения Nb ионами He не согласуется с результатами проведенных первопринципных расчетов и вероятно обусловлено наличием в решетке Nb более сложных вакансионных и гелий-вакансионных комплексов (кластеров).

Заключение

В работе было исследовано влияние дефектности структуры на характеристики электрон-позитронной аннигиляции в цирконии и ниобии. Установлено, что изменение характеристик электрон-позитронной аннигиляции при облучении протонами циркония обусловлено образованием вакансий в решетке металла и формированием водород-вакансионных комплексов, а при облучении протонами ниобия – образованием твердого раствора Nb-H. Показано, что изменение характеристик электрон-позитронной аннигиляции после облучения циркония ионами гелия связано с возникновением в решетке металла большого количества вакансий, а после облучения ниобия – с формированием вакансионных и гелий-вакансионных кластеров.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).

Список литературы

1. Parihar R.S., Setti S.G., Sahu R.K. Recent Advances in the Manufacturing Processes of Functionally Graded Materials: A Review. // Sci. Eng. Compos. Mater. – 2018. – Vol. 25. – P. 309–336.

2. Laptev R., Stepanova E., Lomygin A., Krotkevich D., Sidorin A., Orlov O. Hydrogen-Induced Microstructure Changes in Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structures // Metals. – 2024. – Vol. 14. – P. 452

УДК: 621.384.64

Модель рассеяния электронного пучка, выведенного на воздух через тонкую фольгу

Д.П. Тимофеева
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Д.А. Шкитов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dpt7@tpu.ru

Model of scattering of an electron beam exposed to air through thin foil

D.P. Timofeeva
Scientific Supervisor: Ph.D. D.A. Shkitov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dpt7@tpu.ru

Abstract. *In this work, the modeling of electron beam scattering, emitted into the air through a thin titanium foil, is presented using the "Computer Laboratory (PCLab)" program. The simulation results demonstrated a significant impact of electron energy (25, 100, and 200 MeV) on the width and angular divergence of the beam, which confirms the necessity of considering this parameter during experiments.*
Key words: *Electron beams, thin foils, linear accelerator, scattering on air, beam transverse profile.*

Введение

Во время выездных экспериментов, проводимых сотрудниками ТПУ на ускорителях заряженных частиц в других организациях, часто возникает необходимость учесть влияние рассеяния пучка заряженных частиц ускорителя, выведенного на воздух. Это рассеяние влияет на результаты измерения поперечного размера пучка, например, с помощью оптического переходного излучения. Поэтому целью данной работы является оценка угла расходимости пучка и расчёт поперечного профиля на разных расстояниях от выводного патрубка. Основными задачами были следующие: создание и оптимизация модели, описывающей рассеяние пучка частиц в тонкой фольге и воздухе, и проведение моделирования процесса взаимодействия для разных условий на ускорителе. Отметим, что ранее на микротроне ТПУ уже проводилось подобное исследование [1].

Экспериментальная часть

Для моделирования пучка выведенных электронов использовалась программа «Компьютерная лаборатория (PCLab)» версии 9.13. Программа работала в режиме "BARRIER". В процессе также применялись файлы констант, полученные в режиме "CONST". Эти файлы содержат распределения и константы для частиц и веществ, необходимые для расчетов [2]. В качестве исходных данных использовались параметры экспериментальной установки на основе линейного ускорителя электронов LINAC-200 (ОИЯИ), расположенного в городе Дубна [3]. Физически, электронный пучок движется в вакуумном тракте, на конце которого крепится фланец с тонкой титановой фольгой. На данной установке есть несколько таких выводных участков для проведения экспериментов. После пересечения фольги пучок движется в воздухе, в котором и происходит дальнейшее рассеяние электронов. Соответственно этим условиям в модели создавались электронный пучок, тонкая фольга и объём воздуха. Геометрия в модели была упрощена до минимально необходимой для моделирования. Источник электронов представлял собой плоский равномерный мононаправленный (вдоль оси Z) моноэнергетический излучатель диаметром 5 мм. Источник в разных моделях генерировал электроны с энергиями 25, 100 и 200 МэВ, и располагался перед

фольгой из титана толщиной 50 мкм. После фольги электроны двигаются через объём воздуха длиной 100 см. Диаметры титановой фольги и среды из воздуха составляли 25 см. Анализ формы пучка в радиальном направлении проводился в воздухе в девяти плоскостях наблюдения (ПН) на расстояниях от 10 до 90 см с шагом 10 см. В данной работе рассматривалась фольга одной фиксированной толщины и из одного материала, но известно, что толщина фольги и её материал также оказывают влияние на процесс рассеяния электронов.

Результаты

На рис. 1 представлены результаты моделирования радиального (поперечного) распределения электронов в воздушной среде.

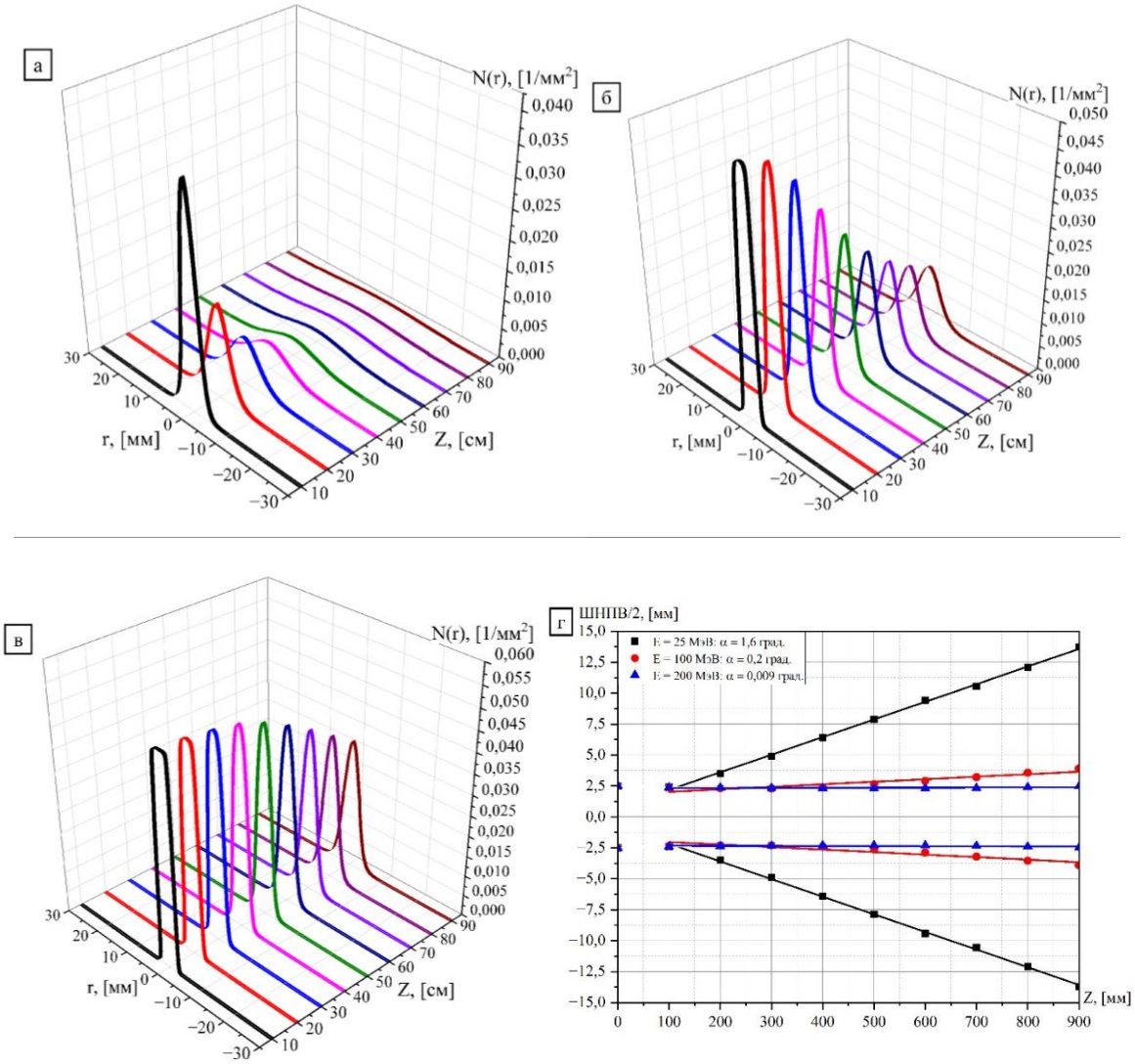


Рис. 1. Графики радиального распределения плотности электронов для значений энергии: 25 (а), 100 (б) и 200 МэВ (в); график ширины на полувысоте (ШНПВ) пучка электронов разных энергий в разных ПН (г)

Моделирование показало, как и ожидалось, существенное влияние энергии электронов на ширину и угловую расходимость пучка после прохождения фольги и воздуха. При высоких энергиях электроны меньше отклоняются от своей траектории, сохраняя высокую плотность и узкую угловую расходимость на больших расстояниях. Например, для 25 МэВ плотность электронов в максимуме распределения для ПН 90 см составляет 2 %, относительно плотности ПН 10 см. Соответственно, эти же значения для 100 МэВ – 24 % и 200 МэВ – 63 %. Угловая

расходимость (угол α, представленный на рис. 1, г) пучка уменьшается с ростом энергии пучка. Количественные значения угловой расходимости составили: 1,6 градусов для пучка с энергией 25 МэВ, 0,2 градусов для 100 МэВ и 0,009 градусов для 200 МэВ. Это объясняется тем, что при более низких энергиях электроны сильнее взаимодействуют с атомами фольги и воздуха, что приводит к большему углу рассеяния. Сравнение результатов, полученных для различных энергий пучка, подтверждает, что энергия пучка оказывает значительное влияние на процесс рассеяния. При более высоких энергиях пучок сохраняет меньшую угловую расходимость и имеет меньшие относительные энергетические потери. Например, для рассматриваемого диапазона расстояний угол расходимости пучка отличается не значительно (см. рис. 1, б и 1 в). Таким образом, это делает проведение экспериментов на этих участках ускорителя более подходящим.

Заключение

В данной работе было проведено моделирование рассеяния электронного пучка, выведенного на воздух через тонкую титановую фольгу, с использованием программы PCLab. Моделирование проводилось для различных энергий пучка (25, 100 и 200 МэВ) при фиксированной толщине фольги (50 мкм). Для каждой энергии пучка было смоделировано 99000000 траекторий электронов, что обеспечило достаточную точность результатов. Полное время расчета одной модели составляло приблизительно 36 часов. С помощью аппроксимации по угловому коэффициенту был определен угол расходимости. Распределение в фольге (для ПН 0-0,005 см) не учитывалось в аппроксимации. После анализа результатов на основе полученных данных можно сделать вывод, что для проведения экспериментов, направленных на разработку различных методов диагностики параметров электронных пучков на основе взаимодействия частиц с различными мишенями, целесообразнее проводить измерения на каналах вывода электронов с большей энергией. Аналогичным образом, в будущем, планируется провести моделирование для других установок, таких как обновлённый микротрон ТПУ [4], микротрон МТ-25 и фотоинжектор ARIEL (см. презентационные материалы совещания [5]). В качестве фольг будут использованы различные материалы (титан с толщиной 50 мкм, бериллий – 50 мкм, железо – 100 мкм, согласно реальным условиям на установках).

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание "Наука" № FSWW-2023-0003).

Список литературы

1. Милойчикова И.А., Стучебров С.Г., Жаксыбаева Г.К. Моделирование параметров выведенного электронного пучка микротрона ТПУ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых, г. Томск, 21–24 апреля 2015 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 181-183.

2. Беспалов В.И. «Компьютерная лаборатория» (КЛ/PCLab). Описание программы: руководство по работе с программой (Версия 9.13). – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – 128 с.

3. Шокин Д.С., Трифонов А.Н., Кобец В.В. и др. Вакуумная система ускорителя ЛИНАК-200 // Сибирский физический журнал. – 2023. – Т. 18, № 4. – С. 28-35.

4. Vukolov A., Uglov S., Gogolev A. et al. Microtron experimental facility at Tomsk Polytechnic University // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A (на рецензии).

5. Science brings nations together. Рабочее совещание ОИЯИ-ННЛА (25–26 Апреля 2024) [Электронный ресурс]. – URL: https://indico.jinr.ru/event/4637/ (дата обращения: 19.02.2025).

УДК 669.018.25:539.219:539.25

Микроструктура и механические свойства спеченных образцов жаропрочной 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали

И.С. Тимошов[1], В.В. Осипова[2], А.Д. Рудаков[1]
Научный руководитель: к.ф.-м.н. Н.А. Полехина[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
E-mail: ist11@tpu.ru

Microstructure and mechanical properties of sintered samples of heat-resistant 12 % chromium ferritic-martensitic steel

I.S. Timoshov[1], V.V. Osipova[2], A.D. Rudakov[1]
Scientific Supervisor: Ph.D. N.A. Polekhina[2]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: ist11@tpu.ru

Abstract. *The phase composition and microstructure characteristics of sintered cylindrical specimens of 12 % chromium ferritic-martensitic steel were investigated using transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, and optical metallography. The formation of a characteristic high-defect lamellar martensitic structure with M_3C carbide particles and retained austenite, appearing as interlayers along grain boundaries, was observed. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results revealed heterogeneity in the elemental composition across different structural regions, particularly in the distribution of Cr and Ni. The microhardness distribution along the diameter and height of the cylindrical specimen was relatively uniform; however, significant point-to-point variations in microhardness values were noted.*
Key words*: ferritic-martensitic steel, powder metallurgy, microstructure, microhardness.*

Введение

Жаропрочные 9–12%-е хромистые стали рассматриваются в качестве перспективных материалов для реакторов нового поколения. Для расширения температурного интервала применения необходимо повышение их высокотемпературной прочности и снижение уровня хладноломкости. Основными материаловедческими приемами являются оптимизация режимов термомеханических обработок и/или системы легирования сталей. Одним из перспективных методов получения новых составов стальных образцов является порошковая металлургия. В настоящей работе рассмотрена возможность создания образцов 12%-й хромистой стали ферритно-мартенситного класса методом спекания порошков.

Экспериментальная часть

Исследованы образцы 12%-й хромистой ферритно-мартенситной стали, полученные методами порошковой металлургии. Исходные порошки в соотношении, указанном в табл. 1, смешивались в установке типа «пьяная бочка» в течение 24 часов. Затем из порошковой смеси формовали навески под одноосным давлением 675 МПа. Спекание сформованных образцов проводили в среде Ar при T = 1100 °C (2 часа) с последующей закалкой на воздухе. Образцы имели цилиндрическую форму с диаметром 9 мм и высотой 7 мм. Поверхность спеченных образцов исследовали методами оптической металлографии (Axiovert 200MAT).

Таблица 1

Элементный состав исследуемой стали

Элемент	Fe	C	Cr	Si	Ni	Mn	Mo	W	B
Массовая доля, %	85,345	0,150	11,000	1,200	0,700	0,500	0,500	0,500	0,005

Фазовый состав стали исследовали методами рентгеноструктурного анализа (РСА, ДРОН-8, Cu-K_α-излучение, съемка в симметричной геометрии по схеме Брэгга-Брентано). Исследования тонкой структуры стали проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEOL JEM-2100, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа – ЭДС, INCA Energy). Тонкие фольги готовили электролитической полировкой в растворе CrO_3 + H_3PO_4. Микротвердость (H_μ) стали измеряли по методу Виккерса (AFFRI DM 8, нагрузка 100 г, 10 с) в двух направлениях – вдоль диаметра и высоты цилиндра.

Результаты

Исследования насыпной плотности основных порошковых компонентов стали показали, что для порошков Ni, Cr, Fe, Si она составляет 4,38 ± 0,14 г/см^3, 3,21 ± 0,14 г/см^3, 2,91 ± 0,14 г/см^3 и 0,66 ± 0,14 г/см^3, соответственно. Насыпная плотность порошковой смеси имеет значение ≈ 2,43 ± 0,17 г/см^3. После спекания навесок происходит усадка на ≈ 11 %. Плотность готового цилиндрического образца составляет ≈ 8,0 ± 0,2 г/см^3, что типично для стальных материалов. Согласно данным оптической металлографии, пористость полученных образцов ≈ 5 %.

Согласно данным РСА (рис. 1), основной структурной составляющей спеченных образцов является твердый раствор α-Fe. Следы каких-либо других фаз этим методом не обнаружены.

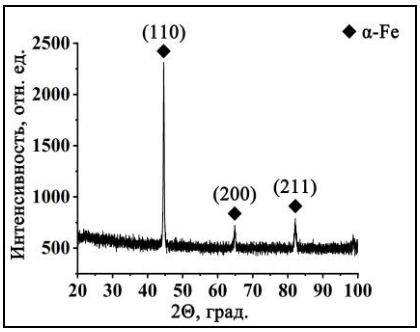


Рис. 1. Дифрактограмма спеченного образца ферритно-мартенситной стали

Электронно-микроскопические изображения сформированной микроструктуры образцов стали после спекания показаны на рис. 2. Сталь имеет типичную для сталей рассматриваемого класса (в закаленном состоянии) ферритно-мартенситную структуру. Ширина мартенситных ламелей изменяется в пределах от 0,1 до ≈ 1 мкм (рис. 2, а). Наблюдается достаточно высокая плотность дислокаций ρ ~ 10^{11} см$^{-2}$. Локально обнаруживаются зерна с сильно деформированной микроструктурой (рис. 2, в, г), о чем можно судить по практически кольцевым электронограммам. По-видимому, их формирование может быть связано с деформацией исходной порошковой смеси в ходе перемешивания и/или прессования. Помимо матричной фазы, обнаружены отдельные частицы карбида M_3C (где M – Fe, Cr, Mn и др.) и следы остаточного аустенита. Как карбидные частицы, так и γ-Fe имеют форму тонких пластинок (шириной в несколько десятком нм) и располагаются в основном по границам структурных элементов стали (рис. 2, в–ж). Объемная доля этих фаз не велика (< 5 %). Результаты ЭДС исследования элементного состава спеченных образцов приведены в таблице 2. В целом полученный состав исследуемых образцов соответствует марочному составу стали (табл. 1 и 2, рис. 2). Обнаружена неоднородность в распределении

легирующих элементов от зерна к зерну. Наблюдаются области с пониженным содержанием Cr (табл. 2, рис. 2, в, точка 2), а также с повышенным содержанием Ni (табл. 2, рис. 2, з, точка 3).

