



*XIX Российская ежегодная конференция
молодых научных сотрудников и аспирантов*

*«Физико-химия и технология
неорганических материалов»
(с международным участием)*

**СБОРНИК ТРУДОВ
конференции**

18 - 21 октября 2022 г.

ИМЕТ РАН

Москва 2022

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

XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 18 октября – 21 октября 2022 г. / Сборник трудов.

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

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

Организаторы конференции:

Российская академия наук,

Министерство науки и высшего образования РФ,

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

Совет молодых ученых РАН,

Совет молодых ученых ИМЕТ РАН.

ISBN 978-5-4465-3757-0



9 785446 537570 >

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

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ РОСТА ЧАСТИЦ

Федосеева А.Э.

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

Стали мартенситного класса 9-12%Cr являются перспективным материалом для изготовления элементов котлов, паропроводов и элементов паровых турбин энергоблоков тепловых электростанций, работающих на суперсверхкритических параметрах пара (температура 600-630°C, давление 25-30 МПа). Вклады от таких упрочнений, как твердорастворное за счет элементов замещения хрома, вольфрама, молибдена, кобальта, обеспечивают высокие прочностные свойства высокохромистых сталей мартенситного класса. Основной особенностью высокохромистых мартенситных сталей нового поколения является их неравновесная структура отпущенного мартенсита, характеризующаяся высокой плотностью дислокаций и малым размером субзерен. Получение такой структуры обеспечивается правильно подобранной термической обработкой, состоящей из нормализации от температур выше линии A_{c3} и среднетемпературного отпуска ниже линии A_{c1} . Стабильность неравновесной структуры обеспечивают карбиды $M_{23}C_6$, расположенные по границам исходных аустенитных зерен и реек/субзерен и препятствующие миграции этих границ, и карбонитриды MX , равномерно распределенные внутри матрицы и сдерживающие перестройку дислокаций внутри реек/субзерен. Дополнительная стабилизация границ будет происходить и во время ползучести при выделении частиц фазы Лавеса, также декорирующих границы структуры. Располагаясь по границам зерен/субзерен/реек, частицы вторых фаз стабилизируют их, обеспечивая высокие значения тормозящей силы Зинера. Размер частиц вторых фаз и их объемная доля определяет величину суммарной тормозящей миграцию границ силы. Стабилизируя границы зерен/субзерен/реек, и решеточные дислокации, и частицы вторичных фаз повышают сопротивление ползучести.

Высокая плотность дефектов, накопленных в материале при отпуске, совместно с повышенной температурой испытания на ползучесть и длительного отжига создают условия для развития процессов полигонизации. Полигонизация приводит к уменьшению свободной энергии системы за счет уменьшения плотности дислокаций и протяженности дислокационных границ с малоугловой разориентировкой. Исходя из баланса движущих и тормозящих миграцию границ сил, можно оценить максимальный размер субзерен, который будет достигнут через 100 000 ч длительного отжига. Потеря сопротивляемости ползучести сталей этого типа связана с развитием в них динамической полигонизации, а не динамической рекристаллизации. Тормозящая сила Зинера была рассчитана, исходя из предположения, что она вызвана гомогенно распределенными частицами $M_{23}C_6$, фазы Лавеса, NbC, TaC и/или VN по формуле:

$$P_z = \frac{3\gamma F_v}{d} \quad (1),$$

где γ – удельная поверхностная энергия (0,153 Дж/м²), F_v – удельный объем частиц (определенный с помощью программы Thermo-Calc), d – средний размер частиц, м. Поскольку в уравнение (1) входит размер частиц, то в большей степени сдерживающая миграцию границ сила будет зависеть от стабильности частиц в узком размерном интервале.

Движущую силу роста субзерен можно определить, исходя из предположения, что трансформация дислокационных границ мартенсита, имеющих дальнедействующие поля напряжений, в субграницы, которые их не имеют или они минимальны, закончилась, по формуле:

$$P_c = 2\gamma / r = 2\gamma / (\alpha D), \quad (2)$$

где r – радиус кривизны границы, который обычно пропорционален размеру зерен/субзерен D , α – коэффициент пропорциональности. Приравнявая (1) и (2) можно определить максимальный размер субзерен:

$$D = 2 / [3\alpha \sum (F_{vi} / d_i)], \quad (3)$$

где F_{vi} и d_i – объемные доли и размеры частиц $M_{23}C_6$, фазы Лавеса, NbC, TaC, VN и Cr₂N, соответственно.

Для прогнозирования размеров мартенситных реек было использовано несколько высокохромистых сталей, дополнительно легированных кобальтом, вольфрамом, молибденом, но значительно отличающихся по содержанию углерода, азота и бора. длительный отжиг проводился при температуре 650°C с различными временами выдержки. Размер частиц был оценен с использованием просвечивающей электронной микроскопии углеродных реплик, количество оцененных частиц было не менее 300 частиц на состояние. Углеродные реплики были получены методом электролитического травливания углеродной пленки с поверхности подготовленного образца в электролите составом 10% соляной кислоты в этиловом спирте при напряжении 15 В в течение 2 сек. Моделирование структурных изменений проводилось на основании расчета кинетики роста частиц вторичных фаз (карбиды $M_{23}C_6$, фаза Лавеса, карбиды NbC/TaC, нитриды VN) с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и Prisma.

Анализ баланса движущих и тормозящих сил рекристаллизации выявил хорошее соответствие между размерами реек, рассчитанными по формуле (3), и экспериментальными значениями. Максимальная разница в значениях составила около 20%. Это свидетельствует о том, что именно частицы вторичных фаз определяют укрупнение мартенситных реек в процессе длительного отжига. В таблице 1 собраны некоторые данные по типу частиц, среднему размеру частиц через 100 000 ч, оцененный по кривой кинетики роста, смоделированной на основе кратковременных экспериментальных данных с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и Prisma, и прогнозируемый размер мартенситных реек через 100 000 часов длительного отжига.

Таблица 1 – Прогнозируемые размеры частиц вторых фаз через 100,000 ч испытаний на ползучесть или длительного отжига и их объемные доли

Марка стали	Тип упрочняющих частиц	Прогнозируемый размер частиц через 100 000 ч длительного отжига, нм	Объемная доля, %	Прогнозируемый размер мартенситных реек через 100 000 часов длительного отжига, мкм
0,02C-0,016N-9Cr	TaX, "Cu"	30, 150	0,185, 1,66	0,75
0,1C-0,05N-9Cr	VX, $M_{23}C_6$	50, 300	0,25, 2,05	1,30
0,1C-0,003N-9Cr	$M_{23}C_6$	300	2,05	1,30
0,1C-0,003N-9Cr-B	$M_{23}(C,B)_6$	100	2,05	0,83
0,1C-0,003N-12Cr	$M_{23}C_6$	300	1,95	1,10
0,1C-0,003N-12Cr-B	$M_{23}(C,B)_6$	100	1,95	0,85

Из таблицы 1 видно, что наименьший размер частиц TaX (около 30 нм) совместно с "Cu"-обогащенными частицами в стали с низким содержанием углерода и высоким содержанием бора обеспечивает минимальный размер мартенситных реек 0,75 мкм через 100 000 часов длительного отжига. В сталях с низким содержанием бора размер мартенситных реек превышал 1 мкм через 100 000 часов длительного отжига. Напротив, в сталях с высоким содержанием бора размер мартенситных реек составил 0,83-0,85 мкм, что сопоставимо с низкоуглеродистой сталью. Снижение размера мартенситных реек в сталях с высоким содержанием бора связано с сохранением размера частиц вторичных фаз около 100 нм. Это добивается за счет частичной замены атомов углерода в карбидах $M_{23}C_6$ на атомы бора, получая смешанные борокарбиды хрома $M_{23}(C,B)_6$. Таким образом, контроль термической стабильности структуры высокохромистых сталей обеспечивается через управление частицами вторичных фаз, меняя их тип, размер и объемную долю.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (номер гранта № МК-1995.2021.4 «Разработка термомеханической обработки для повышения сопротивления ползучести перспективных жаропрочных 9-12%Cr мартенситных сталей для различных элементов энергоблоков нового поколения тепловых электростанций за счет упрочнения стабильными наночастицами»). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ", деятельность которого финансово поддерживается Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-690, за предоставленное оборудование для проведения механических испытаний и структурных исследований.

ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiC-ZrC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ

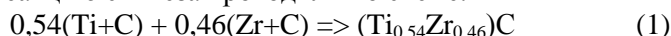
Семенчук И.Е.

РФ, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН.
semenchuk-ilya@mail.ru

Карбиды титана и циркония обладают высокими температурами плавления (3343 К и 3693 К, соответственно), низкой плотностью, высокой твердостью (выше 24 ГПа), термической стабильностью и хорошей коррозионной стойкостью в экстремальных условиях. Их используют для изготовления керамических резцов и деталей тепловой защиты аэрокосмической техники. Обладая одинаковой кристаллической структурой fcc, образуют непрерывный ряд твердых растворов $Ti_xZr_{1-x}C$. Получению и свойствам твердого раствора TiC-ZrC уделяется большое внимание исследователями. Известно, что эти твердые растворы обладают более высокой твердостью, чем соответствующие им монокарбиды.

Композиты на основе TiC и ZrC получают методами искрового плазменного спекания (SPS) и горячего прессования (HP). Однако эти способы являются энергозатратными, трудоемкими и требующими значительного времени и средств на их осуществление. В ИСМАН разработан эффективный метод получения ультратугоплавких композитов, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу ультратугоплавкого композита на основе системы TiC-ZrC методом, включающим приготовление механически активированной реакционной смеси порошков и экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением. Экзотермическую реакцию синтеза проводили по схеме:



Реакционную смесь готовили из порошков титана (марки ПТМ), циркония (марки ПЦрК-1) и углерода (марки П804-Т) в планетарной мельнице АГО-2. Мольное соотношение исходных реагентов выбрано из условия равенства объемов TiC и ZrC в композите. Полученную смесь помещали в реакционную пресс-форму и осуществляли экзотермический синтез в режиме ЭТВ под давлением 100 МПа с регистрацией тепловых и электрических параметров синтеза. На Рис. 1 представлены дифрактограммы полученных композитов.

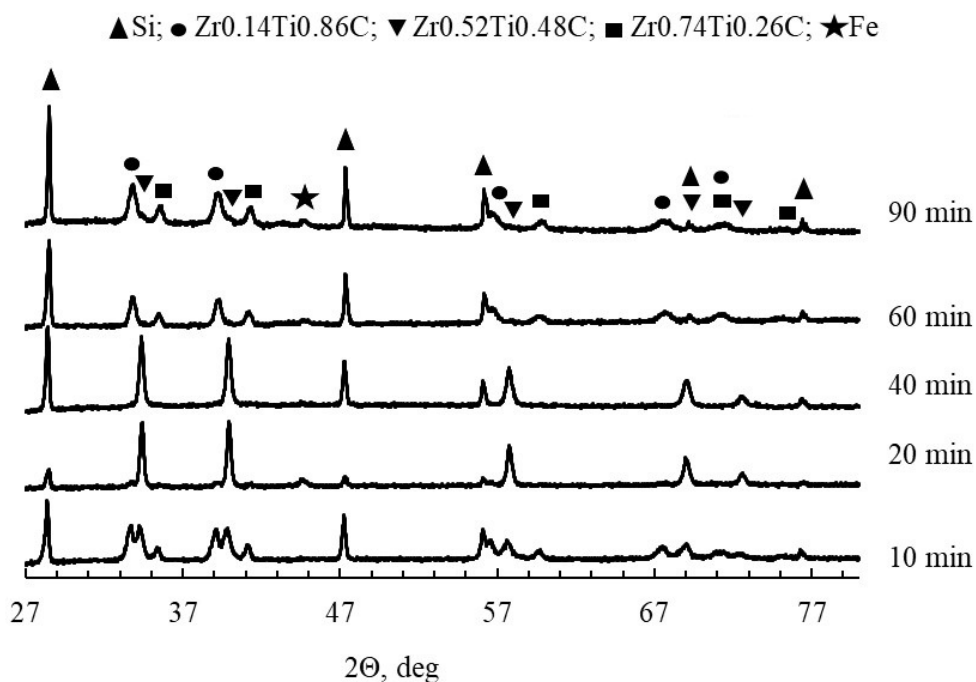


Рис.1. – Дифрактограммы синтезированных композитов.

Синтез конечного продукта с различным фазовым составом можно объяснить влиянием длительности МА и температуры ЭТВ. Оптимальным для получения однофазного твердого раствора карбидов титана и циркония $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$ является синтез с использованием смеси, активированной в

течение 40 минут, что обеспечивает высокие скорости диффузии атомов углерода и самодиффузии атомов титана и циркония. Образование многофазного конечного продукта обусловлено неполным взаимным растворением карбидов титана и циркония. При использовании смесей, активированный в течение 10 и 20 минут, высокая скорость диффузии атомов углерода обеспечивала высокую температуру ЭТВ (3000 К). Однако недостаточное время активации не позволило обеспечить высокую скорость самодиффузии атомов титана и циркония из-за недостаточной концентрации дефектов кристаллической решетки (отсутствует аморфизация металлов). При использовании, активированной в течение 60 и 90 минут смесей, низкая температура ЭТВ (2100 и 1600 К) препятствует полной растворимости карбидов титана и циркония. Отметим, что образование фаз $Zr_{0.16}Ti_{0.84}C$ и $Zr_{0.73}Ti_{0.27}C$ сопровождается образованием субмикронной структуры.

Полученные результаты согласуются с данными микроструктурного анализа, представленные на Рис.2. Показано, что при активации в течение 40 минут средний размер частиц составляет 3-5 мкм, а при 90 минутах – 0,1-0,2 мкм.

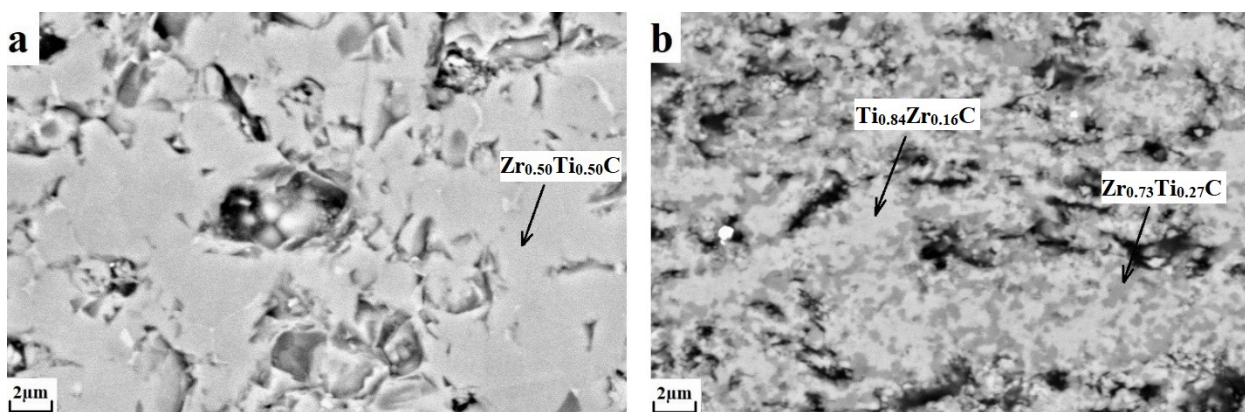


Рис. 2. – Микроструктуры композитов, полученных при ЭТВ смесей, активированных в течение 10 (a) и 90 (b) минут.

Видно, что композит, синтезированный из смеси, активированной в течение 40 минут, состоит из однофазного твердого раствора $Ti_{0.5}Zr_{0.5}C$ с размером зерна 3–5 мкм (Рис. 2a). Композит, синтезированный из смеси, активированной в течение 90 минут, состоит из двух твердых растворов: один на основе ZrC (светлая область), а другой на основе TiC (темная область) (Рис. 2b) с размером зерна 0,1 – 0,2 мкм.

Впервые методом ЭТВ механоактивированной смеси титана, циркония и сажи под давлением в одну стадию синтезирован плотный ультратугоплавкий композит на основе системы $TiC-ZrC$ с субмикронной структурой. Показано, что фазовый состав композита зависит от длительности механической активации исходной смеси и температуры экзотермического синтеза. Важно отметить, что методом ЭТВ под давлением двухфазный композит $Zr_{0.16}Ti_{0.84}C$ и $Zr_{0.73}Ti_{0.27}C$ с субмикронной структурой получен непосредственно в процессе экзотермического синтеза без стадии длительного отжига.

Автор выражает благодарность В.А. Щербакову, А.Н. Грядуну и М.И. Алымову за помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов.

ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО СТАРЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕДНЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Zr и Hf

Мартыненко Н.С.

Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,

nataliasmartynenko@gmail.com

Применение низколегированных медных сплавов в качестве материалов электротехнического назначения обусловлено их хорошей тепло- и электропроводностью. При этом данные сплавы обычно являются дисперсионно-твердеющими. Однако эффекта упрочнения, достигаемого за счет выделения мелкодисперсных частиц, часто бывает недостаточно для успешного использования низколегированных медных сплавов в электротехнической промышленности и обычно старение таких сплавов сочетают с деформационным упрочнением. Поэтому в данной работе для повышения

прочности сплавов Cu-Cr-Zr и Cu-Cr-Hf использовали ротационную ковку (РК), которая позволяет измельчать микроструктуру различных металлов и сплавов, существенно повышая их механические характеристики.

Материалами исследования в настоящей работе послужили сплавы Cu-0,5%Cr-0,08%Zr и Cu-0,77%Cr-0,86%Hf. Прутки сплавов отжигали (1000 °С в течение 1 часа – для сплава Cu-Cr-Zr и 900 °С в течение 2 часов – для сплава Cu-Cr-Hf) с последующей закалкой в воду для фиксации высокотемпературного состояния. Ротационную ковку проводили на ротационно-ковочной машине РКМ 2129.02 (максимальное усилие 8 кН) при комнатной температуре. Суммарная накопленная степень деформации ($\varepsilon = \ln(A_0/A_f)$, где A_0 и A_f исходная и конечная площади поперечного сечения прутка, соответственно) составила 2,77.

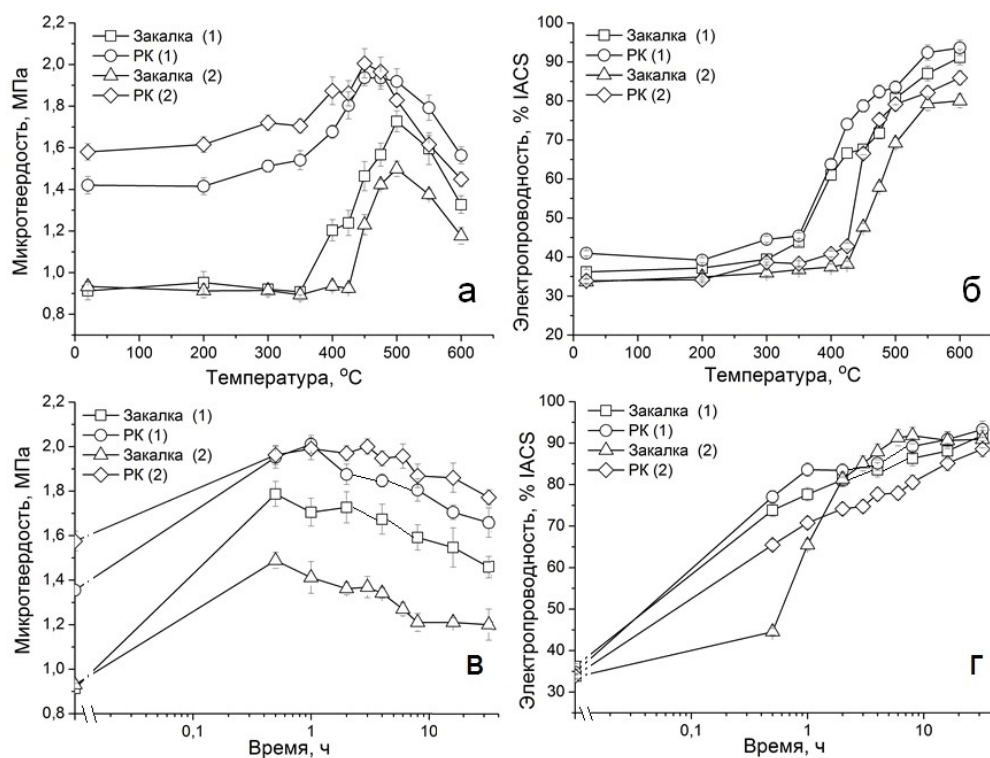
В закаленном состоянии структура обоих сплавов состоит из зерен пересыщенного твердого раствора. Средний размер зерна в закаленном сплаве Cu-Cr-Zr составил ~150 мкм, тогда как в сплаве Cu-Cr-Hf – ~25 мкм. Кроме того, в обоих сплавах наблюдалось большое количество двойников отжига средней шириной ~5 мкм. РК привела к формированию вытянутой вдоль направления деформации микроструктуры. При этом внутри вытянутых зерен наблюдается формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) зеренно-субзеренной структуры. В случае сплава Cu-Cr-Zr после РК формируются субзерна размером ~300 – 400 нм и полосы сдвига шириной ~200 нм. В сплаве Cu-Cr-Hf наблюдаются субзерна размером ~300 нм и полосы сдвига шириной ~150 – 200 нм.

Измельчение микроструктуры привело к росту прочности и падению пластичности обоих сплавов (Таблица 1). Так в закаленном состоянии предел прочности (σ_B) сплава Cu-Cr-Zr составлял 227 ± 9 МПа, а пластичность – $61,0 \pm 1,5\%$. После РК значение предела прочности сплава Cu-Cr-Zr достигло – 433 ± 5 МПа при относительном удлинении равном $16,2 \pm 0,6\%$. В сплаве Cu-Cr-Hf после РК наблюдался рост σ_B с 300 ± 5 до 505 ± 12 МПа при падении пластичности с $54,0 \pm 0,2$ до $12,9 \pm 0,3\%$.

Сплав и его состояние		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	%IACS
Cu-0,5%Cr-0,08%Zr	Закалка	72 ± 4	227 ± 9	$61,0 \pm 1,5$	$36,2 \pm 0,7$
	Закалка + 500 °С, 2 ч	348 ± 2	442 ± 19	$24,3 \pm 3,2$	$81,2 \pm 1,6$
	РК	426 ± 5	433 ± 5	$16,2 \pm 0,6$	$40,9 \pm 0,7$
	РК + старение 500 °С, 1 ч	516 ± 20	557 ± 18	$17,1 \pm 2,6$	$83,4 \pm 1,6$
Cu-0,77%Cr-0,86%Hf	Закалка	115 ± 5	300 ± 5	$54,0 \pm 0,2$	$33,6 \pm 0,6$
	Закалка + 500 °С, 1 ч	269 ± 1	395 ± 6	$26,3 \pm 2,3$	$65,5 \pm 1,3$
	РК	491 ± 8	505 ± 12	$12,9 \pm 0,3$	$33,9 \pm 0,6$
	РК + старение 450 °С, 4 ч	533 ± 8	558 ± 11	$15,4 \pm 2,4$	$77,7 \pm 1,6$

Таб. 1. Механические свойства сплавов Cu-0,5%Cr-0,08%Zr и Cu-0,77%Cr-0,86%Hf до и после РК и последующего старения

На рисунке 1 представлены результаты исследования термической стабильности сплавов Cu-Cr-Zr и Cu-Cr-Hf до и после РК. Нагрев сплавов в интервале температур 20 – 400 °С практически не приводит к изменению их микротвердости. Однако дальнейшее увеличение температуры нагрева приводит к резкому росту микротвердости, пик которой в обоих сплавах достигается при 500 °С. Дальнейшее повышение температуры ведет к разупрочнению сплавов. Для сплавов после РК наблюдается слабое изменение микротвердости при нагреве в интервале температур 20 – 350 °С, после чего наблюдается ее рост. При этом пик микротвердости достигается при 450 °С для сплава Cu-Cr-Hf ($2,01 \pm 0,07$ ГПа) и при 500 °С для сплава Cu-Cr-Zr ($2,03 \pm 0,04$ ГПа). Дополнительный рост микротвердости обусловлен распадом пересыщенного твердого раствора и выделением мелкодисперсных частиц фаз Cu_3Hf/Cu_5Zr и частиц хромовой фазы. В то же время нагрев образцов обоих сплавов приводит к росту их электропроводности во всем интервале температур (20 – 600 °С), что подтверждает распад пересыщенного твердого раствора.



1 – сплав Cu-0,5%Cr-0,08%Zr; 2 – сплав Cu-0,77%Cr-0,86%Hf

Рис. 1. Зависимость микротвердости (а, в) и электропроводности (б, г) сплавов Cu-0,5%Cr-0,08%Zr и Cu-0,77%Cr-0,86%Hf в различных микроструктурных состояниях от температуры (а, б) и времени (в, г) нагрева

Исследование зависимости микротвердости и электропроводности сплавов Cu-Cr-Zr и Cu-Cr-Hf до и после РК от времени нагрева представлено на рисунке 1 в, г. Существенный рост микротвердости для обоих сплавов наблюдается уже после получаса нагрева. Увеличение времени выдержки для обоих закаленных сплавов приводит к их постепенному разупрочнению. В случае сплава Cu-Cr-Zr после РК пик микротвердости наблюдается после нагрева в течение 1 ч, тогда как для сплава Cu-Cr-Hf уровень микротвердости сохраняется высоким в течение четырех часов нагрева, после чего наблюдается постепенное разупрочнение. При этом электропроводность сплавов растет при нагреве во всем интервале температур.

Старение сплавов привело к росту структурных составляющих и выпадению частиц фаз $\text{Cu}_5\text{Hf}/\text{Cu}_5\text{Zr}$ и частиц хромовой фазы. В сплаве Cu-Cr-Zr после РК и старения наблюдается рост субзерен до $\sim 400 - 500$ нм, а в сплаве Cu-Cr-Hf – до $\sim 600 - 700$ нм. При этом старение сплавов ведет к росту прочности сплавов за счет дисперсионного упрочнения. Старение закаленного сплава Cu-Cr-Zr привело к росту предела прочности до 442 ± 19 МПа при падении пластичности до $24,3 \pm 3,2\%$. В сплаве закаленного Cu-Cr-Hf наблюдался рост предела прочности до 395 ± 6 МПа при падении пластичности до $26,3 \pm 2,3\%$. Старение сплавов после РК привело к росту предела прочности до 557 ± 18 и 558 ± 11 МПа при уровне пластичности $17,1 \pm 2,6$ и $15,4 \pm 2,4\%$ для сплавов Cu-Cr-Zr и Cu-Cr-Hf, соответственно.

Автор выражает благодарность в.н.с. лаборатории № 18 ИМЕТ РАН к.т.н. Бочвар Н.Р., с.н.с. лаборатории № 18 ИМЕТ РАН к.т.н. Рыбальченко О.В. и руководителю лаборатории №18 проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания №075-00715-22-00.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА Mg-10%Gd ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Темралиева Д.Р.

Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, diana4-64@mail.ru

В последнее время магний и сплавы на его основе хорошо зарекомендовали себя в медицине, в частности, для ортопедических имплантатов, так как обладают хорошей биосовместимостью. Также благодаря способности к деградации в биологических средах магний и сплавы на основе магния находят применение в качестве биоразлагаемых временных имплантатов [1-3]. Однако, чистый магний обладает высокой скоростью коррозии и не всегда достаточным уровнем механических свойств, что является ограничением для использования в данных целях. Для решения данных проблем можно использовать грамотно подобранное легирование (которое не только может повысить коррозионную стойкость, но также и придать дополнительные функциональные свойства материалу) и методы пластической деформации, такие как равноканальное угловое прессование (РКУП) и ротационная ковка (РК), которые могут придать материалу требуемые свойства. Поэтому в данной работе было исследовано влияние равноканального углового прессования и ротационной ковки на структуру, коррозионную стойкость и механические свойства сплава Mg-10%Gd, перспективного материала для онкоортопедии.

Сплав Mg-10%Gd был получен путем выплавки в индукционной печи при температуре 720 °С, с использованием защитной атмосферы, состоящей из Ar с добавлением 3 объемных % SF6. Слитки сплава гомогенизировали при 525 °С в течение 8 ч с последующей закалкой в воде. Для РКУП использовали прутки диаметром 10 мм и длиной 60 мм. Температура РКУП постепенно снижалась с 425 до 300 °С с шагом 25 °С. Общее количество проходов составляло 12. Для РК температура деформации постепенно снижалась с 400 до 375 °С (400-400-375 °С), а суммарная логарифмическая степень деформации увеличивалась до 2,77.

Исследование микроструктуры показало, что в исходном состоянии структура сплава Mg-10%Gd состоит из зерен размером $70,8 \pm 4,0$ мкм (Рисунок 1). РКУП приводит к измельчению зерна до 2,8 мкм, а также к выпадению интерметаллических частиц Mg5Gd, средний размер которых составляет ~0,5 мкм. РК также приводит к измельчению среднего размера зерна до ~1 - 2 мкм и выпадению частиц фазы Mg5Gd размером 200 – 300 нм.

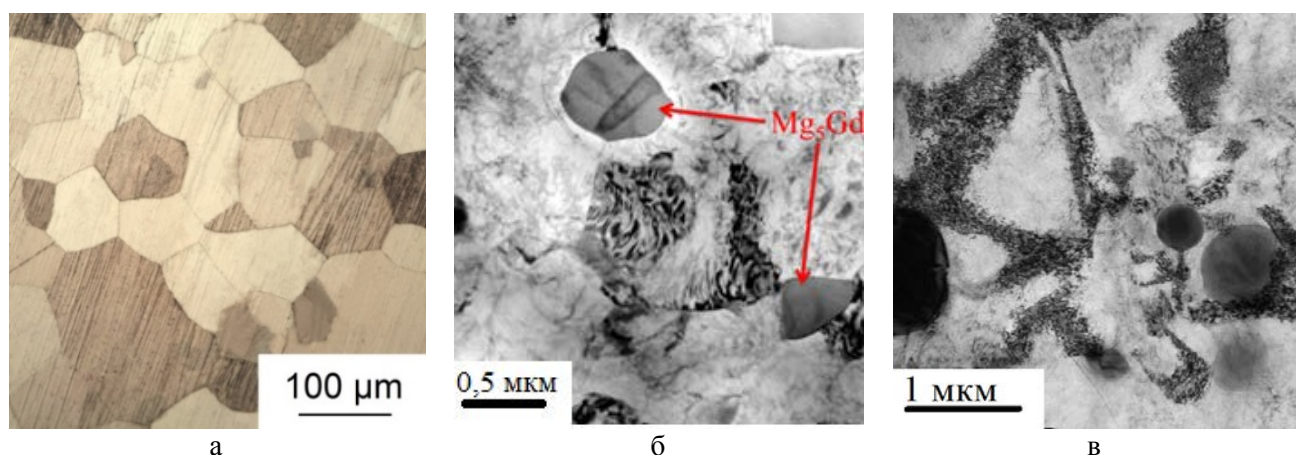


Рисунок 1 – Микроструктура сплава Mg-10%Gd в исходном состоянии (а), а также после РКУП (б) и после РК (в)

Результаты исследования механических свойств образцов сплава Mg-10%Gd показали, что РКУП и РК приводят к улучшению прочностных характеристик (Таблица 1). Так предел прочности (σ_B) увеличивается с 185 ± 4 МПа в исходном состоянии до 258 ± 2 МПа после РКУП. Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$) увеличивается с 123 ± 7 МПа до 211 ± 1 МПа, а относительное удлинение (δ) повышается с $13,2 \pm 1,7\%$ в исходном состоянии до $18,0 \pm 3,6\%$ после РКУП. Ротационная ковка приводит к повышению предела прочности до 329 ± 5 МПа, а предел текучести возрастает до 321 ± 4 МПа после РК при $\epsilon = 2,77$. Относительное удлинение при этом снижается до $10,3 \pm 0,8 \%$.