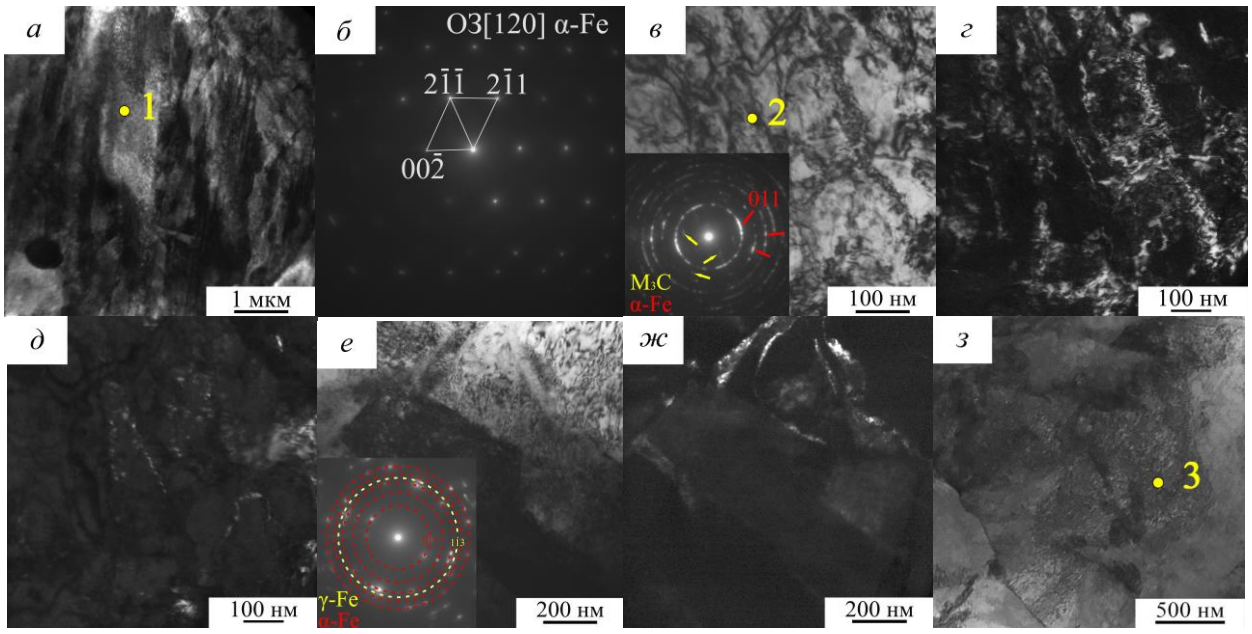


Рис. 2. ПЭМ изображения микроструктуры спеченных образцов стали: а, в, е, з – светлопольные изображения; б – соответствующая рисунку, а картина микродифракции; г, д – темнопольные изображения в рефлексах α-Fe и частиц M_3C, соответствующие рисунку в; ж – темнопольное изображение в рефлексе остаточного γ-Fe, соответствующее рисунку е

Таблица 2

Данные локального рентгеновского ЭДС микроанализа по точкам 1–3 на рисунке 2

№ спектра	Содержание элементов, %						
	Fe	Cr	Si	Ni	Mn	Mo	W
1	79,31	11,34	0,46	0,68	1,18	0,00	7,03
2	87,42	7,58	1,30	0,17	0,75	0,86	1,92
3	83,35	6,96	0,59	7,12	0,08	0,64	1,26

Измерение значений микротвердости по направлению высоты цилиндра и по диаметру не выявило существенных различий в зависимости от сечения образца. Однако наблюдается значительный разброс величины H_μ от точки к точке (от 0,84 до 4,32 ГПа). Среднее значение микротвердости стали составляет 2,08 ГПа.

Заключение

Методами порошковой металлургии получены образцы 12 % хромистой ферритно-мартенситной стали. Показано, что в результате спекания при 1100 °С сформованных под давлением 675 МПа образцов выбранного состава происходит формирование типичной ламельной мартенситной структуры с карбидами M_3C и прослойками остаточного аустенита по границам структурных элементов. Обнаруженные неоднородности по дефектности микроструктуры, элементному составу, а также наличие пористости способствуют существенному разбросу значений микротвердости спеченных образцов. Для исключения этих недостатков необходима оптимизация режимов перемешивания и спекания образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

УДК 538.951

Функциональные свойства и коррозионная стойкость закаленных монокристаллов CoNiAl(Fe)

И.Д. Фаткуллин, А.С. Ефтифеева, С.Г. Аникеев
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 and corrosion resistance in quenched CoNiAl(Fe) single crystals

I.D. Fatkullin, A.S. Eftifeeva, S.G. Anikeev
Scientific Supervisors: Assoc. 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. *Superelasticity and corrosion resistance have been studied in quenched $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ and $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ single crystals. The $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ single crystals have high corrosion resistance with a corrosion rate of 1.2 10^{-3} mm/year and a wide temperature range of superelasticity of 250 K (from 298 K to 548 K) compared to $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ single crystals.*

Key words: *Martensitic transformation, single crystals, superelasticity, corrosion rate, secondary phase.*

Введение

Сплавы с памятью формы на основе CoNiAl являются перспективными материалами вследствие широкого температурного интервала проявления функциональных свойств [1]. Известно, что путем легирования Fe трехкомпонентного сплава CoNiAl возможно уменьшить температуры мартенситных превращений (МП) и увеличить энтропию смешения [2]. Это приведет к уменьшению диффузных процессов при повышенных температурах, улучшению пластичности, прочности, износостойкости, термомеханической и циклической стабильности функциональных свойств. За счет проявления обратимой деформации под нагрузкой при развитии МП (сверхэластичность (СЭ)) и переориентации мартенсита (ферроэластичность) использование подобного материала предполагается при экстремальных температурах и в коррозионных средах [3, 4]. В таких условиях важной характеристикой для применения сплавов CoNiAlFe является коррозионная стойкость, которая определяется скоростью коррозии. Известно, что сплавы на основе CoNiAl(Fe) подвергаются окислению с образованием защитного оксидного слоя Al_2O_3 [5]. Однако, коррозионные свойства в сплавах с памятью формы CoNiAl(Fe) не исследовались. В связи с этим целью работы является исследование влияния легирования железом сплава CoNiAl(Fe) на сверхэластичность и коррозионную стойкость.

Экспериментальная часть

Монокристаллы $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ (Co35) и $Co_{35}Ni_{35}Al_{28}Fe_2$ (Co35-Fe2) выращивались методом Бриджмена. На электроискровом станке АРТА-153 из монокристаллов были вырезаны образцы в форме параллелепипедов с размерами (3 × 3 × 6) мм^3, ориентированные вдоль $[001]_{B2}$-направления, и плоскопараллельные пластины с диаметром рабочей части не менее 10 мм. После резки образцы монокристаллов отжигались в высокотемпературной печи при температуре 1623 К в течение 6 часов и далее 1643 К в течение 5 минут на воздухе с последующей закалкой в соленый раствор. Температуры МП были определены методом температурной зависимости удельного электросопротивления. Механические испытания проводились на универсальной настольной электромеханической испытательной машине InstronVHS 5969. Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате Р-40Х в растворе 3,47 % NaCl. Скорость коррозии рассчитывалась по формуле [6]:

$$C_{corr} = 3{,}27 \cdot 10^{-3} I_{corr}\, EW/\rho,$$

где EW – эквивалентный вес материала, ρ – плотность материала, I_{corr} – полный анодный ток коррозии.

Результаты

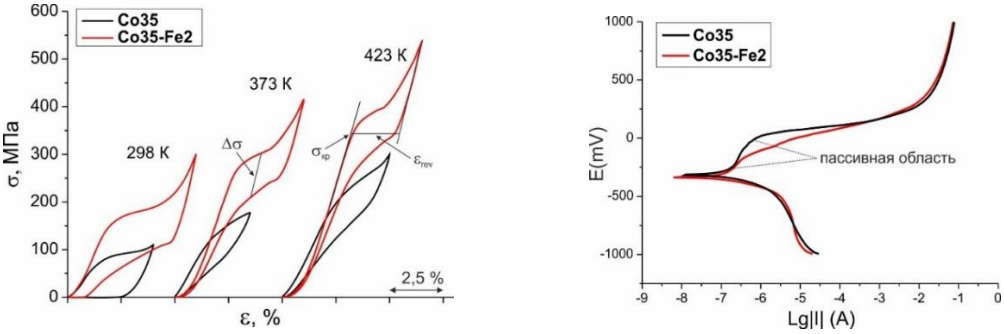
Установлено, что при комнатной температуре структура закаленных монокристаллов Co35 и Co35-Fe2 представлена B2-фазой и вторичной γ-фазой (неупорядоченная ГЦК-решетка), размером 100 мкм, которая включает в себя наноразмерные частицы γ'-фазы (упорядоченная $L1_2$-решетка), размером 10–20 нм. Объемная доля вторичных фаз не превышает 10 %. Вблизи межфазной B2-γ/γ'-границы наблюдаются неориентированные ламели $L1_0$-мартенсита. $L1_0$-мартенсит сдвойникован по плоскостям типа $\{111\}_{L10}$ с шириной двойников до 10–20 нм. Образование мартенсита вызвано внутренними напряжениями на межфазной границе из-за несоответствия решетки B2-фазы и γ/γ'-фазы и скоплением дефектов на этой границе. Также образование мартенсита при комнатной температуре связано с тем, что материал находится ниже или вблизи температуры начала прямого B2-$L1_0$ МП $T \leq M_s$. Так, температуры начала прямого и конца обратного B2-$L1_0$ МП равны M_s = 345 К и A_f = 367 К для Co35 и M_s = 277 К и A_f = 300 К для Co35-Fe2.

Были проведены исследования СЭ на закаленных монокристаллах Co35 и Co35-Fe2 при сжатии вдоль $[001]_{B2}$-направления и кривые σ(ε) представлены на рис. 1. Установлено, что температурный интервал СЭ для Co35-Fe2 шире и равен 250 К (от 298 К до 548 К), по сравнению с Co35, где СЭ существует только в высокотемпературной области $T > A_f$ = 367 К. Это связано со снижением температуры конца обратного B2-$L1_0$ МП на ΔA_f = 67 К B2-$L1_0$ МП в монокристаллах, легированных железом.

При комнатной температуре монокристаллы находятся в разных структурных состояниях из-за различия температур МП. Структура монокристалла Co35 представляет преимущественно самоакомодирующую структуру из 24 вариантов $L1_0$-мартенсита, так как для Co35 $T = 298\ К < M_s$. Монокристаллы Co35-Fe2 находятся в высокотемпературной B2-фазе, так как для Co35-Fe2 $T = 298\ К \approx A_f$. Обратимость МП при снятии напряжений в условиях комнатной температуры будет определяется термодинамической стабильностью термоупругого мартенсита в отсутствии внешней нагрузки. При комнатной температуре в закаленных монокристаллах Co35 реализуется эффект памяти формы (ЭПФ) – способность восстанавливать первоначальные размеры после деформации образца в мартенситном состоянии в результате обратного МП при нагреве выше A_f. Восстановленная таким способом деформация монокристалла Co35 реализуется с величиной 2,2 % и критическими напряжениями переориентации $L1_0$-мартенсита $\sigma_{кр}$ = 85 МПа (рис. 1). В монокристаллах Co35-Fe2 при комнатной температуре мартенсит напряжений в отсутствии внешней нагрузки термодинамически нестабилен. В циклах нагрузка/разгрузка наблюдается СЭ – это способность сплава при $T > A_f$ испытывать в процессе нагрузки значительную неупругую деформацию, которая возвращается в процессе разгрузки в ходе обратного МП с обратимой деформацией ε_{rev} = 3%, механическим гистерезисом $\Delta\sigma$ = 83 МПа и критическими напряжениями образования $L1_0$-мартенсита под нагрузкой $\sigma_{кр}$ = 125 МП (рис. 1).

Легирование железом повышает критические напряжения образования мартенсита под нагрузкой в температурном интервале развития СЭ. Так критические напряжения при $T = 423\ К$ в монокристаллах Co35-Fe2 равны 350 МПа, что в 1,9 раз выше чем для монокристаллов Co35.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые в координатах Тафеля для закаленных монокристаллов Co35 и Co35-Fe2. Легирование железом увеличивает потенциал коррозии E_{corr} и уменьшает ток коррозии I_{corr}, что приводит к снижению скорости коррозии в 1,6 раз в Co35-Fe2, по сравнению с Co35. Наиболее коррозионностойким, является сплав Co35-Fe2 со скоростью коррозии 1,2 10^{-3}мм/год.



(а) (б)

Рис. 1. Функциональные и коррозионные свойства в закаленных монокристаллах Co35 и Co35-Fe2: а) Зависимость σ(ε), б) Поляризационные кривые в координатах Тафеля

Как видно из кривых E(log|I|) на рис. 1 во время электрохимических испытаний для всех монокристаллов Co35 и Co35-Fe2 характерна пассивная область. На поверхности материала образуется оксидная пленка благодаря высокому сродству к кислороду Al и Fe. Было установлено, что для обоих материалов характерна питтинговая и межкристаллитная коррозия. Язвы в обоих материалах находятся в основном около межфазной границы B2 и γ/γ'-фазы и при удалении от межфазной границы наблюдается не пораженная область B2-матрицы. Однако, повреждения поверхности на монокристаллах Co35-Fe2 менее выражены, чем на монокристалле Co35. Причиной коррозии в данных сплавах является разность электромеханических потенциалов B2 и γ/γ'-фаз, что приводит к гальваническому эффекту.

Заключение

Установлено, что легирование Fe = 2 ат. % монокристаллов CoNiAlFe приводит, во-первых, к уменьшению температур B2-$L1_0$ МП на ΔM_s = 68 К и вследствие этого к увеличению температурного интервала сверхэластичности на 100–125 К по сравнению с CoNiAl. Во-вторых, к увеличению критические напряжения образования мартенсита под нагрузкой в 1,9 раз в температурном интервале проявления СЭ. В-третьих, к уменьшению скорость коррозии в 1,6 раз и повышению коррозионной стойкости.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10093, https://rscf.ru/project/23-79-10093/

Список литературы.

1. Zhou F. et. al. Enlightening from γ, γ' and β phase transformations in Al-Co-Ni alloy system: A review // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2019. – Vol. 23, № 6. – P. 100784.
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. Eftifeeva A.S. et al. Reversible reorientation of martensite variants in stress-induced martensite aged $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ single crystals // J. Alloys Compd. – 2024. – Vol. 992. – P. 174638;
4. Eftifeeva A.S. et al. On the high cyclic stability of the tensile two-way shape memory effect in stress-induced martensite aged Co35Ni35Al30 single crystals // Mater. Sci. Eng. A. – 2021. – Vol. 799. – P. 140166.
5. Arshad M. et al. High-Temperature Oxidation and Phase Stability of AlCrCoFeNi High Entropy Alloy: Insights from In Situ HT-XRD and Thermodynamic Calculations // Materials – 2024 – Vol. 17, № 14 – P. 3579.
6. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements // Annual Book of ASTM Standards. – 2023. – URL: https://img.antpedia.com/standard/files/pdfs_ora/20230612/astm/2023/G%20102%20-%2023.pdf

УДК 621.039.58

Обоснование работоспособности пассивных систем безопасности АЭС в условиях протекания тяжелых аварий

А.А. Фиськов, И.А. Магола, А.Г. Аношина
АО «Атомэнергопроект»
Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Савушкина, 82, 197183
E-mail: AAFiskov@spbaep.ru

Justification of the operability of passive safety systems of NPP in conditions of severe accidents

A.A. Fiskov, I.A. Magola, A.G. Anoshina
JSC Atomenergoproekt, Russia, St.-Petersburg, Savushkina str., 82, 197183
E-mail: AAFiskov@spbaep.ru

Abstract. *The article considers the justification and operability of the application of technical solutions for passive safety systems of nuclear power plants and their elements in severe accidents. The article presents the results of a study of the properties of special concretes of the bottom slab under high-temperature and radiation exposure. The use of complex protection of special concretes is proposed and substantiated.*
Key words: *concretes, passive safety systems, justification, nuclear power plant.*

Введение

При проектировании и сооружении АЭС нового поколения по Российскому дизайну с реакторами типа ВВЭР-1000/1200 необходимо учитывать нормативные требования как Российских регулирующих органов, так и международных, включая требования МАГАТЭ. Соответственно необходимо обосновать безопасность атомной электростанции в условиях нормальной эксплуатации и в случае возникновения как проектных и запроектных аварий, так и тяжелых аварий с плавлением активной зоны и проплавлением корпуса реакторной установки.

Частота возникновения тяжелых аварий на АЭС составляет $1 \cdot 10^{-7}$ на один реактор в год. Несмотря на малую вероятность их возникновения, данные аварии имеют наихудшие последствия для АЭС в связи с возможным разрушением второго и третьего барьера безопасности, оболочки тепловыделеяющего элемента и корпуса реактора, соответственно. Для недопущения разрушения последнего барьера безопасности – герметичной оболочки, и исключения радиационного загрезнения окружающей среды, в проекте современной АЭС предусмотрены пассивные системы безопасности и ряд технических решений. Одним из которых является система локализации расплава.

В соответствии с концепцией управления тяжёлой аварией, после разрушения корпуса реактора расплав кориума попадает на верхнюю поверхность плиты нижней, которая обеспечивает направление потока расплава в центральную часть корпуса устройства локализации.

Расплав кориума поступает в корпус устройства локализации через центральный теплоизолированный канал плиты нижней, фермы консоли и площадки обслуживания.

Таким образом, целью данного исследования является обоснование работоспособности плиты нижней в условиях протекания тяжелых аварий, а также обоснование целостности и обеспечения удержания кориума в устройстве локализации расплава.

Экспериментальная часть

В качестве обьекта исследования определена наклонная плита нижняя, выполненая в трехслойном исполнении из специализированных бетонов ОКА,ОКА-М и ЦКС и корпус устройства локализации расплава (ловушка).

Экспериментальную часть было принято разделить на следующие составные:

1. Экспериментальное исследование изменения структуры и свойств специализированных бетонов в услових нормальной эксплуатации и протекания проектных и запроектных аварий, а также разработка способа их защиты;

2. Исследование старения устройства локализации расплава и разработка возможных вариантов его защиты.

Плита нижняя. Во время эксплуатации АЭС специализированные бетоны, как и все оборудование, подвергается термическому и радиационному воздействию. В результате протекания проектных и запроектных аварий бетоны подвержены, также химическому воздействию высокоагрессивных растворов, образующихся в атмосфере герметичной оболочке. Вследствие указанных воздействий, свойства бетонов могут претерпевать изменения и как следствие невозможность выполнения функций, заложенных при проектировании сооружении АЭС. К бетонам предъявляются особенные требования, в части состава, теплопроводности прочности и других свойств. В связи с этим вопрос изменения прочностных характеристик очень актуален.

Исследуемые образцы были изготовлены в соответствии с ТУ и подвергнуты испытаниям по достяжению проектной прочности на 28 сутки.

В ходе выполнения работы было изучено влияние термических нагрузок на специализированные бетоны в условиях термонагружения до 1000 оС с шагом 100 оС, а так же проведено испытания радиоционного облучения исследуемы бетонов в потоке смешанног гамма и нейтронного излучения. Средняя мощность поглощенной дозы излучения на образцах для рассмотренной конфигурации составила 1,04 · МГр · эфф.сут-1. Радиационное воздействие осуществляли в специально изготовленном вертикальном канале исследовательского реактора ИРТ-Т.

После радиациоого и термического воздействия образцы специализированных бетонов были исследованы на устоновление прочностных характеристик, таких как предела прочности при изгибе и сжатии и призменной прочности.

В качестве возможной защиты специализированных бетонов было предложено техническое решение, которое заключалось в нанесении лакокрасочного покрытия на основе органосиликатной композиции ОС-51-03, обоснование применения которой было приведено в работах [1, 2]. Соответственно исследуемые образцы с нанесенным ОС-51-03 были подвергнуты термическому и радиационному воздействию в техже условиях, что и образцы без покрытия.

Устройство локализации расплава. Устройство локализации расплава располагается в необслуживаемом помещении подреакторного пространства. В любом режиме эксплуатации АЭС в подреакторное пространство возможно попадание сред в результате неконтролируемого пролива. Температура в помещении при нормальных условиях эксплуатации может достигать 60 °С. Внешний корпус УЛР выполняется из стали марки Ст20 и не покрывается от коррозии защитными лакокрасочными покрытиями, таким образом, в период эксплуатации станции корпус ловушки будет находится в коррозионно-активной среде, которая может способствовать образованию как точечной, так и сквозной коррозии металла корпуса устройства локализации расплава [3].

Изучение коррозионного старения металла проводили расчетно-экспериментальным методом ускоренного определения коррозионных потерь в зависимости от коррозионной агрессивности атмосферы по ГОСТ 9.040.

Сущность метода заключается в определении коррозионных потерь на основании результатов комплекса ускоренных испытаний металлов и значений параметров, характеризующих коррозионную агрессивность атмосферы по ГОСТ 9.039.

Измерение коэффициента теплопроводности прокорродировавшего металла проводится на установке ТПУ У1.17.15.

В качестве возможной защиты также предложено использование органосиликатной композиции ОС-51-03.

Результаты

В результате проведенных экспериментов было выявлено снижние прочностных характеристик в результате термического воздействия. Радиационное воздействие на бетоны составов ОКА и ОКА-М носит обратный характер. Прочностные характеристики бетона ОКА практически не меняются. Большой процент снижения прочности при облучении бетонов состава ОКА-М связано с образованием большого количества гидратов алюминия, не способных сформировать структуру твердения. В свою очередь для бетоны ЦКС и ЦКС-М при радиационном воздействии гамма-лучами прочностные свойства бетонов не только не снижаются, но и наблюдается прирост прочности на 0,9 и 16,9 %.

По результатам исследований предложена и испытана комплексная защита специализированных бетонов плиты нижней устройства локализации расплава на основе кремнесодержащей органосиликатной композиции ОС-51-03. Применение защиты показало увеличение прочностных характеристик образцов до 20 % в сравнении с образцами без нанесения защитного покрытия [4].

Заключение

Определено, что за 60 лет эксплуатации АЭС прокорродирует более 2 % массы корпуса ловушки. Данное значение является недопустимым для обеспечения концепции управления тяжелыми авариями. Изучение применения защитного покрытия поверхности УЛР на основе ОС-51-03 подтвердило, выполнение основных критериев к нему, а именно отсутствие снижения теплофизических характеристик и образования дополнительного дебриса [5].

Предложенная и опробированная комплексная защита специализированных бетонов и устройства локализации расплава применена при проектировании и сооружении АЭС «Эль-Дабаа», АЭС Пакш-2 и Ленинградская АЭС-2 [6, 7].

Список литературы

1. Фиськов А.А., Крицкий В.Г., Макасеев А.Ю., Макасеев Ю.Н., Погребенков В.М. Исследование поведения покрытия на основе органосиликатной композиции ОС 51-03 контаймента при тяжелых авариях на АЭС // Технология обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. – 2018. – №2 (12). – С. 66–74.

2. Фиськов А.А., Крицкий В.Г., Макасеев А.Ю. и др. Обоснование применения покрытия контейнмента на основе органосиликатной композиции ОС 51-03 в условиях тяжелых аварий на АЭС // Вопросы атомной науки и техники. – 2019. – № 4 (100). – С. 119.

3. Фиськов А.А., Шкрыгунова Е.В., Магола И.А. и др. Оценка коррозии корпуса устройства локализации расплава за период эксплуатации АЭС // Атомная энергия. – 2021. – Т. 131, Вып. 2. – С. 68–70.

4. Fiskov A.A., Magola I.A., Ditts A.A., Mitina N.A., Vinokurov S.E. Impact of Temperature and Radiation Factors on Special Concretes Used for NPP Construction // J. Compos. Sci. – 2023. – Vol. 7. – P. 134.

5. Fiskov A.A., Shkrygunova E.V., Magola I.A., Ditz A.A., Vereshchagin V.I. Corrosion Assessment of Core Catcher Vessel Housing Over NPP Operating Period // Atomic Energy. – 2021. – Vol. 131(2). – P. 63–66.

6. Патент 219060 РФ. МПК G 21 C 9/016/. Устройство локализации расплава / И.А. Магола, А.А. Фиськов, В.Г. Крицкий. Заявлено 15.05.2023; Опубл. 27.06.2023, Бюл. № 18. – 13 с.

7. Патент 211185 РФ. МПК G 21 C 9/016/. Устройство локализации расплава с защитным покрытием / А.А. Фиськов, Е.В. Шкрыгунова, А.Г. Митрюхин, И.А. Магола. Заявлено 29.12.2021; Опубл. 25.05.2023, Бюл. № 15. – 5 с.

УДК 621.793

Сравнительный анализ особенностей формирования состава плазмы при магнетронном распылении карбида кремния с использованием охлаждаемой и горячей мишеней

М.Э. Фишер, В.А. Грудинин
Научный руководитель: к.т.н., В.А. Грудинин
Научный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mef4@tpu.ru

Comparative analysis of features of plasma composition formation during magnetron sputtering of silicon carbide using cooled and hot targets

M.E. Fisher, V.A. Grudinin
Scientific Supervisor: Ph.D., V.A. Grudinin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mef4@tpu.ru

Abstract. *In this work the influence of the target type on the peculiarities of plasma composition formation during magnetron sputtering of silicon carbide is considered. The plasma composition was determined by optical emission spectroscopy. It is revealed that at magnetron sputtering of hot target the intensity of plasma components increases.*
Key words: *silicon carbide, magnetron sputtering, OES-analysis.*

Введение

Карбид кремния (SiC) характеризуется уникальным комплексом физико-химических свойств, включая высокую износо- и абразивную стойкость, исключительную механическую прочность и твердость, низкий коэффициент термического расширения, а также устойчивость к окислительным процессам и экстремальным температурным воздействиям. Благодаря указанным свойствам, данный материал находит широкое применение в различных отраслях промышленности и научно-технических разработках [1]. Одним из основных инструментов для получения тонкопленочных покрытий, в том числе и карбида кремния, являются магнетронные распылительные системы. Для таких систем характерны эффективная ионизация газа, высокая плотность плазмы и ионного тока, что увеличивает скорости распыления и осаждения. Метод магнетронного распыления применяется для нанесения пленок различного спектра свойств и применений, включая износостойкие, защитные, оптические, изоляционные и другие типы покрытий [2].

В работе [3] показана возможность сублимации карбида кремния при температурах до 2000 ℃, при этом скорость осаждения покрытий может достигать 2 мм/ч (33,3 мкм/мин). Также известно, что при сублимации пары SiC могут распадаться на Si, Si_2C и SiC_2. Однако не были изучены возможность магнетронного распыления теплоизолированной (горячей) мишени, как было показано на примере хрома [4] и титана [5], и влияние нагрева мишени на состав плазмы. Таким образом, целью работы является сравнительный анализ состава плазмы при помощи метода оптической эмиссионной спектроскопии в зависимости от типа мишени (охлаждаемая или горячая).

Экспериментальная часть

Оптико-эмиссионный анализ проводился с помощью спектрометра Avantes AvaSpec ULS2048L-2-USB2 в оптическом диапазоне 220-925 нм на установке магнетронного распыления, описанной в работе [4]. Использовались мишени карбида кремния двух типов: охлаждаемая (99,5 % масс. ø = 70 мм, толщина 6 мм на медной подложке толщиной 2 мм)

и горячая (99,5 % масс. ø = 90 мм, толщина 8 мм). Остаточное давление в камере – $5 \cdot 10^{-3}$ Па, аргон (99,998 %) вводился в камеру со скоростью 15 см^3/мин, рабочее давление – 0,12 Па. Идентификация спектров осуществлялась с помощью базы данных NIST Atomic Spectra Database Lines Data (ver. 5.12) [6].

Результаты

В целях изучения элементного состава разряда и влияния на него величины подаваемой на магнетронную распылительную систему мощности оптические спектры фиксировались при различных плотностях мощности: для охлаждаемой мишени – 2,6–20,8 Вт/см^2, для горячей мишени – 2,5–23,4 Вт/см^2. На рис. 1 представлены обзорные спектры оптической эмиссии разрядов, которые были получены для плотностей мощности, равных 13,0 Вт/см^2 и 12,9 Вт/см^2 для охлаждаемой и горячей мишеней соответственно.

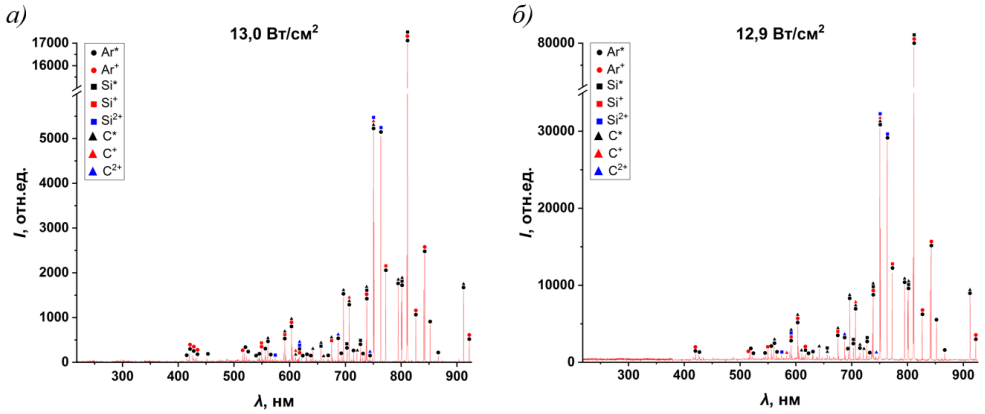


Рис. 1. Обзорные спектры оптической эмиссии разрядов при магнетронном распылении охлаждаемой (а) и горячей (б) мишени

В составе плазмы наблюдаются возбужденные атомы (X^*), ионы (X^+) и двухзарядные ионы (X^{2+}) аргона, кремния и углерода (Ar^*, Ar^+, Si^*, Si^+, Si^{2+}, C^*, C^+, C^{2+}). Также из спектров видно, что для горячей мишени характерны интенсивности спектральных линий компонентов плазмы, превышающие соответствующие значения для холодной мишени в несколько раз. При этом по мере увеличении плотности мощности это соотношение уменьшается.

По полученным спектрам были рассчитаны интегральные интенсивности следующим образом:

$$I_{int}(A) = \sum_{i=0}^{n} I_i(A),$$

где A – компонент плазмы, i – спектральная линия компонента плазмы. Графики их зависимости от плотности мощности для каждого компонента представлены на рис. 2 и 3.

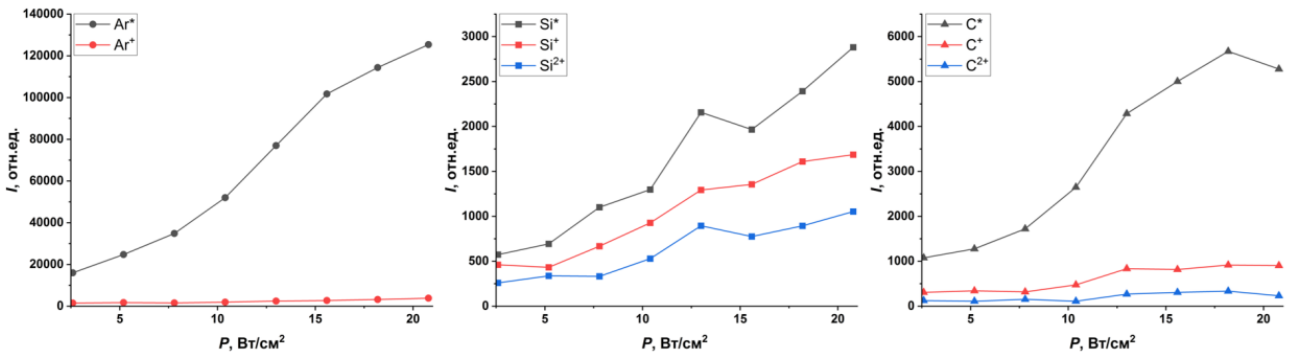


Рис. 2. Зависимость интегральных интенсивностей компонентов плазмы от плотности мощности при магнетронном распылении охлаждаемой мишени

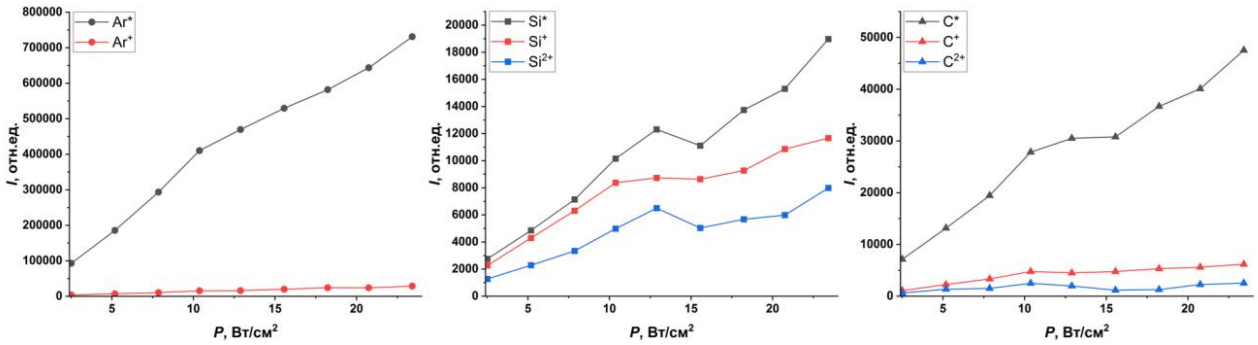


Рис. 3. Зависимость интегральных интенсивностей компонентов плазмы от плотности мощности при магнетронном распылении горячей мишени

Исходя из полученных данных, основным компонентом плазмы является аргон в возбужденном состоянии. Было отмечено, что интегральные интенсивности для углерода больше, чем для кремния, при этом бóльшие расхождения наблюдаются именно для возбужденных состояний элементов. Однако для кремния значение энергии ионизации ниже, чем для углерода ($E_{ion}(Si^*)$ = 8,15 эВ, $E_{ion}(C^*)$ = 11,26 эВ) [6], а его коэффициент распыления больше. Таким образом, такое поведение может быть обосновано значительным нагревом горячей мишени (более 700°C) по сравнению с охлаждаемой мишенью.

Заключение

В результате работы показано влияние типа мишени на состав плазмы при магнетронном распылении карбида кремния. Также выявлено, что вне зависимости от коэффициента распыления наблюдается соотношение интенсивностей излучения возбуждённых атомов углерода и кремния, варьирующееся от 1,8 до 2,5 для охлаждаемой мишени и от 2,5 до 2,8 для горячей мишени во всем диапазоне исследованных значений плотности мощности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00105. https://rscf.ru/project/24-79-00105/

Список литературы

1. Sangsuwan P., Orejas J.A., Gatica J.E., Tewari S.N., Singh N. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration // Industrial & engineering chemistry research. – 2001. – Vol. 40, № 23. – P. 5191.

2. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. – Москва : Техносфера, 2012. – 464 с.

3. Syväjärvi M., Yakimova R., Tuominen M., Kakanakova-Georgieva A., MacMillan M.F., Henry A., Janzén E. Growth of 6H and 4H–SiC by sublimation epitaxy // Journal of Crystal Growthю. – 1999. – Vol. 197, № 1–2. – P. 155–162.

4. Сиделёв Д.В. Осаждение покрытий из хрома и никеля с помощью магнетронного диода с "горячей" мишенью: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 01.04.07 : защищена 05.12.2018: утв. 11.04.2019. – Томск, 2018. – 138 с.

5. Billard A. and all. Influence of the target temperature on a reactive sputtering process // Surface and Coatings Techno1ogy. – 1999. – Vol. 116–119. – P. 721–726.

6. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.12) [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://physics.nist.gov/asd (Дата обращения 17.02.2025).

УДК 620.179.15

Особенности морфологического анализа пористых материалов

В.Б. Харченко
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Батранин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vbh1@tpu.ru

Peculiarities of morphological analysis porous materials

V.B. Kharchenko
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. A.V. Batranin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vbh1@tpu.ru

Abstract. *In this work we evaluate the CTAn program for morphological analysis of porous materials with open and closed porosity. Results demonstrate consistent performance across porosity classes. Analysis of voxel size effects shows that relative parameters remain stable, validating the program's reliability at varying resolutions.*
Key words*: computed tomography, morphological analysis, porous material.*

Введение

Пористые материалы широко применяются в различных научных и прикладных областях. Такие параметры как размеры, формы, распределение и взаимосвязь пор в материале, оказывают существенное влияние на физико-химические свойства материала. Что приводит к необходимости проведения морфологического анализа. Основная цель этого анализа - исследовать внутреннюю структуру, распределение и взаимосвязь пор в материале.

Существует множество программных продуктов для проведения морфологического анализа Avizo, MIPAR, Synchrotron-based software и т.д. В данном исследовании применялась программа Computed Tomography Analyser (CTAn). [1, 2]

Целью данного исследования является изучить, каким образом результаты морфологического анализа в программе CTAn варьируются в зависимости от изменений масштаба исследуемого объекта, а также при выборе образцов различных классов, таких как образцы с открытой и закрытой пористостью.

Экспериментальная часть

Для получения модели объекта исследования в среде MATLAB был сгенерирован набор полутоновых изображений, которые имитируют томографические изображения. Полный набор изображений представляет собой куб со сферическими порами внутри. Число сфер по ребру 40 шт., а в выбранном объеме (volume-of-interest, VOI) составляет 64000 шт. Размер вокселя мы варьировали для оценки его влияния на результаты вычислений. Параметры VOI в зависимости от размера вокселя представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры VOI

Параметры VOI	Размер вокселя		
	1 мкм	10 мкм	100 мкм
Ширина, мм	0,880	8,800	88,000
Высота, мм	0,880	8,800	88,000
Длина, мм	0,880	8,800	88,000
Диаметр пор, мм	0,020	0,200	2,000

Для проведения морфологического анализа полученный сет данных был загружен в программу CTAn. Перед проведением анализа объекта была проведена бинаризация так, как только бинарные изображения могут быть проанализированы количественно. Бинарное изображение представляет собой тип изображения, где каждый пиксель может принимать одно из двух значений, обычно обозначаемых как 0 и 1. Черный цвет соответствует значению 1, а белый – значению 0. В контексте программы CTAn черный цвет интерпретируется как «пустота», а белый цвет кодирует объект. [3]

При помощи функции бинаризации было получено 2 образца для исследования:

Образец № 1 является однородным материалом, содержащим равные по размеру и равномерно распределенные сферы (рис. 1, а). Он служит моделью для материалов с закрытой пористостью, таких как вспененный алюминий, полипропиленовые пены, фиброволокнистые материалы и прочие аналогичные материалы.

Образец № 2 состоит из равных и равномерно расположенных сфер, окруженных пустым пространством (рис. 1, б). Этот образец иллюстрирует открытую пористость и представляет собой модель материала, где сферы исходного вещества формируют каркас, а пустоты между ними заполняются воздухом или другим газом, как, например, в аэрогелях.

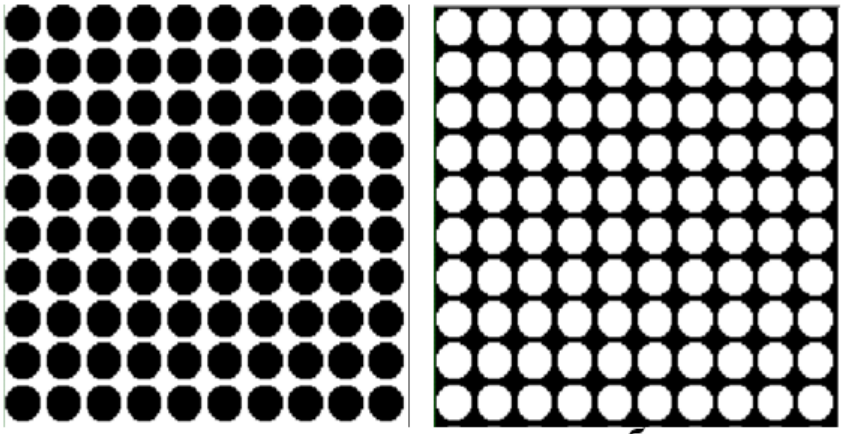


Рис. 1. Фрагменты образцов после бинаризации а) образец №1, б) образец №2

После того как образцы были получены, был поочередно проведен морфологический анализ всего VOI при размере пикселя 1 мкм, 10 мкм, 100 мкм.

Результаты

Результаты морфологического анализа полученных образцов представлены в табл. 2. В этой таблице отображаются измеряемые характеристики, в то время как производные параметры, такие как доля пористости, отношение поверхности металла к объему и др., были опущены. Полный список параметров, связанных с морфологическим анализом, можно увидеть в справочном материале к программе.

Программа использует размер вокселя как масштабный коэффициент, а базовые значения параметров не меняются. Поэтому с изменением размера вокселя изменяются пропорционально характеристики с единицами измерений, такие как объем, площадь и т.д., пропорции фаз остаются неизменными.

Рассчитанные значения параметров для образцов с закрытой и открытой пористостью находятся в соответствии друг с другом, что свидетельствует о достоверности проведенных расчетов и возможности применения данного программного обеспечения для анализа реальных образцов.