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	Удлинение, %
Исходное состояние	123 ± 7	185 ± 4	$13,2 \pm 1,7$
РКУП	211 ± 1	258 ± 2	$18,0 \pm 3,6$
РК	321 ± 4	329 ± 5	$10,3 \pm 0,8$

Таб. 1. Механические характеристики сплава Mg-10%Gd в различных состояниях

Исследования коррозионной стойкости после РКУП проводились при 37 °С в культуральной среде DMEM, дополненной 10%FBS (сыворотка крови крупного рогатого скота) в течение 2 и 7 дней (Рисунок 2 а). Из полученных данных можно наблюдать, что РКУП не влияет на скорость коррозии сплава. Так после 1 дня выдержки средний коэффициент коррозии в исходном состоянии составляет $0,56 \pm 0,50$ мм/год, а после РКУП – $0,57 \pm 0,56$ мм/год. По прошествии 7 дней скорость деградации составляла $1,27 \pm 0,86$ мм/год и $2,47 \pm 1,71$ мм/год для образцов в исходном состоянии и после РКУП, соответственно. Исследования коррозионной стойкости после РК проводились при 37 °С в культуральной среде RPMI-1640 в течение 1, 7 и 14 дней (Рисунок 2 б). После 1 дня испытаний скорость коррозии в исходном состоянии и после РК находится примерно на одном уровне и составляет $1,97 \pm 0,24$ и $2,00 \pm 0,39$ мм/год, соответственно. После 7 дней средняя скорость коррозии в исходном состоянии увеличивается до $17,90 \pm 5,51$ мм/год, в то же время в кованном состоянии значения снижаются до $1,15 \pm 0,13$ мм/год. После 14 дней выдержки средняя скорость коррозии составляет $10,65 \pm 0,06$ мм/год и $1,00 \pm 0,04$ мм/год в исходном и после РК состояниях, соответственно.

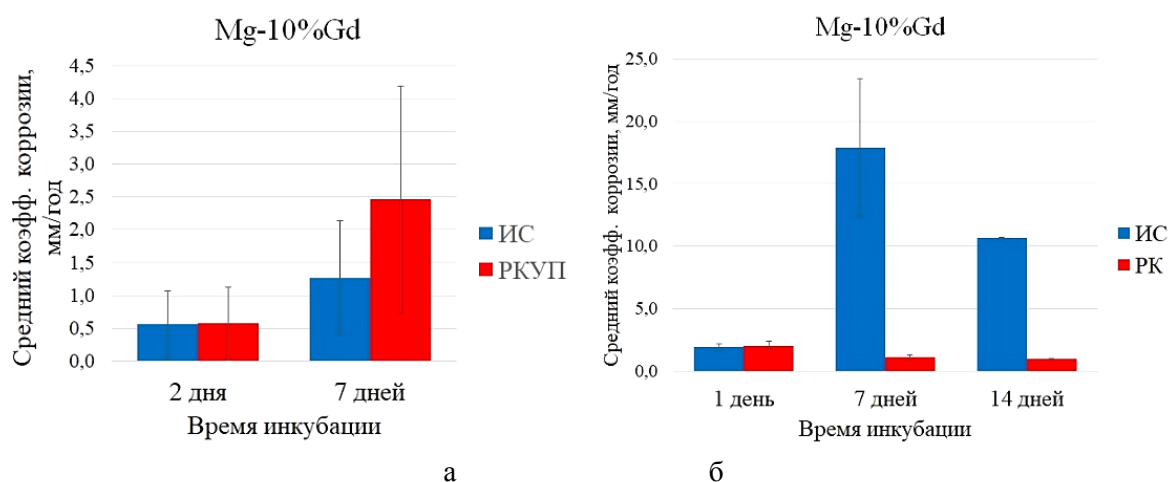


Рисунок 2 – Коррозионная стойкость сплавов Mg-10%Gd до и после РКУП (а), а также до и после РК (б)

Осмотр поверхности образцов с плава Mg-10%Gd в исходном состоянии после 1 дня инкубационного периода показал образование плотного слоя продуктов, а после 7 дней наблюдается разрушение образца. Исследование поверхности образцов после ротационнойковки по истечении 1 дня инкубационного периода показало также наличие плотного слоя коррозии, но после 14 дней инкубации наблюдается отделение продуктов деградации от поверхности образцы.

Автор выражает благодарность научному сотруднику лаборатории № 18 ИМЕТ РАН, к.т.н. Н.С. Мартыненко и своему научному руководителю проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания №075-00715-22-00.

Список литературы

1. L. Tan, X. Yu, P. Wan, K. Yang. Biodegradable Materials for Bone Repairs: A Review // J. Mater. Sci. Technol., 2013, 29(6), 503-513.
2. F. Witte, Y.F. Zheng, X.N. Gu. Biodegradable metals // Mater Sci Eng R, 2014, 77, 1-34.
3. Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants: Review // Acta Biomater., 2014, 10, 4561-4573.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛО-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО МАТЕРИАЛА АМГ6+NiAl

Серопян С.А.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, stepan.seropyan@yandex.ru

Металло-интерметаллидные материалы совмещают в себе преимущества двух классов материалов, обладая как высокой твердостью, так и пластичностью. Создание подобных материалов

позволит улучшить эксплуатационные характеристики различных изделий и расширить возможности развития различных отраслей промышленности [1,2]. На сегодняшний день никелиды алюминия являются перспективными материалами с точки зрения жаропрочности и жаростойкости. Для придания пластичности и перераспределения нагрузок могут быть использованы различные металлы (сталь, титан, алюминий и др.). Целью работы было получение слоистого металло-интерметаллидного материала за счет продуктов химической реакции, выделяющихся при горении порошковой таблетки из Ti-C.

В качестве исходных компонентов использовались порошки никеля марки ПНК-УТ-3, алюминия марки АСД-1, титана марки ПТС и сажи марки П-803. Смешивание порошков проводилось в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 3 часов со скоростью 30 об/мин. Из смесей Ni-Al и Ti-C эквимольного состава изготавливались таблетки диаметром 10 мм и высотой 13 и 7 мм соответственно. В качестве подложки использовались алюминиевые пластины из АМг6 размерами 4×15×15 мм. На алюминиевую пластину устанавливалась стальная труба, в которую помещались таблетки Ni-Al и Ti-C. Подвод инициирующего устройства осуществлялся с верхнего торца таблетки Ti-C. Получение металло-интерметаллидного материала проводилось по трем схемам. По схеме 1 получение соединения интерметаллида с металлом осуществлялось за счет тепла и газовых продуктов, образующихся в ходе синтеза таблетки Ti-C. По схеме 2 прикладывалось осевое давление на синтезируемые таблетки для получения соединения между NiAl и AlMg6 (рисунок 1а). По схеме 3 получение слоистого композита осуществлялось в реакторе с внутренним диаметром 30 мм только за счет давления газов, образующихся при горении таблетки Ti-C (рисунок 1б).

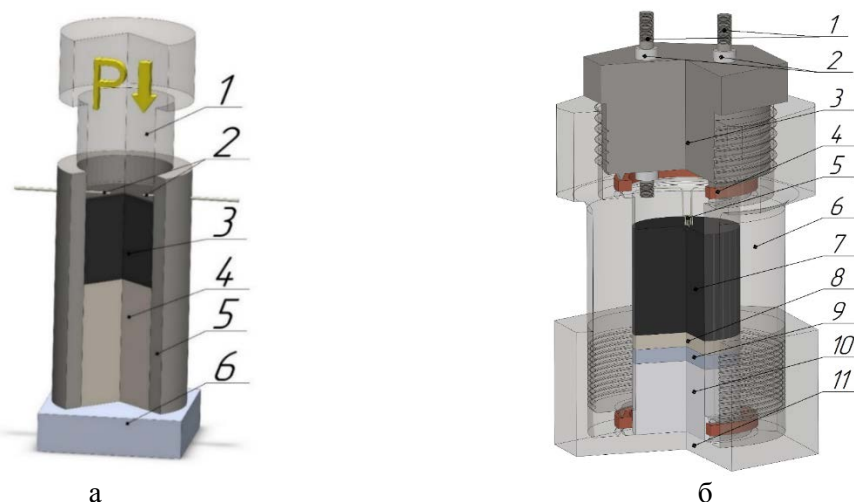


Рис. 1. – Получение слоистого композита: а) схема 2: 1) пуансон, 2) труба, 3) инициирующее устройство, 4) таблетка Ti-C, 5) таблетка Ni-Al, 6) пластина из АМг6, б) схема 3: 1 – токоподводы, 2 – изоляторы, 3 – верхняя крышка, 4 – медные кольца, 5 – инициирующее устройство, 6 – обойма, 7 – таблетка Ti-C, 8 – таблетка Ni-Al, 9 – подложка из АМг6, 10 – теплоизолятор, 11 – нижняя крышка

В результате по схеме 1 из-за вытекающих газовых продуктов синтеза TiC не удалось получить соединения NiAl с АМг6 (рисунок 1а). По схеме 2 для компенсации вытекания газовых продуктов прикладывалось внешнее осевое давление в 10 МПа, что привело к соединению АМг6 с NiAl и TiC (рисунок 2б). По схеме 3 удалось получить соединения АМг6 с NiAl и TiC за счет тепла и газовых продуктов, выделяющихся при синтезе TiC.



Рис. 2. Слоистые композиты: а) по схеме 1, б) по схеме 2, по схеме 3

Исследование структуры соединения АМг6 с NiAl и TiC полученного по схеме 2 и 3 показало, что на границе соединения АМг6 с NiAl имеются локальные переходные области шириной до 350 мкм и толщиной до 80 мкм (рисунок 3а). По результатам ЭДС установлено, что в процессе синтеза NiAl часть Ni до 12 масс. % диффундирует в АМг6 на глубину до 40 мкм. В свою очередь Mg из АМг6 диффундирует в интерметаллид на глубину до 75 мкм, образуя переходную область. Первая область состоит из NiAl3 с содержанием Mg до 7 масс. %, а вторая из Ni2Al3 с содержанием Mg до 1,4 масс. %. На расстоянии 80...200 мкм от границы АМг6 интерметаллид состоит из фазы NiAl или Ni2Al3 по границам, которых расположена фаза Ni3Al. На расстоянии более 200 мкм от границы АМг6 интерметаллид состоит из фазы NiAl.

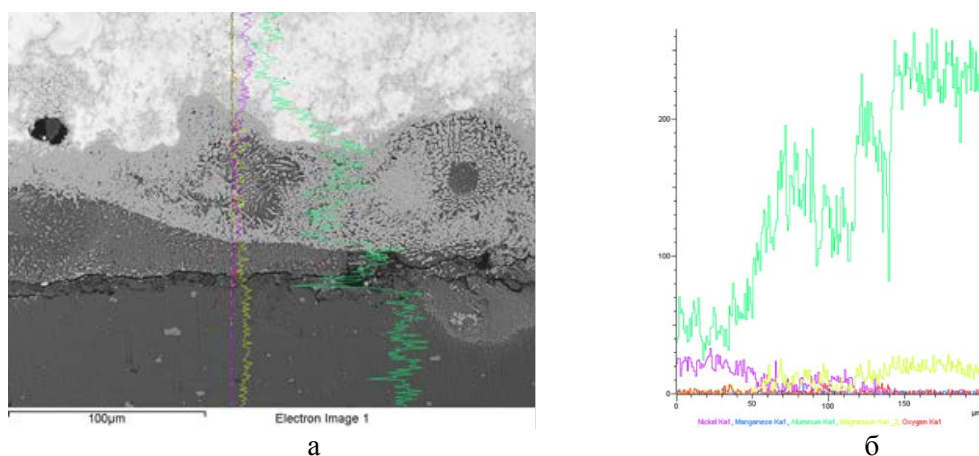


Рис. 3. – Граница соединения АМг6+NiAl: а) СЭМ фотография; б) концентрационные кривые элементов

Проведение синтеза в стальной трубе по схеме 1 не позволяет получить соединение между NiAl и АМг6, но образуется соединение между NiAl и TiC. Приложение осевого давления на синтезируемые таблетки по схеме 2 позволяет получить соединение между NiAl и АМг6, а также NiAl и TiC. Проведение синтеза в герметичном реакторе по схеме 3 требует увеличения высоты таблетки Ti-C и уменьшения высоты таблетки Ni-Al для получения соединения между NiAl и АМг6.

Автор выражает благодарность консультантам к.т.н. Малахову А.Ю. и к.т.н. Денисову И.В.

Список литературы:

1. Zelepugin, S.A., Shkoda, O.A., Lepakova, O.K., Zelepugin, A.S., Kasatskii, N.G., Shavnev, A.A., and Krasnov, E.I., Synthesis of the Ti–TiAl3 metallic-intermetallic laminate composite by various methods, Trudy VIAM, 2016, vol. 47, pp. 23–31.
2. Крохалев А.В., Харламов В.О., Тупицин М.А., Кузьмин С.В., Лысак В.И., Кузнецов А.Г. Получение твердых сплавов на основе карбида кремния и карбида вольфрама с использованием взрывного нагружения, Известия ВолгГТУ, 2017, №13(208), С. 86-91.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Севальнёв Г.С.

Россия, Федеральное Государственное Унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», sevalnevgs@gmail.com

Совершенствование высоконагруженных изделий в различных отраслях машиностроения требует разработки новых конструкционных и специальных материалов, а также способов их обработки. В связи с тем, что исследования в направлениях усовершенствований систем легирования новых высокопрочных материалов начинает себя исчерпывать, то для достижения более высоких механических и триботехнических характеристик необходимо проводить исследования по созданию материалов с градиентными структурами путем создания многослойных композиций, реализации механизмов управления структурой, а также с применением модификации поверхности.

Стали со сверхравновесным содержанием азота являются перспективными материалами для работы в условиях высоких статических и динамических нагрузок, при ударно-волновом нагружении, а также в условиях интенсивного изнашивания и контактной усталости [1, 2]. Легирование сверхравновесным содержанием азота обеспечивает высокий уровень прочностных и пластических характеристик, что обеспечивает стабильную работу при сложно-напряженных эксплуатационных условиях.

Легирование азотом благоприятно влияет на получаемую структуру после термической обработки – одновременное содержание азота и углерода в химическом составе позволяет обеспечивать формирование мелкоигльчатого мартенсита и мелкодисперсных карбонитридов размером около 3 мкм. Такая структура позволяет получать высокий уровень износостойкости, контактной выносливости, размерной стабильной и снизить вибрации, возникающие в условиях фрикционного взаимодействия пар трения.

Для повышения стойкости к контактным нагрузкам предложено модифицировать поверхность путем применения процессов химико-термической обработки. Наиболее перспективными методами в данном направлении являются процессы вакуумного азотирования, вакуумной цементации/нитроцементации и борирования [3-5]. Для легированных углеродистых сталей проведено огромное количество исследований и выявлены закономерности по диффузионному насыщению данных сталей, в то время как для сталей, легированных сверхравновесным азотом, таких работ практически нет.

В качестве объекта исследований в данной работе использовали экономнолегированную сталь со сверхравновесным содержанием азота системы С-Сr-Ni-Mo-Mn-V с различными содержаниями азота и хрома. Исследования проводили после процессов вакуумной цементации и вакуумного азотирования. В качестве насыщающих сред использовали ацетилен C_2H_2 и аммиак NH_3 .

По результатам металлографических исследований после вакуумной цементации было установлено, что в структуре диффузионного слоя происходит формирование мелкодисперсных карбидов различной морфологии, а также высокая стабилизация аустенитной матрицы (рис. 1, а). В приповерхностной зоне формируется разноориентированная игльчатая карбидная структура. Направление карбидных игл может повышать сопротивление интенсивному изнашиванию при работе пары трения.

Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя показывает, что в результате содержания в составе сверхравновесного содержания в составе формируется стабилизированная аустенитная структура большой протяженности. При диффузионном насыщении в течение 1 часа с соотношением активной и пассивной стадии 1 к 1 толщина диффузионного слоя составила около 0,7 мм, что является достаточно хорошим результатом.

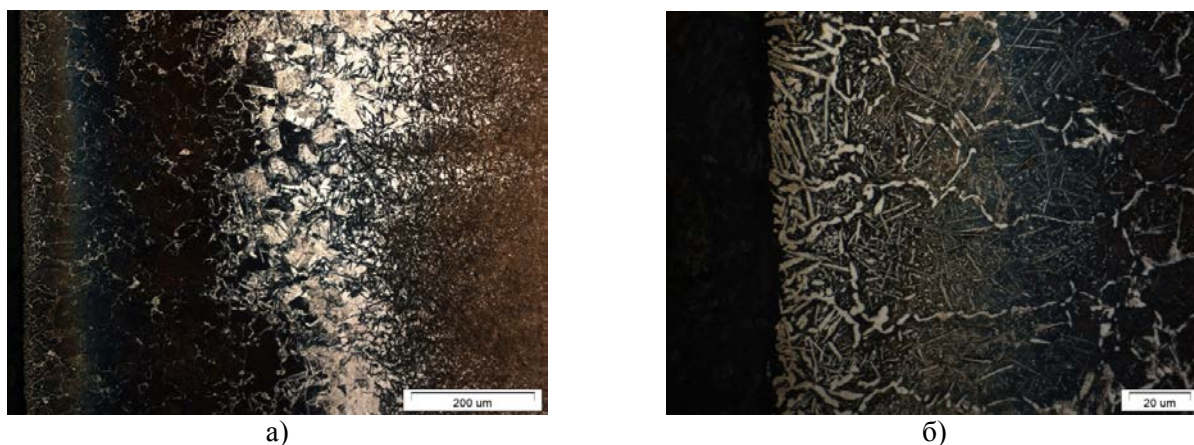


Рис. 1. Микроструктура диффузионного слоя после вакуумной цементации экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота при увеличениях $\times 200$ (а) и $\times 1000$ (б)

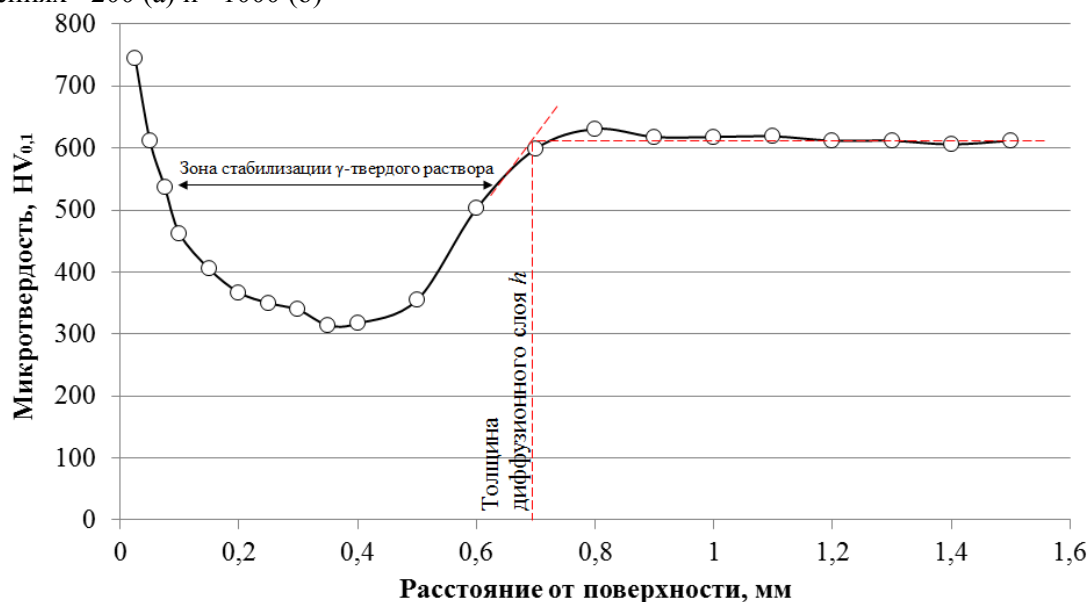


Рис. 2. Распределение микротвердости по толщине диффузионного слоя после вакуумной цементации экономнолегированной конструкционной стали со сверхравновесным содержанием азота

Список литературы

1. Севальнёв Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В., Севальнёва Т.Г., Власов И.И. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // *Авиационные материалы и технологии*: 2020. № 2. С. 10-16. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-10-16
2. Банных И. О., Банных, О. А., Анцыферова М. В. и др. Обоснование выбора состава и выплавка среднеуглеродистой низколегированной деформационно-упрочняемой азотсодержащей стали в условиях электрошлакового переплава при повышенном давлении азота // *Электрометаллургия*. 2018. №. 5. С. 24-29.
3. Smirnov A. E., Shevchenko S. Y., Shchipunov V. S. et al. Special Features of the Carbonitriding of Parts of Instrument Bearings Designed for Extreme Service Conditions // *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. Vol. 58, №. 5-6. P. 287-292.
4. Севальнёв Г. С. Разработка процессов вакуумной термической и химико-термической обработки в ФГУП "ВИАМ" // *Высокопрочные стали для аэрокосмической техники и технологии их производства*. 2019. С. 117-126.
5. Smirnov A. E., Semenov M. Y., Mokhova A. S., Seval'nev G. S. Use of Combined Methods of Successive Carburizing and Nitriding of Martensitic Steels in Low-Pressure Atmospheres // *Metal Science and Heat Treatment*. 2020. V. 62. №. 1-2. P. 127-132.

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БЕРИЛЛИЙ СОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ

Нефёдкин Д.Ю.

Россия, федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», d.nefedkin@mail.ru

Во многих узлах газотурбинного двигателя, в частности в золотниковых парах и плунжерах топливных и гидравлических систем, осуществляется процесс фрикционного взаимодействия. Детали таких узлов могут быть подвержены воздействию коррозионных сред, повышенных температур (до 500 °С), поэтому требования к используемым сталям включают в себя, помимо высоких прочностных свойств, высокие значения теплостойкости, коррозионной стойкости и особенно износостойкости [1].

Износостойкость как характеристика применяется для материалов, работающих в условиях интенсивного изнашивания и контактной усталости, и состоит из нескольких факторов, включающих вид изнашивания, скорости фрикционного взаимодействия поверхностей деталей, их геометрического соотношения, давления в зоне контакта, а также структурных и фазовых превращений в поверхностных слоях деталей при трении.

Комплексное повышение всех вышеперечисленных характеристик является перспективной целью современного материаловедения, достижение которой может быть осуществимо с помощью двух направлений:

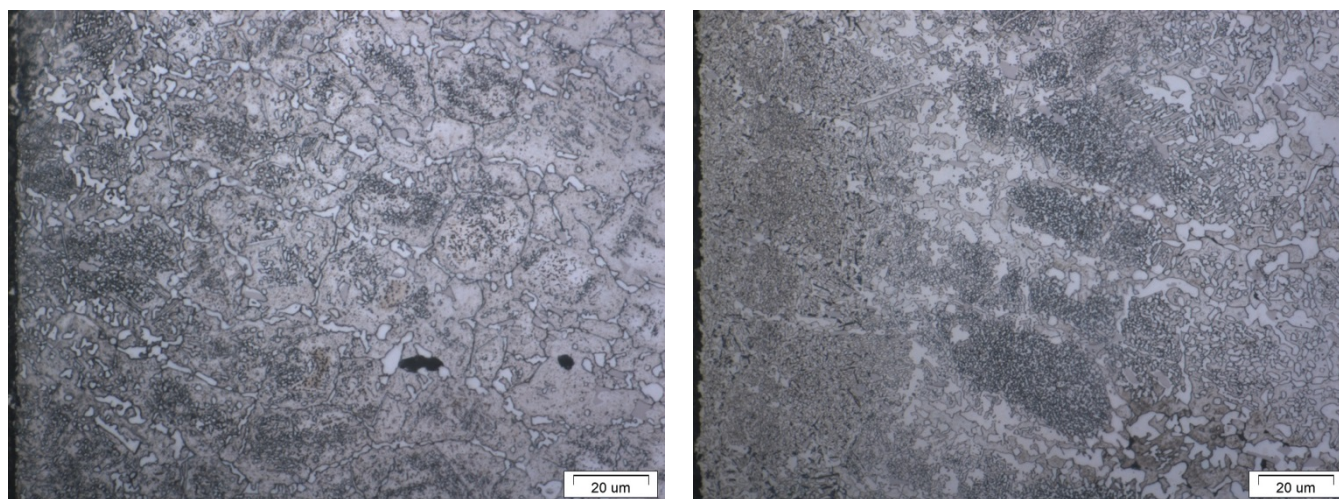
1) Модификация химического состава стали. Введение в химический состав стали карбидообразующих элементов, таких как Cr, W, Mo, Nb, Ti и Ta, способствует увеличению износостойкости, однако будет необходима разработка технологии всего технологического передела: выплавки, деформации стали с новым химическим составом, что может привести к сильному удорожанию технологического процесса получения детали;

2) Модификация поверхностного слоя. Согласно ряду классических работ [2-5], критерием высокой износостойкости детали является высокая твердость поверхностного слоя материала, что послужило основанием для разработки технологических процессов химико-термической обработки и выбора химического состава подвергаемой химико-термической обработке стали. Процесс химико-термической обработки более дешевый, требует только специализированного оборудования для обеспечения качественных диффузионных слоев.

Процесс влияния модификации поверхности элементами внедрения углеродом и азотом путем диффузионного насыщения в сталях, содержащих бериллий в качестве легирующего элемента, практически не изучен.

Результаты металлографических исследований позволили установить, что микроструктура диффузионного слоя состоит из мартенсита, δ -феррита, мелкодисперсных и крупных карбидных фаз (рис.1). При классическом процессе вакуумной цементации возникает эффект блокировки диффузионных процессов в поверхности, в результате чего увеличение времени технологического процесса не приводит к увеличению толщины диффузионного слоя. Применение предварительного вакуумного азотирования способствует перераспределению углерода в диффузионном слое, в результате чего увеличивается толщина покрытия и морфология избыточных фаз.

ДюрOMETрический анализ показал, что применение предварительного вакуумного азотирования при проведении последующий вакуумной цементации увеличивает твердость поверхности на 43%, что может способствовать увеличению износостойкости и контактной усталости стали ВНС32-ВИ (рис. 2).



а) б)

Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя диффузионных слоев стали ВНС32-ВИ после вакуумной цементации (а) и вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией (б)

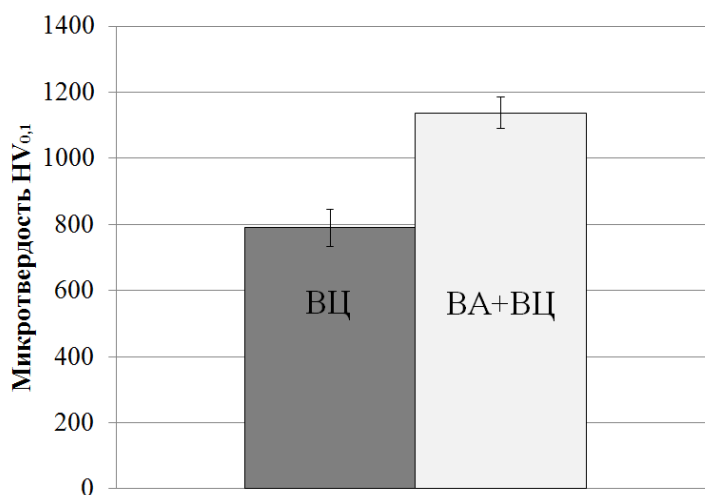


Рис. 2. Микротвердость поверхности стали ВНС32-ВИ после вакуумной цементации (ВЦ) и вакуумного азотирования с последующей вакуумной цементацией (ВА+ВЦ)

Список литературы

1. Мосолов А. Н., Севальнев Г. С., Крылов С. А. и др. Исследование структуры и свойств бериллийсодержащей стали ВНС32-ВИ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2022. №. 5. Ст.1. <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-3-14.
2. Smirnov A. E., Semenov M. Y., Mokhova A. S., Seval'nev G.S. Use of Combined Methods of Successive Carburizing and Nitriding of Martensitic Steels in Low-Pressure Atmospheres //Metal Science and Heat Treatment. 2020. V. 62. №. 1-2. P. 127-132.
3. Smirnov A. E., Shevchenko S. Y., Shchipunov V. S., Kunyaev V. E., Seval'Nev G. S. Special features of the carbonitriding of parts of instrument bearings designed for extreme service conditions //Metal Science and Heat Treatment. 2016. V. 58. №. 5-6. P. 287-292.
4. Semenov M.Y., Vintaikin B.E., Smirnov A.E., Shevchenko S.Y., Cherenkova S.A., Jian D.K. Modeling of the nitrogen saturation of the alloys based on nickel and chromium in a glow discharge // Russian Metallurgy (Metally). 2021. V. 2021. № 3. P. 283-289.
5. Liu B., Wang B., Gu J. Effect of ammonia addition on microstructure and wear performance of carbonitrided high carbon bearing steel AISI 52100 // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 361. P. 112-118.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА КОНТАКТНУЮ УСТАЛОСТЬ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ

Дульнев К.В.

Россия, федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», kosdul@gmail.com

Стали со сверхравновесным содержанием азота являются перспективным материалом в авиационном машиностроении, т.к. наряду с высоким уровнем прочностных характеристик обладают высоким уровнем пластичности и ударной вязкости. Азот, как легирующий элемент обеспечивает упрочнение твердого раствора, а также способствует изменению морфологии избыточной фазы, путем образования карбонитридных соединений легирующих элементов вместо карбидов.

Согласно ряду работ [1-2] применение сталей со сверхравновесным содержанием азота не ограничивается деталями, работающими в условиях статического или динамического растяжения или сжатия. За счет формируемой структуры такие стали могут эксплуатироваться в условиях интенсивного изнашивания и контактной усталостного нагружения, что расширяет возможности применения для изготовления зубчатых колес и подшипников качения.

Однако легирование азотом не во всех случаях благоприятно влияет на уровень триботехнических характеристик. В работе [3] показано, что введение концентрации азота в экономнолегированную конструкционную сталь системы С-Сг-Мо-Ни менее 0,14 % по массе приводит к ухудшению триботехнических характеристик и лишь при достижении данного значения приводит к снижению интенсивности изнашивания (рис. 1). Данный эффект может быть вызван формированием высокого уровня остаточных напряжений, которые при фрикционном взаимодействии могут приводить к увеличению интенсивности изнашивания.

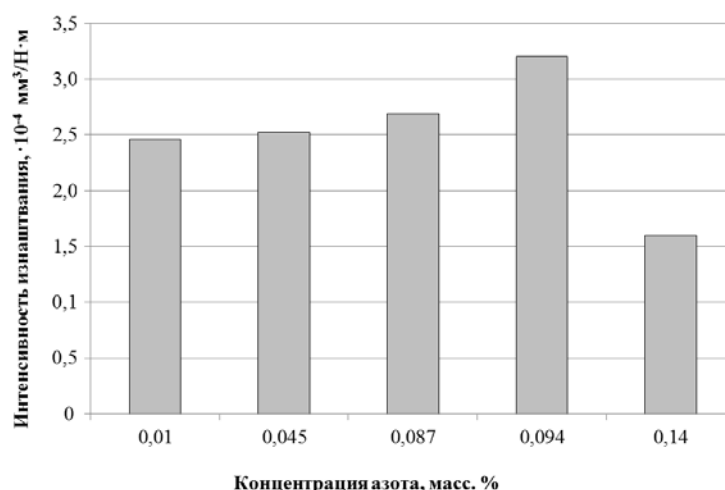


Рис. 1. Влияние концентрации азота на интенсивность изнашивания стали системы С-Сг-Мо-Ни

Аналогичные результаты формируются и при испытании на контактную усталость образцов на машине МКВ-К с использованием в качестве контртел торOIDных дисков из высокоуглеродистой подшипниковой стали ВКС241-ВИ. По результатам испытаний при напряжении в зоне контакта 3600 МПа было установлено, что для данной системы легирования увеличение концентрации азота негативно сказывается на уровне долговечности при контактно-усталостных испытаниях (рис. 2). Снижение количества циклов до разрушения может быть связано с недостаточной растворимостью азота в твердом растворе и выделении в качестве избыточных фаз [4].

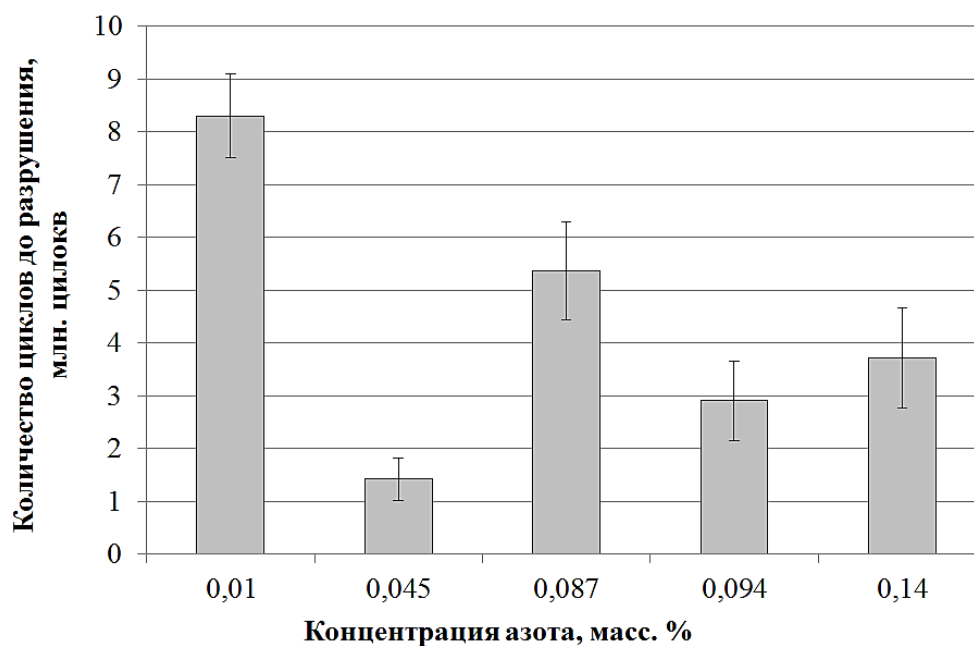


Рис. 2. Влияние концентрации азота на долговечность при контактно-усталостном нагружении стали системы С-Сr-Мо-Ni

Список литературы

1. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Изд-во «Проф. Марин Дринов», 1995. 272 с.
2. Гудремон Э. Специальные стали. Издание второе. Перевод. с немецкого. М.: «Металлургия», 1966. 1274 с.
3. Севальнев Г.С., Анцыферова М.В., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г., Власов И.И. Влияние концентрации азота на структуру и свойства экономнолегированной конструкционной стали // Авиационные материалы и технологии. 2020. №2. С. 10-16
4. Дульнев К. В., Севальнев Г. С., Севальнева Т. Г. Влияние морфологии избыточной фазы на циклическую выносливость сталей с мартенситной матрицей // Будущее машиностроения России. 2019. С. 216-220.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Дружинина М.Э.

Россия, федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ms.marina.druzhinina@mail.ru

В современном машиностроении для изготовления подшипников скольжения используются различные материалы в зависимости от назначения, в том числе коррозионностойкие аустенитные стали типа 08X18N10T и 12X18N10T для возможности работы в условиях коррозионно-агрессивных сред [1, 2].

В результате закалки с температур 1050-1100 °С происходит формирование аустенитной структуры, обладающей высокой коррозионной стойкостью с достаточным уровнем прочностных характеристик: $\sigma_B = 550-650$ МПа, $\sigma_{0,2} = 225-315$ МПа, $\delta_5 = 46-74$ % [3]. Достоинством и одновременно недостатком стали 12X18N10T при работе в условиях контактных напряжений является метастабильный аустенит, обладающий трип-эффектом и претерпевающий превращение в мартенсит во время деформационного воздействия [4-5]. При образовании мартенсита деформации увеличивается твердость поверхности, и, соответственно, износостойкость изделия, однако это также приводит к падению коррозионной стойкости.

В высокоазотистой стали ВНС-53 (08X21Г11АН6) снижено количество дорогостоящих элементов: никеля и титана, а также введено около 0,5-0,6 % по массе азота для увеличения степени

стабилизации аустенитной матрицы [6-8]. Формирование такой системы легирования обеспечивает повышение предела прочности до $\sigma_{\text{в}} = 800-900$ МПа и увеличение коррозионной стойкости в коррозионно-агрессивных средах.

В результате закалки стали ВНС-53 формируется аустенитная структура (рис. 1), твердость которой составляет около 260 HV.

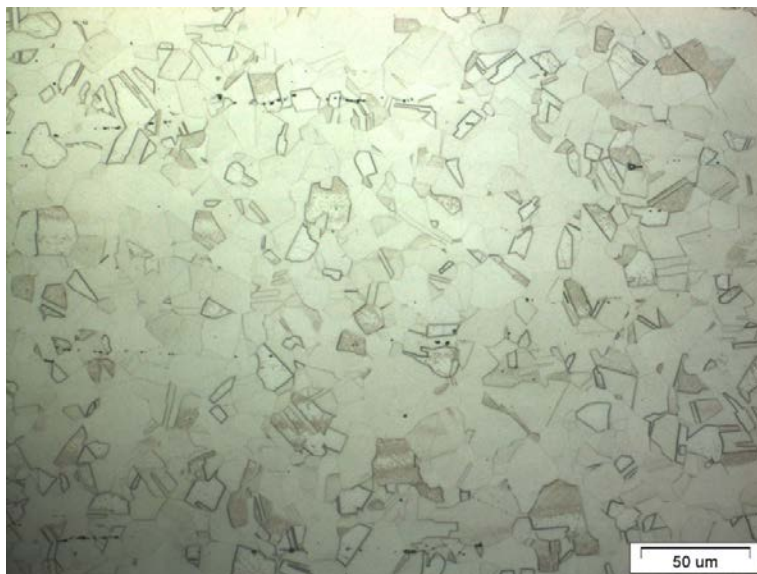


Рис. 1. Микроструктура стали ВНС53 после закалки

Испытания на изнашивание проводили в условиях сухого трения по схеме «стержень-диск». В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 мм из подшипниковой стали ШХ15-ШД. Нагрузка на шарик составляла 10 Н. Скорость перемещения образца относительно контртела была равна 0,16 м/с.

По результатам испытаний было установлено, что при данном трибосопряжении сталь ВНС-53 со стабильной аустенитной структурой обладает достаточно быстрой приработкой: стационарный режим трения наступил через 100 м фрикционного взаимодействия пары трения. Анализ кинетики изменения коэффициента сухого трения скольжения в процессе испытания (рис. 2) показал, что на стационарном участке трения реализуется достаточно стабильный коэффициент трения без значительных выпадов, среднее значение которого составляет $\mu = 0,5 \pm 0,05$, что делает аустенитную сталь ВНС-53 достаточно востребованным материалом при изготовлении деталей подшипников скольжения.

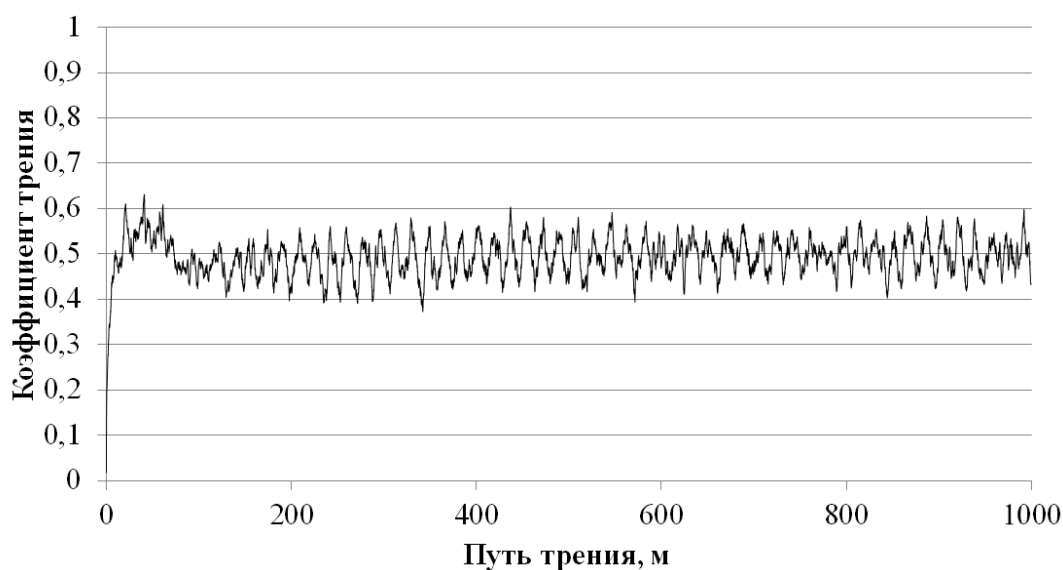


Рис. 2. Кинетика изменения коэффициента сухого трения скольжения стали ВНС-53 со сталью ШХ15-ШД

Список литературы

1. Конструкционные материалы: Справочник / Под ред. Б.Н. Арзамасова. М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
2. Материалы в машиностроении. Выбор и применение : Справочник в пяти томах / Под ред. И.В. Кудрявцева. М.: Машиностроение, 1967. Т. 2-3.
3. Сталь марки 12X18H10T // Центральный металлический портал: [сайт]. URL: https://metallicheskiy-portal.ru/marki_metallov/stk/12X18H10T (дата обращения: 07.07.2022).
4. Tsukanov D. V., Sevalnev G. S., Zubkov N. N. Surface Modification of AISI 321 Steel by Solid Lubricants //International Conference on Industrial Engineering. Springer, Cham, 2021. P. 867-874.
5. Sevalnev G. S. Tsukanov D. V., Zubkov N. N. et al. Improvement of Austenitic Steel Tribological Properties by Deformational Cutting //Metallurgist. 2021. V. 65. №. 1-2. P. 169-176.
6. Кушнерева Д. С., Сапожников Г. В. Исследование свойств новых высокопрочных нержавеющей сталей // Химическая физика и мезоскопия. 2019. Т. 21. №. 1. С. 39-44.
7. Рашев Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Изд-во «Проф. Марин Дринов», 1995. 272 с.
8. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Азотистые и высокоазотистые стали. Промышленные технологии и свойства // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2019. № 62(3). С. 173-187. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-3-173-187>

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВЫХ КОМПАКТОВ W-ПТФЭ-АЛ

Волченко Е.И.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г Мерзжанова РАН, spec15@mail.ru

Реакционные материалы (РМ) – это подкласс энергетических материалов, представляющих собой инертную в нормальных условиях смесь из двух или нескольких компонентов, которая способна при ударе или нагреве выделять тепловую энергию вследствие инициирования экзотермической реакции [1]. К РМ относятся интерметаллидные, термитные, а также металлополимерные смеси. Металлополимерные смеси отличаются достаточной чувствительностью к ударным нагрузкам и тепловым импульсам, а также высокой концентрацией энергии. Полимерный компонент РМ – политетрафторэтилен (ПТФЭ) – являясь источником сильных окислителей (углерод, фтор), выполняет и важную технологическую функцию, облегчая стадию консолидации порошковых компонентов до практически беспористого состояния. Преимуществом таких экзотермических порошковых компактов является их устойчивость к внешним воздействиям, поэтому появляется возможность производить механическую обработку для получения необходимых габаритов и форм изделия [2]. Высокая плотность РМ с добавлением высокоплотных металлов (вольфрама) является преимуществом в ряде аспектов практического применения, но при этом снижается чувствительность, т.е. способность к инициированию экзотермического превращения [3]. На повышение чувствительности РМ положительно влияет механическая активация исходных порошковых смесей в шаровых планетарных мельницах, а также повышение дисперсности компонентов [4]. Цель работы заключалась в определении влияния размера частиц вольфрама на параметры воспламенения и горения.

Объектами исследований были смеси из порошков: вольфрама микродисперсного марки ПВ-2 (не более 50 мкм) и ультрадисперсного по ТУ 1791-003-36280340-2008 (200-500 нм), ПТФЭ марки Флуралит (не более 5 мкм) и алюминия марки АСД-1 (не более 50 мкм). По результатам термодинамических расчетов выбраны оптимальные составы исходя из адиабатической температуры горения ($T_{ад}$): № 1 – 76%W-19%ПТФЭ-5%Al ($T_{ад}=2777$ °С); № 2 – 72%W-18%ПТФЭ-10%Al ($T_{ад}=2859$ °С); № 3 – 64%W-16%ПТФЭ-20%Al ($T_{ад}=1658$ °С); № 4 – 56%W-16%ПТФЭ-30%Al ($T_{ад}=1385$ °С).

Воспламенение проводилось на цилиндрических образцах диаметром 3 мм и высотой 1,5 мм, которые размещались на термопаре ВР5/20 толщиной 50 мкм в тигле из нитрида бора и при помощи графитовой пластинки нагревались со скоростью 60-80 °С/с для реализации условий теплового взрыва, по методике, описанной в работе [5]. Скорость горения измерялась на образцах в виде параллелепипеда размерами 5x5x20 мм в среде аргона и при давлении 10^5 Па при помощи термопар (база измерений 15мм) и видеосъемки [5].

При исследовании температуры воспламенения установлено, что в результате нагрева образцов с микродисперсным вольфрамом образуются площадки плавления ПТФЭ (300-350 °С), тогда как у

смесей с ультрадисперсным вольфрамом площадок плавления нет. Все образцы воспламенялись в режиме теплового взрыва при (900-1000 °С), у образцов с ультрадисперсным вольфрамом наблюдалась наибольшая интенсивность реакции при воспламенении (рисунок 1).

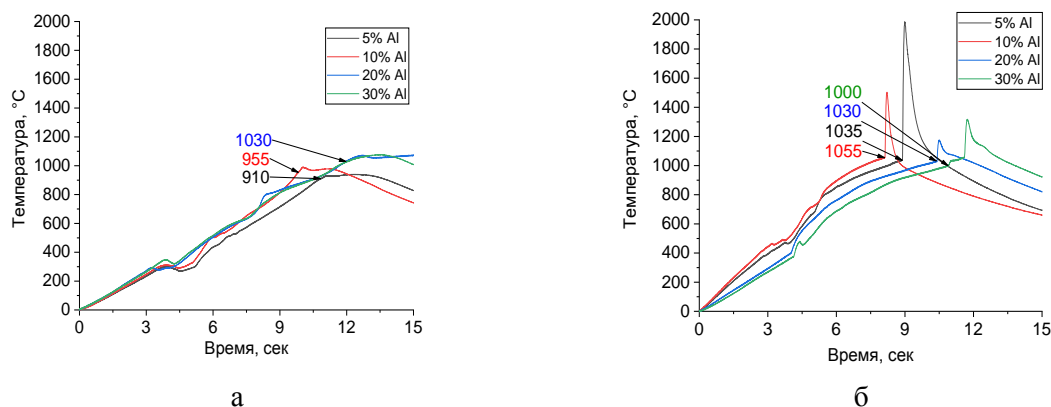


Рисунок 1 – Термограмма нагрева и воспламенения образцов системы W/ПТФЭ/Al, где (а) – образцы с добавлением микродисперсного порошка вольфрама; (б) – образцы с добавлением ультрадисперсного порошка вольфрама

Исследования температуры горения образцов показали что применение ультрадисперсного вольфрама позволяет повысить температуру горения в составе № 2 с 1730 до 1870 °С, №3 с 1200 до 1780 °С, а также реализовать самоподдерживающийся режим горения в составе № 4 при 1740 °С. Исследования скорости горения образцов показали, что применение ультрадисперсного вольфрама повышает скорость горения в составе № 2 с 0,8 до 2,8 мм/с, №3 с 1,6 до 3,3 мм/с и у образца №4 – 2,5 мм/с. Образцы состава №1 не поддерживали горение вследствие большого выделения газовых продуктов. Таким образом, применение ультрадисперсного вольфрама в системе W-ПТФЭ-Al является перспективным, так как возрастают реакционная способность системы, а также температура и скорость горения.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н. Сайкову И.В. и консультанту Серопяну С.А.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № [20-08-00640](#).

Список литературы:

1. Feng, B.; Fang, X.; Wang, H.-X.; Dong, W.; Li, Y.-C. The Effect of Crystallinity on Compressive Properties of Al-PTFE. *Polymers* 299 2016, 8, 356.
2. Yu, Z.S.; Fang, X.; Gao, Z.R.; Wang, H.X.; Huang, J.Y.; Yao, M.; Li, Y.C. Mechanical and reaction properties of Al/TiH₂/PTFE under quasi-static compression. *J. Adv. Eng. Mater.* 2018, 20.
3. Wang, L.; Liu, J.; Li, S.; Zhang, X. Investigation on reaction energy, mechanical behavior and impact insensitivity of W-PTFE-Al composites with different W percentage. *Mater. Des.* 2016, 92, 397–404.
4. Серопян С.А., Сайков И.В., Сайкова Г.Р., Волченко Е.И.; Влияние механической активации на реакционную способность системы W-ПТФЭ-Al. *Международная конференция, 2022, № 8, с 266.*
5. Seropyan, S.; Saikov, I.; Andreev, D.; Saikova, G.; Alymov, M. Reactive Ni-Al-Based Materials: Strength and Combustion Behavior. *Metals* 2021, 11, 949.

РАЗРАБОТКА СВЕРХПЛАСТИЧНОГО ПРИ ПОВЫШЕННЫХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-MG-SI.

Мочуговский А.Г.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», mochugovskiy.ag@misis.ru

Сплавы системы Al-Mg-Si широко используют в авиации и автомобилестроении благодаря удачному сочетанию низкой плотности и сравнительно высоких механические характеристик, что

особенно важно для тонкостенных изделий. Сплавы на основе Al-Mg-Si относятся к группе термообрабатываемых, ввиду значительного упрочняющего эффекта, обеспечиваемого фазами β' , β'' (метастабильные модификации Mg_2Si -фазы) при старении. Многие промышленные сплавы серии 6XXX содержат Cu, которая повышает прочность за счет образования метастабильных выделений Q-(Al,Mg,Si,Cu)-фазы. Благодаря хорошим механическим свойствам при комнатной температуре и низкой критической скорости закалки сплавы на основе системы Al-Mg-Si интересны с точки зрения производства деталей сложной формы методом сверхпластической формовки (СПФ). Сверхпластическая формовка является одним из наиболее перспективных методов получения тонкостенных изделий ввиду низкой энергоемкости производства, а также возможности получения качественных сложнопрофильных изделий за одну технологическую операцию. В то же время по причине низкой концентрации растворенных легирующих элементов в твердом растворе измельчение зерна в сплавах данной системы затруднено, а динамический рост зерна при повышенных температурах сильно выражен, что осложняет достижение состояния сверхпластичности. Наиболее эффективным методом обеспечения ультрамелкозернистой структуры и сверхпластичности в сплавах на основе системы Al-Mg-Si по-прежнему является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Однако методы ИПД чрезвычайно энергоемки, что накладывает жесткие ограничения на размер образцов, а, следовательно, их промышленное применение для крупносерийного производства.

Перспективным способом обеспечения сверхпластичного состояния в алюминиевых сплавах является создание гетерогенной структуры с бимодальным распределением частиц избыточных фаз по размерам. Крупные частицы с размером 0.5-2 мкм измельчают зерно за счет эффекта стимулированного зародышеобразования, в то время как наноразмерные частицы (дисперсоиды) стабилизируют границы зерен в соответствии с механизмом Зинера. Бимодальное распределение частиц в структуре сплавов обеспечивает высокоскоростную сверхпластичность в алюминиевых сплавах типа AA5XXX-, AA7XXX- и AA2XXX. Легирование сплавов совместной добавкой Fe и Ni приводит к образованию частиц фазы Al_9FeNi и обеспечивает высокоскоростную сверхпластичность в сплавах системы 7XXX и 5XXX серий.

Наноразмерные дисперсоиды способны подавлять рекристаллизацию и рост зерен в алюминиевых сплавах, что в совокупности с эффектом измельчения зерна посредством стимулированного зародышеобразования обеспечивает сверхпластичное состояние. Дисперсоиды являются продуктом распада при термической обработке пересыщенного переходными металлами (ПМ) или редкоземельными элементами твердого раствора.

Наиболее эффективными дисперсоидообразующими элементами являются Sc и Zr, которые при введении их в сплавы по отдельности формируют при распаде твердого раствора $L1_2$ -фазы Al_3Sc и Al_3Zr , соответственно. Однако, как показано в ряде исследований совместное введение малых добавок Sc и Zr более эффективно с точки зрения повышения механических свойств и термической стабильности структуры. При этом формируются дисперсоиды со сложной стехиометрией типа $Al_3(Sc,Zr)$ с оболочкой из атомов Zr и ядром из атомов Sc, обладающие повышенной прочностью и термической стабильностью.

В рамках работы за основу был выбран сплав AA6013. Для создания бимодального распределения частиц сплав легировали добавками Ni, Fe, Sc и Zr. Сплав был получен методом наполнительного литья в медную водоохлаждаемую изложницу со скоростью кристаллизации 15 К/с. После кристаллизации структура сплава состояла из твердого раствора на основе алюминия и фаз Mg_2Si и Al_9FeNi эвтектического происхождения (рисунок 1).

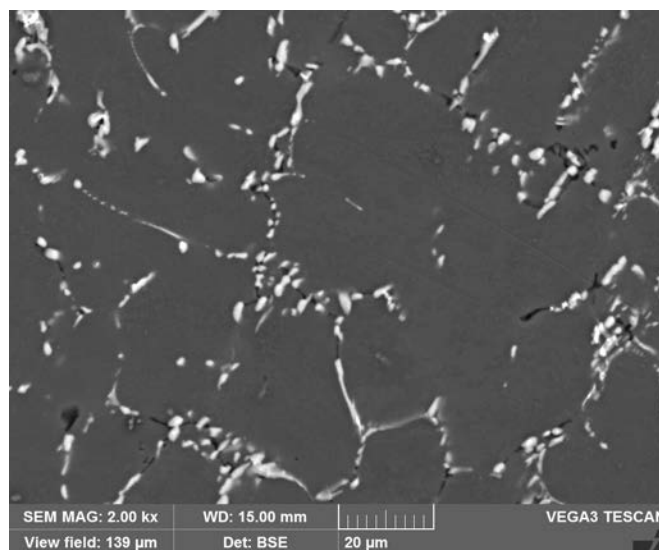


Рисунок 1 – Структура сплава в литом состоянии.

После кристаллизации сплав был подвергнут двухступенчатому гомогенизационному отжигу и термомеханической обработке, включающей горячую прокатку при температуре 450 °С. Полученные листы были испытаны на растяжение при повышенных температурах и скоростях деформации 0.01 – 1 с⁻¹.

Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-1752.2022.4) в рамках Гранта Президента РФ.

Автор выражает благодарность руководителю Научной Школы к.т.н. Михайловской А.В.

МЕХАНИЗМЫ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Mg-Zn-Ni-Sc-Zr

Яковцева О.А.

*Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
yakovtseva.oa@misis.ru*

Сверхпластическая формовка является перспективным методом получения тонкостенных деталей сложной формы из листовой заготовки. Основными условиями проявления сверхпластичности в сплавах на разных основах является стабильная ультрамелкозернистая микроструктура и определенные температурно-скоростные режимы деформации [1]. Наиболее часто применяемые для сверхпластической формовки алюминиевые сплавы принадлежат к системе Al-Mg (AA5083), а при необходимости высокой прочности используют сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu (AA7475) [2]. Наилучшие показатели сверхпластичности сплавы проявляют при температуре вблизи солидуса и скорости деформации порядка 10⁻³ с⁻¹. Такой режим деформации достаточно энергозатратен и длителен из-за низкой скорости деформации. Повышение скорости деформации возможно благодаря измельчению зеренной структуры заготовок, например, реализацией методов интенсивной пластической деформации [3,4]. Ультрамелкозернистая структура формируется в сплаве системы Al-Mg-Zn-Ni-Sc-Zr при традиционной схеме получения листов прокаткой [5]. Легирование эвтектикообразующим никелем и дисперсоидообразующими элементами Zr и Sc позволяет обеспечить до 800% относительного удлинения при скорости (1-5)×10⁻² с⁻¹ и температуре 440-480 °С. При традиционно низких скоростях деформации в сплавах системы Al-Mg-Zn сверхпластичность реализуется за счет сильно-развитого зернограницного скольжения, вклад которого выше 50% [7,8]. Изменение состава сплава и присутствие высокой плотности частиц вторых фаз, в том числе нанометрических, а также высокие скорости проявления эффекта могут повлиять на соотношение вкладов действующих механизмов сверхпластической деформации. Цель данного исследования – провести анализа вкладов действующих механизмов при скорости 2×10⁻² с⁻¹ в исследуемом модельном сплаве.

Сплав Al-Zn-Mg-Ni-Zr-Sc получали в лабораторных условиях литьем со скоростью охлаждения около 15 К/с, гомогенизационным отжигом с последующей горячей прокаткой и холодной прокаткой с суммарным обжатием 95%. Для изучения механизмов сверхпластической деформации, маркерные сетки наносили на поверхность предварительно деформированных образцов при помощи микроскопа STRATA FIB-205 (центр коллективного пользования НИТУ МИСиС) с сфокусированным ионным пучком (ФИП). Для нанесения маркерных сеток были вырезаны пропорциональные 5-ти кратные образцы на одноосное растяжение с размером рабочей части $14 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$, которые предварительно деформировали на 100%, и затем подвергали механической полировке на шлифовальной бумаге с абразивом разной дисперсности и финишной полировке на Struers LaboPol с использованием суспензии на основе оксида кремния. Предварительная деформация необходима для формирования однородной рекристаллизованной структуры в сплаве благодаря динамической рекристаллизации. На образцы было нанесено по две сетки: крупная и мелкая размерами $100 \times 100 \text{ м}^2$ и $40 \times 40 \text{ м}^2$ соответственно. Шаг маркерных линий, перпендикулярных оси растяжения, также варьировался: с шагом 10 мкм для определения межзеренной деформации и 2,5 мкм для определения внутризеренной деформации для крупной сетки и 2,5 мкм и 0,5 мкм соответственно для мелкой сетки. Параметры маркерных сеток были выбраны исходя из исходной структуры и размера зерна сплава, глубина сеток составляла 0,2 мкм. Редко расположенные линии сетки дают возможность количественно измерить деформацию, вносимую зернограницным скольжением (ЗГС), которое рассчитывали по межзеренному смещению линий сетки на границе зерен и углу поворота зерна относительно оси растяжения при заданных режимах деформации. Методика подробно обсуждена в работе [9]. Внутризеренная деформация (внутризеренное дислокационное скольжение - ВДС) рассчитана с использованием уравнения $\epsilon_i = \ln(a_0/a_i)$, где a_0 - расстояние между поперечными линиями сетки до деформации, a_i - расстояние между теми же линиями сетки после деформации. На этих же участках вычисляли вклад, вносимый складчатыми зонами формирующимися вблизи поперечных границ зерен, и, в большинстве случаев, являющихся результатом действия диффузионной ползучести (ДП). Долю полосчатых (складчатых) зон оценивали по результатам измерений их ширины вдоль секущих в направлении растяжения в области сетки.

Образцы с нанесенными маркерными сетками последовательно растягивали с заданной деформацией при температуре 480 °С и скорости $2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ до $0.69+0.22$ и затем до деформации $0.69+0.47$ и $0.69+0.58$. На рисунке 1 представлены изменения микроструктуры поверхности образца с маркерными линиями в результате деформации.

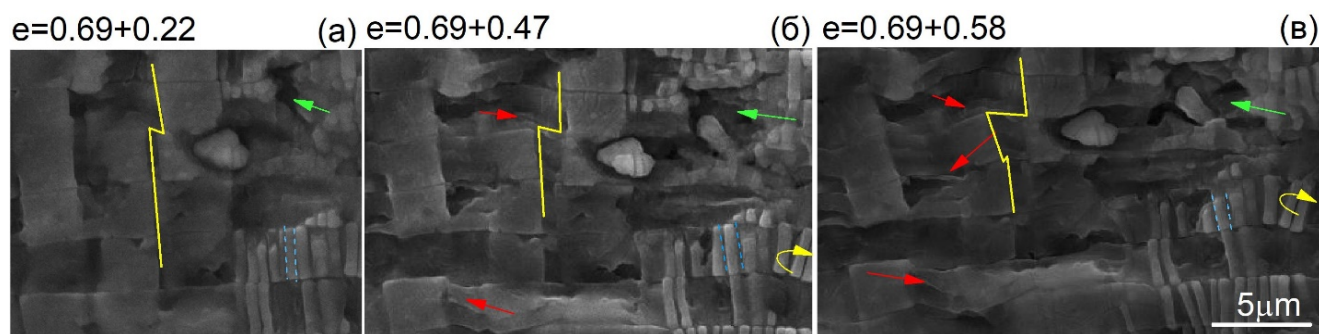


Рис. 1. – Эволюция поверхности Al-Zn-Mg-Ni-Zr-Sc сплава с маркерными сетками после сверхпластической деформации при температуре 480 °С и скорости деформации $2 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$

На поверхности образца сплава выявлены смещения маркерных линий, развороты зерен и образование широких складчатых зон. Проведены измерения смещений линий, величина которых увеличивается с увеличением деформации (Таблица 1). Вклад зернограницного скольжения увеличивается с 35% после деформации 0,2 до 51% после деформации 0,4-0,5. Вклад диффузионной ползучести составляет 20% и не меняется с увеличением степени деформации.

Работа выполнена под руководством к.т.н. доцента кафедры МЦМ НИТУ МИСиС Михайловская А.В.

Образцы получены в рамках Гранта РФ № 19-79-00353, анализ вкладов действующих механизмов высокоскоростной сверхпластической деформации проведен при поддержке Гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-1752.2022.4.

Список литературы:

1. Chokshi A.H., Mukherjee A.K., Langdon T.G. Superplasticity in advanced materials // Mater. Sci. Eng. R. 1993.
2. Jiang D. et al. Microstructure and superplasticity of an Al-Zn-Mg-Cu alloy // J. Mater. Sci. 1999.
3. Xu C. et al. Severe plastic deformation as a processing tool for developing superplastic metals // J. Alloys Compd. 2004. Vol. 378, № 1–2. P. 27–34.
4. Langdon T.G. Achieving superplasticity in ultrafine-grained metals // Mech. Mater. 2013.
5. Mikhaylovskaya A. V. et al. Superplastic behaviour of Al-Mg-Zn-Zr-Sc-based alloys at high strain rates // Mater. Sci. Eng. A. 2016. Vol. 659. P. 225–233.
6. Yakovtseva O.A. et al. Experimental study of the superplastic deformation mechanisms of high-strength aluminum-based alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2020. Vol. 788. P. 139639.
7. Masuda H. et al. Three-dimensional characterization of superplastic grain boundary sliding inside Al-Zn-Mg-Cu alloy sheet // Scr. Mater. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 164. P. 82–85.
8. Yakovtseva O., Tomas A., Mikhaylovskaya A. Surface and internal structural markers for studying grain boundary sliding and grain rotation // Mater. Lett. 2020. Vol. 268.
9. Portnoy V.K., Novikov I.I. Evaluation of grain boundary sliding contribution to the total strain during superplastic deformation // Scr. Mater. 1998. Vol. 40, № 1. P. 39–43.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05X22AG15H8MФ

Черненко Д.В.

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

Повышение долговечности и надёжности деталей из аустенитных коррозионностойких сталей, работающих в условиях высоких контактных нагрузок, при низких температурах, связано с проблемой износостойкости таких сталей [1]. Одним из эффективных способов увеличения их износостойкости является легирование коррозионностойких сталей азотом, который обеспечивает твердорастворное и деформационное упрочнение аустенита. В научной литературе отсутствуют данные о износостойкости азотосодержащих коррозионностойких аустенитных сталей при криогенных температурах.