Таблица 2

Морфологический анализ образцов

Параметры	Образец №1			Образец №2		
	1 мкм	10 мкм	100 мкм	1 мкм	10 мкм	100 мкм
Общий объем, мм^3	0.681	681.471	681470.681	0.681	681.471	681470.681
Объем металла, мм^3	0.416	416.007	416006.947	0.265	265.461	265461.333
Общая поверхность объекта, мм^2	4.643	464.331	46433.063	4.643	464.331	46433.063
Поверхность металла, мм^2	92.453	9245.272	924527.173	87.811	8781.070	878106.971
Поверхность пересечения, мм^2	4.624	462.411	46241.063	0	0	0
Кол-во объектов	1	1	1	64000	64000	64000
Кол-во закрытых пор	59319	59319	59319	0	0	0
Объем закрытых пор, мм^3	0.246	246.045	246045.326	0	0	0
Объем открытых пор	0.019	19.418	19418.408	0.416	416.009	416009.347
Объем порового пространства	0.265	265.464	265463.733	0.416	416.009	416009.347

Заключение

В ходе работы был смоделирован набор томографических изображений, который представляет собой куб со сферическими порами внутри. Данная модель используется для изучения особенностей морфологического анализа образцов с открытой и закрытой пористостью. Морфологический анализ был проведен в программе CTAn при значении размера пикселя равного 1 мкм, 10 мкм и 100 мкм. Программа достоверно производит расчет при разных классах пористости и при разных значениях размера вокселя. Планируется провести эксперименты аналогичных образом на образцах с различной геометрией пор

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания «Наука», проект № FSWW-2023-0004

Список литературы

1. Калиниченко А.С., Калиниченко В.А. Способы получения вспененного алюминия, области его применения и ряд особенностей механической обработки // Литье и металлургия. – Минск : Изд-во БНТУ, 2005. – № 2. – С. 164–169.

2. Rajak D.K., Gupta M. An insight into metal based foams: processing, properties and applications // Singapore. – 2020. – P. 133.

3. Акифьев К.Н., Стаценко Е.О., Смирнова В.В. и др. Методика исследования пористости образцов с жидкостью рентгеновским компьютерным томографом при одноосном сжатии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 2. – С. 11–21.

УДК 543.422

Первые исследования сверхтонкой квадрупольной вращательной структуры винилхлорида ($C_2H_3{}^{35}Cl$) в высоковозбужденных вращательных состояниях вплоть до 1,1 ТГц

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

The study of the hyperfine quadrupole rotational structure of vinyl chloride ($C_2H_3{}^{35}Cl$) in highly excited rotational states up to 1.1 THz

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 $C_2H_3{}^{35}Cl$ was performed. The absorption spectra were registered in submillimeter-wave regions from 170 up to 1100 GHz in Universität zu Köln (Germany). About 5100 line positions for the values of quantum numbers up to J_{max} = 93 and $K_{max\ a}$ = 27 were assigned to the ground vibrational state. The fit of the parameters of the Hamiltonian and of the quadrupole splitting χ−parameters was made. The obtained set of twenty three rotational and centrifugal distortion parameters and two χ−parameters reproduces quadrupole–rotational transitions with the d_{rms} = 20 kHz.*

Key words*: vinyl chloride, submillimeter-wave spectroscopy, hyperfine structure, rotational spectroscopy.*

Введение

Винилхлорид C_2H_3Cl – хлорорганическое соединение, широко используемое в промышленности, преимущественно при производстве поливинилхлорида. Попадание винилхлорида в атмосферу с газовоздушными выбросами – один из факторов, приводящих к разрушению озонового слоя; также соединение канцерогенно, потому необходим контроль его содержания в воздухе [1].

Кроме того, в последнее время важной задачей является оперативное определение хлорорганики в нефти, нефтепродуктах, т.к. наличие в них таких веществ приводит к коррозии оборудования, его износу и, следовательно, – к расходам на ремонт, авариям [2]. Спектроскопические методы позволяют определить не только общее содержание хлора, но и содержание отдельного хлорорганического соединения. Разработки в этой области представляют практический интерес для нефтегазодобывающей и нефтегазоперерабатывающей промышленности. Спектроскопические исследования хлорорганических соединений закладывают фундаментальные основы для создания таких методик.

Ранее изучались спектры винилхлорида в микроволновом [3, 4] и инфракрасном (ИК) диапазоне [5, 6]. Анализ спектров субмиллиметрового (терагерцового) диапазона позволяет получить результаты с существенно большей точностью, чем ИК-исследования: погрешность определения положений линий в таком эксперименте меньше на несколько порядков [7]. В данной работе впервые были исследованы спектры основного колебательного состояния молекулы $C_2H_3{}^{35}Cl$ вплоть до 1,1 ТГц. Это позволило рассмотреть высоковозбужденные вращательные состояния и их сверхтонкую структуру, а также воспроизвести с помощью параметров, полученных в результате анализа, выполненного в данной работе, положения линий с точностью, в десятки раз превышающей точность, достигнутую в других публикациях.

Экспериментальная часть

Экспериментальный спектр поглощения молекулы (см. рис. 1) был зарегистрирован в Кёльнском университете (Германия) в диапазоне от 170 до 1100 ГГц.

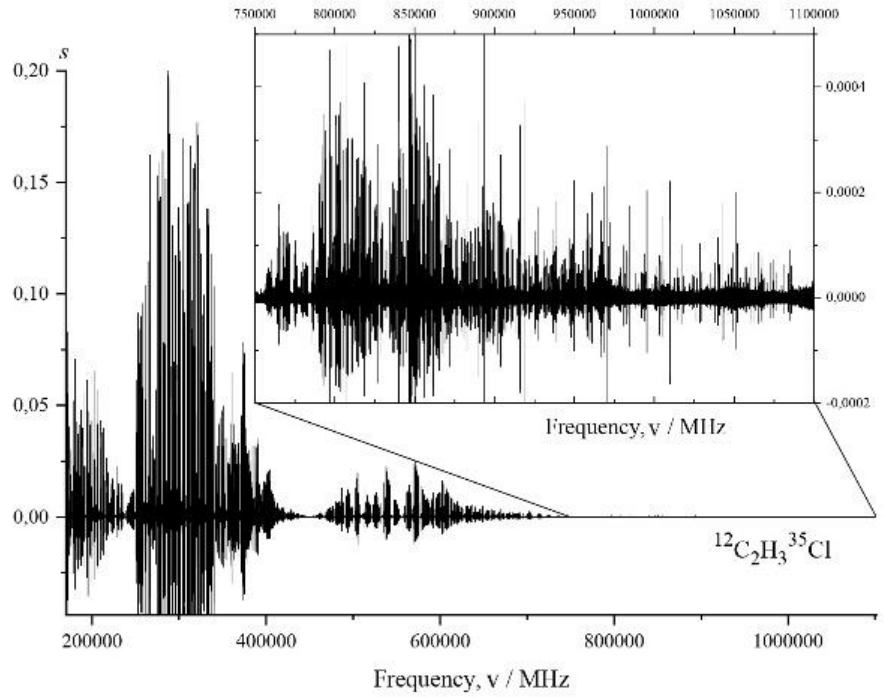


Рис. 1. Фрагмент спектра молекулы $C_2H_3{}^{35}Cl$

Винилхлорид C_2H_3Cl относится к молекулам типа асимметричного волчка с группой симметрии, изоморфной точечной группе C_s. В данной работе исследовалась вращательная структура основного колебательного состояния его изотополога, $C_2H_3{}^{35}Cl$. В результате было проинтерпретировано около 5100 линий с квантовыми числами до $J_{max} = 93$ и $K_{a\ max} = 27$ в соответствии с правилами отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = 0, \Delta K_c = \pm 1$ (для переходов типа *a*) и $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta K_a = \pm 1, \Delta K_c = \pm 1$ (для переходов типа *b*).

Для решения обратной спектроскопической задачи требуется провести расчет параметров эффективного гамильтониана Уотсона, имеющего следующий вид [8]:

$$H^v = \left[A^v - \frac{1}{2}(B^v + C^v)\right]J_z^2 + \frac{1}{2}(B^v - C^v)J^2 + \frac{1}{2}(B^v + C^v)J_{xy}^2 - \Delta_K^v J_z^4 -$$
$$- \Delta_{JK}^v J_z^2 J^2 - \Delta_J^v J^4 - \delta_K^v\left[J_z^2, J_{xy}^2\right] - 2\delta_J^v J^2 J_{xy}^2 + H_K^v J_z^6 + H_{KJ}^v J_z^4 J^2 + H_{JK}^v J_z^2 J^4 + H_J^v J^6 +$$
$$+ \left[J_{xy}^2, h_K^v J_z^4 + h_{JK}^v J^2 J_z^2 + h_J^v J^4\right] + L_K^v J_z^8 + L_{KKJ}^v J_z^6 J^2 + L_{JK}^v J_z^4 J^4 + L_{JJK}^v J_z^2 J^6 + L_J^v J^6 +$$
$$+ \left[J_{xy}^2, l_K^v J_z^6 + l_{KJ}^v J_z^4 J^2 + l_{JK}^v J_z^2 J^4 + l_J^v J^6\right] + P_K^v J_z^{10} + \left[J_{xy}^2, p_K^v J_z^8\right],$$

где A^v, B^v, C^v – вращательные постоянные, связанные с колебательными состояниями *v*; остальные параметры являются параметрами центробежного искажения различных порядков.

Исследуемый спектр винилхлорида также позволяет наблюдать сверхтонкую структуру спектральных линий, обусловленную эффектом квадрупольного расщепления, который возникает, так как молекула имеет ядро со значением спина *I* больше, чем 1/2 : *I*(Cl) = 3/2 [9]. Была проведена интерпретация расщепленных линий (дублетов), при этом выполнялось правило отбора $\Delta F = \Delta J$ (здесь $F = I + J$). Затем сверхтонкая структура была описана с помощью двух параметров χ.

Результаты

Было проинтерпретировано около 5100 вращательных переходов, отнесенных к основному колебательному состоянию молекулы $C_2H_3{}^{35}Cl$, в том числе дублетов. Максимальные значения квантовых чисел составили $J_{max} = 93$ и $K_{a\,max} = 27$. Был получен набор из двадцати трех параметров эффективного гамильтониана и двух χ-параметров, описывающих квадрупольное расщепление, воспроизводящих положения экспериментальных линий со среднеквадратичным отклонением $d_{rms} = 20$ кГц, что более чем на три порядка лучше, чем в предыдущих исследованиях молекулы винилхлорида.

Заключение

В результате анализа спектра высокого разрешения молекулы $C_2H_3{}^{35}Cl$ в субмиллиметровом диапазоне от 170 до 1100 ГГц были определены положения около 5100 спектральных линий, при этом были рассмотрены высоковозбужденные вращательные состояния. Полученные данные были использованы для решения обратной спектроскопической задачи на основе модели эффективных операторов, для определения параметров, описывающих квадрупольную структуру спектра.

Список литературы

1. Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions // Chemical Reviews. – 1986. – Vol. 86, № 1. – P. 69–201.
2. Mitra, S. Organic Chlorides in Petroleum Crude Oil: Challenges for Refinery and Mitigations // ChemBioEng Reviews. – 2022. – Vol. 9, № 3. – P. 319–332.
3. Merke I. et al. The millimeter-wave spectrum and structure of vinyl chloride // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – Vol. 177, №. 2. – P. 232–239.
4. Demaison J. et al. Microwave and high resolution infrared spectra of vinyl chloride, ab initio anharmonic force field and equilibrium structure // Journal of Molecular Spectroscopy. – 2005. – Vol. 232, № 2. – P. 174–185.
5. De Lorenzi A., Giorgianni S., Bini R. High-resolution FTIR spectrum of vinyl chloride: rovibrational analysis of the v10 and v11 fundamental bands // Molecular Physics. – 2000. – Vol. 98, № 6. – P. 355–362.
6. De Lorenzi A., Giorgianni S., Bini R. High-resolution FTIR spectroscopy of the C-Cl stretching mode of vinyl chloride // Molecular Physics. – 1999. – Vol. 96, № 1. – P. 101–108.
7. Ulenikov O. High–resolution spectroscopy of C_2H_3D: Line positions and energy structure of the strongly interacting ν10, ν7, ν8, ν4 and ν6 bands // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – Vol. 279. – P. 121401.
8. 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.
9. Hayashi M., Inagusa T. Microwave spectrum, structure and nuclear quadrupole coupling constant tensor of ethyl chloride and vinyl chloride // Journal of molecular structure. – 1990. – Vol. 220. – P. 103–117.

УДК 538.975; 539.231; 538.951

Механические свойства поверхностного Ti-Ni-Ta сплава, синтезированного на поверхности сплава TiNi, при испытаниях на кручение

Д. Чепелев[1,2], Ф.А. Дьяченко[1]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Л.Л. Мейснер[1,2]
[1]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, Томск, пр. Академический, 2/4, г. 634055,
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, Томск, пр. Ленина, 36, 634050,
E-mail: danchep@ispms.ru

Mechanical properties of Ti-Ni-Ta-based surface alloy synthesized on the surface of TiNi alloy in torsion tests

D. Chepelev[1, 2], F.A. D'yachenko[1]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.L. Meisner[1,2]
[1]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055,
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: danchep@ispms.ru

Abstract. *In this study, the effect of Ti-Ni-Ta-based surface alloy (SA) formed on TiNi-substrate on the mechanical properties of [SA/TiNi-substrate] system under cyclic torsion tests was investigated. The dependences of the martensite shear stress τ_M, the stress hysteresis loop $\Delta\tau$, and the material's ability to accumulate and recover superelastic strain γ_{SE} as a function of the number of loading cycles N were obtained. It is found that the presence of Ti-Ni-Ta-based surface alloy on the surface of TiNi sample does not critically affect the integral inelastic properties of TiNi alloy. The obtained results allow to explain the mechanical behavior of [SA/TiNi-substrate] systems and the prospects of their practical application.*

Key words: *nickel titanium alloy, surface alloy, electron-beam processing, cyclic torsion tests.*

Введение

Сплавы TiNi с эффектами памяти формы и сверхэластичности применяются в медицинском и техническом оборудовании для создания миниатюрных изделий [1]. Для улучшения их свойств используют поверхностные обработки [2], в том числе с использованием электронных пучков. Одним из перспективных направлений является создание многокомпонентных поверхностных сплавов (ПС) с использованием аддитивного тонкоплёночного электронно-пучкового синтеза [3]. Важным вопросом остаются механические свойства синтезированного слоя при макроскопических механических испытаниях. Ранее, в исследовании [4], механические свойства ПС на основе системы Ti-Ni-Ta толщиной <1 мкм, синтезированного на поверхности сплава TiNi, исследовали с помощью квазистатических испытаний на трехточечный изгиб (до деформации $\varepsilon_{max} \approx 2$–4 %, со скоростью нагружения ~ 0,5 мм/мин). На данный момент исследования механических свойств при испытаниях на кручение для данного ПС отсутствуют.

Цель работы – изучить механические свойства образцов из сплава TiNi, на поверхности которых был выполнен электронно-пучковый синтез поверхностного Ti-Ni-Ta сплава, при помощи испытаний на кручение.

Экспериментальная часть

Образцы для исследований изготовлены из промышленного сплава TiNi марки ТН-1, полученного методом вакуумной индукционной плавки в печи с графитовым тиглем. Химический состав сплава (вес. %): Ti (баланс)-55.75 Ni-0.035 O-0.02 C-0.003 N-0.001 H.

В работе исследованы TiNi-образцы размерами 1×1×25 мм, которые были вырезаны методом электроэрозионной резки из горячекатаного листового проката. Подготовку поверхности образцов проводили по следующей схеме [3]: 1) химическое травление, 2) вибромеханическая обработка, 3) промывка в ультразвуковой ванне, 4) электролитическая полировка, 5) промывка в ультразвуковой ванне, 6) электронно-пучковая обработка поверхности, 7) синтез поверхностного сплава на основе системы Ti-Ni-Ta. Синтез ПС проводили на установке «РИТМ-СП» путем чередования операций осаждения пленки ($Ti_{60}Ta_{40}$ (ат. %), ~ 100 нм) на подложку и последующего импульсного плавления и жидкофазного перемешивания системы [пленка/подложка] (плотность энергии E_s = 2 Дж/см^2, количество импульсов n = 10). Число циклов синтеза повторяли 2 раза, так, чтобы толщина синтезированного ПС составляла ~ 200 нм. Механические свойства поверхностных слоёв изучены с помощью испытаний на кручение на установке «НДВ-100» (Метротест, Россия). Методика испытаний на кручение приведена в [3].

Результаты

На рис. 1 показаны циклические диаграммы кручения τ-γ, полученные для образцов TiNi-исходный и TiNi-ПС при накопленной деформации $\gamma_{max} \approx 4\%$, которые имеют близкий по характеристикам флагообразный вид. В образце TiNi-исходный (*кривая 1*) форма петель повторяется при накоплении числа циклов N от 1 до 20. В образце TiNi-ПС (*кривая 2*) форма петель изменяется при N от 1 до ~ 10, после чего стабилизируется. Отличие наклона кривых τ-γ на стадиях накопления и возврата деформации в образце TiNi-ПС указывает на появление небольших количественных различий их механических свойств, по сравнению с образцом TiNi-исходный.

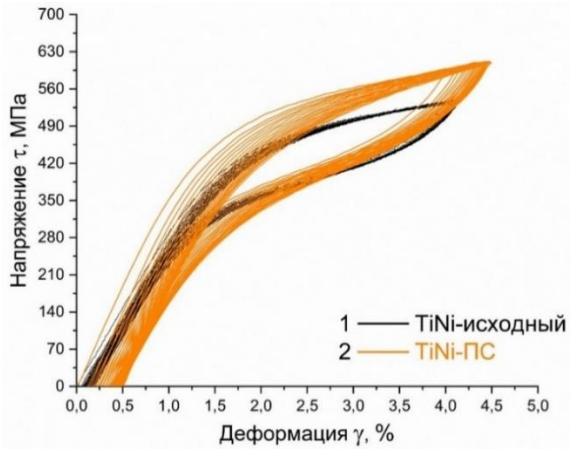


Рис. 1. Диаграммы τ–γ при кручении ($\gamma_{max} \approx 4$ %, количество циклов N = 20) для образцов: TiNi-исходный (кривая 1) и TiNi-ПС (кривая 2)

На рис. 2 показано сравнение характеристик материала в исходном состоянии и после электронно-пучкового синтеза при циклических испытаниях на кручение. Оценка напряжений начала накопления мартенситной деформации τ_M и ширины механического гистерезиса напряжений Δτ показала, что на первых циклах наличие ПС приводит к увеличению параметров τ_M на ~ 50 МПа и Δτ на ~ 30 МПа по сравнению с образцами TiNi-исходный. В сравниваемых образцах на 20-м цикле значения τ_M одинаковы и составляют ~ 460 МПа, а значения параметра Δτ различаются на ~ 20 МПа. Оценка зависимостей величин обратимой неупругой деформации, накопленной при нагружении выше предела упругости $\gamma_{СЭ(1\text{-}2)}$ и возвращенной при разгрузке $\gamma_{СЭ(3\text{-}4)}$ показала, что электронно-пучковый синтез приводит на ~ 0,25 и ~ 0,16%, соответственно, к увеличению способности материала накапливать и возвращать неупругую деформацию $\gamma_{СЭ}$. Синтез поверхностного Ti-Ni-Ta сплава приводит к увеличению остаточной деформации $\gamma_{ост.}$ на ~ 0,3%. Последующее нагревание модифицированных образцов до температуры $T \approx 308 \pm 1$ К приводит к возврату остаточной деформации.