Таким образом целью данной работы является изучение износостойкости, разработанной в ИМЕТ РАН коррозионностойкой азотосодержащей аустенитной стали 05X22AG15H8MФ при – 196 °С.

Сталь 05X22AG15H8MФ выплавляли в индукционной печи. Слитки стали Ø 90 мм ковали при 1150÷1100°С на заготовки 14х14мм. Прутки послековки были подвергнуты механической обработке с целью получения образцов Ø10мм и длиной 30мм и последующей закалки от 1100°С. Химический состав стали приведен в таблице 1. Испытания на износостойкость проводили при $T_{исп} = + 20, -196^{\circ}\text{C}$ на новой уникальной установке, разработанной д.т.н. Е.В. Блиновым по схеме: «испытуемый образец - контртело» при нагрузке 1 кг, со скоростью вращения 260 м/мин. В качестве контртела применяли диск из той же стали 05X22AG15H8MФ (20 HRC). Для определения $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения при деформации, использовали многофункциональный вихретоковый прибор МВП-2М.

C	N	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	S	P
0,04	0,52	21,3	8,2	15,4	1,9	0,31	0,14	0,005	0,005

Таб. 1. Химический состав стали 05X22AG15H8MФ

Результаты испытания показали, как видно из рисунка 1, что сопротивление износу у исследуемой стали выше при $T_{исп} = - 196^{\circ}\text{C}$, чем при $T_{исп} = +20$ °С. Опреде
поверхности контакта образца с контртелом, показало отсутствие магнитных фаз.

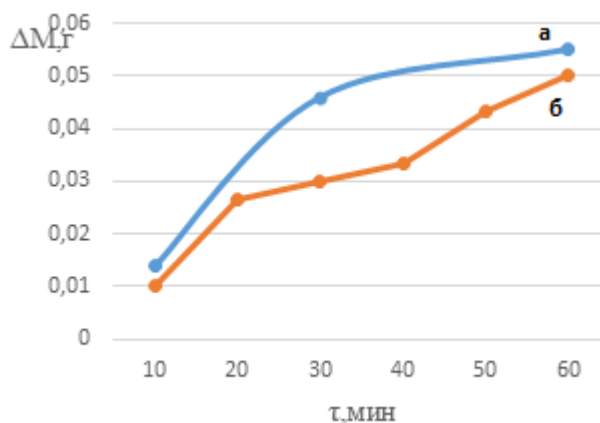


Рисунок 1. Результаты проведения испытаний на износ стали 05X22AG15H8MФ (а) – при +20°C, б) при – 196°C).

Таким образом, повышение сопротивляемости потери массы связано не с $\gamma \rightarrow \alpha$ превращением, а с деформационным упрочнением аустенита стали.

Энергия дефектов упаковки (ЭДУ) стали 05X22AG15H8MФ по предварительным расчётам [2], имела величину 16 мДж/м². Понижение температуры проведения испытаний приводит к понижению ЭДУ, повышая коэффициент упрочнения исследуемой стали.

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

Список литературы

1. Блинов Е.В. Развитие систем легирования и создания аустенитных высокоазотистых сталей для тяжело нагруженных изделий криогенной техники: дис. д-р. материаловедение наук: 05.16.01. - 2018 - 329 с.
2. Влияние углерода и азота на энергию дефектов упаковки аустенитных сталей / В.М. Блинов, А.М. Глезер, И.О. Банных [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2021. – № 8. – С. 13-20

ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПРОКАТКОЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНОГО СПЛАВА CU-MG Ткачев М. С.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
1196634@bsu.edu.ru*

В качестве материала исследования был выбран сплав Cu-0,23%Mg (вес.%). Сплав системы Cu-Mg был прокован при температуре 800 °С до степени деформации 0,6 для формирования зеренной структуры в слитке. Равноканальное угловое прессование (РКУП) проводили при комнатной температуре по маршруту Вс в матрице с углом пересечения каналов 90°. За один проход величина накопленной деформации составляла около 1,2. Осуществлялось 4 и 8 проходов РКУП. Холодную прокатку проводили при комнатной температуре со степенью обжатия, близкой к 45%, 65%, 95%. Степень деформации за каждый проход составляла 15-20 %. Образцы для физико-механических исследований вырезали из заготовки вдоль направления прокатки, перпендикулярно плоскости прокатки. Механические свойства были определены с помощью испытаний на одноосное растяжение на испытательной машине Instron 5882. Предел прочности после обжатия 95% составляет 520 МПа, 660 МПа и 675 МПа для образцов после 0, 4 и 8 проходов РКУП, соответственно.

Относительное удлинение в исходном состоянии достигает 40%. РКУП приводит к падению пластичности до 30-31%. Прокатка сопровождается значительным падением пластичности до 10% после 45% обжатия и дальнейшим снижением до 7% после 95% прокатки. Пластичность образцов после РКУП и прокатки со степенью 45-65% превышает пластичность крупнозернистых образцов на 1-2%. После 95% прокатки пластичность сплава Cu-Mg вне зависимости от исходно состояния достигает 7%. В сплаве системы Cu-Mg в исходном состоянии электрическая проводимость составляет 83% IACS (% от электрической проводимости чистой отожженной меди).

С ростом степени обжатия при прокатке происходит падение проводящих свойств, причем электрическая проводимость примерно одинакова вне зависимости от числа проходов РКУП.

Электрическая проводимость сплава после прокатки на 1-3% выше, чем после РКУП и прокатки. После 0, 4 и 8 проходов РКУП и 95% прокатки электрическая проводимость медного сплава CuMg составляет 78% IACS, 77 % IACS и 76% IACS, соответственно.

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 21-79-00062, <https://rscf.ru/project/21-79-00062/> с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ", деятельность которого финансово поддерживается Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-690 (уникальный идентификатор проекта RF----2296.61321X0030).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РУЧНОЙ АРГОДУГОВОЙ СВАРКОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СВАРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ

Костина В.С.

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

Создание новых конструкционных материалов, обладающих повышенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью, хладостойкостью и износостойкостью, сопровождается развитием технологии их применения. Одним из перспективных материалов являются аустенитные коррозионностойкие стали с высокой равновесной концентрацией азота. К настоящему времени имеются достаточно обширные фундаментальные знания о влиянии легирующих элементов на структуру и свойства этих сталей, механизмах фазо- и структурообразования при термической и деформационной обработке [1-4]. Однако закономерности при проведении сварки высокоазотистых сталей до конца не определены. При неправильном выборе сварочной присадки, способа и/или режима сварки возможно возникновение критических дефектов сварного соединения в виде пор и трещин, значительное снижение механических и коррозионных свойств сварного соединения по сравнению с основным металлом.

Целью работы являлось получение сварных соединений высокоазотистой литейной стали марки 05X22AG15N8M2ФЛ (N ~ 0,57%) с использованием разработанной в ИМЕТ РАН сварочной проволоки с высоким содержанием азота (N ~ 0,55%) [5]. В качестве способа сварки была выбрана ручная дуговая сварка неплавящимся электродом в среде аргона. Ток сварки: 100-120 А, напряжение: 9 В.

Были получены бездефектные сварные соединения литой высокоазотистой стали с аустенитной структурой в каждой из зон, что подтверждено измерениями ферритометра. Содержание азота в металле шва не изменилось и составило 0,55 % масс. ± 0,01. Механические свойства сварного соединения имеют высокий уровень при испытаниях на растяжение ($\sigma_{0,2} = 362$ МПа, $\sigma_B = 664$ МПа; $\sigma_{0,2} = 374$ МПа, $\sigma_B = 710$ МПа) и ударный изгиб (220 Дж/см², 212 Дж/см²). Изучение изломов после испытаний на ударный изгиб показало, что они имеют вязкий ямочный характер.

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

Работа выполнена по гранту Президента МК-1100.2022.4 «Разработка физико-химических основ ресурсо- и энергоэффективной технологии сварки высокоазотистых аустенитных коррозионностойких сталей для получения сварных соединений с улучшенными эксплуатационными характеристиками».

Список литературы:

1. М. О. Speidel. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels // Mat-wiss. u. Werkstofftech. – 2006. – 37. – № 10. – Pp. 875-880.
2. Berns H. Manufacture and application of high nitrogen steels // ISIJ Int 1996. – 36 (7). – Pp. 909-904.
3. J. Foct. Future developments and applications of nitrogen-bearing steels and stainless steels // Sadha-na. – 2003. – Vol.28. – Parts 3-4. – Pp.731–737.
4. Simmons J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels // Materials Science and Engineering. Ser. A. – 1996. – Vol. 207. – Pp. 159-169.

5. Сварочная проволока с высоким содержанием азота. Патент РФ 2768949, приоритет от 16.04.2021 г., зарегистрирован 25.03.2022 г. Костина В.С., Костина М.В., Дормидонтов Н.А., Мурадян С.О.

МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ПЛЁНОК FE-TI-B

Харин Е.В.

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

В нанокристаллических ферромагнетиках магнитная природа коэрцитивности H_c и магнитной проницаемости μ объясняется моделью случайной магнитной анизотропии (МСМА).

Согласно МСМА в условиях, когда размер зерна $2R_c$ меньше длины обменного взаимодействия R_L , произвольно ориентированная локальная магнитная анизотропия $D^{1/2}H_a$ (на масштабе зерна $2R_c$), подавляется обменным взаимодействием на масштабе, так называемого, стохастического домена $2R_L$. Стохастический домен – область однородной намагниченности, размер которого $2R_L$ определяется конкуренцией энергий локальной магнитной анизотропии $D^{1/2}H_a$ и обменного взаимодействия. Поле анизотропии $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ на масштабе стохастического домена $2R_L$ определяет магнитный гистерезис в слабых магнитных полях. В случае отсутствия в магнитной структуре других источников магнитной анизотропии (автокорреляций), отличных от локальной магнитной анизотропии, которыми могут быть макронапряжения, неоднородности обменной энергии и др., может выполняться равенство $H_c \approx D^{1/2}\langle H_a \rangle$, т.е. величина поля магнитной анизотропии стохастического домена становится равной величине коэрцитивной силы. Следует отметить, что МСМА рассматривает локальную магнитную анизотропию на масштабе зерна.

Для количественной оценки параметров магнитной структуры $2R_L$, $2R_c$, $D^{1/2}H_a$ и $D^{1/2}\langle H_a \rangle$ достаточно широко используется метод корреляционной магнитометрии, основанный на анализе параметров, измеренных из законов приближения намагниченности к насыщению.

Изучение фазово-структурного состояния и магнитной структуры во взаимосвязи с статическими магнитными свойствами плёнок Fe-Ti-B, рассматриваемых как перспективные для получения сочетания высокой индукции насыщения и низкой коэрцитивной силы, является целью данной работы.

Пленки для исследования получены dc магнетронным осаждением. Составные мишени, представляющие собой металлический Fe диск, покрытый керамическими пластинами TiB₂, равномерно расположенными по зоне эрозии и занимающими 0, 8, 11, 15, или 30% площади Fe диска (в дальнейшем, плёнки серий I, II, III, IV, V соответственно), осаждали на стеклянные и изготовленные из Fe-Cr сплава подложки. Условия распыления: напряжение на катоде 600 В, сила тока 1,5 А, предварительный вакуум 10^{-4} Па, давление Ar 0.2 Па, время осаждения 15 мин. Параметры магнитной структуры оценивали из описания кривых намагничивания в сильных полях методом корреляционной магнитометрии.

Измеренные петли гистерезиса всех плёнок по форме качественно одинаковые, при этом они имеют гистерезисный участок, характеризуемый низким значением коэрцитивной силы H_c (0.6-6 кА/м) и низким значением относительной остаточной индукции ($B_r/B_s = 0.07-0.37$), а также бесгистерезисный почти линейный участок в диапазоне полей от коэрцитивного до начала приближения к насыщению (16-160 кА/м). Отметим, что плёнка V, несмотря на аморфную структуру и сильное легирование, остаётся сильным ферромагнетиком, что выражено в наличии коэрцитивной силы и остаточной намагниченности в сочетании с индукцией насыщения 0.3 Т. Следует отметить, что наличие почти линейного участка петли гистерезиса в широком диапазоне полей у всех плёнок свидетельствует о перспективности их применения для получения линейного выходного сигнала датчика, работающего в широком диапазоне магнитных полей.

Полученные для исследованных плёнок кривые намагничивания в полях до 1200 кА/м описаны по методу корреляционной магнитометрии с помощью закона приближения намагниченности к насыщению:

$$B(H) = B_s [1 - (1/2)(D^{1/2}H_a)^2 / (H^2 + H^{1/2} H_R^{3/2})], \quad (1)$$

где B_s индукция насыщения, $D^{1/2}H_a$ среднеквадратичная флуктуация эффективного локального (на масштабе зерна $2R_c$) поля анизотропии и обменное поле H_R .

Зная величины $D^{1/2}H_a$ и H_R , можно определить величину эффективного поля анизотропии стохастического домена по формуле

$$D^{1/2}\langle H_a \rangle = (D^{1/2}H_a)^4 / H_R^3 \quad (2)$$

и относительный размер стохастического домена по формуле

$$R_L/R_c = (H_R/D^{1/2}H_a)^2, \quad (3)$$

где величину R_c можно условно принять за размер зерна, определённый методом XRD.

Индукция насыщения плёнок серий II и III, в которых образуется твёрдый раствор $\alpha\text{Fe}(\text{Ti})$, $B_s \approx 1.6$ Т, значительно меньше, чем у Fe плёнок серии I, имеющих $B_s \approx 2.1$ Т, вследствие образования твёрдого раствора $\alpha\text{Fe}(\text{Ti})$ и насыщения аморфной фазы бором, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия. Увеличение суммарного содержания Ti и В в плёнках серий IV и V до соответственно 20.5 и 42.8 at.% приводит к дальнейшему уменьшению индукции насыщения плёнок до $B_s \approx 0.8$ и 0.3 Т. Это связано с формированием неферромагнитной фазы TiB_2 (плёнки серии IV) и увеличением объёмной доли аморфной фазы.

Величины R_L/R_c , оценённые по формуле (3) равны 29, 13, 40, 9 и 83 для плёнок серий I, II, III, IV и V соответственно. Немонотонное изменение значения $R_L/R_c = (H_R/D^{1/2}H_a)^2$ связано с тем, что все 4 параметра, определяющие величину отношения R_L/R_c ($D^{1/2}H_a$, A , M_s и R_c), по-разному зависят от фазово-структурного состояния плёнок, которое, в свою очередь, изменяется в различных плёнках.

Локальное поле анизотропии $D^{1/2}H_a$ значительно увеличивается в плёнках IV и V, по сравнению с плёнками I, II, III. Это объясняется следующим. Поскольку поле $D^{1/2}H_a$ является эффективным, оно включает в себя, помимо магнитокристаллической анизотропии, другие виды магнитной анизотропии, такие как магнитоупругая (микродеформация на масштабе зерна), магнитостатическая (неферромагнитные фазы или фазы с другой намагниченностью, граничащие с основной ферромагнитной фазой и др.). В этой связи наблюдаемое значительное увеличение $D^{1/2}H_a$ у плёнок IV и V, по сравнению с плёнками II и III, помимо высокой микродеформации в зерне ОЦК фазы, характерной для всех плёнок, является следствием: (а) формирования неферромагнитной фазы TiB_2 , граничащей с зёрнами ОЦК фазы; (б) увеличения в структуре объёмной доли аморфной фазы с нарастающим обогащением её атомами/ионами В и Ti. Обращает внимание близость величин $D^{1/2}H_a$ у плёнок IV и V при формирующемся в них диапазоне размера зерна ферромагнитной фазы (1.5-5 нм) и объёмной доли аморфной фазы. Это указывает на сходство их эффективной локальной магнитной анизотропии.

Величина обменного поля H_R в плёнках серии II незначительно, в пределах доверительного интервала, уменьшается в сравнении с плёнками I, слабо растёт в плёнках III, затем растёт в плёнках IV и существенно возрастает в плёнках V. Наблюдаемое изменение величины H_R отражает её обратную зависимость от величины индукции насыщения B_s и размера зерна $2R_c$: $H_R = 2A/(M_s R_c^2)$ где A – обменная энергия. Усиление неравенства $D^{1/2}H_a < H_R$ в плёнках V по сравнению с плёнками IV означает, что в плёнках V значение R_L/R_c больше, а величина $D^{1/2}H_a$ меньше, соответственно, чем в плёнках IV (формула 3). Сходство локальной магнитной анизотропии в плёнках IV и V, что уже отмечалось выше, хорошо согласуется с полученными данными о фазово-структурном состоянии и о форме петель гистерезиса этих плёнок. Форма петель свидетельствует о существовании обменного взаимодействия между зёрнами ОЦК ферромагнитной фазы, независимо от их размеров (1.5-20 нм) и количества аморфной фазы в структуре. Это объясняется образованием в аморфных сплавах Fe-V микрообластей с ближним порядком тетрагональной или орторомбической, в зависимости от содержания В, ферромагнитной фазы Fe_3V , а также областей с ближним порядком αFe , содержащего примеси В в виде атомов замещения.

Равенство величин H_c и $D^{1/2}H_a$ в плёнках IV и V свидетельствует об определяющем влиянии стохастических доменов на коэрцитивную силу в этих плёнках. Иными словами, в плёнках IV и V эффективное поле анизотропии стохастического домена равно внешнему полю, в котором ферромагнетик начинает перемагничиваться.

Следует отметить, что в плёнках серий I, II и III величины H_c гораздо больше, чем $D^{1/2}H_a$. В таких плёнках коэрцитивная сила определяется макроскопической магнитной анизотропией, которая в процессе намагничивания подавляется слабым внешним магнитным полем и не связана по своей природе с локальной магнитной анизотропией. Это означает, что в этих плёнках в формировании коэрцитивной силы должны играть роль, помимо поля анизотропии $D^{1/2}H_a$ на масштабе стохастического домена, такие дополнительные факторы как макронапряжение, неоднородности обменной энергии в областях отличных по протяжённости от R_L и другие автокорреляции, не связанные с локальной магнитной анизотропией, влияние которых на величину H_c в рамках настоящей работы не рассматривается.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН).

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ И СВМПЭ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Некрасов И.К.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", igor05071997@mail.ru

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) – материалы анизотропные. Их особенность и отличие от изотропных материалов заключается в том, что в них присутствует межфазная граница между слоями ПКМ. Межфазная граница является компонентом материала, ее можно рассматривать как один из слоев ПКМ. Ее отличие от других компонентов в том, что она образуется при формировании ПКМ и является результатом физико-химического взаимодействия между слоями.

Одной из проблем создания ПКМ из керамических дисков и сверх высокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является низкая адгезия керамики к полимеру. С помощью применения обработки потоком низкоэнергетических ионов, формируемых в высокочастотной емкостном разряде, возможно увеличение адгезии керамики к СВМПЭ [1]. Благодаря этому межфазная граница обретает наноструктуру. В данной работе рассмотрены малоугловые рентгеновские рассеяния образцов (жгутов) СВМПЭ, обработанных и необработанных потоком низкоэнергетических ионов, с целью определения влияния данного метода на структуру СВМПЭ.

Эксперимент выполнен на малоугловом рентгеновском дифрактометре NanoStar фирмы Bruker, оборудованном двумерным координатным детектором HI Star. Общий вид полученных картин малоуглового рассеяния показан на рис. 1а. Рассматривались два вида СВМПЭ-волокна.

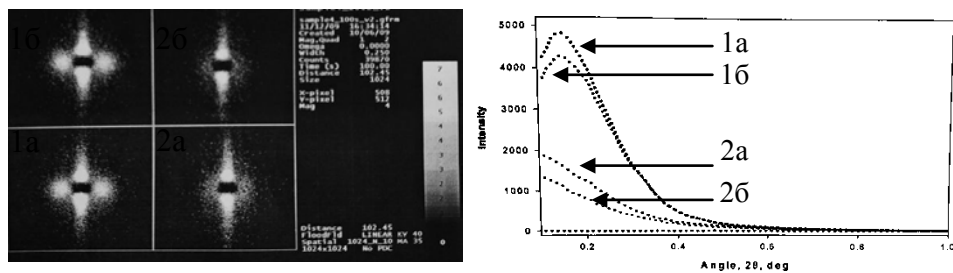


Рис. 1. – Картины рассеяния (слева) и дифракционные кривые (справа). 1а – обработанный 1-ый вид, 1б – необработанный 1-ый вид; 2а – обработанный 2-ой вид, 2б – необработанный 2-ой вид.

Интегрирование двумерных дифрактограмм позволило получить дифракционные кривые, приведенные на рис.1б. При этом интегрирование проводилось в конусообразных областях, так как характер рассеяния и его причины в меридиональной и экваториальной плоскостях различны. При этом имеющиеся экваториальные рефлексы на дифрактограммах образцов 1-го вида соответствуют так называемому большому периоду, т.е. чередованию аморфных и кристаллических областей вдоль оси волокон. Для образцов 2-го вида экваториальный рефлекс отсутствует, и наблюдается сферически-симметричное рассеяние, более характерное для изотропных, а не ориентированных систем.

Данные для модифицированных образцов указывают на более высокую степень совершенства кристаллитов. В целом малоугловое рассеяние от исследованных образцов сопровождается закономерным увеличением интенсивности рассеяния при переходе от исходных к модифицированным образцам, что может быть следствием повышения степени порядка внутри кристаллических доменов и (или) выравнивания электронной плотности аморфной фазы.

Данное исследование дает уверенность в применении метода обработки потоком низкоэнергетических ионов при создании ПКМ на основе СВМПЭ и керамических дисков, так как обработка не ухудшает (даже улучшает) степень порядка внутри кристаллических доменов. Это в свою очередь сказывается на прочностных характеристиках полимера и в целом композиционного материала.

Выражение благодарности. Особая благодарность выражается научному руководителю, д.т.н. Абдуллину Ильдару Шаукатовичу, за чуткое руководство и всецелое посвящение общему делу.

Список литературы:

1. И. К. Некрасов и др. Влияние низкоэнергетических ионов неравновесной низкотемпературной плазмы на формирование полимерных композитов на основе СВМПЭ-волокнутого материала / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022. – с. 498-510

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Неруцкая А.В.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, angelinaneruckaya@list.ru

Среднеуглеродистые легированные стали нашли широкое применение в энергетическом, тяжелом машиностроении, судостроении, для изготовления высоконагруженных деталей и конструкций. В связи с развитием техники требуется новые материалы, обладающие более высокой прочностью при сохранении достаточной для практического применения пластичностью по сравнению со сталями, применяющимися в настоящее время.

Одним из перспективных путей решения отмеченной проблемы повышения прочности среднеуглеродистых легированных сталей, является легирование их ванадием. Температура нагрева под закалку таких сталей влияет на структуру, так как определяет количество растворившихся карбидов и соответственно количество углерода в твердом растворе. поэтому целью данной работы было исследование влияния температуры закалки на структуру и механические свойства среднеуглеродистой легированной стали 50X2H3MФ. Химический состав данной стали приведен в таблице 1.

Сплав	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	V	Fe
50X2H3MФ	0,48	1,31	2,96	0,59	0,38	0,19	0,72	ост.

Табл. 1 -Химический состав сплава 50X2H3MФ

Исследования проводились на образцах представленные в виде прутков Ø 40мм. Слиток Ø 90мм нагревали под ковку с печью до 1150 ÷1160 температура конца ковки 900 °С. После в виде трещин или заковов. Измерения твердости проводились методом Роквелла в соответствии с ГОСТ 9450-76 [1]. Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на установке Instron 3382. Испытания на ударный изгиб в соответствии с ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 9450-76 на маятниковом копре Zwick/Roell Amsler RKP-450.

Исследования влияния температуры закалки проводились в интервале температур от 700 °С до 1200 °С, с выдержкой в15 мин и охлаждением в масле

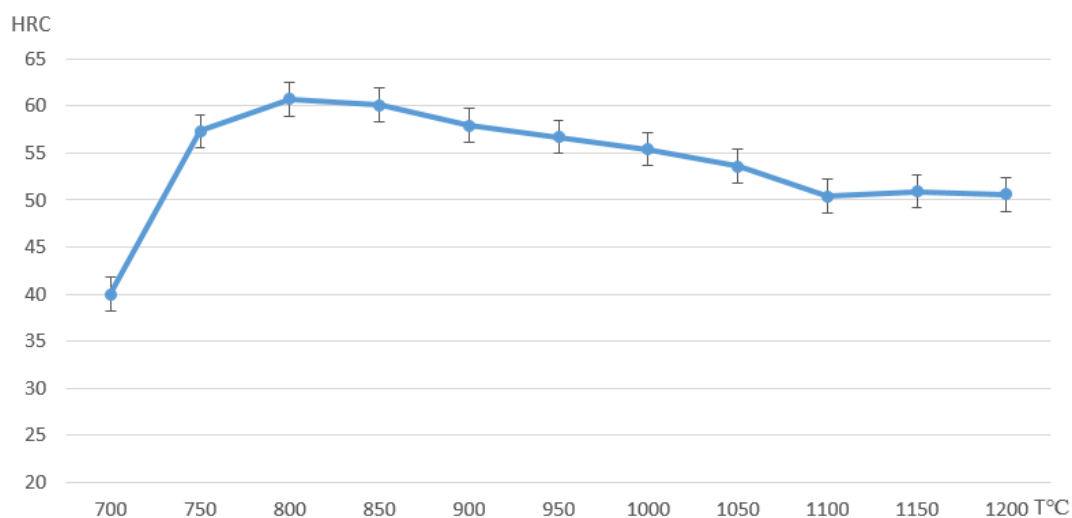


Рис. 1 – График зависимости средних значений твердости от температуры закалки для сплава 50X2H3MФ

Повышение твердости стали 50X2H3MФ в интервале температур 700-800°C 50X2H3MФ связано с растворением частиц карбидов и увеличением концентрации углерода в мартенсите.

Максимальная твердость стали 50X2H3MФ достигается после закалки от 800 °С. Увелич температуры закалки выше 800 °С сопровождается дальнейшим растворением карбидных частиц, что приводит к увеличению количества остаточного аустенита и росту зерна, что приводит к снижению твердости и прочности исследуемой стали.

Автор выражает благодарность д.т.н. Банных И.О.

Список литературы:

1. ГОСТ 9013-59 "Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу." от 01.01.1960 № 9013-59 // М.: ИПК Издательство стандартов. – 2002
2. ГОСТ 1497-84 "Металлы. Методы испытаний на растяжение" от 16.07.1984 № 2515 // М.: Стандартинформ. – 2008
3. ГОСТ 9454-78 "Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах" от 17.04.1978 № 1021 // М.: Издательство стандартов. - 1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТУЮ ЛЕГИРОВАННУЮ СТАЛЬ СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ АЗОТОМ

Мамыкин Н.И.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
matykin_99n@mail.ru

Среднеуглеродистые легированные стали нашли широкое применение в энергетическом и тяжелом машиностроении, судостроении, в качестве материала для нагруженных деталей и конструкций. В связи с развитие машиностроения требуются материалы, имеющие более высокие механические свойства по сравнению с применяемыми в настоящее время.

Одним из перспективных путей решения проблемы повышения уровня механических свойств среднеуглеродистых легированных сталей является дополнительное их легирование азотом. Уровень прочности таких сталей будет в значительной степени определяться количеством мартенсита в структуре, а также количеством растворенных в нем элементов внедрения – углерода и азота. Температура закалки может существенным образом влиять на содержание углерода в мартенсите, и как следствие на фазовый состав. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния температуры закалки на среднеуглеродистую легированную сталь со сверхравновесным содержанием азота 30XHAM2, химический состав которой представлен ниже (таб. 1).

Сталь	Содержание элементов, %									
	C	N	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	Fe
УДУКС СА	0,29	0,12	1,2	0,79	1,78	0,09	0,08	0,015	0,002	Ост.

Таб. 1 -Химический состав сплава УДУКС СА

Выплавку исследуемого материала проводили сплавлением чистых шихтовых материалов на установке ЭШПД. Образцы подвергали ковке при температуре 900-1150°C. Кованые образцы отправили на прокатку на стане ДУО-320. Закалка проводилась в лабораторной индукционной камерной печи СНОЛ от 700 до 1150 °С с шагом 50 °С, выдержкой 15 минут и последующим охлаждением в масле. От выбранных температур производили измерение твердости HRC (ГОСТ 9013-59). Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на установке Instron 3382. Испытания на ударный изгиб в соответствии с ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 9450-76 на маятниковом копре Zwick/Roell Amsler RKP-450.

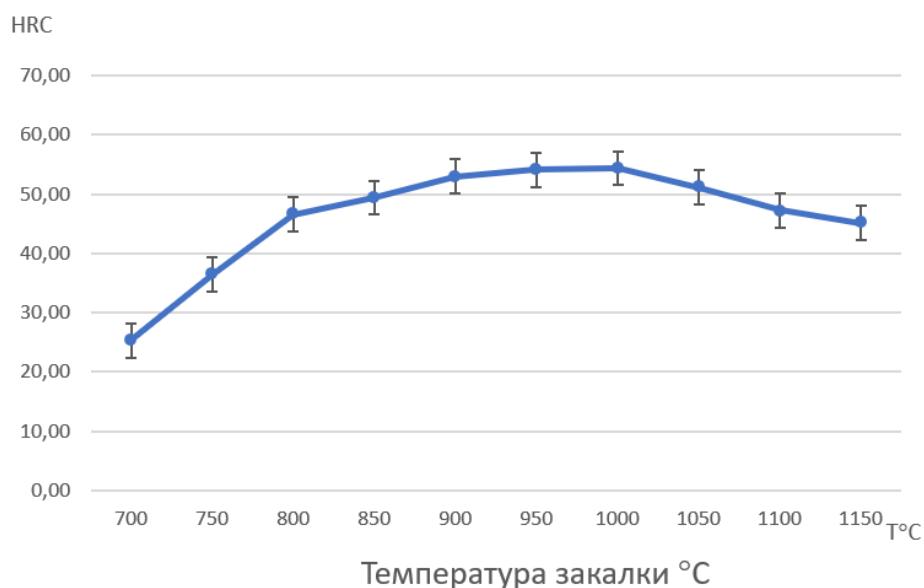


Рис. 1 - Зависимость твердости от температуры закалки

В интервале температур 700-1000 °С твердость повышается благодаря увеличению количества мартенсита. Это объясняется протеканием в сплаве процессов растворения карбидов, а также насыщением мартенситной фазы углеродом. Максимальная твердость (54 HRC) и прочность (2020 МПа) при сохранении достаточного для практического использования уровня пластичности (1570 МПа) и ударной вязкости (0,92 КСУ) достигается при температуре закалки 1000°С.

При температурах закалки выше 1000°С происходит дальнейшее растворение карбонитридных частиц, что приводит к образованию большего количества остаточного аустенита, и как следствие – снижению твердости и прочности исследуемой стали 30XHAM2.

Благодарность руководителю к.т.н. Лукину Е.И.

Список литературы:

1. ГОСТ 9013-59 "Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу." от 01.01.1960 № 9013-59 // М.: ИПК Издательство стандартов. – 2002
2. ГОСТ 1497-84 "Металлы. Методы испытаний на растяжение" от 16.07.1984 № 2515 // М.: Стандартинформ. – 2008
3. ГОСТ 9454-78 "Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах" от 17.04.1978 № 1021 // М.: Издательство стандартов. - 1994

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО-ФЕРРИТНОЙ СТАЛИ 08X17AN2Ф

Лукин Е.И

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

flattop@yandex.ru

Детали, которые составляют систему отвода выхлопных газов автомобилей, широкого использования обычно изготавливают из тонколистовой стали с низким содержанием углерода. Это обеспечивает возможность получения необходимых профилей методами штамповки.

В связи с повышенной температурой эксплуатации изделий более перспективными являются хромсодержащие (Cr > 15%) стали типа 14X17H2. Основными их недостатками является пониженная прочность при температурах выше 400°С и недостаточная коррозионная стойкость. Одним из перспективных путей решения отмеченных проблем является замена углерода на азот, так как при T > 400°С коэффициент диффузии азота ниже, чем углерода, что приводит к меньшему разупрочнению азотсодержащих сталей по сравнению с углеродсодержащими.

Целью настоящей работы было изучение влияние температуры отпуска на структуру и механические свойства новой экономнолегированной азотосодержащей мартенситно-ферритной стали 08X17AH2Ф.

Сталь 08X17AH2Ф выплавляли в индукционной печи. Слитки стали $\varnothing 90$ мм ковали при $1150\div 1170^\circ\text{C}$ на заготовки 40×40 мм, температура концаковки $950-900^\circ\text{C}$. Послековки заготовки подвергали горячей прокатке в интервале температур $1100-850^\circ\text{C}$, холодной прокатки и последующей термической обработкой. Рентгеноструктурный анализ прокатанных образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-4. Использовали CoK_α излучение с Fe-фильтром. Для оценки технологической пластичности проводили испытания на гиб. Твердость образцов измеряли по Роквеллу при нагрузке 150 кг в соответствии с ГОСТ 9013-59, испытания на ударный изгиб в соответствии с ГОСТ 9454-78 и ГОСТ 9450-76 на маятниковом копре Zwick/Roell Amsler RKP-450.

Для углеродистых сталей типа X17H2 характерна повышенная ударная вязкость при $+20^\circ\text{C}$ после закалки и последующего низкотемпературного ($\leq 450^\circ\text{C}$) и высокотемпературного ($\geq 600^\circ\text{C}$) отпуска. Отпуск при $450 - 580^\circ\text{C}$ приводит к низкой вязкости разрушения – отпускной хрупкости ($\text{KCU} = 0,1-0,3 \text{ МДж/м}^2$), с появлением хрупкого межзеренного разрушения, связанным с сегрегацией фосфора, хрома и никеля, образованием карбидов Cr_{23}C_6 [1].

Прочность (HRC) и ударная вязкость (KCU) азотосодержащей стали 08X17AH2Ф зависит от температуры отпуска (рис. 1, 2).

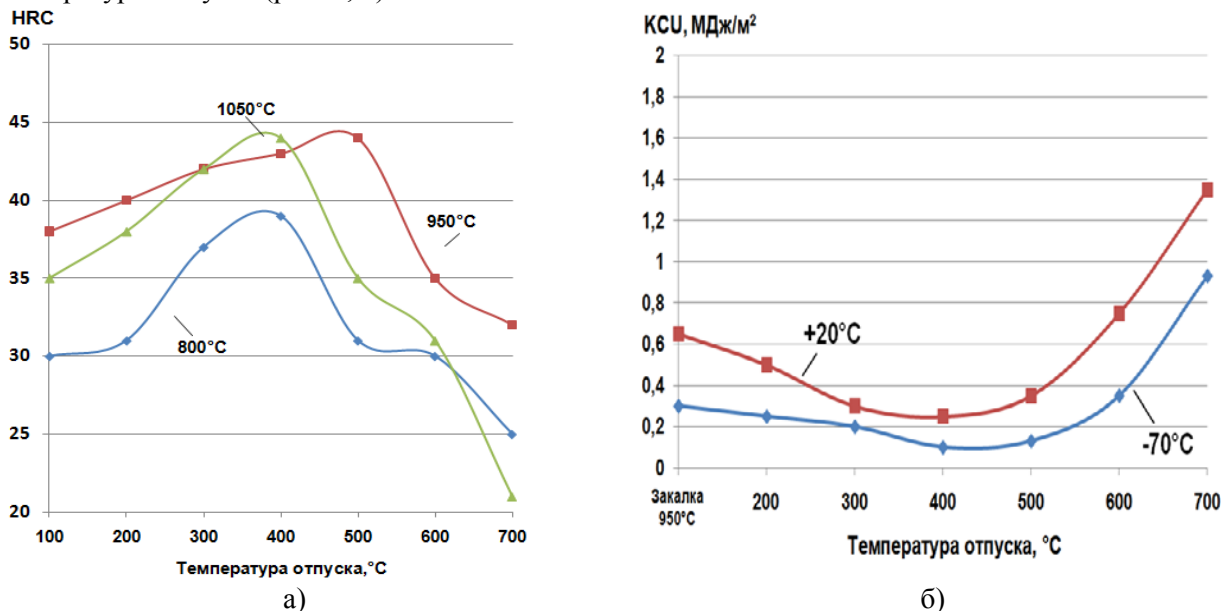


Рисунок 1 – Влияние температуры отпуска на: твердость (HRC) стали 08X17AH2Ф закаленной от 800, 950, 1050°C (а) и ударную вязкость при $+20$ и -70°C стали 08X17AH2Ф после закалки от 950°C .

Уровень этих механических свойств в большей степени зависит от количества выделяющихся из мартенсита при нагреве $300 - 500^\circ\text{C}$ мелкодисперсных частиц карбонитридов $\text{Cr}(\text{C},\text{N})$ и величиной коагуляции этих фаз при повышенных температурах отпуска ($600-700^\circ\text{C}$). Нагрев в стали 03X17H2AФ при температурах $200, 300, 400, 500, 600$ и 700°C приводит к незначительному изменению количества мартенсита, феррита и остаточного аустенита (рис. 3), кроме параметра решетки мартенсита, который уменьшается от $2,879 \text{ \AA}$ до $2,869 \text{ \AA}$ из-за обеднения α – твердого раствора углеродом и азотом в результате выделения карбонитридов типа $\text{Cr}(\text{C},\text{N})$. Высокотемпературный фазовый анализ подтвердил, что количество мартенсита и остаточного аустенита при нагреве в интервале от 20 до 700°C не изменяется, а параметр решетки α – фазы мартенсита уменьшается от $2,909 \text{ \AA}$ до $2,880 \text{ \AA}$ в результате образования карбонитридов типа $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$.

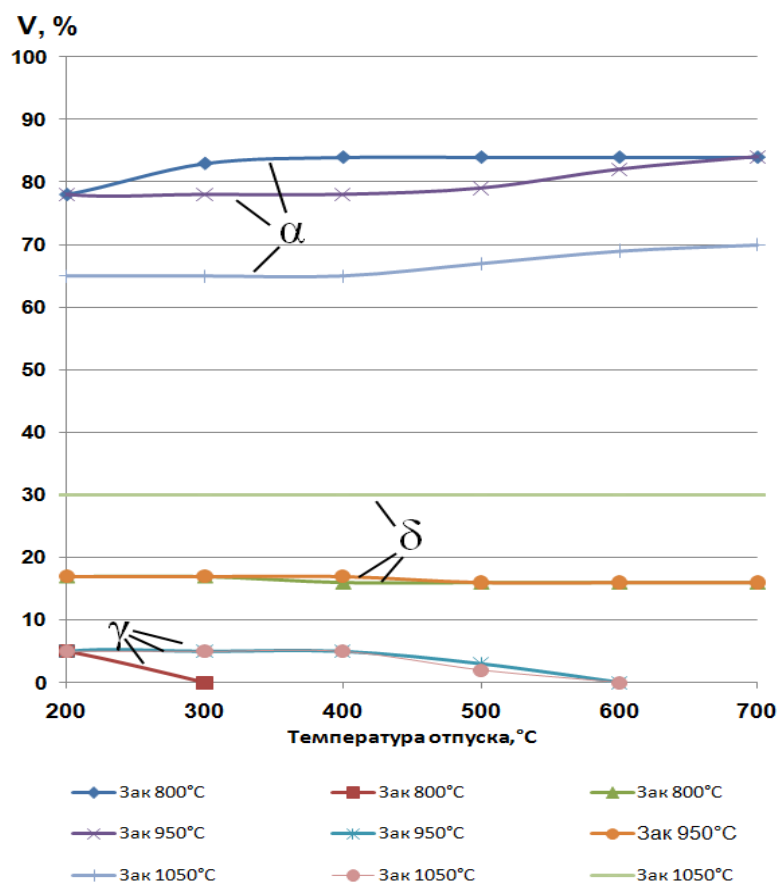


Рисунок 2 - Влияние температуры отпуска стали 08X17AH2Ф на количество мартенсита (α), δ -феррита, остаточного аустенита (γ) и после закалки от 800, 950, 1050°C.

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

Список литературы:

1. Liu Ning, Deug Zhonggang, Huaag Menneg. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of martensitic-ferritic stainless steel containing 17% Cr and 2% Ni. *Materials Science and Technology*. November 1991. v.7. p.1057-1062.
2. Хромоникелевая нержавеющая сталь марки X17H2 (ЭИ268). Стали и сплавы с особыми свойствами. Справочник. *Металловедение*. т.2. с. 1358 – 1363.
3. Berns H., Ehrhara R. Carbon on nitrogen alloyed quenched and tempered stainless steels comparative study. *Steel research* 1996. v.67. № 8. p. 343 – 349.
4. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. Азот как легирующий элемент в сплавах на основе железа. Труды школы – семинара «фазовые и структурные превращения в сталях». 25 – 30 ноября. 2002. Магнитогорск. с.157 – 192.
5. Гудремон Э. Специальные стали. М. *Металлургия*. 1966.
6. K. P. Balan, A. V. Reddy, D. S. Sarma. Austenite precipitation during tempering in 16Cr-2Ni martensitic stainless steels. *Scripta Materialia*. 1998. Vol. 39. No. 7. pp. 901–905.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПФ Ti-Ni
Карелин Р.Д.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, RDKarelin@gmail.com

Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе системы Ti-Ni (никелид титана) являются функциональными материалами, обладающими уникальным комплексом механических и эксплуатационных характеристик. Успешное применение СПФ Ti-Ni в различных областях техники и медицины предполагает рациональное сочетание современных технологий производства и методов управления их функциональными характеристиками, позволяющее наиболее полно реализовать

потенциал этих сплавов. Перспектива повышения комплекса свойств СПФ Ti-Ni связана с формированием в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Эффективным способом получения УМЗ структур является термомеханическая обработка (ТМО), включающая интенсивную пластическую деформацию (ИПД). В ранее проведенных исследованиях была показана перспективность применения равноканального углового прессования (РКУП) в квазинепрерывном (КН) режиме для формирования нанокристаллической структуры и увеличения комплекса механических и функциональных свойств СПФ Ti-Ni. Прутки после РКУП имеют размер, достаточный для его использования в качестве заготовки для получения небольших изделий, работающих с использованием эффекта памяти формы, различного назначения. Однако, для получения как объемных, так и длинномерных полуфабрикатов СПФ Ti-Ni с улучшенным комплексом свойств необходимо исследовать возможность применения дополнительной ТМО, например методом ротационной ковки (РК). В данной работе представлены результаты исследования влияния различных режимов РК при пониженных температурах деформации и комбинированной ТМО на формирование структуры и комплекса свойств СПФ Ti-Ni околоэквиатомного состава. В результате электронномикроскопическое исследование тонкой структуры СПФ TiNi было установлено, что после теплой РК (ТРК) при 450 °С в СПФ ТН-1 была получена смешанная субмикроструктурная структура: зерна диаметром от 100 до 250 нм с группировками субзерен такого же размера и высокой плотностью дислокаций. Средний размер структурных элементов составил 138 ± 15 нм. Понижение температуры ТРК до 350 °С также позволило получить смешанную субмикроструктурную структуру, но с большим количеством наноразмерных структурных элементов. После РК с диаметра 12 мм средний размер структурных элементов составил (126 ± 7) нм, а после ковки с диаметра 20 мм – (118 ± 7) нм. Данные результаты говорят о том, что ковка с большего диаметра приводит к незначительному дополнительному измельчению структуры. В результате сочетания традиционного РКУП за 6 проходов и ТРК при 500 °С в сплаве сформировалась смешанная субмикроструктурная структура, которая является более однородной по размеру, по сравнению со структурой, полученной после ТРК при 450 °С. Средний размер структурных элементов составил 127 ± 10 нм. Последеформационный отжиг (ПДО) при температуре 450 °С уменьшает общую дефектность структуры и делает ее более однородной. Применение сочетания квазинепрерывного РКУП за 5 проходов и ТРК при 400 °С позволило получить более мелкую смешанную субмикроструктурную структуру со средним размером структурных элементов 113 ± 7 нм. Определение характеристик формовосстановления проводили термомеханическим методом при деформации изгибом с использованием метода дуговых шаблоном. В результате исследований было установлено, что максимальные значения полностью обратимой деформации 8,0 % были получены после применения следующих режимов ТМО: ТРК при 350 °С в сочетании с ПДО при 400 °С, 1 ч и КН РКУП за 5 проходов при 450 °С в сочетании с ТРК при 400 °С и ПДО при 400 °С, 1 ч. Данные режимы являются наиболее перспективными с точки зрения получения УМЗ и высокого комплекса механических и функциональных свойств в объемных длинномерных заготовках из околоэквиатомных сплавов с памятью формы на основе никелида титан.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Стипендии Президента Российской Федерации (СП-419.2022.4).

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

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКАХ WC ПРИ ХРАНЕНИИ.

Ю.К. Фельдман

Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, yukf988@gmail.com

Традиционные твердые сплавы имеют средний размер зерна нескольких микрометров, в связи с потребностями улучшения характеристик твердых сплавов в последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к разработке твердых сплавов с субмикронными и наноразмерными зёрнами [1]. Основой для таких материалов являются наноразмерные порошки, которые в силу развитой поверхности отличаются высокой реакционной способностью, что приводит к значительной адсорбции кислорода из атмосферы на поверхности частиц.

Кислород является нежелательной примесью, поэтому для получения из нанопорошков изделий, обладающим необходимыми физико-механическими характеристиками, важным является вопрос контроля его содержания в порошке. В данной работе проводилось исследование изменения общего содержания кислорода трёх различных нанопорошковых композиций в процессе выдержки при хранении на воздухе.

Нанопорошки на основе карбида вольфрама, были получены в двухстадийном процессе, включающего плазмохимический синтез и последующий восстановительный отжиг в водороде. Порошковые смеси, содержащие кобальт, были получены осаждением из гексагидрата хлорида кобальта (II) с добавлением ингибиторов роста зерна и последующим восстановлением в водороде по методике описанной в статье [2].

Целью исследования было определить изменение содержания кислорода в наноразмерных порошках систем WC, WC-Co, WC-Co-WC в зависимости от времени их хранения на воздухе.

Содержание кислорода определяли методом горячей экстракции в несущем газе на газоанализаторе TC-600 фирмы LECO. Навеска наноразмерного порошка массой 0,05-0,1 грамма помещалась в никелевую капсулу, а затем в никелевая капсула помещается в загрузочное устройство анализатора. Кислород выделенный из навески в форме CO и CO₂, детектировали ИК-ячейками.

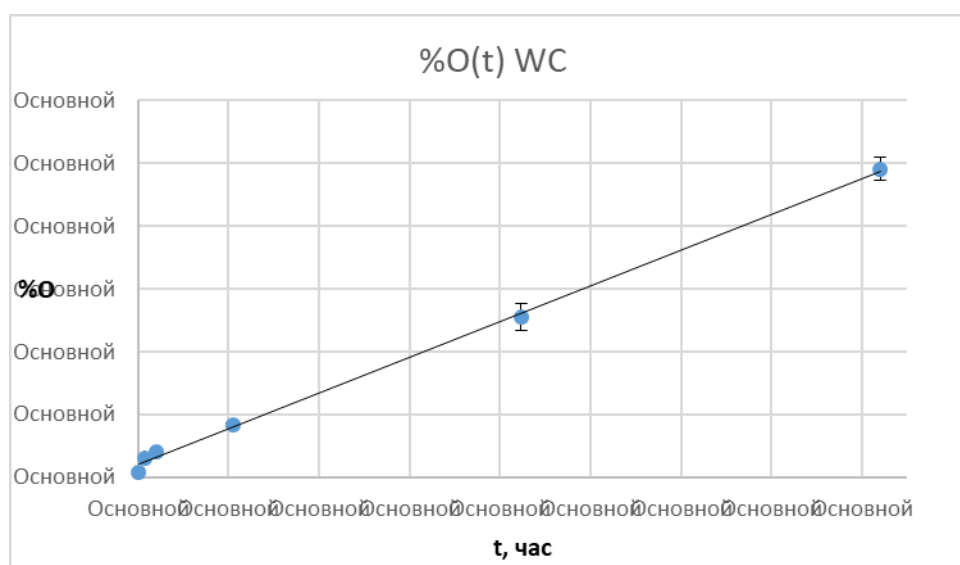


Рис.1. Изменение содержания общего кислорода в порошке WC с течением времени.

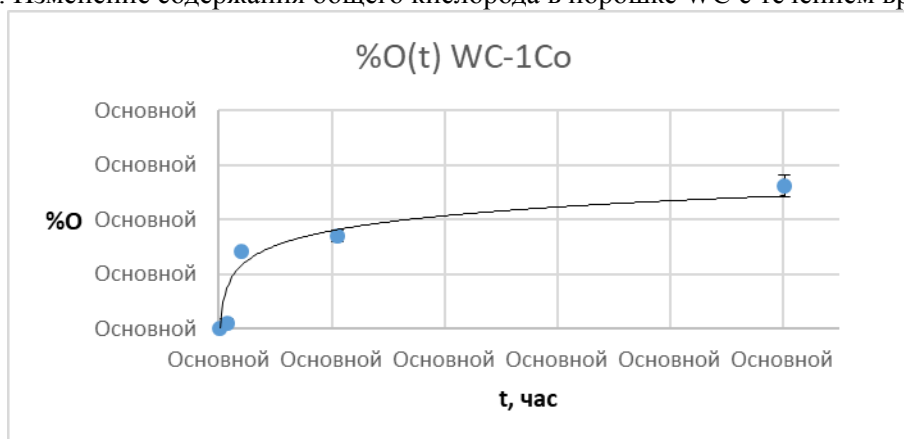


Рис.2. Изменение содержания общего кислорода в порошке WC-Co с течением времени.

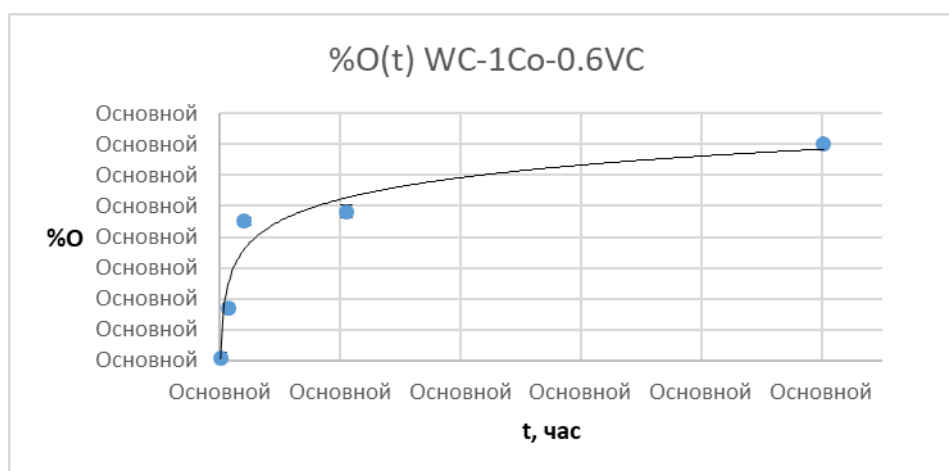


Рис.3. Изменение содержания общего кислорода в порошке WC-Co-VC с течением времени.

В ходе исследования было обнаружено два этапа окисления наноразмерного порошков систем WC, WC-Co, WC-Co-VC. Как видно на рис.2, рис.3, основная часть окисления порошков WC-Co и WC-Co-VC происходит в первые 40 часов после производства, в то время как порошок WC(рис.1) хотя также сильнее окисляется в первые 40 часов, обладает более линейным ростом окисления.

Выражаю благодарность Григоровичу К.В., Терентьеву А.В.

Список литературы

1. Farag S, Konyashin I., Ries B., The influence of grain growth inhibitors on the microstructure and properties of submicron ultrafine and nano-structured hard metals. 2018 Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 77 12.
2. Isaeva N V, Blagoveshchenskii Y V, Blagoveshchenskaya N V, Mel'nik Y I, Samokhin A V, Alekseev N V and Astashov A.G., Mechanical and electrochemical properties of ultrafine hard alloys with different grain growth inhibitors. 2014 Russian J. Non-Ferr. Met. 55(6) 585.
3. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В., Определение содержания кислорода в нанопорошках системы W-C-Co. Неорганические материалы, 2008, том 44, № 8, с. 1-6.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПУТЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ

Воробьева Е. Е.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», vorobeva.eliza@gmail.com

Высокое давление (5-8 ГПа) и высокотемпературная обработка (800-1200С) приводят к коллапсу фуллереновых молекул и превращению фуллеренов в частицы сверхупругой твердой углеродной фазы, которая характеризуется следующими свойствами: твердость $H_{IT} = 14 - 40$ ГПа, модуль индентирования $E_{IT} = 70-240$ ГПа, упругое восстановление при индентировании $\eta_{IT} > 80\%$.

Уникальное сочетание высокой твердости со сверхупругостью при относительно низком модуле индентирования углеродных фаз обеспечивает материалам превосходную износостойкость в сочетании с хорошими антифрикционными свойствами [1]. Такие материалы представляют большой интерес для армирования износостойких композиционных материалов на основе металлов с низким коэффициентом трения скольжения [2].

Для разработки таких КМ необходимо изучение зависимости физико-механических свойств синтезированных углеродных частиц от состава исходных фуллеренов, предварительной обработки фуллеренов, давления, синтеза и размера исходных фуллереновых порошковых частиц.

Металломатричные КМ синтезированы из порошков металлов (Co, Ti, Cu, Ni) с 10 вес. % C_{60} или неразделенной смеси фуллеренов $C_{60/70}$ без предварительной обработки фуллеренов или после обработки в планетарной мельнице в течение 4 часов. Образцы КМ диаметром 5 мм и высотой около 3 мм были изготовлены из смеси порошков металла и 10 вес.% фуллеритов на гидравлическом прессе ДО-138 с усилием 630 тонн в ячейках высокого квазигидростатического давления типа «тороид», используемых для синтеза сверхтвердых материалов. Структуру образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus. Размер зерна рассчитывали по методу случайных секущих [3].

Измерение физико-механических свойств (ГОСТ Р 8.748-2011) при комнатной температуре проводили с помощью динамического микротвердомера DУН-211 (Shimadzu, Япония) с записью кривой нагружения-разгружения под нагрузкой 30 г.

На рис.1. представлены микроструктуры образцов КМ на основе Co, Cu, Ni.

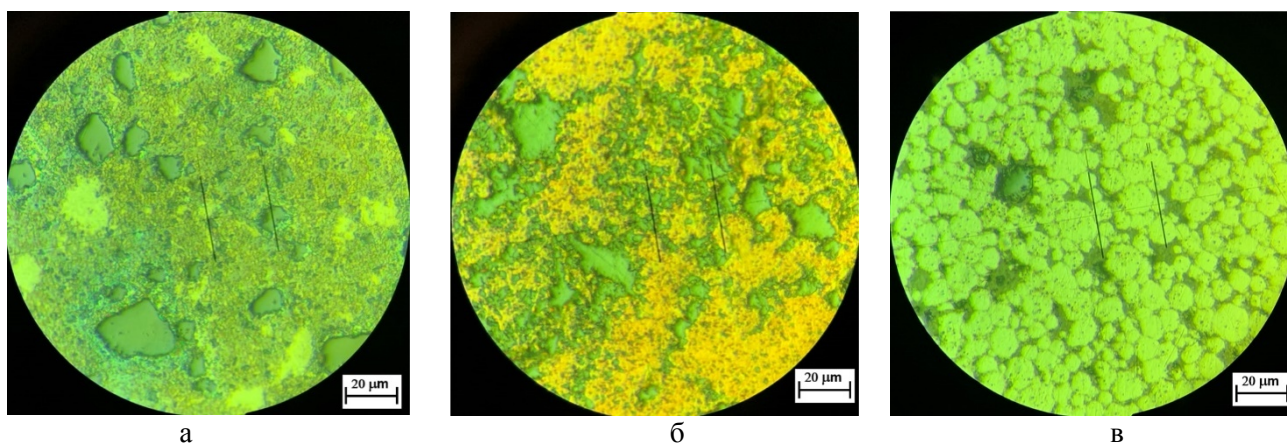


Рис. 1. – Микроструктуры КМ, синтезированные из: а) $Co+10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$ при $P=8$ ГПа и $T=800^{\circ}C$; б) $Cu + 15\% C_{60}$ при $P=8$ ГПа и $T=1000^{\circ}C$; в) $Ni+10\% C_{60/70-4 \text{ час}}$ при $P=8$ ГПа и $T=800^{\circ}C$

Результаты измерения физико-механических свойств и размеры углеродных фаз, полученных из фуллеренов под давлением представлены в таблице 1.

Состав исходной смеси	P, ГПа - T, $^{\circ}C$	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	η_{IT} , %	Размер фазы, мкм
$Cu+15\%C_{60}$	8-1000	15,9	89,3	84	24
$Ti+C_{60/70}$	5-800	14,3	71,6	88,5	76,45
$Co+10\%C_{60/70}$	8-1200	28,2	151,1	87,6	57
*) $Cu + 10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$	8-800	40,7	261,7	81,2	67,5
$Cu+10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$	8-800	38,5	239,1	79,2	38
$Co+10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$	8-800	31,5	197,9	78,2	25
$Ni+10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$	8-800	33	195,1	81	
$Ti + 10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$	8-800	33,8	196	80,4	
$Co+10\%C_{60/70-4 \text{ час}}$	8-800	30,5	178,8	78,6	13

Табл. 1. Состав исходной смеси и параметры синтеза (P, T) композиционных материалов; физико-механические свойства синтезированных армирующих углеродных частиц из фуллеренов (твёрдость индентирования H_{IT} , модуль индентирования E_{IT} , упругое восстановление при индентировании η_{IT}), размер частиц. *) $C_{60/70-4 \text{ часа}}$ - предварительная обработка в планетарной мельнице в течение 4х часов

Согласно результатам исследований (табл. 1.) ведущую роль в получении высокой твердости фаз из фуллеренов при их коллапсе играет состав исходных фуллеренов: фаза, полученная из смеси $C_{60/70}$ при давлении 5 ГПа имеет такие же твердость и модуль, как у фазы, полученной из C_{60} при 8 ГПа. Предварительная механоактивация (измельчение) исходной смеси $C_{60/70}$ приводит к росту твердости в 2 – 2,5 раза синтезированных углеродных фаз от 15 до 30 – 40 ГПа, росту модуля индентирования в 2,5 – 3,5 раза от 71 до 261 ГПа при сохранении высокой упругости $\eta_{IT} > 78\%$. Состав металлической матрицы не влияет на физико-механические свойства синтезированных углеродных фаз: КМ на основе Co, Ti и Ni при одинаковом размере углеродных частиц имеют близкие значения твердости и модуля индентирования $H_{IT}=30-33$ ГПа и $E_{IT}=180-200$ ГПа. Металлическая матрица при коллапсе фуллереновых молекул и образовании сверхупругой и твердой атомарной углеродной фазы играет роль пластичной среды, передающей давление.

Армирующие углеродные частицы в КМ на основе меди, полученные при одинаковых условиях из одинакового фуллеренового сырья, при разнице в размере почти в 2 раза (68 и 38 мкм) имеют близкие значения твердости и модули упругости $H_{IT} = 41$ и 38 ГПа; $E_{IT} = 260$ и 240 ГПа.

В дальнейшем будут определены триботехнические свойства КМ в зависимости от состава и структуры армирующих углеродных частиц, полученных из фуллеренов под давлением.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории №7 ИМЕТ РАН Черногоровой О. П. и Дроздовой Е. И.

Список литературы:

1. A. Leyland and A. Matthews, Surf. Coatings Technol., 177-178, 317 (2004).
2. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. №5-6. С. 150-157.
3. Салтыков С. А. М.: Металлургия// Стереометрическая металлография. - 1976. – Т. 1. – 205-212

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА Ti-Ni С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

Комаров В.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, vickomarov@gmail.com

Развитие технологий в последние десятилетия сопровождается ростом спроса на умные материалы. Сплавы с памятью формы (СПФ) на основе Ti-Ni являются яркими представителями данного класса материалов. Термомеханическая обработка (ТМО) позволяет эффективно воздействовать на структуру и управлять как механическими, так и функциональными свойствами СПФ Ti-Ni.

В данной работе проведено комплексное исследование влияния ТМО в области температур динамического формирования наноструктур, а также протекания процессов динамического и статического старения на структуру и свойства заэквиатного СПФ Ti-Ni, в разном исходном состоянии. Исследование сформированной в результате ТМО структуры проводили методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии, измерением твердости и термомеханических функциональных испытаний, включающих деформацию изгибом и нагрев для восстановления формы.

В работе проведено исследование влияния биаксиальной интенсивной пластической деформации по на формирование структуры и комплекса функциональных свойств заэквиатного СПФ Ti-Ni. Показано, что данная деформация сопровождается сильным деформационным упрочнением и деформационным старением, приводящим к обособлению и значительному расширению температурного интервала прямого и обратного мартенситных превращений. Понижение температуры квазинепрерывной изотермической деформации СПФ Ti-Ni до 330 °С и увеличение степени накопленной деформации ϵ до 9,5 приводит к росту дефектности решетки, дополнительному измельчению структурных элементов В2-фазы и формированию нанокристаллической структуры со средним размером зерен/субзерен около 80 нм, что до сих пор

получить в объемных образцах СПФ Ti-Ni не удалось. Установлено, что режим MaxStrain деформации при температуре 330 °С со степенью $\epsilon = 9,5$ является критическим с точки зрения получения бездефектной заготовки. Нанокристаллическая структура, сформированная в результате MaxStrain деформации, обеспечивает значительное повышение значений полной обратимой деформации с 4 до 12 % по сравнению с контрольной обработкой.

Установлено, что в случае, когда температура ПДО превышает температуру деформации, происходит уменьшение дефектности решетки В2-аустенита. Последеформационный отжиг (ПДО) при 430 °С образцов после деформации во всех случаях приводит к выделению или довыделению фазы Ti₃Ni₄, следовательно, фазовый состав сплава при комнатной температуре состоит из трех основных фаз: В2-аустенита, R-фазы и мелкодисперсной фазы Ti₃Ni₄. Вследствие упрочняющего влияния выделяющихся при ПДО частиц фазы Ti₃Ni₄ происходит дисперсионное упрочнение сплава после всех обработок. Применение ПДО стареющего СПФ Ti-Ni приводит к повышению функциональных характеристик формовосстановления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60090 и Гранта Президента Российской Федерации МК-1116.2021.4.

Выражаю благодарность своим научным руководителям в ИМЕТ РАН: зав. лаб. № 15 д.т.н., В.С. Юсупову, в НИТУ «МИСиС»: проф., д.ф.-м.н. С.Д. Прокошкину.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ЛИТОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАБОТКАХ.

Кудряшов А. Э.

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

В работе была исследована литая аустенитная сталь 05X21АГ15Н8МФБЛ, упрочненная за счет легирования 0,6 мас. % азота. Целью работы являлось изучение влияния режимов термической и деформационной обработки на структуру и фазовый состав литого металла (плита толщиной 40 мм). Для этого использовали методы оптической и электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) с микрорентгеноспектральным анализом, измерения микротвердости.

По результатам исследований металла в исходном литом состоянии, без термообработки, в крупнозернистом аустените (γ -фаза) были выявлены: - небольшое (около 1 об. %) количество высокотвердой σ -фазы, обогащенной хромом и молибденом (рис.1, а); - зоны химической неоднородности, с интерметаллидными включениями, обогащенными Nb (ИМ-Nb); - глобулярные неметаллические включения (НВ). ИМ-Nb распределены по объему слитка в виде отдельных частиц (размером около 5 мкм) и в комбинации с НВ, (рис. 1, б). Последнее связано с особенностями процесса кристаллизации. НВ представляют собой глобулярные оксисульфиды (рис.1, в), с оксидами SiO₂ в центральной части и наружным слоем из сульфида MnS, которые не оказывают негативного влияния на хладостойкость и распространение трещин в стали [1]. НВ в лабораторной плавке распределены неравномерно, поэтому зоны крупных скоплений этих частиц, блокируя движение дислокаций, что приводит к упрочнению, могут повлиять на результаты механических испытаний [2].