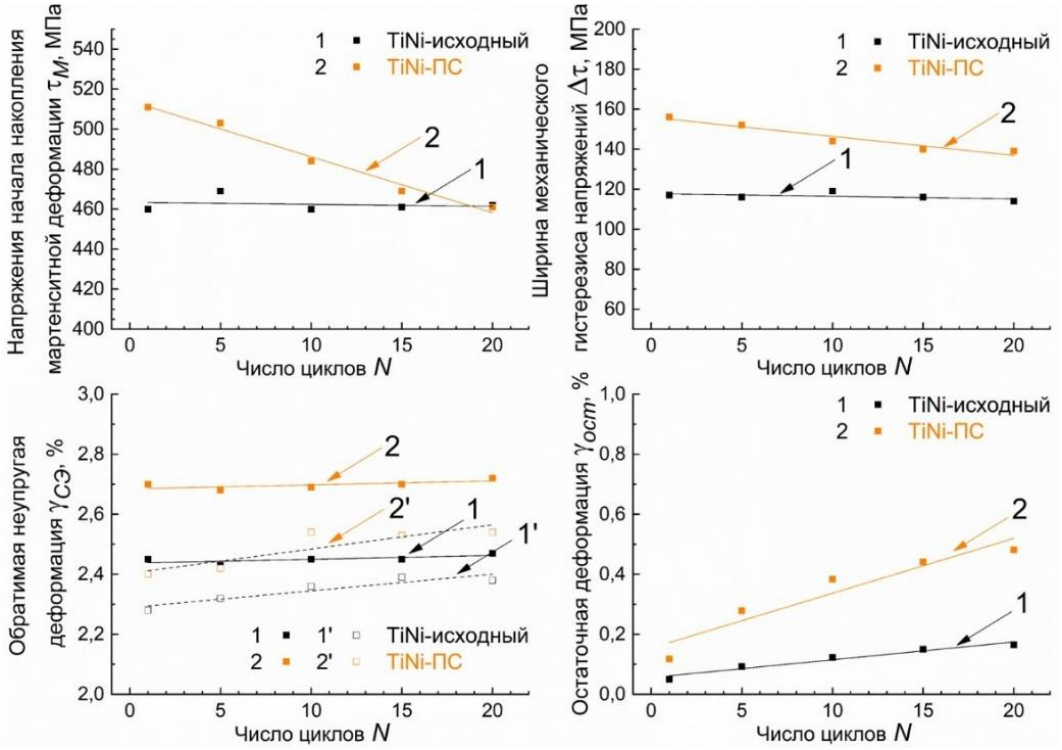


Рис. 2. Зависимости напряжения начала накопления мартенситной деформации τ_M, ширины механического гистерезиса напряжений $\Delta\tau$, обратимой неупругой деформации, накопленной при нагружении $\gamma_{СЭ(1\text{-}2)}$ (кривые 1 и 2) и возвращенной при разгрузке $\gamma_{СЭ(3\text{-}4)}$ (кривые 1' и 2') и остаточной деформации накопленной после каждого цикла с учетом предыдущих $\gamma_{ост.}$ от количества циклов "нагружения-разгружения" N для образцов: TiNi-исходный (кривая 1 и 1') и TiNi-ПС (кривая 2 и 2')

Заключение

Выполнены исследования влияния поверхностного Ti-Ni-Ta сплава на механические свойства сплава TiNi при циклических испытаниях на кручение, проанализированы экспериментальные данные. Обнаружено, что наличие ПС не оказывает критического влияния на интегральные неупругие свойства сплава TiNi, а напротив, приводит к повышению характеристик TiNi-подложки (параметры τ_M и $\Delta\tau$) и к увеличению накопления и возврата неупругой деформации (параметры $\gamma_{СЭ(1\text{-}2)}$ и $\gamma_{СЭ(3\text{-}4)}$).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-72-00017, https://rscf.ru/project/24-72-00017/.

Список литературы

1. Mohd J.J., Leary M., Subic A., Gibson A.M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // Material and Design. – 2014. – Vol. 56. – P. 1078–1113.

2. Zhou Y., Lin O., Cui X., Tang H. Research progress in biomimetic surface processing technology with adaptive control functions // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2025. – Vol. 136. – P. 4769–4789.

3. Дьяченко Ф.А., Лобань В.В., Семин В.О., Чепелев Д.В., Остапенко М.Г., Мейснер Л.Л. Влияние электронно-пучкового поверхностного Ti-Ta легирования на механические свойства и деформационное поведение сплава TiNi при циклических испытаниях кручением // Физика твёрдого тела. – 2024. – Т. 66. – С. 1239–1248.

4. D`yachenko F.A., Chepelev D.V., Meisner L.L. Deformation Behavior of the TiNi Alloy Under Quasi-static Bending Before and After Ion and Electron-Beam Treatments // Springer Proceedings in Physics. – 2024. – Vol. 412. – P. 55–61.

УДК 620.172:620.178.15:620.18:621.791.01

Влияние параметров фрикционной перемешивающей обработки на организацию структурно-фазового состояния медного сплава БрБ2

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

Influence of friction stir processing parameters on the organization of structural and phase configuration of C17200 copper alloy

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. *In this work, friction stir processing of C17200 beryllium bronze was performed. The processing was carried out by varying the rotational speed of the tool. As a result, the friction stir processing resulted in grain refinement in the stir zone. The presence of hardening phase γ-CuBe was detected in the structure of the processed bronze. Increasing the tool rotation speed led to a gradual degradation of mechanical properties.*
Key words*: friction stir processing, copper alloy, structural properties, phase composition.*

Введение

Безоловянную бронзу БрБ2 применяют в производстве пружин, упругих соединительных элементов, электрических контактов и деталей трибологического назначения. Механические свойства бериллиевых бронз сильно зависят от режимов термомеханической обработки. Так, при закалке и последующем старении они относятся к медным сплавам с наибольшими прочностными свойствами. При этом при температуре 400 °C для них характерен провал пластичности [1]. При схожих концентрациях бериллия в бронзе характерно наличие (α+β)-эвтектоида, в котором β-фазу с неупорядоченной ОЦК-структурой характеризуют как Cu_2Be или, чаще всего, как упорядоченный твёрдый раствор Cu(Be). При температуре 578 °C происходит эвтектический распад β-фазы на α-Cu и γ-CuBe [2]. Последняя проявляется в форме линий или узлов, рассредоточенных между зёрнами α-Cu(Be), и отвечает в бериллиевых бронзах за упрочнение [3, 4].

Фазовые превращения в бериллиевых бронзах характеризуются значительными объёмными изменениями, что может приводить к формированию несплошностей и трещин [5]. При этом некоторые методы обработки бериллиевых бронз могут не приводить к заметным улучшениям эксплуатационных характеристик БрБ2, а в некоторых случаях ухудшать их [6, 7]. Фрикционная перемешивающая обработка (ФПО), в основе которой лежит процесс интенсивной пластической деформации, может привести к упрочнению бронз за счёт инициирования фазовых превращений, а также измельчения зёрен в обработанной области бронзы [8].

Целью данной работы было выявление изменения структуры, фазового состава и механических характеристик медного сплава БрБ2 при фрикционной перемешивающей обработке с варьированием параметров.

Экспериментальная часть

В данной работе была проведена фрикционная перемешивающая обработка пластины из мягкого проката медного сплава БрБ2 толщиной 2 мм. Обработку проводили с применением водного охлаждения инструмента и заготовки при постоянных значениях усилия внедрения

инструмента в заготовку $F_{вн}$ и прижимного усилия инструмента в процессе ФПО $F_{об}$ – 2100 и 2000 кгс соответственно. Для образцов 1, 2 и 3 было использовано три скорости вращения инструмента: 450, 650 и 700 об/мин соответственно, скорость перемещения инструмента v составляла 90 мм/мин и была одинаковой для всех трёх образцов.

Металлографические исследования проводили при помощи оптического микроскопа Альтами МЕТ 1С на вырезанных перпендикулярно направлению обработки образцах. Фазовый состав образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8Н. Микротвердость образцов определяли на микротвердомере ТВМ 5215А Tochline, механические свойства образцов – на универсальной испытательной машине УТС110-М.

Результаты

В результате фрикционной перемешивающей обработки в образцах была получена зона перемешивания (ЗП) с равноосными, измельчёнными зёрнами. По сравнению с размером зёрен исходной БрБ2, находящемся в диапазоне 9,52…14.28 мкм, зёрна в образцах 1, 2 и 3 были уменьшены в 4,64, 3,13 и 2,40 раз соответственно. Более тёмная структура ЗП образца 1 (рис. 1, а) может быть вызвана большой долей межзёренных границ вследствие меньшего размера зёрен, а также формированием большого количества дислокаций вследствие быстрого охлаждения материала. Структура, аналогичная структуре образца 1, характерна для верхней части ЗП образцов 2 и 3 вследствие давления плеч инструмента них (рис. 1, б, в).

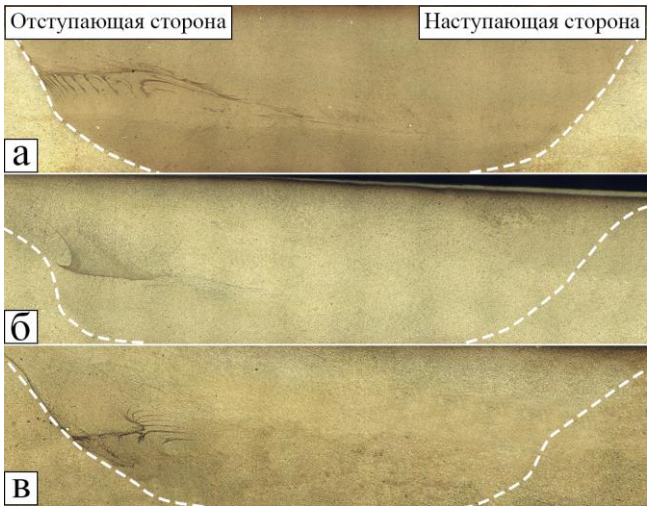


Рис. 1. Структура зоны перемешивания образца 1 (а), 2 (б) и 3 (в) сплава БрБ2 после фрикционной перемешивающей обработки. Белым пунктиром обозначены границы ЗП

Наличия характерных после ФПО зон термомеханического воздействия и термического влияния в образцах БрБ2 не наблюдается. С отступающей стороны в середине ЗП, на границе с необработанным металлом. Механизм их образования схож с формированием типичной для материалов, подвергнутых ФПО, структуры типа «луковые кольца», связанным экструзионным, послойным перемещением обрабатываемого материала за инструмент. Сами линии, таким образом, представляют собой продукты окисления, сформированные по контуру выдавливаемого материала [9].

Методом рентгеноструктурного анализа было определено, что структура образцов представлена α-твёрдым раствором Cu(Be), также присутствует пик γ-CuBe низкой интенсивности. Характерная для γ-фазы морфология зёрен на металлографических изображениях структуры БрБ2 не наблюдается, следовательно, наиболее вероятно присутствие γ-CuBe в виде ячеек на границах α-зёрен. Формирование такой формы γ-фазы характерно для медных сплавов при термической обработке, в первую очередь – старении, в процессе которой происходит прерывистое выделение ячеек фаз, отличных от фазы исходного

сплава, на границах её зёрен [4]. Увеличение скорости вращения инструмента ФПО могло привести к уменьшению доли γ-фазы в ЗП БрБ2, а охлаждение могло ограничить рост ячеек γ-фазы до макроразмеров.

Уменьшение размера зёрен привело к увеличению значений микротвёрдости в ЗП в образце 1. Так, средние значения микротвёрдости в данном образце увеличились на 30,10 %, в образцах 2 и 3 значения микротвёрдости уменьшилось на 2,82 % и увеличилось на 22,59 % соответственно. Значения предела прочности образцов заметно не увеличились, однако ФПО всех образцов уменьшило относительное удлинение образцов и увеличило значения пределов текучести. Так, предел текучести образцов 1, 2 и 3 увеличился на 19,67, 15.89 и 15,32 % соответственно, относительное удлинение образцов 1, 2 и 3 уменьшилось на 39,09, 22,01 и 22,17 % соответственно. Постепенное уменьшение предела прочности с повышением скорости вращения инструмента может быть объяснено снижением доли γ-фазы, ответственной за повышение прочности.

Заключение

Методом фрикционной перемешивающей обработки с охлаждением было получено три типа образцов бериллиевой бронзы БрБ2: со скоростью вращения инструмента 450, 650 и 700 об/мин. В образцах после обработки было обнаружено наличие упрочняющей γ-фазы. Лучшие механические свойства наблюдали в образцах после ФПО со скоростью вращения инструмента 450 об/мин, в нём же наблюдали зёрна наименьшего размера.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2024-0001.

Список литературы

1. Логинов Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: учебное пособие. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004 – С 54–55.

2. Лякишева Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, Том 1 // Справочник в трёх томах – Москва : Машиностроение, 1996 – С. 285–287.

3. Hariram M, Theerath D., Chakravarthy P., Arockia kumar R. Influence of Cold work on aging response of C17200-Beryllium Copper Alloy C17200 // Materials Today: Proceedings – 2017. – Vol. 4, № 10. – P. 11188–11193.

4. Findik F. Discontinuous (cellular) precipitation // Journal of Materials Science Letters – 1998. – Vol. 17. – P. 79–83.

5. Lim Y., Lee K., Moon S. Effects of a Post-Weld Heat Treatment on the Mechanical Properties and Microstructure of a Friction-Stir-Welded Beryllium-Copper Alloy // Metals – 2019. – Vol. 9, № 4. – P. 461–475.

6. Kartonova L., Ivanova M. Effect of heat treatment of beryllium bronzes on the quality of critical engineering parts // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2020. – Vol. 896. – P. 012107.

7. Bhargava A.K., Banerjee M.K. Heat-Treating Copper and Nickel Alloys // Comprehensive Materials Finishing. – 2017. – Vol. 2. – P. 398–420.

8. Jeganathan A.V., Ranganath M.S., Mishra R.S. Friction Stir Processed Copper: A Review // International Research Journal of Sustainable Science & Engineering – 2015. – Vol. 3, № 8. – P. 1–11.

9. Krishnan K.N. On the formation of onion rings in friction stir welds // Materials Science and Engineering: A – 2002. – Vol. 327, № 2. – P. 246–251.

УДК 536.4

Микровзрывная фрагментация двухжидкостных капель на основе биодизеля: критические условия и вторичные фрагменты

В.М. Чоботова, Р.М. Федоренко
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. П.А. Стрижак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vmc5@tpu.ru

Micro-explosive fragmentation of two-liquids biodiesel-based droplets: critical conditions and secondary fragments

V.M. Chobotova, R.M. Fedorenko
Scientific Supervisor: Prof., Dr. P.A. Strizhak
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vmc5@tpu.ru

Abstract. *Micro-explosive fragmentation of droplets can significantly improve the fuel combustion process, as it leads to an increase in the droplet surface area and, consequently, more efficient evaporation and mixing. This paper presents the results of a study on two-liquids biodiesel-based droplets. The breakup delay times and average sizes of child droplets for the investigated compositions are reported.*
Key words*: two-liquid droplets; biodiesel; micro-explosive fragmentation; child droplets.*

Введение

В настоящее время в научной литературе наблюдается значительный пробел в исследованиях, посвященных процессам микровзрывной фрагментации капель биотоплива и воды, без добавления дизельного топлива. Большинство существующих работ сосредоточено на изучении смесевых топлив, где биотопливо комбинируется с дизельным топливом, водой и поверхностно-активными веществами [1]. Это связано с тем, что такие смеси демонстрируют улучшенные характеристики сгорания и снижение антропогенных выбросов, что делает их более привлекательными для практического применения. Однако отсутствие данных о микровзрывной фрагментации капель биотоплив с добавкой воды ограничивает понимание фундаментальных процессов и поведения таких капель в условиях высокотемпературного нагрева. В частности, остается неясным, как биотоплива ведут себя в процессе прогрева, какие критические условия необходимы для инициирования микровзрыва, а также как состав биотоплива влияет на вторичное измельчение таких составов. Получение подобных данных послужит основой для разработки новых технологий сжигания композиционных топлив, полученных из возобновляемых источников энергии. Это послужило мотивацией настоящего исследования.

Цель настоящей работы – определение характеристик микровзрывной фрагментации двухжидкостных капель и эмульсий на основе биодизеля для прогнозирования условий интенсивного вторичного измельчения.

Экспериментальная часть

Основным элементом стенда для исследования процессов микровзрывной фрагментации двухжидкостных капель на основе биодизеля при конвективном нагреве является полый цилиндр из кварцевого стекла. Поток разогретых газов создавался с помощью нагревательной системы, состоящей из воздухонагнетателя и воздухонагревателя [2]. В качестве компонентов двухжидкостных капель использовались дистиллированная вода, дизельное топливо и три типа биодизеля: из дистиллированного таллового масла,

жирных кислот таллового масла и рапсового масла. Концентрация горючей жидкости в исследуемых каплях составляла 90 об.%. Измерения динамической вязкости топлив проводились при 40 °C с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV3T-LV [3]. Динамическая вязкость пересчитывалась в кинематическую с использованием соответствующих значений плотности жидкостей. Плотность измерялась пикнометрическим методом. Измерения поверхностного натяжения проводилось с помощью цифрового тензиометра Kruss K20 [3]. Использовался метод пластины Вильгельма.

В табл. 1 приведены результаты по измерениям кинематической вязкости, плотности, поверхностного натяжения и температуре кипения биодизеля и дизельного топлива.

Таблица 1

Свойства биодизелей и дизеля

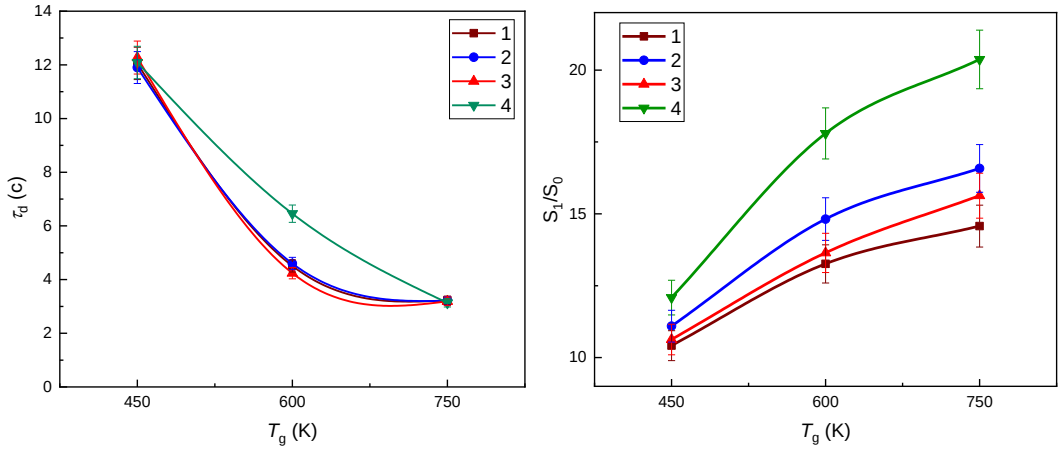
Свойство	Биодизель из рапсового масла	Биодизель из дистиллированного таллового масла	Биодизель из жирных кислот таллового масла	Дизельное топливо
Кинематическая вязкость при 40 °C, мм^2/с	5,08	9,84	6,18	4
Плотность, кг/м^3	830,92	889,98	826,91	807,03
Поверхностное натяжение, мН/м	29,5	30,1	27,3	27,5
Температура кипения, °C	295	290	300	240-347

Результаты

На рис. 1 приведены времена задержки микровзрывной фрагментации и соотношение площадей свободной поверхности жидкости до и после распада двухжидкостных капель при варьировании температуры газового потока ($U_a \approx 3$ м/с, $R_{d0} \approx 1{,}06$ мм). Минимальные температуры, представленные на рис. 1, а, соответствуют минимальным температурам, при которых реализуются процессы микровзрывной фрагментации. С ростом температуры газовоздушной среды наблюдается снижение времени задержки распада для всех топливных композиций, что связано с ростом теплового потока, подводимого к капле. С увеличением температуры газовоздушной среды до $T_g \approx 600$ К процесс нагрева и испарения капель ускоряется, что приводит к более быстрому достижению условий для микровзрывного распада. Все составы на основе биодизеля демонстрируют заметное снижение времени задержки распада по сравнению с дизельным топливом (рис. 1, а). При дальнейшем увеличении температуры до $T_g \approx 750$ К время задержки распада капель продолжает уменьшаться, достигая минимальных значений. Небольшие различия во времени задержки распада между различными видами биодизеля при всех исследуемых температурах указывает на схожие свойства топлив. Биодизели из дистиллированного таллового масла и жирных кислот таллового масла испаряются практически с одинаковой скоростью. Это может быть связано с тем, что состав топлива в обоих случаях схож, и процесс реакции приводит к образованию одинаковых метиловых эфиров. Испарение биодизеля из рапсового масла происходит медленнее, чем у остальных топлив. Это связано с более высокой долей длинноцепочечных жирных кислот, таких как линоленовой кислоты, что замедляет испарение. Плохая испаряемость биотоплива при сжигании может привести к негативным последствиям как для работы двигателей или систем сгорания, так и для окружающей среды. Если топливо плохо испаряется, то оно не смешивается с воздухом в необходимой пропорции для полного сгорания.