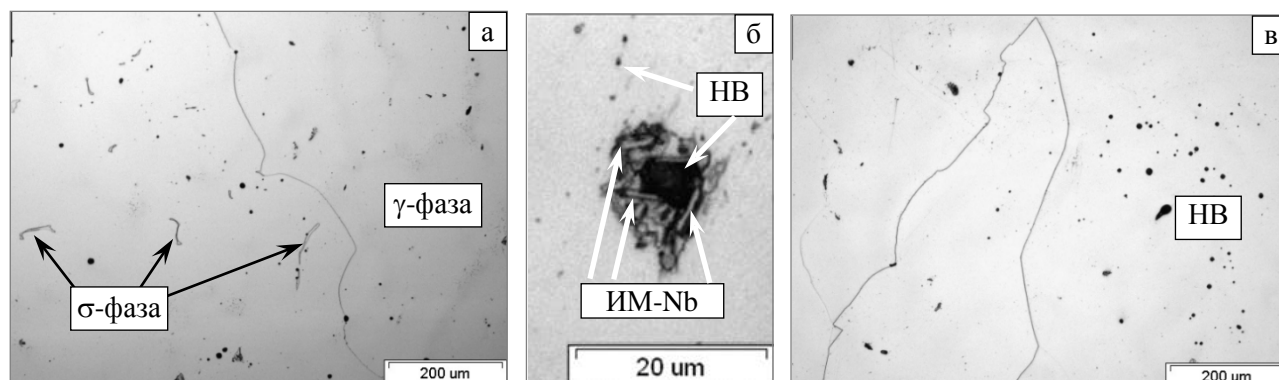


Рис. 1 – Структура литой стали 05X21АГ15Н8МФБЛ: а) – литое состояние без термообработки; б) – Область неоднородности «ИМ-Nb + оксисульфиды» в аустените; в) – после закалки от 1200 °С.

В процессе термической обработки (выдержка при 1200 °С, с последующей закалкой в воде), произошло превращение $\sigma \rightarrow \delta$ -феррит $\rightarrow \gamma$; наблюдалась рекристаллизация, с появлением новых зерен аустенита (рис. 2, в).

В результате горячей прокатки (ГП) при 1100 °С, без предварительного длительного отжига, в крупнозернистом аустените полученных пластин толщиной 4-5 мм было выявлено небольшое ($\leq 1\%$) количество δ -феррита, как промежуточного продукта превращения $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$.

Термическая обработка способствует устранению частиц σ -фазы и ликвационной неоднородности химического состава, однако она не влияет на частицы ИМ-Nb, так же, как и горячая прокатка.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИМЕТ РАН: - научному руководителю, д.т.н. М. В. Костиной; - н.с. О. С. Антоновой (СЭМ); - н.с., к.т.н. Р. Д. Карелину (пластическая деформация).

Список литературы:

1. Kostina M.V., Kudryashov A.E., Rigina L.G., Muradyan S.O., Antonova O.S., Kostina V.S. Cold resistance of new casting Cr – Mn – Ni – Mo – N steel. Part 2. Investigation of the factor of non-metallic inclusions particles under static and impact loading at low temperatures // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2022. Vol. 65, no. 3. pp.190-199. DOI:10.17073/0368-0797-2022-3-190-199
2. Светлана Губенко. Неметаллические включения и прочность сталей. Физические основы прочности сталей. Saarbrueken: Omniscryptum Maerking DEU GmbH, 2015. 274 с.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА ПРОЧНОСТИ К65 ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ.

Воркачев К.Г.

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

Вблизи верхнего порога вязко-хрупкого перехода разрушение низкоуглеродистых микролегированных трубных сталей происходит посредством вязкого разрушения, сопровождающегося образованием расщеплений при различных видах механических испытаний: на растяжение, падающим грузом, а также на ударный изгиб [1]. Расщеплениями называют вторичные трещины параллельные плоскости прокатки. С понижением температуры испытаний на ударный изгиб снижается ударная вязкость трубных сталей. Характерной особенностью строения расщеплений является наличие фасеток скола, что позволяет связывать их образование со снижением вязкости [2]. Наравне с этим существует точка зрения, что ударная вязкость повышается посредством образования расщеплений [3]. Противоречивость результатов может указывать на то, что процесс разрушения более сложен и на него могут влиять дополнительные факторы. Одним из таких факторов может являться образование областей хрупкого наклонного разрушения, развернутых на 40° по отношению к плоскости прокатки [4].

Целью настоящей работы является изучение особенностей разрушения низкоуглеродистых микролегированных трубных сталей класса прочности К65 в зависимости от температуры испытаний на ударный изгиб.

Материалом для исследования послужили две низкоуглеродистые микролегированные трубные стали класса прочности К65 с различной склонностью к образованию расщеплений. Химический состав сталей приведен в таблице 1. Испытания на ударный изгиб проведены на копре Zwick/Roell с энергией удара 750 Дж в интервале от 20 до -100 °С. Испытано не менее 20 стандартных образцов 55x10x10 с U-образным надрезом. Фрактографические исследования и изучение микроструктуры пластической зоны разрушенных ударным изгибом образцов проведены с использованием двухлучевой системы CrossBeam 1540 EsB (Carl Zeiss, Германия), оборудованной детектором дифракции отраженных электронов Nordlyss S (Oxford instruments, Великобритания).

Результаты испытаний на ударный изгиб представлены на рисунке 1.

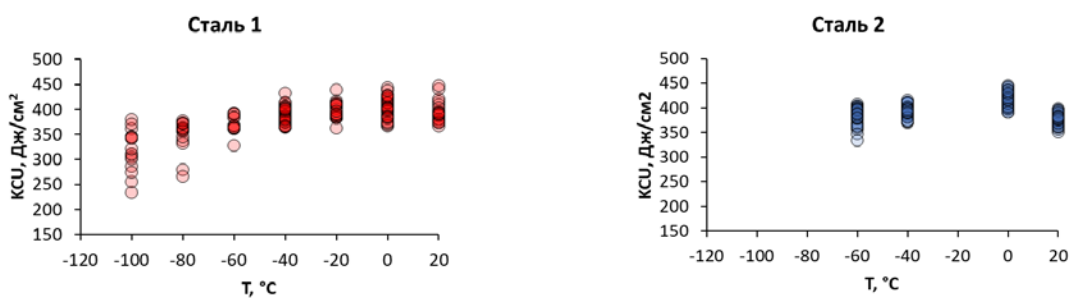


Рисунок 1 – Результаты испытаний на ударный изгиб.

В случае стали 1 разрушение при 20°C в 3 из 20 случаев проявляли как области вязкого разрушения, так и единичные расщепления. Снижение температуры испытаний приводило к эволюции механизмов разрушения. В интервале температур от 0°C до -20°C наблюдалось увеличение количества и размера расщеплений. При температуре -40°C в вершинах расщеплений, расположенных вблизи фронта вязкой магистральной трещины, наблюдали вторичные трещины скола в направлении перпендикулярном плоскости прокатки. При температурах от -60°C до -100°C существенным образом возрастало количество расщеплений, их размер. Образование расщеплений происходило на более ранней стадии разрушения. При этом появлялась асимметрия губ среза вокруг расщеплений. Помимо этого, в отдельных образцах помимо вязкого разрушения и расщеплений наблюдали образование участков хрупкого наклонного разрушения, развернутых на 38-42° по отношению к плоскости прокатки. Микрофрактографический анализ поверхностей разрушения показал, что хрупкое наклонное разрушение образуется посредством формирования каскада трещин скола и вязкого разрушения перемычек между ними.

Для стали 2 при температурах испытаний от 20°C до -40°C разрушение образцов носило исключительно вязкий характер. Образцы с минимальными значениями ударной вязкости (в 7 из 40 случаев) при -60°C показывали образование смешанных изломов. Наблюдалось как вязкое разрушение, так и области хрупкого наклонного разрушения. Разворот плоскости наклонного разрушения, как и в случае стали 1, составил 38-42° по отношению к плоскости прокатки.

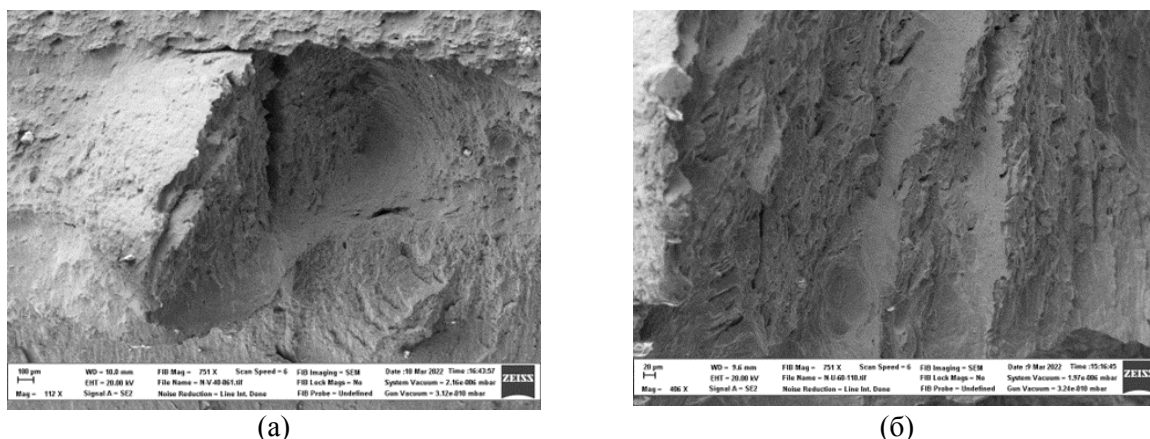


Рисунок 2 – Микрофрактографический анализ поверхностей разрушения. Сталь 2. РЭМ. : (а) общий вид участка хрупкого наклонного разрушения; (б) террасы скола и вязкие перемычки.

Показана эволюция механизма разрушения двух низкоуглеродистых микролегированных трубных сталей класса прочности К65 в зависимости от температуры испытаний на ударный изгиб. Установлено, что образование участков хрупкого наклонного разрушения может наблюдаться в сталях с различной склонностью к образованию расщеплений.

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

Список литературы

1. Sugie, E., Kaji, H., Taira, T., Ohashi, M. and Sumitomo Y. Shear Fracture Arrestability of Controlled Rolled Steel X70 Line Pipe by Full-Scale Burst Test. Energy Resources Technology. 1984, Volume 106., 55–62.
2. Bramfitt B.L., Marder A.R. A study of the delamination behavior of a very low-carbon steel. Metallurgical transactions A. 1977. Volume 8.8., 1263-1273.
3. Davis, B.J. The effect of separations on the assessment of Charpy impact tests. Thesis. PhD, University of Wollongong, 2017.
4. Tankoua, F., Crépin, J., Thibaux, P., Cooreman, S., & Gourgues-Lorenzon, A.-F. Quantification and microstructural origin of the anisotropic nature of the sensitivity to brittle cleavage fracture propagation for hot-rolled pipeline steels. International Journal of Fracture, 2018, Volume 212(2), 143–166.

РАЗРАБОТКА СВЕРХПЛАСТИЧНОГО ПРИ ПОВЫШЕННЫХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-Mg-Si.

Мочуговский А.Г.

*Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
mochugovskiy.ag@misis.ru*

Сплавы системы Al-Mg-Si широко используют в авиации и автомобилестроении благодаря удачному сочетанию низкой плотности и сравнительно высоких механических характеристик, что особенно важно для тонкостенных изделий. Сплавы на основе Al-Mg-Si относятся к группе термообработываемых, ввиду значительного упрочняющего эффекта, обеспечиваемого фазами β' , β'' (метастабильные модификации Mg_2Si -фазы) при старении. Многие промышленные сплавы серии 6XXX содержат Cu, которая повышает прочность за счет образования метастабильных выделений Q-(Al,Mg,Si,Cu)-фазы. Благодаря хорошим механическим свойствам при комнатной температуре и низкой критической скорости закалки сплавы на основе системы Al-Mg-Si интересны с точки зрения производства деталей сложной формы методом сверхпластической формовки (СПФ). Сверхпластическая формовка является одним из наиболее перспективных методов получения тонкостенных изделий ввиду низкой энергоёмкости производства, а также возможности получения качественных сложнопрофильных изделий за одну технологическую операцию. В то же время по причине низкой концентрации растворенных легирующих элементов в твердом растворе измельчение зерна в сплавах данной системы затруднено, а динамический рост зерна при повышенных температурах сильно выражен, что осложняет достижение состояния сверхпластичности. Наиболее эффективным методом обеспечения ультрамелкозернистой структуры и сверхпластичности в сплавах на основе системы Al-Mg-Si по-прежнему является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Однако методы ИПД чрезвычайно энергоёмки, что накладывает жесткие ограничения на размер образцов, а, следовательно, их промышленное применение для крупносерийного производства.

Перспективным способом обеспечения сверхпластичного состояния в алюминиевых сплавах является создание гетерогенной структуры с бимодальным распределением частиц избыточных фаз по размерам. Крупные частицы с размером 0.5-2 мкм измельчают зерно за счет эффекта стимулированного зародышеобразования, в то время как наноразмерные частицы (дисперсоиды) стабилизируют границы зерен в соответствии с механизмом Зинера. Бимодальное распределение частиц в структуре сплавов обеспечивает высокоскоростную сверхпластичность в алюминиевых сплавах типа AA5XXX-, AA7XXX- и AA2XXX. Легирование сплавов совместной добавкой Fe и Ni приводит к образованию частиц фазы Al_9FeNi и обеспечивает высокоскоростную сверхпластичность в сплавах системы 7XXX и 5XXX серий.

Наноразмерные дисперсоиды способны подавлять рекристаллизацию и рост зерен в алюминиевых сплавах, что в совокупности с эффектом измельчения зерна посредством стимулированного зародышеобразования обеспечивает сверхпластичное состояние. Дисперсоиды являются продуктом распада при термической обработке пересыщенного переходными металлами (ПМ) или редкоземельными элементами твердого раствора.

Наиболее эффективными дисперсоидообразующими элементами являются Sc и Zr, которые при введении их в сплавы по отдельности формируют при распаде твердого раствора $L1_2$ -фазы Al_3Sc и Al_3Zr , соответственно. Однако, как показано в ряде исследований совместное введение малых

добавок Sc и Zr более эффективно с точки зрения повышения механических свойств и термической стабильности структуры. При этом формируются дисперсоиды со сложной стехиометрией типа $Al_3(Sc,Zr)$ с оболочкой из атомов Zr и ядром из атомов Sc, обладающие повышенной прочностью и термической стабильностью.

В рамках работы за основу был выбран сплав AA6013. Для создания бимодального распределения частиц сплав легировали добавками Ni, Fe, Sc и Zr. Сплав был получен методом наполнительного литья в медную водоохлаждаемую изложницу со скоростью кристаллизации 15 К/с. После кристаллизации структура сплава состояла из твердого раствора на основе алюминия и фаз Mg_2Si и Al_9FeNi эвтектического происхождения (рисунок 1).

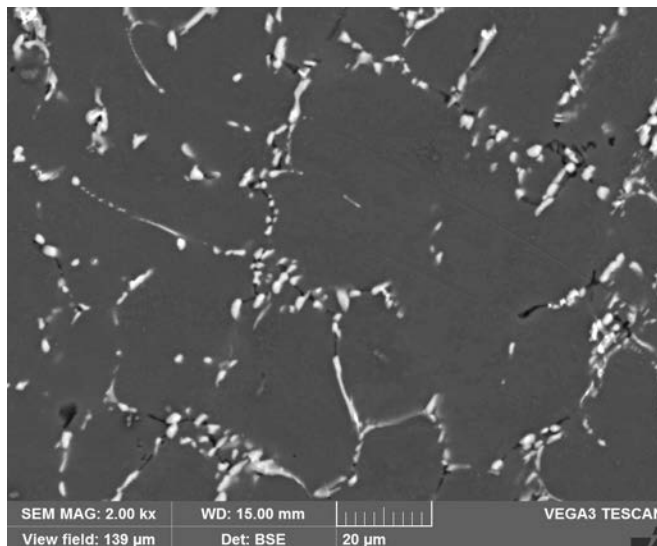


Рисунок 1 – Структура сплава в литом состоянии.

После кристаллизации сплав был подвергнут двухступенчатому гомогенизационному отжигу и термомеханической обработке, включающей горячую прокатку при температуре 450 °С. Полученные листы, были испытаны на растяжение при повышенных температурах и скоростях деформации $0.01 - 1 \text{ c}^{-1}$.

Автор выражает благодарность руководителю Научной Школы к.т.н. Михайловской А.В.

Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ (НШ-1752.2022.4) в рамках Гранта Президента РФ.

СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ TI-AL-C, ПОЛУЧЕННЫЕ В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Бажина А.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН), arina@ism.ac.ru

В промышленности широкое применение нашли слоистые композиционные материалы (СКМ), которые обладают высокой твердостью, механической прочностью, химически инертны, могут работать под воздействием интенсивных термических и механических напряжений. Применение СКМ позволяет не только повысить надежность и долговечность деталей, но и существенно сократить расход материалов, снизить энергоемкость и металлоемкость. СКМ применяют в машиностроении, авиастроении, приборостроении и т.д. [1].

В последнее время внимание исследователей привлекли СКМ на основе МАХ-фаз. Материалы на основе слоистых МАХ-фаз или наноламинатная керамика – новый вид легкообрабатываемой конструкционной керамики, которую можно использовать во многих областях техники, и особенно при работе в экстремальных условиях. Считается, что данная керамика может найти широкое

применение для изготовления деталей сложной формы, подверженных термическим, химическим и механическим воздействиям [2].

Материалы на основе МАХ-фаз обычно получают горячим прессованием, горячим изостатическим прессованием или искровым плазменным спеканием и т.д. [3,4]. Также, МАХ-фазы получают методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который наиболее распространен для синтеза Ti-Al-C (карбоалюминиды Ti₂AlC и Ti₃AlC₂) и Ti-Si-C (карбосилицид Ti₃SiC₂). Самораспространяющийся высокотемпературный синтез обладает рядом преимуществ, включая короткое время реакции, благоприятную экзотермическую реакцию и простые требования к оборудованию. Отмечается перспективность применения СВС для промышленного производства из-за невысокой стоимости изготовления металлокерамики из МАХ-фаз по сравнению с другими методами [5].

В данной работе материалы на основе МАХ-фазы состава Ti-Al-C, упрочненные частицами TiC, были получены в условиях, сочетающих процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов горения. Такое сочетание реализовано в методе свободного СВС-сжатия. Это in-situ процесс, в котором в одном технологическом цикле объединено горение, синтез и высокотемпературное сдвиговое деформирование материалов под действием постоянного невысокого давления без использования специальных пресс-форм. Главным преимуществом метода СВС-сжатия является использование наиболее благоприятной схемы напряженного состояния и высокотемпературного сдвигового деформирования материала, которые снижают количество макротрещин и пор в деформированном материале [6].

В работе были получены материалы на основе МАХ-фаз стехиометрией Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ из исходных порошков титана, алюминия и сажи в условиях, сочетающих процессы горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и высокотемпературного сдвигового деформирования. Показано, что регулированием состава и условиями синтеза возможно получить материал с заданной стехиометрией и с регулируемым размером пластинчатых зерен МАХ-фазы, дополнительно in-situ упрочненные TiC и TiAl₃. Установлено, что полученные материалы в поперечном сечении имеют 3 основные зоны: 1 – керамический материал, состоящий из МАХ-фаз и упрочняющих частиц; 2 – переходной области, образующейся в результате взаимной диффузии продуктов синтеза и титана; 3 – консолидированный титан. Установлено, что на поверхности полученных материалов достигается максимальная микротвердость (до 800 HV), которая по мере углубления в сторону титана снижается до 180 HV.

Автор выражает огромную благодарность д.т.н. Бажину П.М., д.ф.-м.н. Столину А.М., к.т.н. Чижикову А.П., к.т.н. Константинову А.С., м.н.с. Антипову М.С. за помощь в проведении работы.

Список литературы:

1. Ковтунов А. И. Слоистые композиционные материалы. Томск: Изд-во ТГУ. – 2017. – С. 75.
2. J. Gonzalez-Julian, Processing of MAX phases: from synthesis to applications, J. Am. Ceram. Soc. 104 (2021) 659–690, <https://doi.org/10.1111/jace.17544>
3. J. Lyu, E.B. Kashkarov, N. Travitzky, M.S. Syrtanov, A.M. Lider, Sintering of MAX phase materials by spark plasma and other methods, J. Mater. Sci. 56 (2021) 1980–2015, <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05359-y>
4. L. Gao, T. Han, Z. Guo, X. Zhang, D. Pan, S. Zhou, W. Chen, S. Li, Preparation and performance of MAX phase Ti₃AlC₂ by in-situ reaction of Ti-Al-C system, Adv. Powder Technol. 31 (8) (2020) 3533–3539, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.06.042>
5. M. Akhlaghi, S.A. Tayebifard, E. Salahi, M. Shahedi Asl, G. Schmidt, Selfpropagating high-temperature synthesis of Ti₃AlC₂ MAX phase from mechanically activated Ti/Al/graphite powder mixture, Ceram. Int. 44 (8) (2018) 9671–9678.
6. A.D. Prokopets, P.M. Bazhin, A.S. Konstantinov, A.P. Chizhikov, M.S. Antipov, V. V. Avdeeva, Structural features of layered composite material TiB₂/TiAl/Ti₆Al₄ obtained by unrestricted SHS-compression, Mater. Lett. 300 (2021), 130165, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130165>.

ФОРМИРОВАНИЕ АКСИАЛЬНОГО ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КАНАЛАХ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

Фомин А.А.

Россия, Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, aaf42@tpu.ru

Исследовательский ИРТ-Т реактор – это уникальное сооружение, на котором проводятся десятки экспериментов по облучению образцов. Высокая точность проведённых экспериментов обеспечивается в первую очередь за счёт обеспечения равномерности облучения, чтобы образцы получили одинаковый флюенс нейтронов. Соответственно, чем ниже коэффициент неравномерности нейтронного излучения, тем более равномерный профиль нейтронного излучения будет обеспечен.

В рамках работы была поставлена задача расчётно и экспериментально выровнять аксиальный профиль нейтронного излучения в вертикальных экспериментальных каналах большого диаметра. Расчётный этап включал создание модели в ПО MCU и проведение расчётов с использованием алюминиевого и кадмиевого фильтров. Алюминиевый фильтр использовался в качестве демонстрационного образца, так как он никак не повлияет на поток нейтронов, ввиду малого сечения поглощения.

Первоначально была разработана модель в программе MCU, работоспособность которой возможно было проверить с помощью экспериментальной работы на реакторе ИРТ-Т. Расчётное значение коэффициента неравномерности при использовании алюминиевого фильтра равен 1,32. Расчёт с использованием кадмиевого фильтра подтвердил ожидаемое распределение, уменьшив коэффициент неравномерности до значения 1,23. Проведённый эксперимент верифицировал расчётные значения, расхождение расчётных и экспериментальных значений составило 5 %.

Использование кадмиевого фильтра уменьшило коэффициент неравномерности нейтронного излучения, однако было установлено, что геометрическая форма кадмиевого фильтра существенно влияет на коэффициент неравномерности нейтронного излучения. Проведено исследование с использованием расчётной модели, в котором изменялись геометрические параметры фильтра. Установлена оптимальная высота, ширина, толщина фильтра, а также предложена иная геометрическая форма.

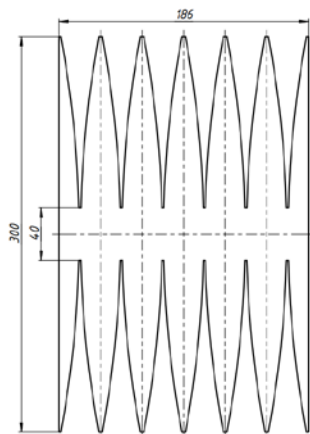


Рис. 1. – Общий вид улучшенной формы кадмиевого фильтра

Применив оптимальные геометрические параметры на разработанной модели, был произведён нейтронно-физический расчёт процесса облучения кремния, соответствующий график представлен далее. Наименьший возможный коэффициент неравномерности нейтронного излучения составляет 1,09. Однако, использование кадмиевого фильтра привело к уменьшению плотности потока нейтронов через фильтр. Использование кадмиевого фильтра уменьшило плотность потока нейтронов на 31 % по сравнению со случаем без использования каких-либо фильтрующих материалов.

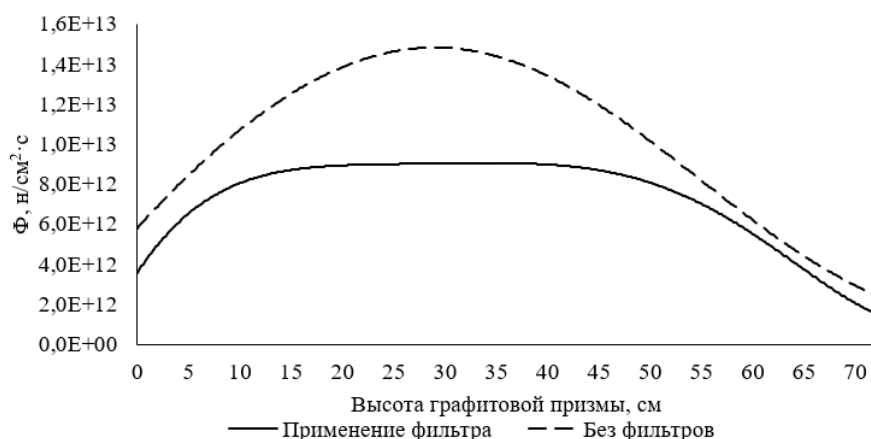


Рис. 2. – Сравнение аксиального профиля нейтронного излучения без использования фильтра и с его применением

Было проведено исследование, заключающееся в рассмотрении различных геометрических параметров кадмиевого фильтра. Расчётно доказано, что прямоугольная форма материала-фильтра неэффективно выравнивает поток нейтронов. Предложено использование фильтра улучшенной формы, чьи геометрические характеристики так же были исследованы и получены оптимальные значения размеров и расположения относительно графитовой призмы.

Итогом расчётов стало обоснование уменьшения коэффициента нейтронного излучения на 30 % и показана возможность получения практически однородного потока нейтронов в области расположения фильтра, тем самым выровняв аксиальный профиль нейтронного излучения. Однако, расчёты показали, что применение кадмиевого фильтра уменьшило плотность потока нейтронов на 31 %, тем самым увеличив время облучения.

Список литературы:

1. Романова Н.К., Шаймерденов А.А., Гизатулин Ш.Х., Накипов Д.А., Чакров П.В., Кенжин Е.А. Обзор нейтронно-трансмутационного легирования кремния на исследовательских реакторах // Вестник НЯЦ РК. - 2017. - № 4(72). - С. 95-101.

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ti-AL-Mn МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Лазарев П.А.

Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН, Черногловка, Россия, Lazarev@ism.ac.ru

Интерметаллидные сплавы на основе фазы \square TiAl подробно исследованы и широко применяются в авиастроительной и аэрокосмической промышленности, благодаря прочностным характеристикам при высоких температурах, ползучести и стойкости к окислению [1]. Среди легирующих добавок к алюминиду титана \square TiAl для повышения пластичности при комнатной температуре марганец Mn является одной из наиболее эффективных [2].

В [3] экспериментально исследовано поведение сплавов Ti-Al-Mn различного состава при кристаллизации. Было показано, что в образцах сплавов Ti-Al-Mn с номинально постоянным соотношением Ti:Al равным 1,14 и содержанием 5, 10, 20 и 30 ат. % Mn существует различное содержание фаз \square TiAl, α_2 -Ti₃Al, \square Ti и (Mn,Al)₂Ti. С добавлением β -стабилизаторов, таких как V, Cr, Mn, Nb, Mo и W, фаза γ -TiAl может быть введена в высокотемпературную микроструктуру, тем самым улучшая термопластичную формуемость сплавов на основе γ -TiAl. Предполагается, что такие сплавы способны заменить сталь в качестве основного конструкционного материала, применяемого в транспортной отрасли и автомобилестроении, значительно снижая вес деталей, конструкций, покрытий или специальной лигатуры. Важным моментом является синтез новых материалов со специальными прочностными характеристиками при высоких температурах, ползучести и стойкости к окислению, а также магнитными свойствами.

Целью данной работы является получение сплава на основе Ti-Al-Mn с высоким содержанием марганца методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и исследование его структуры и свойств.

В работе методом СВС из порошков металлов Ti, Al, и Mn был синтезирован сплав на основе системы Ti-Al-Mn с исходным составом смеси Ti - 34,8 ат. %, Al - 45,2 ат. % и Mn - 20 ат. %.

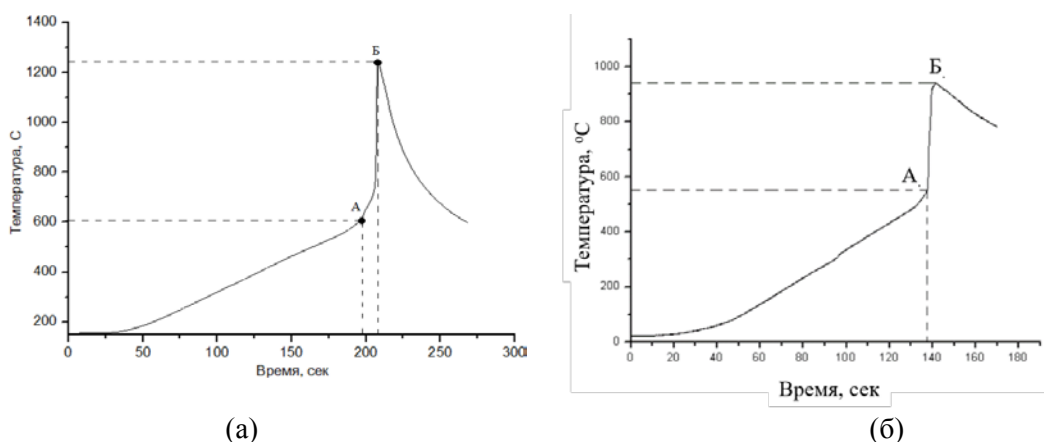


Рис. 1. – Термограммы процесса горения образцов (а) Ti-Al и (б) Ti-Al-Mn в аргоне (1 атм.).

Введение в состав реакционной смеси марганца заметно снижает температуру горения. Температура иницирования СВС-реакции в образце Ti-Al-Mn при скорости нагрева образца 300 °С/мин, составляет 550-560 °С, а максимальная температура горения - 950 °С (Рис.1), что ниже температуры плавления Mn (1243 °С). Температура иницирования ниже температуры плавления алюминия (655°С), что может свидетельствовать о начале твердофазного протекания реакции [4].

Синтезированный продукт имеет в своем составе две основные фазы: $TiMn_{0,755}Al_{1,246}$ (PDF card 01-076-6381) с гексагональной плотнейшей упаковкой, пространственной группы $P63/mmc$ и $Al_{2,68}Mn_{0,32}Ti$ (PDF card 00-051-1117) с кубической сверхструктурой $L1_2$, пространственной группы $Pm\bar{3}m$.

На Рисунке 2 представлена микрофотография поверхности излома синтезированного сплава на основе Ti-Al-Mn. Синтезированные материалы имеют достаточно высокую пористость с размерами отдельных пор до 300 ÷ 400 мкм. Открытая пористость составляет $P_{откр.} = 41.1\%$, а закрытая – $P_{закр.} = 4.2\%$. По-видимому, этим обусловлено низкое значение прочности на сжатие синтезированного материала, которое составляет 38 ÷ 45 МПа. Поры образуются в результате примесного газовыделения (испарения марганца) и в местах растворения вторичных фаз и скорее всего формируются в процессе гомогенизации в результате движения границы раздела между металлами, возникающее вследствие разницы в скоростях диффузии атомов металла по механизму Киркендалла. Были обнаружены участки ламельной микроструктуры чередующихся слоёв $\alpha_2=Ti_3Al$ и $\gamma=TiAl$ (≤ 1 ат. % Al).

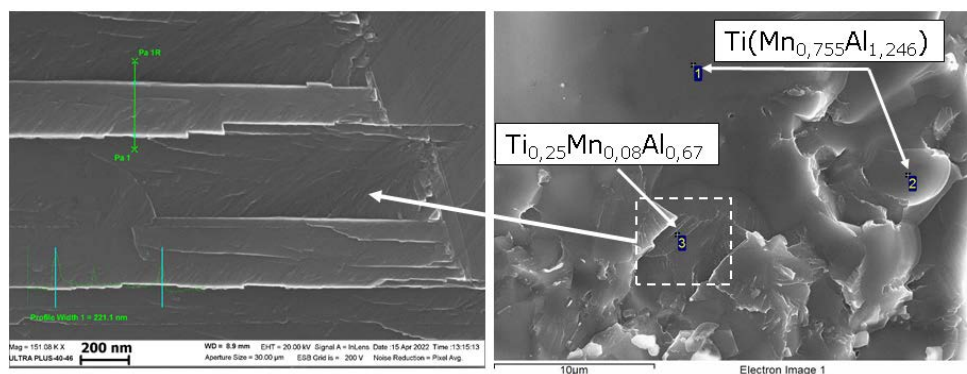


Рис. 2. – Микроструктура синтезируемого сплава на основе Ti-Al-Mn

Исследование микроструктуры показывает, что существует незначительное количество образований размером до 10 мкм, характеризующихся как фаза богатая Mn, что четко наблюдается как в объеме, так и на границе матрицы на основе упорядоченной фазы TiAl. Можно предположить,

что при нагреве тройной системы Ti-Al-Mn в диапазоне температур от 550 до 590 °С реакция начинается с плавления алюминия, формирования промежуточной фазы, которая, вероятнее всего, является легкоплавким соединением на основе алюминия и марганца Al-Mn, а также соединения Al_3Ti с тетрагональной решеткой.

В результате оптимизации состава образцов и выбора параметров синтеза удалось синтезировать практически однофазный сплав на основе гексагональной фазы $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$ (PDF 76-6381) с параметрами кристаллической ячейки $a=5.033 \text{ \AA}$, $c=8.212 \text{ \AA}$ и незначительным количеством оксида алюминия. Содержание фазы $Ti(Mn_{0.755}Al_{1.246})$, рассчитанное по методу Ритвельда, составило 98 масс. %, а оксида алюминия Al_2O_3 - 2 масс. %. Синтезированный сплав проявляет магнитные свойства. Намагниченность насыщения синтезированного сплава σ_s равна 0.628 эму/г. Формирование практически однофазного продукта стало возможным благодаря тому, что уплотнение образца перед СВС на прессе под давлением 80 МПа увеличило реакционный контакт между взаимодействующими частицами, что способствовало более полному реакционно-диффузионному взаимодействию и уменьшению теплоотвода из зоны реакции в процессе дополнительного отжига после завершения СВС.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИСМАН: в.н.с. к.т.н. Сычёву А.Е. и м.н.с. Бусуриной М.Л.

Список литературы:

1. Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / Edited by Christoph Leyens, Manfred Peters. 2003. Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. First Edition.
2. Aluminium-silicon-titanium. G. Petzow, G. Effenberg (Eds.), Ternary Alloys—A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, vol. 8, VCH Publishers, New York (1990), pp. 283-290.
3. C.J. Butler, D.G. McCartney, C.J. Small, F.J. Horrocks, N. Saunders. Solidification Microstructures and Calculated Phase Equilibria in the Ti-Al-Mn System // Acta Materialia. – 1997. – V. 45, Issue 7. – pp. 2931-2947. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00391-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00391-6)
4. А.Г. Мержанов, Е.Б. Письменская, В.И. Пономарев, А.С. Рогачев. Динамическая рентгенография фазовых превращений при синтезе интерметаллидов в режиме теплового взрыва. // ДАН. — 1998. — Т. 363. № 2. — С. 203-207.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ 10% СR МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ОТПУСКА ПРИ 790°С

Матсинова А.Д.

*Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
asalmatsinova20@gmail.com*

Высокохромистые мартенситные стали являются материалами, устойчивыми к ползучести при повышенных температурах. Такие показатели обеспечиваются отпущенной реечной структурой мартенсита, образующейся при нормализации и последующем отпуске. В зависимости от температуры отпуска параметры реечной структуры могут значительно изменяться и влиять на прочность при ползучести.

Для того чтобы оценить оптимальную температуру отпуска для 10% Cr мартенситной стали, улучшенной высоким содержанием В и низким содержанием N, было исследовано ее поведение при ползучести после отпуска в течение 3 часов при 790°С. Испытания на ползучесть до разрушения проводились при температуре 650°С при различных приложенных напряжениях в интервале от 120 до 160 МПа.

Было обнаружено, что высокотемпературный отпуск по сравнению с отпуском при температуре 770°С привел к снижению сопротивления ползучести 10% Cr стали во всем диапазоне напряжений. Предел длительной прочности был ориентировочно предсказан путем аппроксимации экспериментальных данных и составил менее 100 МПа при 650°С в течение 100 000 часов.

По сравнению с температурой отпуска 770°С показатели времени до разрушения уменьшились на порядок после отпуска при 790°С. Это связано с тем, что минимальные скорости ползучести на стадии установившейся ползучести на два порядка выше. Следует отметить, что сталь

продемонстрировала значительно большую степень деформации, при которой достигалась минимальная скорость ползучести (около 5%). Это согласуется с высоким общим удлинением образцов при ползучести (около 20-30%).

Третичная стадия ползучести характеризуется постоянным увеличением скорости ползучести.

Более низкое сопротивление ползучести 10% Cr стали, отпущенной при 790°C по сравнению с более низкой температурой отпуска, вероятно, вызвано более равновесной речной или субзеренной структурой, меньшей плотностью дислокаций и более крупными частицами фаз $M_{23}C_6$ и MX в отпущенном состоянии. Причины более низкой прочности при ползучести будут изучены дополнительно.

Полученные результаты могут быть полезны для разработки технологии термической обработки исследованной стали с содержанием 10% Cr и других мартенситных сталей схожего состава.

Исследование выполнено под руководством доцента, к.ф.-м.н. Дудовой Н.Р., к.т.н. Мишневой Р.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

Гребенников И.К.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова Российской Академии наук, iv.grebennikov@yandex.ru

В настоящее время порошковая металлургия является одной из передовых отраслей промышленности. Одним из главных преимуществ этой технологии является получение деталей из металлических порошков, которые могут значительно отличаться по температуре плавления и не сплавляться между собой. В одном порошковом материале можно также совмещать металлы и неметаллы. Вольфрам является дорогим металлом и увеличивает опасность появления труднорастворимых, плохо управляемых карбидов, способствующих охрупчиванию, но добавление вольфрама как легирующего элемента повышает жаропрочность, прокаливаемость и теплостойкость, а также измельчает зерно аустенита и уменьшает склонность сталей к перегреву. Исследования показали, что соединение сталь-вольфрам можно использовать для создания функционально-градиентного материала для первой стенки ядерных реакторов нового поколения [1]. Это позволит решить проблему различия теплофизических свойств вольфрама, используемого в качестве облицовки, и ферритной стали, которая используется в качестве конструкционного материала.

Целью данной работы была оценка влияния W на технологические и физико-механические свойства легированной хромистой стали Fe-30Cr-0,2C при горячем прессовании.

Шихтовая заготовка была получена из порошковой стали Fe-30Cr-0,2C фракции -71+40 мкм, дополнительно легированной 1, 5 и 10 %W фракции менее 15 мкм. Методика оценки морфологии порошков: прямая, при помощи микроскопа Альтами-Мет5. Для получения смеси использовали смеситель типа «пьяная бочка» марки Турбула (Вибротек, Санкт-Петербург). Время смешения 320 минут.

Перед обжигом из приготовленной шихты методом прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Затем отформованные заготовки обжигали методом горячего прессования при температуре 1050 °C с изотермической выдержкой 15 минут в вакууме с максимальным удельным давлением 30 МПа. Нагрев под закалку проводили в печи при температуре 1050 оС, охлаждение в воде, выдержка 3 мин. После горячего прессования цилиндрические образцы освобождались от графитовой футеровки. Полученные консолидированные порошковые образцы разрезались на электроэрозионном проволочном станке для определения механических свойств, измерения КТЛР, оценки плотности, твердости по методу Роквелла, оценки структуры и микротвердости. Измерение плотности образцов выполнили методом гидростатического взвешивания. Оценку распределения химических элементов выполнили на электронном микроскопе Hitachi с системой энергодисперсионного анализа Bruker. Микротвердость образцов измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1.96 Н и времени выдержки 10 с. Анализ фазового состава определяли с помощью рентгенофазового дифрактометра ДРОН-4-07 со скоростью 4 гр./мин и с шагом 0,1 гр.

W, вес. %	Твердость, HRA			Микротвёрдость, HV	$\sigma_{0,2}$, МПа	
	на торце	на бок. пов-ти	после закалки		до закалки	после закалки
1	56,7±2	54,1±2	57,17±2	227±12	461±2	402±15
5	57,2±2	54,9±1	58,5±2	252±15	477±15	398±19
10	62,3±2	60,6±2	61,5±1	273±21	591±4	507±20

Табл. 1. — Механические свойства стали Fe-30Cr-0,2C до и после закалки

Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением содержания вольфрама повышается твердость и прочность на сжатие консолидированных порошковых заготовок, а также увеличивается объёмная доля σ -фазы и карбидов хрома и вольфрама. Повышение остаточной пористости с увеличением содержания вольфрама с 1 до 10 вес. % связано с увеличением жесткости порошковой системы и необходимости повышения температуры горячего прессования для достижения одинаковой остаточной пористости (на уровне менее 3%) при повышении содержания армирующей тугоплавкой компоненты. Экспериментально подтверждено, что дисперсионное армирование ферритной матрицы тугоплавким вольфрамом снижает КТЛР композиционного материала пропорционально объёму вводимого армирующего компонента. Различие теоретической и практической плотности объясняется наличием пор в материале, которые образовались при горячем прессовании. После закалки происходит незначительное изменение фазового состава, которое в свою очередь влияет на небольшое понижение механических свойств сплава.

Автор выражает благодарность чл.-корр., д.т.н. Колмакову А. Г., к.т.н. Иванникову А. Ю. и к.т.н. Лысенкову А. С. и Клычевских Ю.А. за помощь в подготовке научного исследования.

W, %	Плотность, г/см ³		Усадка, %	КТЛР, 10 ⁻⁶ /К	Остаточная пористость, %
	практ.	теор.			
1	7,487	7,785	57,81	13,9939	3,83±0,04
5	7,713	8,248	57,03	14,0794	6,48±0,04
10	8,032	8,827	57,34	13,6094	9,00±0,05

Табл. 2. — Физические свойства стали Fe-30Cr-0,2C с 1,5 и 10 вес. % W

Список литературы:

1. S. Heuer, T. Weber, G. Pintsuk, J.W. Coenen, J. Matejcek, C. Linsmeier Aiming at understanding thermo-mechanical loads in the first wall of DEMO: Stress-strain evolution in a Eurofer-tungsten test component featuring a functionally graded interlayer, Fusion Eng. Des. 135 (2018) 141–153.
2. А. Г. Колмаков, А. Ю. Иванников, М. А. Каплан, А. А. Кирсанкин, М. А. Севостьянов Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – Т. 65. – № 9. – С. 619-650.
3. И. М. Миляев, М. И. Алымов, И. Н. Буряков Магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвердого сплава Fe-25Cr-12Co // Металлы. – 2020. – № 2. – С. 63-67.
4. А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, К. А. Ким Свойства 21R-сиалоновой керамики с добавкой оксида самария, полученной горячим прессованием // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 8. – С. 1092-1098.

КОМПЛЕКСНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

Федорцов Р. С.

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

Данная работа посвящена разработке принципа выбора модифицирующих элементов и изучению их комплексного воздействия на литейные алюминиевые сплавы системы Al-Si, что подтверждает ее актуальность.

Литые детали находят большое применение в изделиях для различных сфер промышленности, за счет сокращения расхода металла и повышения эффективности производства. В настоящее время постоянно повышаются требования к техническим изделиям. Доля литья из алюминиевых сплавов в общем объеме литейного производства постоянно растет [1].

В современной авиационной и автомобильной промышленности также актуален вопрос о снижении массы литых деталей. В этой связи все шире находят применение алюминиевые сплавы. Одними из наиболее востребованными в производстве являются литейные алюминиевые сплавы системы Al-Si (силумины). Это связано с их высокой технологичностью при изготовлении из них заготовок различными видами литья, а также относительно низкой стоимостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Повысить механические и эксплуатационные характеристики силуминов возможно при использовании ряда методов:

- оптимизация сплава за счет уточнения химического состава и снижения содержащихся в сплаве примесей;
- воздействие на расплав физическими методами (обработка электромагнитным полем и электрическим током, обработка вибрацией, воздействие ультразвуковыми колебаниями и др.);
- физико-химическое воздействие на расплав (модифицирование поверхностно-активными веществами и модифицирование путём введения в расплав множества чужеродных центров кристаллизации);
- адсорбционные методы рафинирования и дегазации расплава.

Благодаря использованию этих методов достигается необходимый уровень качества основных эксплуатационных и технологических характеристик литых заготовок. Поэтому требуется совершенствовать отдельные технологические операции, в частности модифицирование. Несмотря на большое количество научно-исследовательских работ, направленных на повышение механических свойств алюминиевых сплавов за счет модифицирования эта задача остается актуальной.

Модифицирование – это обработка сплавов в жидком состоянии, с целью измельчения, изменения формы и равномерного распределения кристаллических зёрен и их структурных составляющих в процессе кристаллизации сплава [1]. Введение модификатора оказывает влияние на процесс кристаллизации, но не изменяет кристаллическую решетку металла. При кристаллизации сплава происходит формирование его внутренней структуры, которая является одним из определяющих факторов эксплуатационных свойств [2]. В результате модифицирования повышаются механические свойства сплавов.

Модифицированию силуминов посвящено большое количество научно-исследовательских работ, но до сих пор не существует универсальных и надежных способов модифицирования. Большинство модификаторов не отвечает полностью требованиям производства. Так, широко используемые в промышленности флюсы преимущественно направлены на модифицирование только одной структурной составляющей Al-Si-сплавов, что не позволяет унифицировать процесс модифицирования в производственных условиях.

В последнее время особое внимание исследователей уделяется вопросам модифицирования силуминов путем комплексного воздействия на структуру сплавов [3-5]. Применение модификаторов, оказывающих модифицирующее воздействие на различные структурные составляющие сплава, оказывается эффективнее, чем использование модификатора одного типа. В результате расширяется область применения модификатора.

Для сплавов, имеющих сложный фазовый состав, необходимый результат достигается комплексным модифицированием, при котором разные компоненты модифицирующего состава воздействуют на разные структурные составляющие сплава [6]. Так для доэвтектических, эвтектических и заэвтектических силуминов:

– модифицирование кремния в эвтектики ($\alpha + \text{Si}$) осуществляется за счёт введения поверхностно-активных элементов щелочных и щелочно-земельных металлов, таких как натрия, калия, стронция, бария и рубидия и т.д.;

– модифицирование алюминиевого твердого раствора осуществляется за счёт введения в расплав переходных металлов, таких как титан, цирконий, скандий, а так же их соединений в виде карбидов, нитридов, боридов и т.д.;

– модифицирование первичных кристаллов кремния осуществляется за счёт введения в расплав фосфора, селена, серы, бериллия [1], а также в последнее время ряда редкоземельных элементов (РЗЭ);

– модифицирование Fe – содержащей фазы (подавление игольчатой структуры) осуществляется за счёт введения в расплав марганца и некоторых переходных металлов, а так же ряда РЗЭ [7].

Согласно ряду предыдущих исследований [8-10] комплексное модифицирование силуминов показало свою эффективность. Совместное применение поверхностно активных элементов и элементов создающих дополнительные центры кристаллизации на примере:

- титана и стронция, титана и натрия, титана и бария, скандий и стронций и т.д. для силуминов доэвтектического и эвтектического типа;

- фосфора и стронция, фосфора и титана, и т.д. для силуминов заэвтектического типа.

Особняком стоят редкоземельные элементы. Помимо модифицирования кристаллов первичного кремния, редкоземельные элементы измельчают кремний в эвтектике ($\alpha + \text{Si}$) и положительно влияют на морфологию Fe – содержащей фазы [7].

Исходя из практики и различных механизмов модифицирования, ясно что подход в принципе выбора модифицирующих элементов для комплексного модифицирования нужно усовершенствовать.

Автор выражает благодарность: - научному руководителю, к.т.н. И. А. Петрову (МАИ (НИУ)).

Список литературы:

1. Строганов Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием / Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман – М.: Металлургия, 1977 – 272 с.
2. (Petrov, I.A., Shlyaptseva, A.D. Effect of REE on the Solidification of Eutectic Silumin. Russ. Metall. 2022, 204–210 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0036029522030089>).
3. Shlyaptseva, A.D.; Petrov, I.A.; Ryakhovsky, A.P.; Medvedeva, E.V.; Tcherdyntsev, V.V. Complex Structure Modification and Improvement of Properties of Aluminium Casting Alloys with Various Silicon Content. Metals 2021, 11, 1946. <https://doi.org/10.3390/met11121946>.
4. Разработка комплексного модифицирующего флюса для литейных алюминиевых сплавов / А.Д. Шляпцева, И.А. Петров, А.П. Ряховский, В.С. Моисеев // Литейщик России. 2020. №4. С. 13-17.
5. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов: учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. 92 с.
6. Кузнецов А.О., Шадаев Д.А., Конкевич В.Ю., Бочвар С.Г., Куньявская Т.М. Модифицирование силуминов - разные подходы для одной системы легирования // Технология легких сплавов. 2014. № 4. 75-81.
7. Петров И.А., Телицына О.В. Исследование влияния некоторых редкоземельных элементов на свойства силумина эвтектического типа // Технология Легких Сплавов. 2021, № 1. с.54 -59.
8. Петров И.А., Ряховский А.П., Шляпцева А.Д. Исследование длительности сохранения модифицирующей способности некоторых щелочных металлов в расплаве силумина // Технология легких сплавов. 2018. №3. 54-61с.
9. Петров И.А. Исследование и разработка флюса комплексного действия для модифицирования силуминов и технологии его применения: дис. канд. техн. наук. МАТИ, Москва, 2015.
10. Шляпцева А.Д. Разработка и исследование модифицирующего флюса на основе диоксида титана для силуминов и технология его применения: дис. канд. техн. наук. МАИ, Москва, 2020.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Федорцов Р. С.

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

Азотосодержащие стали широко применяются как материал для оборудования нефте-и газодобычи на морском шельфе, для элементов паровых и газовых турбин, для телеметрических устройств и труб глубокого бурения (немагнитные утяжеленные бурильные трубы – НУБТ), для крепежа атомных реакторов; в стоматологии и медицине, в авиации – (подшипники, оси винтов, стойки шасси и др.); при обработки сырьевых материалов и в других сферах. Введение азота способствует стабилизации аустенита, повышает стойкость против локальной и общей коррозии в некоторых химических средах по сравнению с традиционными Cr-Ni сталями. Аустенитные стали, легированные азотом, обладают таким сочетанием свойств как высокая коррозионная стойкость, немагнитность, износостойкость, повышенная способность к упрочнению при пластических деформациях, высокая статическая и циклическая прочность при сохранении хорошей пластичности и ударной вязкости.

За рубежом НУБТ изготавливают из высокоазотистых сталей (ВАС), входящих в группу сталей «Magnadur». В РФ подобные стали ранее не производились, однако сейчас ситуация меняется. По данным [1] на сентябрь 2020 года на сайте ПАО "Мотовилихинские заводы" отмечалось, что: спрос на немагнитную сталь в промышленном сегменте превышает 40 тысяч тонн в год, и с каждым годом потребность растёт; на заводах начато производство высокотехнологичных видов стали, которые активно востребованы российской промышленностью, но на сегодняшний день серийно не выпускаются в России. В ноябре 2020 года на металлургическом заводе ПАО «РУСПОЛИМЕТ» вышла из производства первая партия российской немагнитной стали Румет 960 (Rumet 960) для изготовления бурового оборудования для наклонного и горизонтального бурения [2]. По данным [3] сталь Румет 960 немагнитна и обладает прочностью, пластичностью и вязкостью на конкурентном уровне со сталями «Magnadur» типа P550.

В работе были исследованы и сопоставлены структура и твердость образцов аустенитных ВАС с содержанием азота более 0,6% в состоянии поставки. Их химический состав представлен в таблице 1. Сталь 1 (05X21AG15H8MФ-П), полученная способом плазменно-дугового переплава (ПДП, опытная заводская плавка 500 кг), была поставлена заводом «Электросталь» в виде горячекованных полуфабрикатов – круга диаметром 95 мм и полосы размером 45 x 96 мм. и P550 Сталь 2 - промышленный металл для НУБТ, производства фирмы Schoeller-Bleckmann AG, Германия. Как указано на сайте производителя [4], во избежание сенсibilизации к межкристаллитной коррозии под напряжением горячекованный металл стали 1 подвергается последующей закалке. Как известно, при нагреве под закалку происходит растворение частиц избыточных фаз, карбидных и нитридных, в том числе, расположенных по границам зерен. Отмечается также, что трансгранулярное коррозионное растрескивание под напряжением предотвращается за счет специальной обработки поверхности (молотковая обработка, полировка роликами, дробеструйная обработка) [4]. Такая упрочняющая холодная обработка проводится по всей длине бурильной штанги.

Сталь 1 относится к семейству Cr-Mn-N ВАС «Magnadur». Никель в этой стали почти полностью заменен марганцем, элементом, способствующим повышению растворимости азота в стали и стабилизации немагнитной фазы – аустенита. Её точный химический состав производителем не раскрывается. Сталь 2 относится к Cr-Mn-Ni-N системе легирования, для нее равновесной концентрацией азота является 0,5%, а концентрации 0,65-0,79 – сверхравновесные.

Сталь	C	N	Cr	Mn	N _i	N _o	M
1	2	3	4	5	6	7	
P550	≤0,0	≥0,6	18,3- 20,0	20,5- 21,6	~	0,5	≥
05X21AG15H8MФ-П*	≤0,0	0,65- 0,79	21	15	8		1

* по данным нескольких плавок ([5]).

Табл. 1. – Содержание основных легирующих элементов в изученных высокомарганцевых азотосодержащих аустенитных сталях (мас.%)

Результаты исследования микротвердости показали, что сталь 2 в состоянии поставки менее твердая, чем сталь 1: средние значение микротвердости по Виккерсу этих сталей равны 272 и 444 соответственно, хотя сталь 2 содержит азот в высокой концентрации.

Как видно из рис.1, а, в результате нагрева под закалку большая часть частиц карбидов (карбонитридов) в стали 1 растворилась, число выделений по границам зерен невелико. При этом сталь 1 сохранила достаточно мелкое зерно (рис.1, б). Пониженная травимость границ зерен стали 1 также свидетельствует о том, что азот и углерод находятся после закалки в твердом растворе и сталь имеет высокую коррозионную стойкость. Повышению твердости стали 1 способствуют как твердорастворное упрочнение азотом, так и проведение упрочняющей холодной деформационной обработки.

Металл стали 2, полученный методом ПДП, как показали ранее проведенные анализы химического состава поковок нескольких плавок этой марки [5], имеет заметные, до 0,13% различия в концентрации азота по длине поковки. Технологический процесс для этой стали пока не разработан. Как видно из рис.1, в, г, в зависимости от вида полуфабриката (полоса, круг) и при вариациях концентрации азота от 0,65 до 0,79%, в полуфабрикатах формируются сильно различающиеся структуры. Структура горячекованной стали на рис.1, в, крупнозернистая, характеризуется цепочками выделений избыточных фаз по границам зерен и повышенной травимостью границ зерен, т.е. она не будет в таком состоянии стойкой к межкристаллитной коррозии. И, видимо, металл данной полосы содержит азот в максимальной для этой стали сверхравновесной концентрации, полученной при ПДП. Структура стали на рис.1, д также, как сталь 1 имеет мелкое зерно и пониженную травимость границ зерен. Однако, структура стали 2 выглядит так, как будто в ней присутствуют строчки из частиц второй фазы, вытянутые вдоль направления прокатки (рис.2, д, г).

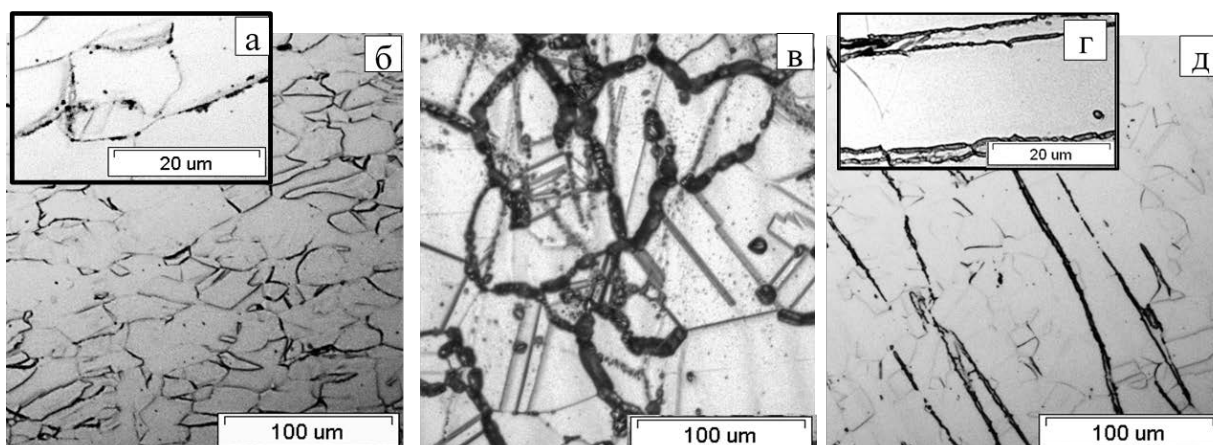


Рис. 1 – Микроструктура сталей в продольном сечении: а, б – сталь 1; в, г – сталь 2, полоса и круг соответственно

Определение содержания ферритной фазы в металле было произведено при помощи ферритометра. В исследуемых сталях методом ферритометрии магнитные фазы не обнаружены, показания ферритометра находились на уровне погрешности. Следовательно, вторая фаза на рис.2, д, г, является немагнитной. Её состав подлежит идентификации.

Заключение: сталь 2 (05X21AG15H8MФ-II) перспективна для изготовления НУБТ, однако нуждается в отработке технологии горячей пластической деформации полуфабрикатов с контролируемым уровнем содержания азота (и не на верхнем пределе его сверхравновесной концентрации), а также отработке режимов отжига и поверхностного упрочнения.

Автор выражает благодарность: - научному руководителю, д.т.н. М. В. Костиной (ИМЕТ РАН);- м.н.с. А. Э. Кудряшову (ИМЕТ РАН).

Список Литературы

1. <https://www.tek-all.ru/news/id6720-pao-motovilihinskie-zavodi-pervimi-v-rossii-razrabotali-tehnologiu-kovki-nemagnitnoy-stali-dlya-energetiki/>
2. <https://pkf-gnm.ru/novosti-1>
3. P. V. Bravkov, R. Z. Gusmanov, O. V. Zhdaneev, A. L. Sapunov. Novel non-magnetic steel for high-performance drilling and logging operations // CIS Iron and Steel Review — Vol. 21 (2021), pp. 52–57
4. <https://sbdr.ru/en/p550>
5. М.В. Костина, Л.Г. Ригина, С.О. Мурадян, А.И. Ильинский, В.С. Костина. Исследование свойств аустенитной, сложнолегированной, высокоазотистой стали различных вариантов

МОДЕЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ Fe-30Cr С 5 МАС.% Мо Клычевских Ю.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), E-mail: yuliya.k2012@yandex.ru

Напыление покрытий из нержавеющей сталей на углеродистые стали позволяет значительно повысить физико-механические характеристики изделия, его стойкость к коррозии и экономичность производства. Для хромистых коррозионностойких сталей важным легирующим элементом является молибден, который хоть и не способствует росту оксидной пленки, но повышает стойкость к питтинговой и щелевой коррозии, а также механические характеристики [1]. Разрабатываются различные экспериментальные марки хромистых коррозионностойких сталей, в состав которых с данной целью вводится молибден. Однако перед непосредственным напылением покрытий удобным является формирование модельных покрытий для оценки адгезионно-когезионной прочности.

Целью данного исследования была подготовка модельного покрытия из порошковой стали Fe-30Cr с 5 мас.% Мо методом горячего прессования и дальнейшая косвенная оценка адгезионной и когезионной прочности покрытия методом испытания на трехточечный изгиб.

Для формирования модельного покрытия использовался порошок стали Fe-30Cr фракции – 71+40 мкм с содержанием в нем 5% порошка молибдена фракции менее 15 мкм. Полученная порошковая смесь перемешивалась в смесителе типа «пьяная бочка» марки Турбула (Вибротек, Санкт-Петербург), время смешения 320 минут [2]. В качестве подложки использовалась сталь Ст0. Порошок выбранного состава напрессовывали на подложку в холодную на гидравлическом прессе в цилиндрической пресс-форме при давлении 100 МПа. Затем покрытие обжигали методом горячего прессования при температуре 1050°C с изотермической выдержкой 15 минут в вакууме с максимальным удельным давлением 30 МПа в печи горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) с графитовым нагревателем.

Для оценки адгезионной и когезионной прочности полученного покрытия (рис. 1) были проведены испытания на трехточечный изгиб (рис. 2) на универсальной испытательной установке Instron 3382. Испытания проводились при нагружении образцов двумя способами. В первом случае нагрузка была приложена к подложке, а во втором к модельному покрытию.

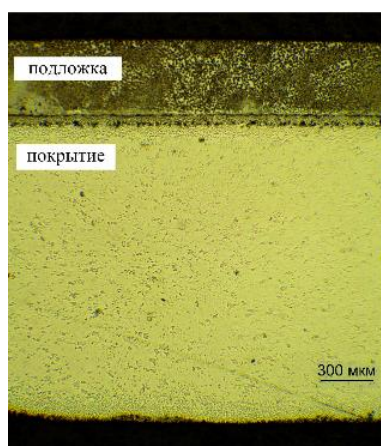


Рис. 1. – Микроструктура модельного покрытия.

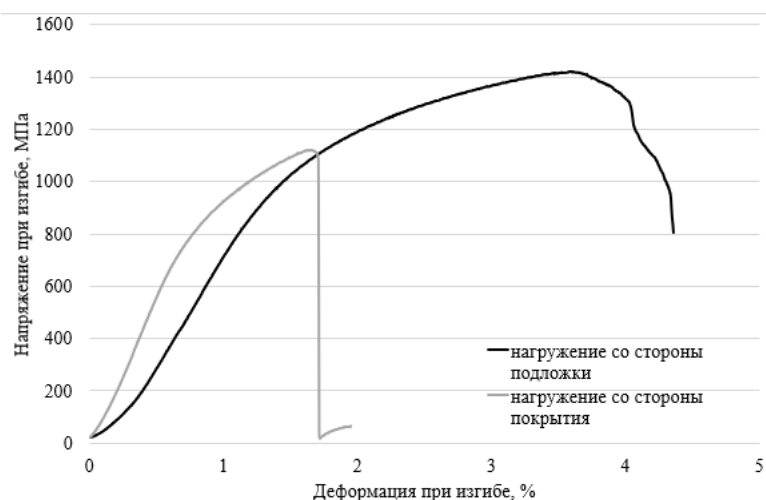


Рис. 2. – Диаграммы нагружения образцов при испытании на трехточечный изгиб.