При всех исследуемых температурах газовоздушного потока фрагментация капель дизельного топлива протекала наиболее интенсивно, что приводило к образованию мелких вторичных фрагментов (рис. 1, б). Это связано с тем, что дизельное топливо имеет относительно низкую вязкость по сравнению с биодизелем, что способствует более

эффективному распылению и образованию мелких дочерних капель. Для двухждкостных капель на основе биодизеля из дистиллированного таллового масла регистрировались наиболее крупные вторичные фрагменты. На увеличение размеров вторичных фрагментов могут влиять смоляные и жирные кислоты, которые содержатся в биодизеле. Вторичные фрагменты биодизеля из рапсового масла крупнее, чем у дизельного топлива и биодизеля из жирных кислот таллового масла. Это может быть связано с большим содержанием длинноцепочечных жирных кислот, что способствует формированию крупных капель. Биодизель из дистилированного таллового масла демонстрирует самые крупные дочерние капли среди всех исследуемых топлив.



а *б*

Рис. 1. Времена задержки микровзрывной фрагментации (а) и соотношение площадей свободной поверхности жидкости до и после распада (б) двухжидкостных капель при варьировании температуры газовоздушной среды ($R_{d0} \approx 1{,}06$ мм, $U_g \approx 3$ м/с, $\eta \approx 0{,}9$): 1 – биодизель из дистиллированного таллового масла, 2 – биодизель из жирных кислот таллового масла, 3 – биодизель из рапсового масла, 4 – дизельное топливо

Заключение

Проведенные исследования процессов микровзрывной фрагментации двухжидкостных капель на основе биодизеля и его смесей с дизельным топливом показали, что температура газового потока и состав топливных смесей существенно влияют на время задержки распада и соотношение площадей поверхности. Установлено, что с увеличением температуры время задержки уменьшается, а биодизель демонстрирует более быстрый распад по сравнению с дизельным топливом. При этом дизельное топливо образует более мелкие дочерние капли из-за меньшей вязкости, тогда как биодизель, особенно из рапсового масла и жирных кислот таллового масла, формирует более крупные капли.

Исследование выполнено при поддержке Гранта Российского научного фонда № 23-69-10006.

Список литературы

1. Syed Masharuddin S.M., Abdul Karim Z.A., Meor Said M.A., Amran N.H., Ismael M.A. The evolution of a single droplet water-in-palm oil derived biodiesel emulsion leading to micro-explosion // Alexandria Eng. J. – 2022. – Vol. 61. – P. 541–547.

2. Antonov D. V., Kuznetsov G. V., Fedorenko R.M., Strizhak P.A. Micro-explosion of a two-component droplet: How the initial temperature of the water core affects the breakup conditions and outcomes // Powder Technol. – 2021. – Vol. 382. – P. 378–387.

3. Antonov D. V., Kuznetsov G. V., Strizhak P.A., Fedorenko R.M. Micro-explosion of droplets containing liquids with different viscosity, interfacial and surface tension // Chem. Eng. Res. Des. – 2020. – Vol. 158. – P. 129–147.

УДК 620.92

Перспективы использования водорода

А.Т. Шампиева
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Г.Р. Зиякаев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shampiyevaat@mail.ru

Prospects for the use of hydrogen

A.T. Shampieva
Scientific Supervisor: Ass. Prof., Ph.D. G.R. Ziyakaev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: shampiyevaat@mail.ru

Abstract. *The article is devoted to the problem of hydrogen storage as a promising environmentally friendly energy carrier. The main methods of storage (compression, liquid hydrogen, metal hydride and porous storage) are considered with an analysis of their advantages and disadvantages. Particular attention is paid to the problem of hydrogen embrittlement of cylinder materials and methods for overcoming it, such as heat treatment, the use of protective coatings and the improvement of production technologies.*
Key words: *hydrogen, hydrogen storage, hydrogen cylinders, hydrogen embrittlement, reinforcement optimization.*

Введение

Потребление энергии растет и ограничения углеводородной энергетики стимулируют интерес к развитию чистых источникам энергии. Водород представляет собой перспективный энергоноситель, не производящий углеродных выбросов, с широким применением в химической промышленности, энергетике и транспорте. Несмотря на то что сегодня основная часть водорода используется в нефтепереработке и производстве удобрений, его роль в транспортной отрасли начинает расти благодаря развитию технологий водородных автомобилей и других видов транспорта [1, 2]. Однако хранение водорода остается сложной задачей из-за его низкой плотности и летучести.

Экспериментальная часть

Основные способы хранения включают компрессирование, перевод в жидкую форму, металлогидридное хранение и использование пористых материалов. Каждый способ имеет свои преимущества и недостатки: компрессированный водород прост в использовании, жидкий водород эффективен для больших объемов, но дорог в охлаждении, а металлогидридное хранение использует химическую связь водорода с металлом, что делает процесс более безопасным, но снижает объемную плотность энергии и пористое хранение позволяет хранить водород в порах материалов при относительно низком давлении, но технология пока недостаточно развита для массового применения. Сравнение этих способов приведено в табл. 1 [3, 4].

Таблица 1

Сравнительный анализ способов хранения водорода

Метод	Плотность хранения (кг/м3)	Давление/ температура	Преимущества	Недостатки	Область применения
Компрессированный водород	~40–70 кг/м³ (при 700 бар)	До 700–1000 бар	- Простота реализации - Широкое распространение - Высокая энергоэффективность при сжатии	- Требует прочных материалов для баллонов - Энергоемкость процесса сжатия	Автомобили, транспорт, промышленность
Жидкий водород	~70,8 кг/м³	Криогенные температуры (-252,9 °C)	- Высокая плотность хранения - Подходит для больших объемов	- Высокие затраты на охлаждение - Потери из-за испарения - Необходимость в специальных емкостях	Космическая отрасль, крупномасштабные системы
Металло-гидридное хранение	~10–20 кг/м³	Нормальное давление или низкое давление	- Безопасность хранения - Отсутствие необходимости в высоких давлениях	- Ограниченная емкость хранения - Высокая стоимость некоторых материалов	Мобильные источники энергии, электроника
Хранение в пористых материалах	~5–15 кг/м³	Низкое давление (до 100 бар)	- Потенциально высокая плотность хранения - Относительно мягкие условия хранения	- Находится на стадии исследований - Технологически сложное производство материалов	Перспективные мобильные приложения

Как видно из табл. 1, ограничения, связанные с прочностью баллонов, остаются практически основными для широкого распространения водородного топлива.

Механизмы разрушения водородных баллонов

Разрушение водородных баллонов вызвано главным образом водородной хрупкостью – процессом, при котором атомы водорода проникают в кристаллическую решетку металла, снижая его прочность. Это особенно актуально для металлов. Под высоким давлением механизм декогезии способствует распространению трещин через границы зерен, что приводит к утечкам водорода и повышает риск взрыва. Для предотвращения разрушений применяются различные методы: искусственное старение [5], механообработка, лазерная обработка, порошковая металлургия, нанесение защитных покрытий [6].

Также немаловажной проблемой является усталостный износ баллонов под воздействием циклических нагрузок, возникающих вследствие регулярного заполнения и сброса [7]. К повышению усталостной прочности баллонов ведет оптимизация конструкции с целью минимизации острых углов и других концентраторов напряжений.

С учетом специфики применения водородных баллонов в транспортной отрасли, особую актуальность приобретают вопросы конструктивного исполнения. В современных транспортных средствах широко используются баллоны типов III и IV, сочетающие металлические или полимерные лейнеры с композитным армированием. Такие баллоны могут эффективно применяться в условиях циклических нагрузок. Кроме того, важное преимущество композитного баллона состоит в его существенно меньшей относительно металлических изделий массе.

Вместе с тем, применение композиционных материалов ставит перед разработчиками ряд вопросов. Одним из них является выбор схемы армирования композитного баллона. Схема

армирования должна обеспечивать необходимые характеристики прочности и долговечности баллона, одновременно со снижением, материалоемкости, и в конечном итоге, стоимости баллона. [8]. Решение задач оптимального проектирования водородных баллонов позволяет повысить энергоэффективность транспортных средств, использующих такие баллоны.

Заключение

Таким образом, комплексный подход, включающий геометрическую оптимизацию и рациональное армирование, является необходимым условием для успешного внедрения водородных технологий в транспортную инфраструктуру. Дальнейшее исследование предполагает численное моделирование за счет комбинирования методов конечных элементов и различных методов оптимизации с учетом эффективных свойств волокнистого материала и достижение снижения массы и повышения допустимого давления [9].

Список литературы

1. Von H.R., Eberle U. Fuel cell vehicles: Status 2007 // Journal of power sources. – 2007. – Vol. 165, № 2. – P. 833–843.

2. Квашин В.П., Союнов А.С., Кузьмин Д.Е. Перспективы использования водорода в качестве топлива для автомобильных двигателей // Перспективные технологии в аграрном производстве: человек, "цифра", окружающая среда (AgroProd 2021): Материалы международной научно-практической конференции, Омск, 28 июля 2021 года. – 2021. – С. 313.

3. Magneville B. et al. Modeling, parameters identification and experimental validation of composite materials behavior law used in 700 bar type IV hydrogen high pressure storage vessel // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, № 38. – P. 13193–13205.

4. Розов И.В. Обзор и анализ способов хранения водородного топлива на транспортных средствах // Актуальные вопросы автомобильного транспорта (АВАТ-2022): сборник статей Всероссийской научно-практической конференции (15–16 декабря 2022 года, г. Барнаул) / Алт. гос. техн. ун-т им. ИИ Ползунова. – Барнаул: АлтГТУ, 2023. – 142 с. – URL: https://journal.altstu.ru/konf_2022/2022_22/114/. – Текст: электронный. – 2023. – С. 26.

5. Song R.G. et al. Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of an Al– Zn– Mg–Cu alloy // Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52, № 16. – P. 4727–4743.

6. Панченко М.Ю. и др. Влияние размера зерна на закономерности водородного охрупчивания высокоазотистой аустенитной стали. – 2021.

7. Chanda D. et al. Investigation of electro catalytic activity on a N-doped reduced graphene oxide surface for the oxygen reduction reaction in an alkaline medium // International journal of hydrogen energy. – 2018. – Vol. 43, № 27. – P. 12129–12139.

8. Евстратов С.В. Разработка технологических процессов изготовления сверхлегких комбинированных металлокомпозитных баллонов давления: дис. … канд. тех. наук : защищена 05.10.2015: утв. 22.07.2015. – Москва, 2015. – 151 с.

9. Димитриенко Ю.И., Губарева Е.А., Сборщиков С.В. Конечно-элементное моделирование эффективных вязкоупругих свойств однонаправленных композиционных материалов // Математическое моделирование и численные методы. – 2014. – № 2 (2). – С. 28– 48.

УДК 532.5

Влияние длины цилиндрического канала в задаче Хагена-Пуазейля

А.А. Шнейдер
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. М.А. Шеремет
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alinasnejder338@gmail.com

Influence of the length of the cylindrical channel in the Hagen-Poiseuille problem

A.A. Shneider
Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.A. Sheremet
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: alinasnejder338@gmail.com

Abstract. *In the present study, a numerical analysis of the effect of the length of a cylindrical channel on the velocity profiles in the Hagen-Poiseuille problem has been conducted. The mass transfer processes inside the channel were described by the equations of conservation of mass and momentum in a dimensionless form. The resulting system was solved using the finite difference method and the upper relaxation method for solving systems of linear algebraic equations. The influence of grid parameters and channel length has been analyzed, has been compared with the analytical solution.*

Key words*: velocity profile, Hagen-Poiseuille equation, cylindrical channel, finite difference method.*

Введение

Математическое моделирование течения жидкости в циллиндрических каналах является актуальной задачей гидродинамики. Это связано с широким применением таких систем в различных отраслях, включая химическую, аэрокосмическую и медицинскую инженерии. Исследование течения жидкости, описываемое уравнениями Хагена-Пуазейля, является основополагающей задачей в механике жидкости. В данной работе представлено численное исследование влияния длины цилиндрического канала на профиль скорости жидкости. На основе разработанной модели было проанализировано влияние сеточных параметров на профиль скорости, а также проведено сравнение с аналитических решением.

Экспериментальная часть

На рис. 1 изображена область решения задачи, представляющая собой цилиндрический канал длины L и радиуса R. На входе поступает поток вязкой жидкости с горизонтальной скоростью u_0.

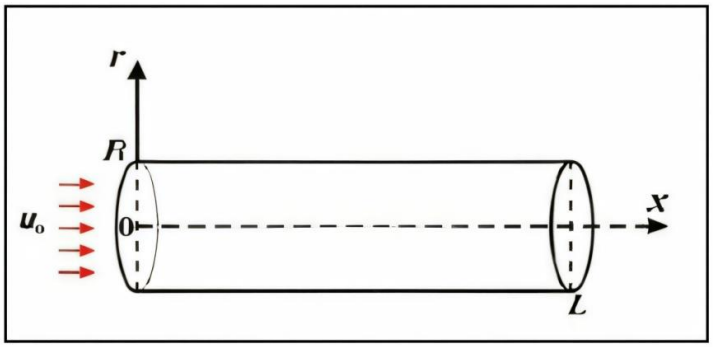


Рис. 1. Область решения задачи

Исходная система дифференциальных уравнений, описывающих анализируемый процесс в естественных переменных, имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial(rv)}{\partial r}+\dfrac{\partial(ru)}{\partial x}=0 \\ \rho\left(\dfrac{\partial v}{\partial t}+v\cdot\dfrac{\partial v}{\partial r}+u\cdot\dfrac{\partial v}{\partial x}\right)=-\dfrac{\partial \mathrm{P}}{\partial r}+\mu\left[\dfrac{1}{r}\cdot\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial v}{\partial r}\right)+\dfrac{\partial^2 v}{\partial x^2}-\dfrac{v}{r^2}\right] \\ \rho\left(\dfrac{\partial u}{\partial t}+v\cdot\dfrac{\partial u}{\partial r}+u\cdot\dfrac{\partial u}{\partial x}\right)=-\dfrac{\partial P}{\partial x}+\mu\left[\dfrac{1}{r}\cdot\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial u}{\partial r}\right)+\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right] \end{cases}$$

где x, r – координаты цилиндрической системы координат, t – время, u – осевая компонента скорости, v – радиальная компонента скорости, ρ – плотность, P – давление, μ – коэффициент динамической вязкости.

Можно избавиться от давления вычитанием третьего уравнение из второго, предварительно продифференцировав второе уравнение по x, а третье уравнение в по r. Введем безразмерные переменные «функция тока – завихренность»:

$$v=\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial x},\qquad u=-\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial\psi}{\partial r},\qquad \omega=\frac{\partial u}{\partial r}-\frac{\partial v}{\partial x}.$$

Систему уравнений можно обезразмерить, введя новые переменные:

$$R=\frac{r}{L},\ X=\frac{x}{L},U=\frac{v}{V_0},V=\frac{u}{V_0},\tau=\frac{t}{t_0},$$

где X, R – безразмерные координаты цилиндрической системы координат, τ – безразмерное время, U – осевая компонента скорости, V – радиальная компонента скорости, V_0 – характерная скорость, L – характерный размер.

Тогда система уравнений примет вид:

$$\begin{cases} R\Omega=\dfrac{1}{R}\dfrac{\partial\Psi}{\partial R}-\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial R^2}-\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial X^2} \\ \dfrac{\partial\Omega}{\partial\tau}+\dfrac{\partial(U\Omega)}{\partial R}+\dfrac{\partial(V\Omega)}{\partial X}=\dfrac{1}{Re}\left[\dfrac{1}{R}\dfrac{\partial}{\partial R}\left(R\dfrac{\partial\Omega}{\partial X}\right)+\dfrac{\partial^2\Omega}{\partial X^2}-\dfrac{\Omega}{R^2}\right] \end{cases}$$

где Re – число Рейнольдса.

Поскольку постановка задачи осесимметричная, целесообразно ограничиться анализом половины продольного сечения трубы.

В начальный момент времени среда покоится: $\Omega=\Psi=0$.

Граничные условия имеют следующий вид:

$$\begin{cases} \Omega=\Psi=0; & R=0, \quad 0\le X\le L \\ \Omega=0, \quad \Psi=-\dfrac{R^2}{2}; & X=0, \quad 0\le R\le 1 \\ \Omega=0, \quad \Psi=-0{,}5; & R=1, \quad 0\le X\le L \\ \dfrac{\partial\Omega}{\partial x}=\dfrac{\partial\Psi}{\partial x}=0\,; & X=L, \quad 0\le R\le 1 \end{cases}$$

Данная задача решалась с помощью метода конечных разностей [1] на равномерной сетке. В ходе решения разностной задачи использовался метод верхней релаксации. А для нахождения завихренности была применена локально-одномерная схема Самарского А.А. [2], которая позволяет расщепить двумерное уравнение на одномерные аналоги по направлениям x и r. Численные расчеты проводились при $Re=100$.

Было проведено сравнение с аналитическим решением задачи Хагена-Пуазейля для полностью развитого профиля скорости на выходе, который имеет вид: $U = -2(1 - R^2)$.

Для анализа влияния сеточных параметров на примере полностью развитого профиля (L = 30) были использованы сетки 25×250, 50×500, 100×1000, конечное время T = 50. Так же варьировалось конечное время T = 100 и T = 50 на сетке. Результаты приведены на рис. 2.

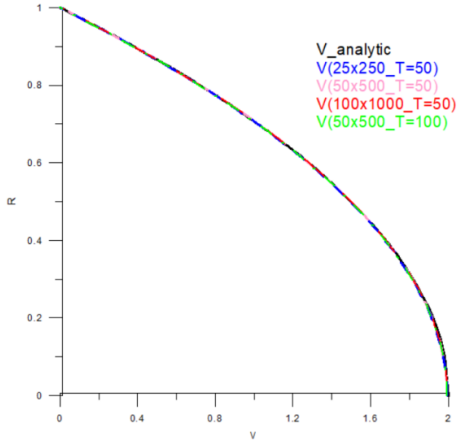


Рис. 2. Анализ влияния сеточных параметров, сравнение с аналитическим решением

Для анализа влияния длины канала на профиль скорости была использована сетка 50 × 500, конечное время T = 50, L = 5, 10, 20, 30. Результаты приведены на рис. 3.

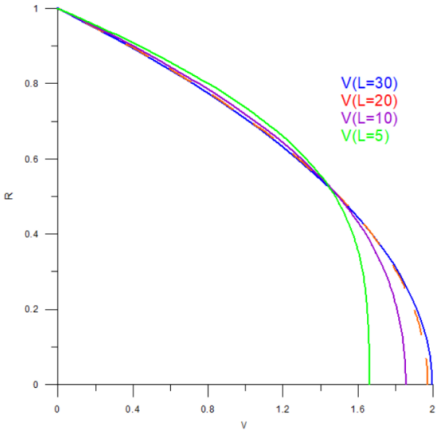


Рис. 3. Анализ влияния длины канала на профиль скорости

Результаты и заключение

При решении поставленной задачи исходные дифференциальные уравнения были получены в дискретном виде с использованием метода конечных разностей на равномерной сетке, был разработан численный алгоритм. Проведен анализ влияния сеточных параметров на профиль скорости, полученное решение сравнивалось с аналитическим решением. Был проведен подробный анализ влияния длины трубы на профиль скорости.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-19-00632).

Список литературы

1. Пасконов В.М., Полежаев В.И., Чудов Л.А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. – М.: Наука, 1984. – 288 с.

2. Самарский А.А, Гулин А.В. Численные методы: Учеб. пособие для вузов. – М. : Наука, 1989. – 432 с.

УДК 538.9

Анализ структурно-фазового состояния и уровня остаточных упругих напряжений в литом сплаве Ti-Ni-Cu-Zr

С.И. Южакова[1,2]
Научный руководитель: к.ф.-м.н., н.с. М.Г. Остапенко[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

Analysis of the structural-phase state and level of residual elastic stresses in the cast Ti-Ni-Cu-Zr alloy

S.I. Yuzhakova[1,2]
Scientific Supervisor: Ph.D. M.G. Ostapenko[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 Ti-Ni-Cu-Zr alloy created by the cast method, the matrix phase is the cubic phase B2-(Ti-Ni-Cu-Zr), which is a superposition of two phases B2 and B2' with the same structure, but having different lattice parameters, and there are also secondary phases* $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$ *and TiZr. The analysis of the elastic-stress state in Ti-Ni-Cu-Zr samples has shown that in the B2 and B2' phases the residual stresses (balanced in separate grains) reach* σ^{II} *= 240 MPa, the sizes of coherent scattering regions are in the range of 30 nm < D < 80 nm.*
Key words: *titanium-based alloys, structure, residual stresses.*

Введение

Известно, что что сверхэластичные сплавы с памятью формы TiNi успешно применяются в различных областях медицины и техники уже более 30 лет [1]. Легирование сплавов на основе TiNi медью или цирконием улучшает коррозионные свойства исходного материала [2–4]. При этом, в сравнении с двойными TiNi сплавами, четырехкомпонентные сплавы составов $Ti_{50-x}Zr_xNi_{35}Cu_{15}$ (x = 5, 10, 15, 20 ат. %) характеризуются высокой стеклообразующей способностью, что позволяет формировать в них аморфные структурные состояния, способствующие созданию более коррозионностойких материалов [5]. Важно отметить, что аморфные сплавы данной системы подвержены полиморфной кристаллизации в фазу B2 [6], которая затем претерпевает термоупругие B2-B19' мартенситные превращения, лежащие в основе проявления эффекта памяти формы и сверхупругости.

Основным недостатком получения металлических стекол на основе Ti-Ni-Cu-Zr системы, резко ограничивающим их применение, является необходимость достижения высоких скоростей закалки. Поэтому аморфные металлические сплавы, в основном, получают в виде тонких покрытий и лент, а в опубликованной литературе представлены ограниченные сведения о микроструктуре сплавов системы Ti-Ni-Cu-Zr, полученных методами традиционной металлургии. Поэтому, целью работы является исследование структуры, фазового состава и уровня остаточных упругих напряжений в литом слитке Ti-Ni-Cu-Zr.

Экспериментальная часть

Четырехкомпонентный Ti-Ni-Cu-Zr сплав был изготовлен в вакуумной дуговой печи в результате шестикратного переплава чистых (99, 98 % чистоты) компонентов (Ti, Ni, Cu, Zr). Далее, образцы подвергались механической шлифовке с использованием абразива на основе

карбида кремния (Р600, Р1000, Р1500, Р2000, Р2500) и электролитической полировке в смеси кислот (3 ч. CH3COOH + 1 ч. HClO4).

Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-8Н (Буревестник, Россия) в Cu-K_α излучении (λ = 0,154 нм) при напряжении 40 кВ и токе 20 мА в симметричной θ-θ геометрии Параметр решетки B2-фазы a_{B2} определяли прецизионным методом с построением экстраполяционных зависимостей a_{B2} от функции $1/2(\cos^2\theta/\sin\theta+\cos^2\theta/\theta)$ [7].

Анализ структурно-фазового состояния исследуемых образцов проводился с использованием базы данных PDF4+. Для анализа результатов исследования использовали стандартные пакеты программ ORIGIN, Renex и PowderCell 2.5.

Структуру литого Ti-Ni-Cu-Zr сплава изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на 200 кВ-микроскопе JEM 2100 (Jeol, Япония) в режимах светлого, темного полей и микродифракции.

Результаты

На рис. 1 представлена дифракционная картина для исходного образца литого сплава Ti-Ni-Cu-Zr. Установлено, что образец характеризуется матричной B2 фазой (символ Пирсона cP2, группа симметрии Pm-3m, #00-050-1148) [8] подобно фазе B2 в TiNi, но имеющей большее значение параметра решетки. Кроме того на рентгенограмме присутствуют также рефлексы от фаз $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$, имеющие структуру, подобную Ti_2Ni (символ Пирсона cF96, группа симметрии Fd-3m, #04-001-1557) и TiZr (символ Пирсона hP2, группа симметрии P63/mmc, #04-005-9527) [8]. Суммарная объемная доля данных фаз не превышает 10 об. %.

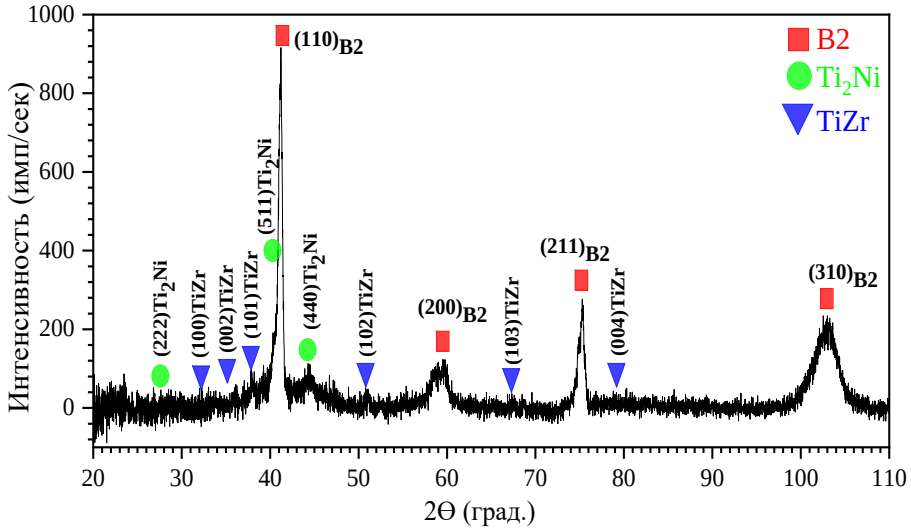


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм от образцов Ti-Ni-Cu-Zr исходного. Схема съемки – симметричная. Cu-Kα – излучение

Анализ профилей линий фазы B2 на дифракционных картинах показал, что каждая из этих линий представляет собой суперпозицию двух синглетов с сохраняющимся соотношением интенсивностей для всех $(hkl)_{B2}$. Можно предположить, что малоугловые и большеугловые B2-синглеты принадлежат сформировавшимся фазам B2 и B2′ с одинаковой структурой, но имеющими разные параметры решеток – a_{B2} = 0,3142 нм, $a_{B2'}$ = 0,3112 нм. Высокая интенсивность рефлексов $\theta'_{(hkl)}$ может свидетельствовать о том, что данная фаза B2′ преобладает в исследуемом образце.

Установлено, что значения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) в фазе B2' D ≈ 76 нм больше чем в фазе B2 и составляют D ≈ 27 нм, что отражается на значениях плотностей дислокаций: в фазе B2' они достигают величины $\rho \approx 5 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, а в фазе B2

увеличиваются до $\rho \approx 35 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Анализ упруго-напряженного состояния матричных фаз B2′ и B2 показал, что в фазе B2 наблюдаются малые по величине деформации и остаточные упругие напряжения второго рода, а в фазе B2′ они достигают значений $|\varepsilon^{II}| = 0{,}0038$ и $\sigma^{II} = 240$ МПа, соответственно. Согласно данным электронно-микроскопических исследований образцов сплава Ti-Ni-Cu-Zr обнаружено, что на границах зерен присутствуют Муаровые узоры, природа которых, вероятно, связана с формированием двух B2 фаз (B2 + B2'), дающих две системы рефлексов на микродифракционной картине.

Заключение

В ходе исследования четырехкомпонентного сплава было показано, что в образцах TiNi-Cu-Zr матричной фазой является кубическая фаза B2, которая представляет собой суперпозицию двух фаз B2 и B2' с одинаковой структурой, но имеющими разные параметры решеток, а также присутствуют вторичные фазы $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$ и TiZr.

Установлено, что значения параметра решетки фазы B2 соответствует фазе, обогащенной по Zr (> 20 ат. %), что обусловлено выпадением частиц $(Ti,Zr)_2(Ni,Cu)$, которые приводят к обеднению данной фазы по Ti и Ni. Значение параметра решетки $a_{B2'}$ фазы B2' характеризует фазу, обеднённую по Zr вследствие выпадения частиц TiZr.

Анализ ПЭМ изображений показал наличие Муаровых узоров, которые возникли в результате образования двух B2 фаз в образцах Ti-Ni-Cu-Zr, что подтверждает результаты рентгеноструктурного анализа.

Анализ упруго-напряженного состояния в образцах Ti-Ni-Cu-Zr показал, что в фазах B2 и B2′ фиксируются напряжения 2-го рода (уравновешиваемые в отдельных зернах), достигающие максимальных значений $\sigma^{II} = 240$ МПа, значения ОКР при этом находятся в диапазоне 30 нм <D <80 нм. Рентгеновская и электронно-микроскопическая оценки плотности дислокаций согласуются между собой в значении $\rho < 10^9$ см$^{-2}$, характерном для данного типа материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-22-00080.

Список литературы

1. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys: Progress in Materials Science. – 2005. – Vol. 50. – P. 511– 678.
2. Li B., Zheng L.J., Zhang H. Microstructure-property relationship in Zr-alloyed Ni-rich NiTi alloys: enhancements in high-temperature stability and superelasticity // Materials Characterization. – 2024 – Vol. 208, № 113649.
3. Li J., [et.al.]. The microstructure of Ti-Ni-Cu shape memory thin films: a review // Materials Science and Technology. – 2022. – Vol. 38. – P. 143–158.
4. Yang X., Ma L., Shang J. Martensitic transformation of $Ti_{50}(Ni_{50-x}Cu_x)$ and $Ni_{50}(Ti_{50-x}Zr_x)$ shape-memory alloys // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9, № 3221.
5. Kim W.-C., et al. Enhancement of superelastic property in Ti-Zr-Ni-Cu alloy by using glass alloy precursor with high glass forming ability // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 173. – P. 130–141.
6. Miyazaki S. My Experience with Ti–Ni-Based and Ti-Based Shape Memory Alloys // Shap. Mem. Superelasticity. – 2017. – Vol. 3. – P. 279–314.
7. Pearson W.B. Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys // Elsevier. – 2013. –1054 p.
8. ICDD (International Centre for Diffraction Data) Database (2002).

УДК 539.3

Исследование напряженно-деформированного состояния и формостабильности вантовых конструкций космических антенн

А.В. Юстус, А.П. Жуков
Научный руководитель: д.ф.-м.н. С.В. Пономарёв
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: yustus2130990@mail.ru

Investigation of stress-strain state and form stability of cable-stayed space antenna structures

A.V. Yustus, A.P. Jukov
Scientific Supervisor: Dr. S.V. Ponomarev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: yustus2130990@mail.ru

Abstract. *Stability of the reflective surface shape of transformable space antennas is critical for quality data transmission. However, creep of cable element materials leads to significant deformations that degrade antenna performance. This study analyzes the effects of creep on a 12-meter transformable reflector, examines the topological optimization of the cable system, and proposes methods to compensate for these deformations. Numerical and experimental data have shown that the tension of the cable elements decreases by a factor of 2.8–3.2 with time, leading to an increase in the root-mean-square deviation (RMSD) of the reflecting surface. To compensate, the use of tensioners capable of maintaining constant tension without significant additional stresses on the structure is proposed. The ranges of regulation of the lengths of the most loaded elements are determined, which allows us to form a technical specification for a deformation compensation system. The realization of such mechanisms will increase the accuracy and durability of space reflectors, which is especially important for long missions and high-precision communication systems.*
Key words*: Cable-stayed structures, space antennas, transformable reflectors, creep deformation.*

Введение

Современные космические аппараты оснащаются трансформируемыми антеннами, способными раскрываться в космосе до значительных размеров [1]. Их эффективность зависит от стабильности формы отражающей поверхности, что обеспечивается вантовыми элементами. Однако ползучесть материалов и температурные деформации приводят к изменению формы отражающей поверхности рефлектора, что снижает качество передачи сигналов.

Космические антенны играют ключевую роль в спутниковой связи, дистанционном зондировании Земли и научных экспериментах. Их конструкция должна учитывать жесткие ограничения по массе, точности, надежности и долговечности. Одним из главных вызовов является обеспечение стабильности формы рефлектора на протяжении всего срока эксплуатации, что требует тщательного изучения влияния деформационных процессов и разработки эффективных компенсирующих механизмов [3, 4].

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования рассмотрен 12-метровый вантовый рефлектор, изображенный на рис. 1. Численное моделирование включало получение данных о натяжении вантовых элементов и анализ их удлинений под нагрузкой. Проведены расчёты для различных групп шнуров, получены их относительные и абсолютные удлинения, а также влияние на отклонение отражающей поверхности от идеального параболоида.

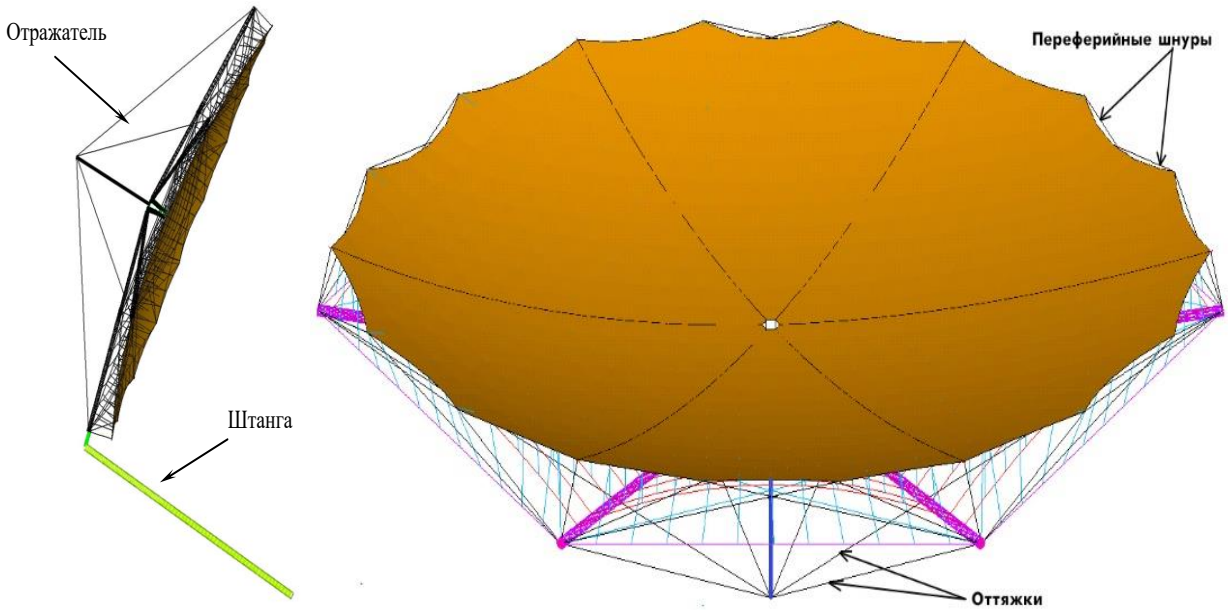


Рис. 1. Вантовая конструкция 12-ти метрового антенного рефлектора

Важным этапом исследования стало моделирование напряженно-деформированного состояния конструкции 50-ти метрового рефлектора, изображённого на рис. 2, в зависимости от времени эксплуатации, при этом были учтены реологические свойства материалов, что позволило определить наибольшие концентрации напряжений.

А также рассчитаны изменения среднеквадратичного отклонения (СКО) поверхности и предложены методы компенсации.

Для 50-ти метрового рефлектора проводилось моделирование для моментов времени:

- сразу после раскрытия на орбите;
- через 10 часов эксплуатации;
- через 15 лет эксплуатации.

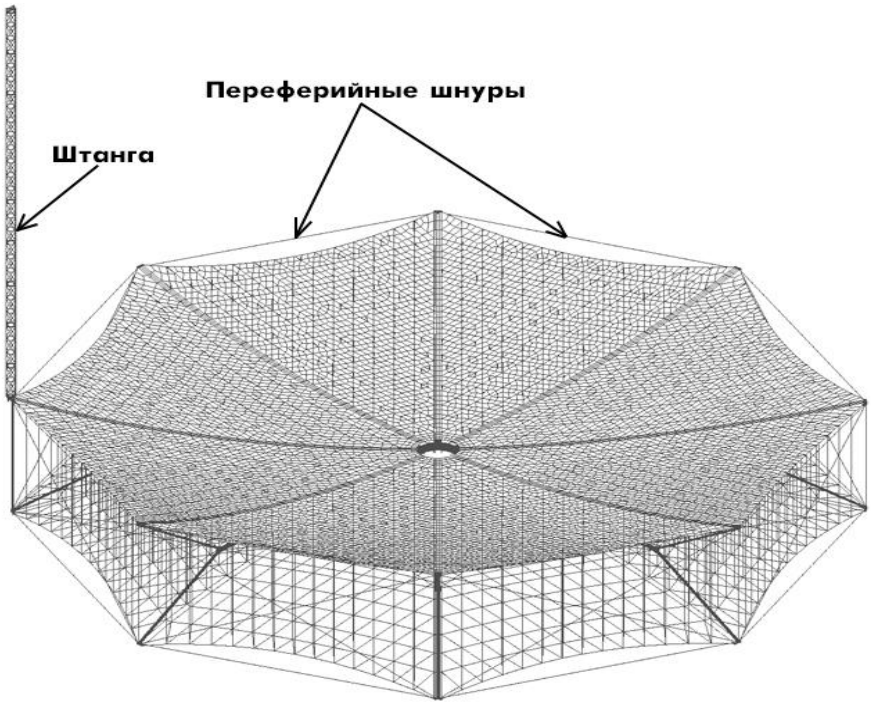


Рис. 2. Вантовая конструкция 50-ти метрового антенного рефлектора

Результаты

Анализ показал, что наибольшие напряжения приходятся на оттяжки, связывающие спицы с мачтой, а также на периферийные шнуры. Со временем натяжение может уменьшиться на 300 %, что приводит к увеличению СКО. Это может существенно снизить качество работы антенны. Численное моделирование показало, что натяжения вант неоптимизированных вантовой структуры могут отличаться до 1000 %, что приводит к значительному изменению их длины и ухудшению характеристик антенны.

Выявлены диапазоны регулирования длин наиболее нагруженных вантовых элементов, что позволяет сформировать технические требования к натяжителям, встраиваемым в конструкцию.

Заключение

В результате проведённой работы по исследованию напряженно-деформированного состояния вантовых космических антенных рефлекторов зонтичной конструкции получены следующие выводы:

1. Численное моделирование напряженно-деформированного состояния космических антенных рефлекторов зонтичной конструкции показывает, что натяжения вантовых элементов могут значительно отличаться друг от друга и достигать 1000 %. Это может привести к изменению длины наиболее напряженных элементов при длительной эксплуатации на орбитах Земли и к ухудшению геометрических и радиотехнических характеристик антенн. Следовательно, проектирование вантовых конструкций должно включать топологическую оптимизацию и дополнительно систему натяжителей для выравнивания натяжений вантовых элементов.

2. Ранжирование вантовых элементов рефлекторов по влиянию на форму отражающей поверхности и натяжения в зонтичных конструкциях показывает, что наиболее влиятельными являются вантовые элементы (оттяжки) связывающие спицы с мачтой. Следующими по влиятельности являются периферийные шнуры.

3. Сформулированы диапазоны регулирования длин вантовых элементов, наиболее влияющих на напряженное состояние и форму отражающей поверхности антенн. Это позволяет сформулировать техническое задание для натяжителей, встраиваемых в вантовую систему для компенсации влияний температурно-силовых внешних воздействий на этапах жизненного цикла рефлекторов для формо- и размеростабильности антенных систем космических аппаратов.

Список литературы

1. Пономарев С.В. Трансформируемые рефлекторы антенн космических аппаратов. // Вестник ТГУ. Математика и механика. – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 102–110.

2. Бутов В.Г., Пономарев С.В., Солоненко В.А., Ящук А.А. Тепловая модель антенны с крупногабаритным рефлектором для ИСЗ на геостационарной орбите // Известия вузов. Физика – 2004. – Т. 47, № 10. – С. 10–14.

3. Бельков А.В., Бутов В.Г., Евдокимов А.С., Жуков А.П., Пономарев С.В., Солоненко В.А., Усманов Д.Б., Халиманович В.И., Ящук А.А. Компьютерное моделирование трансформируемых космических рефлекторов // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия: математика, механика, информатика. – 2008. – Т. 58, № 3. – С. 284–293.

4. Работнов Ю.Н. Элементы наследственной механики твёрдых тел. – Москва : Наука, 1977. – 384 с.

УДК 621.789:620.18

Особенности формирования сварного шва при имитации электронно-лучевой сварки толстостенных образцов ВТ6, полученных электронно-лучевой аддитивной технологией

А.А. Яхин[1], С.А. Мартынов[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Панин
[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
E-mail: albertodebertto@mail.ru

Weld formation features in bead-on-plate electron beam welding of thick-walled VT6 samples obtained by electron beam additive manufacturing

A.A. Iakhin[1], S.A. Martynov[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. V. Panin
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055
E-mail: albertodebertto@mail.ru

Abstract. *This paper presents a comparative analysis of the geometry of weld zones of wrought and electron beam additive manufactured (EBAM) VT6 titanium alloy thick-walled samples. Bead-on-plate electron beam welding (EBW) was carried out by single-pass movement of the electron beam across the VT6 samples. The results of metallographic studies have demonstrated that the penetration of the EBAM VT6 samples during EBW was higher than that of the wrought VT6 samples under the same EBW conditions. The influence of the trajectory scans of the electron beam on the appearance of defects in the seams, consisted fine martensitic α/α` needles inside prior β columnar grains has been shown.*
Key words*: electron beam additive manufacture; titanium alloys; VT6 (BT6/Ti64); electron beam welding; beam scan.*

Введение

Перспективным методом получения неразъёмных соединений толстостенных изделий из титановых сплавов, в частности ВТ6 (аналог Ti6Al4V, Ti64), является электронно-лучевая сварка (ЭЛС), характеризующаяся высокой энергоэффективностью, превосходной точностью и качеством сварных соединений. Несмотря на перечисленные преимущества остаются вопросы подбора оптимального режима сварочного процесса как для традиционно, так и для аддитивно полученных титановых изделий [1]. Как известно, режимы сварки тонкостенных изделий, полученных традиционными методами штамповки и прокатки, не подходят для сварки тонкостенных 3D-напечатанных деталей. К тому же, существуют значительные отличия в закономерностях сварки тонкостенных и толстостенных изделий. Более того исследований, направленных на изучение особенностей сварки толстостенных 3D-напечатанных изделий, практически не представлено. Таким образом, целью данного исследования является сравнительный анализ особенностей формирования сварного шва при ЭЛС толстостенных образцов ВТ6, полученных прокаткой и электронно-лучевой аддитивной технологией (ЭЛАТ).

Экспериментальная часть

Заготовка в виде прокатанного прутка из титанового сплава ВТ6 диаметром 14 мм, полученная горячекатаным методом, была в состоянии поставки (ГОСТ 26492-85). Аддитивно

полученные заготовки были изготовлены методом ЭЛАТ на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Россия). Химический состав проволоки для 3D-печати соответствовал стандартам ASTM B348. Из заготовок методом электроэрозионной резки вырезались образцы 10х10х50 мм. В качестве имитации ЭЛС проводилось однократное «переплавление валика» (термин ГОСТ Р 58904-2020/ISO/TR 25901-1:2016) на поверхности исследуемых образцов вдоль их сечения 10х10 на установке для проволочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Россия). Параметры имитации ЭЛС приведены в табл. 1. Фотографии микроструктуры образцов были получены при помощи оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT.

Таблица 1

Параметры при различных режимах имитации ЭЛС

Номер режима	Сила тока пучка I, мА	Скорость движения луча U, мм/мин	Частота развертки, Гц	Вид развертки
1	105	1600	150	точка
2	70	1600	150	точка
3	70	1600	без развёртки	статический луч
4	105	1600	без развёртки	статический луч
5	105	2000	без развёртки	статический луч

Результаты

При всех режимах имитации ЭЛС как прокатанных, так и ЭЛАТ образцов ВТ6 можно выделить следующие сформированные зоны: СШ-сварной шов, ЗТВ-зона термического влияния и ОМ-основной металл. Зона сплавления (ЗС) характеризует глубину проплавления и представляет собой границу между жидкой ванной расплава и твердым металлом ЗТВ. Как видно из рис. 1а, в и таблицы 2, глубина проплавления ЭЛАТ образцов ВТ6 больше, чем образцов ВТ6 из прокатанного прутка, что обусловлено более высокой теплопроводностью, соответствующей крупным первичным β зернам исходной микроструктуры. К тому же повышенная теплопроводность аддитивных образцов подтверждается более широкими размерами ЗТВ и сварного шва ЭЛАТ образцов ВТ6 (табл. 2), в отличие от прокатанных образцов ВТ6. В ЭЛАТ образцах ВТ6 невозможно выделить ближнюю и дальнюю зоны термического влияния (БЗТВ и ДЗТВ), в связи с отсутствием рекристаллизации крупных зерен исходной микроструктуры ЭЛАТ образцов ВТ6, в сравнении с заметным ростом мелкозернистой структуры исходных прокатанных образцов ВТ6 в процессе имитации ЭЛС (рис. 1, а и в).

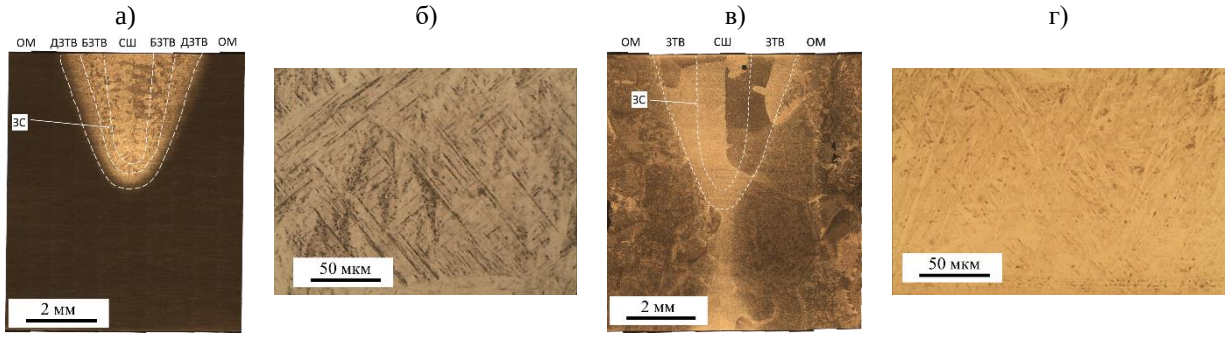


Рис. 1. Внешний вид сварных соединений, полученных при имитации ЭЛС по режиму 5 – прокатанный образец ВТ6 (а), ЭЛАТ образец ВТ6 (в); изображение микроструктуры сварного шва - прокатанный образец ВТ6 (б), ЭЛАТ образец ВТ6 (г)

Микроструктура сварных швов как прокатанных образцов ВТ6, так и аддитивных образцов ВТ6 представлена мартенситными пластинами α/α`-фазы (рис. 1, б и г) внутри столбчатых первичных β зерен. При этом в прокатанных образцах ВТ6 наблюдается их эпитаксиальный характер роста ортогонально по отношению к оси сварного шва. В то время

как внутри сварных швов ЭЛАТ образцов ВТ6 формируются крупные вертикально ориентированные первичные β зерна (рис. 1, в).

Таблица 2

Геометрические размеры сварных зон, сформированных в прокатанных и ЭЛАТ образцах ВТ6 при имитации ЭЛС по режиму 5

Образцы	Сварной шов			Зона термического влияния		
	Глубина проплавления, мм	Ширина шва, мм	Ширина вершины шва, мм	Средняя ширина ближней ЗТВ, мм	Средняя ширина дальней ЗТВ, мм	Средняя ширина ЗТВ, мм
Прокат пруток ВТ6	3,46	1,26	1,57	2,27	3,42	-
ЭЛАТ ВТ6	4,26	1,52	1,72	-	-	3,64

Стоит отметить, важную роль применения развертки электронного луча именно для ЭЛАТ образцов ВТ6, в отличии от случая с прокатанными образцами ВТ6. Так режимы имитации ЭЛС с разверткой «Точка» практически не оказывают влияния на формирование сварного шва при имитации ЭЛС прокатанных образцов ВТ6. Напротив, с одной стороны, применение развертки «Точка» предотвращает появление крупных пор в сварных швах ЭЛАТ образцов ВТ6. С другой стороны, отсутствие развертки, т.е. применение «статического луча», при имитации ЭЛС приводит к формированию в сварном шве более крупных первичных β зерен.

Заключение

В результате проведенных исследований сварных швов, полученных при различных режимах имитации электронно-лучевой сварки прокатанных и ЭЛАТ образцов ВТ6 можно сделать следующие выводы:

1. Толстостенные ЭЛАТ образцы ВТ6 характеризуются большей глубиной проплавления, шириной шва, шириной вершины шва и размерами зоны термического влияния, в отличие от толстостенных прокатанных образцов ВТ6.
2. Режимы ЭЛС для толстостенных прокатанных образцов ВТ6 не подходят для сварки толстостенных ЭЛАТ образцов ВТ6, в связи возникновением сварочных дефектов и формированием крупных первичных β зерен, ориентированных вертикально вдоль оси сварного шва.
3. Применение развертки электронного луча «Точка» снижает возникновение сварочных дефектов в большей степени для ЭЛАТ образцов ВТ6, чем для прокатанных образцов ВТ6.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Węglowski M.St., Błacha S., Phillips A. Electron beam welding – Techniques and trends – Review // Vacuum. – 2016. – Vol. 130. – P.72–92. – (DOI:10.1016/j.vacuum.2016.05.004)

УДК 621.789:620.18

Модификация микроструктуры в процессе ультразвуковой ударной электроискровой обработки сварных швов образцов ВТ6, полученных прокаткой и электронно-лучевой аддитивной технологией

А.А. Яхин[1], С.А. Мартынов[2]
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.В. Панин
[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
E-mail: albertodebertto@mail.ru

Modification of microstructure in the ultrasonic impact electrospark treatment of welded joints of wrought and electron-beam additive manufactured VT6 alloys

A.A. Iakhin[1], S.A. Martynov[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.V. Panin
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]Institute of Strength Physics and Materials Science, Russia, Tomsk, Akademicheskii str., 2/4, 634055,
E-mail: albertodebertto@mail.ru

Abstract. *This paper presents a comparative analysis of the microstructure and microhardness in the ultrasonic impact electrospark treatment welded joints of wrought and electron beam additive manufactured (EBAM) VT6 titanium alloy. Electron beam welding was carried out by double movement of the electron beam across the wrought and EBAM VT6 samples. The results of metallographic studies have demonstrated that the sizes of the welded joints modification zones of EBAM VT6 samples in the treatment was higher than that of the wrought VT6 samples under the same conditions. The influence of the electrical resistance of the wrought and EBAM VT6 alloy on the microstructure and modification zones sizes of the welded joint has been shown.*
Key words*: electron beam additive manufacture; titanium alloys; VT6 (Ti-6Al-4V/Ti64); electron beam welding; electrical resistance.*

Введение

Титановые сплавы, в частности ВТ6 (аналог Ti6Al4V, Ti64), славятся своим исключительным сочетанием свойств и широко используются в различных областях техники и медицины. Одним из методов сварки титановых сплавов является электронно-лучевая сварка, обладающая высокой энергоэффективностью, превосходной точностью и качеством сварных соединений. Однако сварочный процесс как традиционно, так и аддитивно полученных титановых изделий приводит к снижению прочности в зоне сварки, требуя дополнительной постобработки для восстановления или придания эксплуатационных свойств материалу. Существуют различные методы модификации поверхности, включая механические, физические и химические технологии и их комбинации. Применение ударной электроискровой обработки представляет собой многообещающий путь для улучшения структуры и свойств сварных соединений [1]. Несмотря на широкие возможности регулировки режимов обработки, влияние исходной микроструктуры и электрических свойств на качество модификации поверхностного слоя остается критически важным.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на образцах из титанового сплава ВТ6, полученных традиционным и аддитивным методами, соответственно прокаткой и ЭЛАТ (электронно-лучевая аддитивная технология). Размеры заготовок проката составляли 2х30х80 мм, заготовок ЭЛАТ –

22x30x80 мм. Прокатанные образцы были в состоянии поставки, ГОСТ 22178-76. Заготовки ЭЛАТ были изготовлены на установке электронно-лучевой аддитивной технологии, разработанной в ИФПМ СО РАН, (Томск, Россия). Химический состав проволоки соответствовал стандартам ASTM B348. Электроэрозионным методом из прокатанных и 3D-напечатанных заготовок вырезались пластины 2x22x80 мм, которые разделяли пополам. Электронно-лучевая сварка проводилась на установке ЭЛУ-9 по следующим параметрам: 1 проход – оплавление кромок (I = 20 мА, v = 10 мм/с, эллипс 1 х 1), 2 проход – сварка (I = 20 мА, v=10 мм/с, эллипс 10 х 10). Ультразвуковая ударная электроискровая обработка проводилась на установке, которая оснащена бойком из сплава WC-6%Co. Обрабатываемый образец и боек были подключены к отрицательному и положительному полюсу конденсатора, соответственно. Задавались следующие параметры обработки: выходное напряжение 30–60 В, амплитуда импульсного тока 850 А. Фотографии микроструктуры образцов были получены при помощи оптического микроскопа AXIOVERT-200MAT. Электрическое сопротивление образцов измерялось с методом четырехточечного зонда на экспериментальной установке при стандартных условиях. Микротвердость измеряли на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 грамм в течение 10 с.

Результаты

После электронно-лучевой сварки как прокатанных, так и ЭЛАТ образцов ВТ6 в сварных швах формируются столбчатые первичные β зерна, внутри которых наблюдаются пластины α/α`-фазы (рис. 1, а, г, б, д). Размеры первичных β зерен ЭЛАТ образцов ВТ6 заметно больше (рис. 1, а, г), что объясняется наследованием размеров более крупных первичных β зерен исходной структуры, в сравнении с малыми размерами α зерен исходного металла прокатанного образца ВТ6.

Согласно рис. 1, в, е ультразвуковая ударная электроискровая обработка сопровождается пластической деформацией и интенсивным нагревом металла, а также локальным расплавлением металла на поверхности образца в зоне сварного шва. Последствия характеризуются сформированной градиентной микроструктурой вблизи поверхности, которая представляет собой покрытие толщиной от 10 до 20 мкм и зону термического влияния.

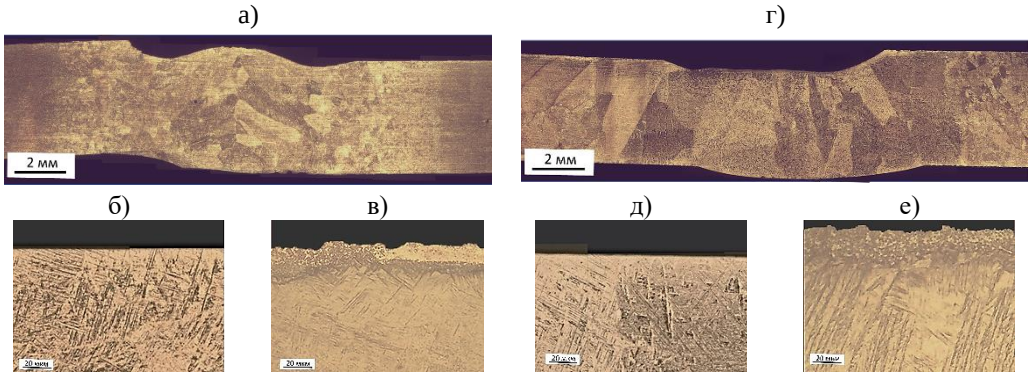


Рис. 1. Внешний вид сварных соединений, полученных электронно-лучевой сваркой – прокатанного образца ВТ6 (а), ЭЛАТ образца ВТ6 (в). Изображение микроструктуры сварных швов – до УЗТ обработки прокатанного образца ВТ6 (б), ЭЛАТ образца ВТ6 (д) и после УЗТ обработки (в) и (е), соответственно

Существенное повышение микротвердости до 16,5–17,5 ГПа вблизи поверхности всех исследуемых образцов ВТ6 является подтверждением переноса твердосплавного материала бойка WC–6%Co в поверхностный слой с формированием покрытия в зоне сварного шва (рис. 2, а). Данный факт объясняется чрезмерным нагревом поверхности в ходе генерации искр. Двигаясь вглубь шва изменяется микроструктура, а именно размеры пластин (рис. 1, б, в и д, е), что определяет зону термического влияния. Примечательно, что в данной зоне микротвердость снижается не линейно. Такой характер снижения обусловлен критическим

нагревом подповерхностного слоя с небольшим отпуском деформированной структуры под воздействием ультразвука. Рассматривая более глубокие слои сварного шва, небольшое повышение микротвердости связано с недостаточно высокими температурами нагрева, сохраняя деформированное состояние материала, сформированное под действием ультразвука. Наконец, дальше 150–200 мкм от поверхности сварного шва не наблюдаются явные признаки влияния ультразвуковой ударной электроискровой обработки на микроструктуру и микротвердость.

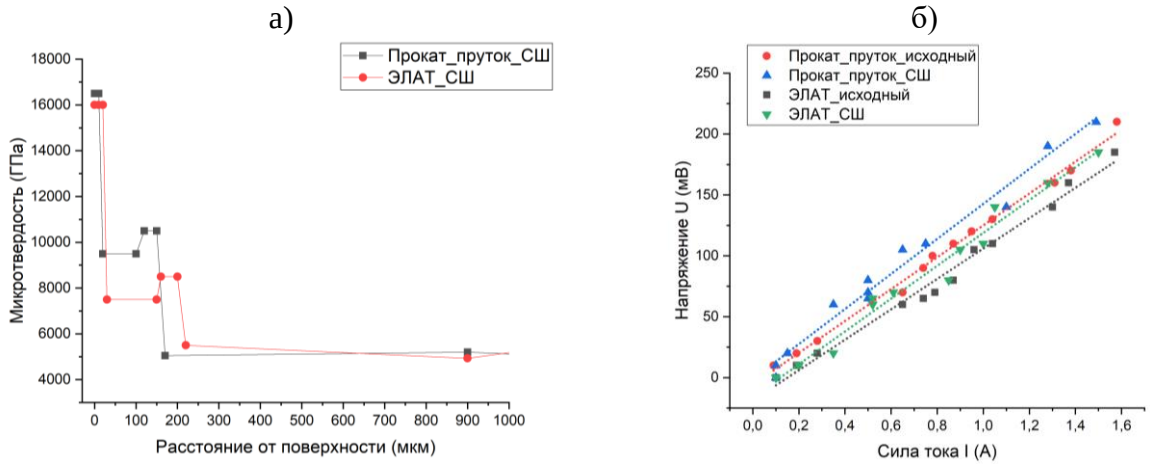


Рис. 2. График распределения микротвердости от поверхности до корня шва после УЗТ обработки (а). График зависимости вольтамперной характеристики для исходных образцов ВТ6 и их сварных швов (б)

После ультразвуковой ударной электроискровой обработки ЭЛАТ образцы ВТ6 характеризуются повышенной толщиной покрытия на 5–15 мкм, и зоной термического влияния на 30–50 мкм, в сравнении с размерами аналогичных зон прокатанных образцов ВТ6. Более низкое электросопротивление ЭЛАТ образцов ВТ6 и их швов (рис. 2, б) обуславливает более мощные искры и высокие температуры нагрева поверхности материала, в сравнении с прокатанными образцами ВТ6 при одних и тех же параметрах обработки.

Заключение

После ультразвуковой ударной электроискровой обработки сварные швы ЭЛАТ образцов ВТ6, полученные электронно-лучевой сваркой, характеризуются повышенными размерами покрытия и зоны термического влияния, в отличие от сварных швов, прокатанных образцов ВТ6. Более низкое электросопротивление ЭЛАТ образцов ВТ6 интенсифицирует генерацию искр, тем самым повышая локальную температуру поверхности, в сравнении с прокатанными образцами ВТ6 при одинаковых режимах обработки. В то же время перенос материала бойка в поверхностный слой и формирование покрытия повышает микротвердость до 16,5–17 ГПа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0010. Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Zhang L.C., Chen L.Y., Wang L. Surface modification of titanium and titanium alloys: technologies, developments, and future interests // Advanced Engineering Materials. – 2019. – Vol. 22, № 5. – P. 1901258. (DOI:10.1002/adem.201901258)

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 1. Физика

Сборник научных трудов
XXII 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