Как следует из рисунка 2, когезионная прочность в случае нагружения со стороны подложки превышает когезионную прочность в случае нагружения со стороны покрытия. Поскольку в обоих случаях отсутствует расслоение между покрытием и подложкой, можно утверждать, что адгезионная прочность между покрытием и подложкой превышает когезионную между частицами в покрытии.

Автор выражает благодарность чл.-корр., д.т.н. Колмакову А. Г., к.т.н. Иванникову А. Ю. и к.т.н. Лысенкову А. С. за помощь в подготовке научного исследования.

Список литературы:

1. Wu X.Q. Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion–corrosion / X.Q. Wu, H.M. Jing, Y.G. Zheng [et al.] // Corrosion science. – 2004. – Vol. 46, № 4. – P. 1013–1032. – doi:10.1016/S0010-938X(03)00192-6.
2. Магнитные гистерезисные свойства порошкового магнитотвердого сплава Fe-25Cr-12Co / И. М. Миляев, М. И. Алымов, И. Н. Буряков [и др.] // Металлы. – 2020. – № 2. – С. 63-67.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ В МЕЖСЛОЙНЫХ ГРАНИЦАХ СПЕЧЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСПЫЛЕННЫХ ПОРОШКОВ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ

Баев С.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», baiev93@mail.ru

Диффузионная зона контакта двух разнородных слоев биметалла характеризуется градиентом концентрации и градиентом химического потенциала в связи с неоднородным распределением компонентов системы, вследствие чего происходит диффузионное перемещение атомов. Процессы взаимной диффузии, протекающие в диффузионной зоне биметаллического образца, лежат в основе многих технологических процессов, что и определяет актуальность данного исследования [1,2].

Кинетический фактор в порошковых системах значительно зависит от способов получения порошков, их гранулометрического состава, технологии получения изделий, общей пористости и т. д., значения химического потенциала μ_i , соответственно $\tilde{D}_{эфф}$, для одних и тех же диффузионных пар, при одной и той же концентрации компонентов могут заметно отличаться.

При малых значениях радиуса контактного перешейка R_n (использования дисперсных порошков, а также на начальных стадиях спекания) влияние градиента лапласовского давления ΔP_n на $\tilde{D}_{эфф}$ существенно выше, чем на поздних этапах спекания [1]. Поэтому $\tilde{D}_{эфф}$ на начальной стадии спекания пористых прессовок будет наиболее высокий, а при сфероидизации пор, когда диффузионные процессы, связанные с ΔP_n , практически не протекает, поры могут уже затормозить процесс взаимного растворения компонентов.

В работе [1] показано, что в случае равномерного диффузионного роста одной из частиц компонентов А или В $v_x = v_n$. Если в какой-либо частице образуется диффузионная пористость, то $v_x \neq v_n$, а второй и третий члены в них отличаются. Так как для беспористых тел закон сохранения вещества при диффузии, записанный в форме уравнения непрерывности, имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}J = 0,$$

то для оценки интенсивности одномерной диффузии одного из компонентов предложены следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_A}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\tilde{D}_A \frac{\partial N_A}{\partial x} \alpha_k + L_{AA} \frac{\partial P_l}{\partial x} (1 - \alpha_k) - N_A \frac{\alpha_k}{n_k} v_x - N_A \frac{1 - \alpha_k}{n_k} v_n^b \right]; \\ D_{\text{ЭФФ}}^* &= \frac{\alpha_A V_A^a}{kTR_n} (1 - \alpha_k) \left[(D_A^v - D_B^v) c_A c_B + D_A^s c_A^s c_B - D_B^s c_B^s c_A \right] \end{aligned} \quad (1)$$

Анализ уравнений (1) показал, что с некоторыми допущениями их можно использовать для определения коэффициентов взаимной диффузии в порошковых системах, если известны парциальные коэффициенты объемной и поверхностной диффузии, а также для прогнозирования структурообразования спеченных и горячедеформированных порошковых сталей и сплавов.

К факторам, влияющим на качество порошковых биметаллических изделий, можно отнести различие плотности и уплотняемости слоев заготовок, которые могут служить причиной вдавливания отдельных приграничных объемов более жесткого материала. Наряду с диффузионными процессами это может привести к деградации материала переходного слоя и ухудшению его свойств. Кроме того, может происходить и изменение геометрии переходного слоя с ухудшением его несущей способности. Введение же легирующих добавок, их количество и вид способны обеспечивать получение структуры биметаллического материала, сочетающей в себе достаточную пластичность и высокую прочность переходного слоя.

Объектом исследования являются двухслойные цилиндрические образцы на основе механически активированных распыленных высокохромистых порошков (Cr 23%) марки РХ – НСХ23 (с легирующими добавками и без них) и ПЖРВ 2.200.28, изготовленные статическим холодным прессованием на специальной оснастке. Одну часть формовок спекали в камерной печи при температуре 1120 - 1150 °С в защитной среде ДА (1,5 ч.), а другую – в вакуумной печи при температуре 1150 - 1180 °С (4,5 ч.).

Исследования показали, что в переходной зоне хром, вольфрам и молибден более интенсивно диффундируются в железо. Концентрация хрома в прислойных границах частиц порошка РХ-НСХ23 снизилась с 23 до 17 % (мас.), а вольфрама с 2,28 до 1,60 % (Рис. 1, а).

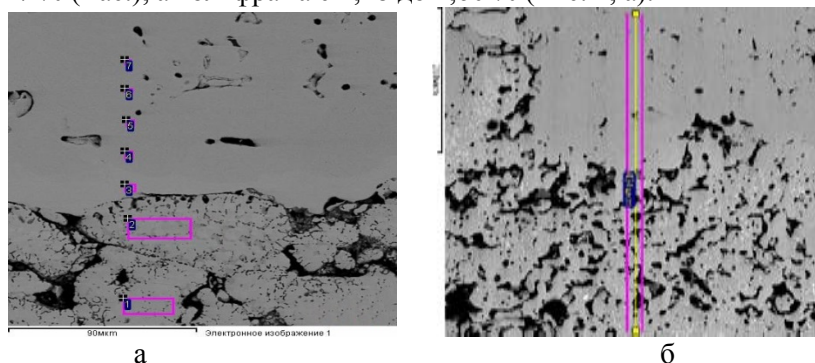


Рис. 1. – Микроструктура и точки картирования на межслойной границе биметаллического образца, спеченного (а) в защитной среде ДА, (б) в вакууме.

После спекания биметаллических образцов в вакууме значительная часть компонентов (кроме молибдена) стали РХ-НСХ23 растворилась в железе. Этим можно объяснить повышение пористости в районе межслойных границах высокохромистая сталь – железо (рис. 1, б). Поэтому такую пористость называют диффузионной. Межчастичные границы в слое из порошка РХ-НСХ23 практически не остались, но увеличилась пористость этого слоя тогда, как плотность слоя железа заметно повысилась.

При спекании в защитной среде ДА в том же режиме биметаллических прессовок из механоактивированного порошка РХ-НСХ23 с добавками по 5% Cu и Ni зона взаимной диффузии хрома и железа увеличилась почти 2 раза, чем при спекании образцов без добавок Ni и Cu (рис. 2, а).

По-видимому, это связано с тем, что никель и медь при спекании большей частью взаимно растворились. Медь практически не растворяется в хrome и блокирует диффузию хрома в никель тогда, как железо и хром активно взаимно растворяются, что также активизирует диффузию вольфрама и молибдена в железо.

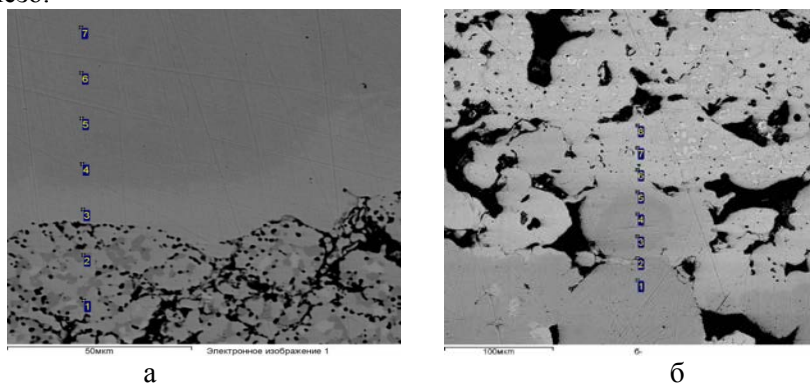


Рис. 2. - Микроструктура и точки картирования на межслойной границе биметаллического образца с легирующими добавками (РХ-НСХ23 + 5 % Ni + 5 % Cu), спеченного (а) в защитной среде ДА, (б) в вакууме.

В случае спекания в вакууме биметаллических прессовок с добавками 5% Cu и 5 % Ni зона взаимной диффузии и концентрация компонентов, содержащих в слое стали, увеличилась примерно в 1,5 раза, чем при спекании образцов без добавок Ni и Cu (рис. 2, б). Однако, медь и никель при повышении времени спекания с 1,5 до 4,5 часа достаточно много растворились в железе. Это связано с тем, что никель и медь при спекании взаимно растворились, т. к. образуют неограниченные твердые растворы и в частицы этого раствора диффундируется железо.

Одной из перспективных целей данной работы является исследования, связанные с разработкой технологии получения биметаллических материалов для изготовления седел клапанов ДВС. Так как это может снизить стоимость готовых изделий, за счет изготовления базовой части детали из более дешевого железного низколегированного порошка, а так же повысить рабочий ресурс седла за счет высоколегированного нового материала для его рабочей части.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Гасанову Б.Г.

Список литературы:

1. Гасанов Б. Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых сплавах. – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2002. – 113 с.
2. Анциферов В.Н. , Пещеренко С.Н. , Курилов П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. // *Металлургия*. – 1988. – 151 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА ВКНА-25 ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Булахтина М.А.

*Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
m_sm@inbox.ru*

Литейные сплавы на основе интерметаллида (ИМ) γ' -Ni₃Al - перспективные легкие жаропрочные и жаростойкие материалы нового поколения, предназначенные для изготовления ответственных деталей авиационных и стационарных газовых турбин, работающих до 1200°C длительно и до 1300°C кратковременно. Эти сплавы являются более тугоплавкими, более легкими и жаростойкими, чем современные жаропрочные никелевые суперсплавы (ЖНС). Сохранение гетерофазной структуры этих сплавов (вплоть до температуры солидус) обеспечивает высокие характеристики их жаропрочности в отличие от ЖНС. Одним из эффективных способов улучшения физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик ИМ сплавов на основе Ni₃Al является совершенствование технологических процессов их производства. Прежде всего, это касается

процессов выплавки сплавов и получения деталей с более совершенной монокристаллической структурой.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу распределения легирующих элементов (ЛЭ) в монокристаллах сплава на основе Ni3Al типа ВКНА-25 после термической обработки (ТО). Состав сплава ВКНА-25 (масс.%): Ni-8,37Al-0,52Ti-5,7Cr-4,5Co-5,14Mo-3W-1,6Re.

Монокристаллы сплава с кристаллографической ориентацией (КГО) <001> получали на производственной базе ФГУП ВИАМ методом направленной кристаллизации (НК) со скоростью охлаждения $G \cdot R = 150^\circ\text{C}/\text{мин}$ и скоростью кристаллизации 10 мм/мин. Термическую обработку проводили в печах типа СНОЛ в воздушной атмосфере, охлаждение на воздухе.

Микроструктура сплавов. Сплавы имеют дендритно-ячеистую структуру (рис. 1), представленную двухфазными (γ' Ni3Al+ γ Ni) дендритами и крупными включениями первичных выделений (γ' Ni3Al+ β NiAl) в междендритном пространстве. Участки γ' Ni3Al в дендритах разделены тонкими (иногда прерывистыми) прослойками γ -твердого раствора на основе никеля. На свойства сплавов влияет дендритная микроликвация. Коэффициенты дендритной ликвации $kl = c_{OD}/c_{MD}$ и $kl = c_{OD}/c_{MD}$, где c_{MD} – концентрация ЛЭ в междендритном пространстве.

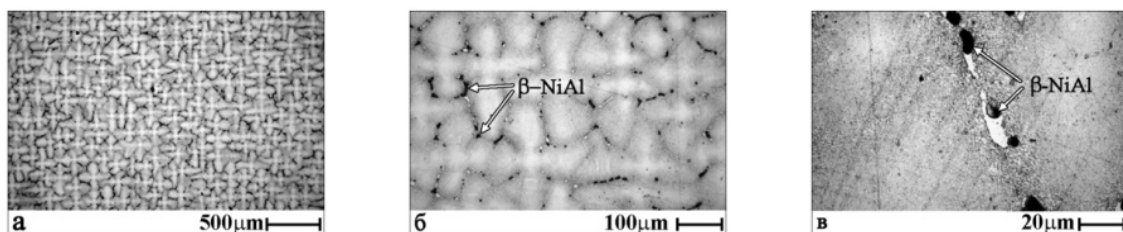


Рис.1 Микроструктура монокристаллов сплава ВКНА-25 с КГО <001>, $G = 150^\circ\text{C}/\text{см}$, $R=10$ мм/мин.

Влияние температуры ТО на строение сплавов. Режимы ТО приведены в таблице 2.

Исследование влияния повышения температуры 10-часовой термической обработки от 1150°C до 1300°C на структуру исследуемого сплава, показало, что с повышением температуры ТО объемная доля первичных выделений γ' -фазы в междендритных областях уменьшается (практически исчезает) (рис. 2).

ТО	Интервал температур	Температура, $^\circ\text{C}$	Продолжительность, часы
ТО1	$t < t_{\text{solvus}}^*$	1000-1200	1-2 (кратковременная ТО)
ТО2	$t < t_{\text{solvus}}$	1000	25, 50 и 100 (длительная ТО)
ТО3	$t \geq t_{\text{solvus}}$	1200-1280	5, 10, 100, 250, 500
ТО4	$t_{\text{solvus}} \leq t \leq t_{\text{solidus}}^{**}$	1300	10

Таблица 1. Режимы термической обработки.

* t_{solvus} – температура выделения γ' -фазы из образующего прослойки между γ' -участками в дендритах пересыщенного твердого раствора на основе никеля (γ -фаза).

** t_{solidus} – температура эвтектического превращения $L \leftrightarrow \gamma' + \gamma$, которая для сплавов типа ВКНА может колебаться в пределах $1330-1350^\circ\text{C}$.

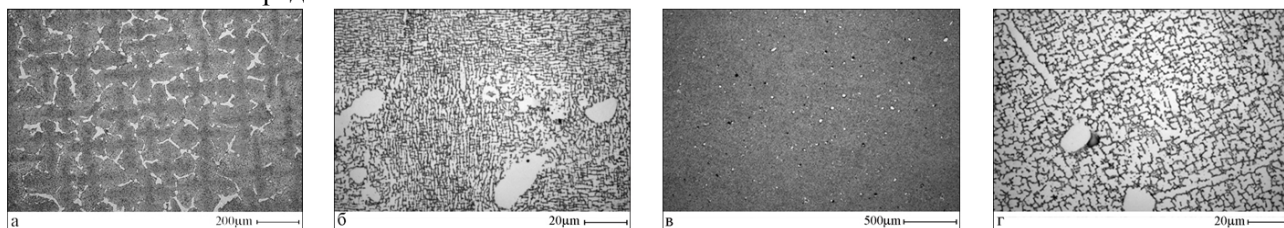


Рис. 2 Влияние температуры ТО 10 ч на микроструктуру монокристалла <001> сплава ВКНА-25. Температура ТО: 1250°C (а, б), 1300°C (в, г).

Коэффициенты дендритной ликвации после ТО1 (таблица 2) близки к таковым в состоянии после НК. После кратковременной и длительной ТО монокристаллов сплава ВКНА-25 при температурах ниже T_{solvus} коэффициенты дендритной микроликвации изменяются слабо. Кратковременный и длительный отжиг при $T \approx T_{\text{solvus}}$ по режиму ТО3 практически устраняет дендритную микроликвацию Al, Cr, Co: коэффициенты дендритной микроликвации в монокристаллах

сплава как легкоплавких легирующих элементов (Al), так и наиболее тугоплавких (W), а также Cr, Co и Mo становятся равными или близки к 1. Исключение составляют Ti (кл=0,85) и Re (кл=1,3). После длительного (10 ч) отжига при $T \leq T_{\text{solidus}}$ по режиму ТО4 коэффициенты дендритной микроликвации становятся ≈ 1 для всех ЛЭ, кроме рения, который обогащает преимущественно оси дендритов, поскольку растворяется только в γ прослойках, и не растворяется в первичных выделениях γ' - фазы, расположенных в междендритных пространствах.

Состояние	Al	Ti	Cr	Co	Mo	W	Re
НК, исходное состояние	0,82	0,51	0,97	1,11	0,94	1,77	1,92
ТО1: 1150°C, 1 ч	0,85	0,55	0,97	1,08	0,94	1,74	1,92
ТО2: 1000°C, 100 ч	0,95	0,70	0,98	1,00	0,95	1,55	1,7
ТО3: 1250°C 100 ч	1,00	0,85	1,00	1,00	0,97	1,15	1,3
ТО4: 1300°C 10 ч	1,00	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,3

Таблица 2. Влияние ТО на коэффициент дендритной ликвации $kl=c_{OD}/c_{MD}$ основных и легирующих элементов в монокристаллах сплава типа ВКНА-25.

Увеличение продолжительности и повышение температуры термической обработки (до $T_{\text{solidus}} \leq T \leq T_{\text{solvus}}$) приводит к так называемой «гомогенизации» интерметаллидных сплавов. Формируется однородная (□) структура, характерная для дендритов (участки □ фазы, разделенные прерывистыми извилистыми прослойками □ фазы), отличающаяся от структуры жаропрочных никелевых сплавов (□+□□)

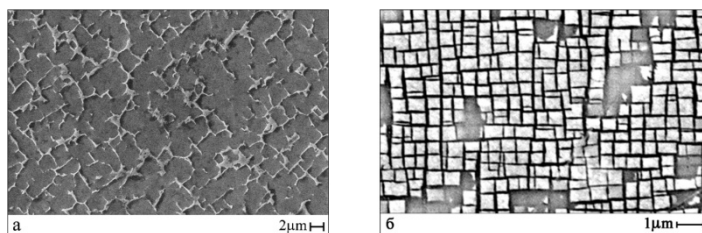


Рис. 3 Микроструктура интерметаллидного сплава ВКНА-25 после «гомогенизационного» отжига при 1300°C 10 ч (а) и характерная микроструктура жаропрочного никелевого сплава после обработки по традиционной для ЖНС схеме (б).

Таким образом по результатам данного этапа работы для повышения характеристик прочности и жаропрочности монокристаллов сплава ВКНА-25 можно рекомендовать кратковременный (1-2 ч) отжиг при 1150°C для снятия литейных напряжений, практически не меняющий микроструктуру сплавов.

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

Работа выполнена по государственному заданию №075-00715-22-00

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННО-РАДИАЦИОННО-СТОЙКОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА

Морозова Я.А.

Россия, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Практическая безопасность эксплуатации объектов атомной отрасли является одним из важнейших пунктов обсуждения возможных перспектив и выбора стратегии развития ядерной энергетики. Для обеспечения надежности и прочности элементов оборудования, трубопроводов, конструкций ядерных энергетических установок необходимо соблюдать ряд требований. К основным требованиям можно отнести: необходимый уровень прочности; высокое сопротивление радиационному охрупчиванию, высокая коррозионная стойкость; стабильность физико-механических свойств.

Одними из самых перспективных сплавов, которые используются при изготовлении трубной арматуры теплообменного контура для атомных установок являются сплавы на основе титана.

Легирующие титан элементы должны быть выбраны такие, которые растворяясь в основном металле, не только повышают прочность химической связи атомов в решетке твердых растворов, но и образуют на поверхности стойкие, когерентно связанные с основным металлом окисные защитные пленки. Для повышения надежности данные сплавы легируют молибденом, ниобием и цирконием, гарантирующих высокий рабочий ресурс в условиях радиации и высокой температуры.

Странами мирного атома ведутся активные разработки и поиски материалов, способных работать при высоких температурах воды и пара, не снижающих своих коррозионностойких свойств со временем при постоянном воздействии радиации. Основным направлением поиска для многих групп исследователей стали легированные титановые сплавы [1-2].

Целью данной работы был анализ влияния легирующих элементов и вакуумной термообработки на структуру и механические свойства титановых многокомпонентных сплавов, полученных методом электродугового многостадийного переплава.

Для отработки режима гомогенизирующего отжига были вырезаны образцы размером 10*10*3 мм поперек длины слитка на электроэрозионном станке DK7745. Было сделано по 4 образца для каждого состава. После очистки поверхности образцов, были произведены отжиги длительностью 2 часа при температурах 700 °С, 800 °С, 900 °С. Статические свойства образцов определялись на механической 10 - тонной машине INSTRON 3382, со скоростью испытаний 1 мм/мин. Термообработка в вакууме при температуре 900 °С приводит к изменению структуры пластин что, в свою очередь, способствует повышению предела текучести и снижению остаточного удлинения после разрушения.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении и планировании научной работы Сергиенко К.В.

Список литературы:

1. Рыбин В.В. Сплавы на основе титана - перспективный материал для атомной энергетики / В. В. Рыбин, С. С. Ушков, О. А. Кожевников // Вопросы материаловедения. 2006. №1. С. 159-168
2. Орыщенко А.С. Титановые сплавы для корпусов атомных реакторов малой и средней мощности / А. С. Орыщенко, И. В. Горынин, В. П. Леонов, И. А. Счастливая // Вопросы материаловедения. 2014. №2. С. 199-210

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЫСТРО ЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-CU-Fe С ДЕКАГОНАЛЬНЫМИ КВАЗИКРИСТАЛЛАМИ

Павлов И.С.

Россия, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника РАН», ispav88@gmail.com

Благодаря низкому удельному весу, высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и высоким трибологическим свойствам многофазные сплавы с повышенным содержанием Al и присутствием квазикристаллических фаз являются перспективными материалами для авиационной и космической промышленности.

Структура сплавов, полученных с использованием технологий обработки быстрым затвердеванием из расплава, существенно отличается от структуры материалов, полученных традиционными методами литья. Это сказывается и на механических свойствах: быстро закаленные сплавы отличаются повышенными твердостью и коррозионной стойкостью. Метод спиннингования, при котором скорость охлаждения может достигать 10^6 К/с, позволяет получать сплавы с широким спектром микроструктур – аморфной, нанокристаллической, квазикристаллической, смешанной, а также расширяет интервал растворимости малорастворимых легирующих элементов в твердом растворе алюминия.

Задача настоящего исследования: на базе известных композиций системы Al-Cu-Fe с содержанием алюминия порядка 60-74 ат.% [1-4] в которых наблюдали квазикристаллические структуры, разработать сплав с высоким содержанием алюминия (выше 80 ат %), в котором методом спиннингования возможно получить многофазную нанокристаллическую структуру с повышенным содержанием квазикристаллической составляющей и аттестовать последнюю.

Методом спиннингования был получен сплав $Al_{82}Cu_7Fe_{11}$ в виде ленты шириной 3000 мкм и толщиной 25 мкм, который исследовался с помощью растровой электронной микроскопии (ЭРМ),

рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой ПЭМ (ПРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ).

Спектры РФА показали наличие в образце Al (Fm m) PDF#00-001-1179, Al₁₃Fe₄ (C12/m1) PDF#00-029-0042, Al₂Cu (I4/mcm) PDF#00-002-1309, Al₂₃CuFe₄ (Cmc21) PDF#00-028-0010. Вместе с тем, наблюдался дополнительный пик, который был отнесен к декагональному квазикристаллу (ДК), остальные максимумы которого, перекрываются с максимумами других наблюдаемых фаз.

Согласно анализу результатов РЭМ, лента имеет более плотные участки и менее, состоящие из спекшихся пластинчатых, линейчатых и округлых частиц, размерами до 2 мкм. Образец для исследования методами ПЭМ/ПРЭМ и ЭРМ был вырезан из области второго типа и приготовлен с помощью стандартной техники фокусированных ионных пучков (ФИП) в РЭМ.

ПЭМ/ПРЭМ, ЭРМ и электронная дифракция от разных участков подтвердили наличие Al (Fm m) PDF#00-001-1179, Al₁₃Fe₄ (C12/m1) PDF#00-029-0042 и ДК. Помимо этого, электроннограммы от ДК были получены при разных ориентациях образца относительно электронного пучка, что позволило определить его пятимерную пространственную группу (P10₅mc) и параметры пятимерной элементарной ячейки ($a = 0.45$ нм и $c = 1.63$ нм).

Таким образом, РФА и ПЭМ показали многофазность и пространственную неоднородность распределения фаз, среди которых обнаружены ДК. Благодаря высокой концентрации Al и наличию квазикристаллической фазы такой материал может обладать уникальными свойствами и быть востребован в авиационной и космической технике.

Выражение благодарности. Автор тезисов глубоко благодарен всем, кто участвовал в исследовании: Бахтеевой Н.Д., Головину А.Л., Тодоровой Е.В., Чуевой Т.Р., а также научному руководителю Васильеву А.Л.

Список литературы:

1. Шалаева, Е. В., Прекул, А. Ф., Назарова, С. З., Хиллер В.В. Планарные дефекты икосаэдрической фазы в квазикристаллообразующих сплавах AlCuFe // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 4. С. – 657–665.
2. Шалаева, Е. В., Чернышев, Ю. В., Смирнова, Е. О., Смирнов С.В. Ламельная структура и наномеханические свойства квазикристаллических сплавов Al– Cu– Fe // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 11. С. – 2095–2104.
3. Чугунов, Д. Б., Осипов, А. К., Калмыков, К. Б., Мешков Л.Л. Особенности формирования квазикристаллической фазы в литых сплавах системы Al-Cu-Fe // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2015. – Т. 56, № 2. С. – 98–105.
4. Клюева М.В. Особенности синтеза и электронного транспорта монокристаллов квазикристаллических фаз и аппроксимант системы Al-Co-Cu-Fe. дис. – Нац. 2016.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МАГНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА LA81

Прокопенко Д.А.

Московский авиационный институт, Москва, РФ, Волоколамское шоссе д. 4

e-mail: Denis. denis.prokop1234@gmail.com

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) является важной характеристикой конструкционных материалов, в особенности градиентных материалов, таких как функциональные покрытия и композиционные материалы, поскольку несоответствие ТКЛР компонентов приводит к преждевременному разрушению изделия при термоциклировании. Кроме того, ТКЛР является важной физической характеристикой, которая коррелирует с энергией межатомной связи. В настоящей работе исследовали ТКЛР в двухфазном (ГПУ+ОЦК) сплаве системы Mg-Li-Al LA81. Снимали рентгеновские спектры при 20-350⁰С в интервале углов $2\Theta=30-60^0$, что позволило фиксировать рефлексы (100), (002), (101), (102) и (110) ГПУ α -фазы, а также рефлексы (110) и (200) ОЦК β -фазы. ТКЛР в направлении оси «а» ГПУ α -фазы увеличивался от 20,1 до 30,3 $10^{-6}K^{-1}$, в направлении оси «с» от 23,2 до 35,2 $10^{-6}K^{-1}$, а для ОЦК β -фазы от 25,4 до 47,6 $10^{-6}K^{-1}$ при увеличении температуры от 20 до 350⁰С. Полученные результаты дают основания считать, что использование метода высокотемпературной рентгенографии является перспективным не только для измерения ТКЛР тонких поверхностных слоев, когда невозможно использование dilatометра, но и как

эффективный метод исследования многофазных кристаллических структур. При этом возможно, что это единственный метод, позволяющий на поликристаллических объектах определять монокристаллические характеристики кристаллов практически любой симметрии, что дает уникальные возможности моделирования поведения многофазных сплавов и композитов.

Автор выражает благодарность научному руководителю - в.н.с. лаборатории № 13 ИМЕТ РАН, д.т.н. С.Я. Бецофену.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТКОЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ В БРОНZE ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

Костина В.О.

*Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, kvo@ism.ac.ru*

Бронзовые сплавы широко используются в областях судостроения и машиностроения, для изготовления деталей, работающих в условиях сильного трения и коррозии, таких как: корпуса насосов, гребных винтов, клапанов, труб теплообменников и другого оборудования, взаимодействующего с жидкой средой. Наиболее применяемые сплавы в этих отраслях промышленности - БрАЖ9-4 и БрАМц9-2, которые обладают высокой устойчивостью к механическому истиранию и коррозионной стойкостью в морской воде. Данные сплавы служат основным материалом для изготовления гребных винтов в судостроении, наиболее распространенной проблемой которых, является разрушение откольного типа в результате воздействия кавитационной эрозии. Процесс развития разрушения материала при воздействии кавитационной эрозии интересно исследовать с точки зрения воздействия ударных волн, которые образуются при разрыве паровых пузырьков в жидкости [1].

Ударно-волновое нагружение является распространенным способом высокоэнергетического воздействия на металлы и сплавы. Влияние ударных волн на материал оказывает значительное повышение его прочности. Ударные волны, образующиеся в результате взрыва, распространяются навстречу и под углами друг к другу, создавая высокие давления. Структура металлов и сплавов при ударно-волновом нагружении неизбежно подвергается изменению, и на это влияют сразу несколько факторов: высокое давление, высокоскоростная деформация, растягивающие напряжения при разгрузке, и повышение температуры [2]. Однако, нагружение ударными волнами, зачастую сопровождается разрушением материала.

Нагружение медных сплавов ударными волнами с давлением до 25 ГПа не изменяет их внутреннюю микроструктуру [3]. Однако, при данном уровне импульсной нагрузки, может происходить образование откольной повреждаемости и полос локализованной деформации, а также, зарождение пор внутри полос локализованной деформации. Это происходит во время распространения волн разгрузки, когда ударные волны выходят на свободные поверхности образца. Волны разгрузки создают в материале области больших растягивающих напряжений превышающих его динамическую прочность, тем самым образуя микропоры.

Поэтому, исследование сопротивления высокоскоростному деформированию и разрушению материалов из бронзы определяется потребностью в экспериментальных сведениях об ее прочностных и физико-механических свойствах. Это необходимо для поиска новых способов модификации и восстановления свойств материалов подверженных разрушению от ударно-волнового нагружения.

Объектами исследования являются бронзовые цилиндрические образцы из сплавов марок БрАЖ9-4 и БрАМц9-2, которые часто используются для изготовления деталей, работающих в условиях сильной эрозии. Размеры образцов составляли: $d = 25$ мм, $h = 40$ мм. В качестве ВВ использовался: аммонит 6ЖВ со скоростью детонации 3,6-4,8 км/с.

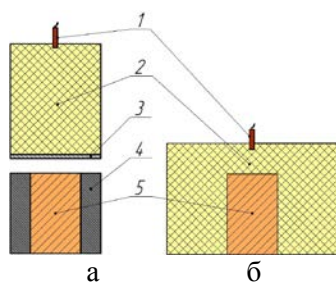


Рис. 1. – Схемы экспериментов: а) метание пластины-ударника; б) обжатие скользящей детонационной волной; 1 – детонатор, 2 – заряд ВВ, 3 – пластина-ударник, 4 – обойма, 5 – образец

Эксперименты по ударно-волновому нагружению проводились по двум схемам (рис. 1). По первой схеме (рис. 1а) происходит нагружение образца в стальной обойме ($d = 45$ мм) посредством метания алюминиевой пластины-ударника ($d = 45$ мм, $h = 2$ мм). Высота заряда ВВ над пластиной составляла 55 мм. По второй схеме (рис. 1б) проводится обжатие скользящей детонационной волной, высота заряда ВВ по боковым граням образца составляла 30 мм. Значения давления, оказываемого на образцы ударными волнами, составляют 15-16 ГПа, что в несколько раз превышает откольную прочность бронзы.

После экспериментов из сохранных образцов были изготовлены продольные шлифы, относительно направления распространения ударных волн. Микроструктура подготовленных шлифов исследовалась на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra plus.

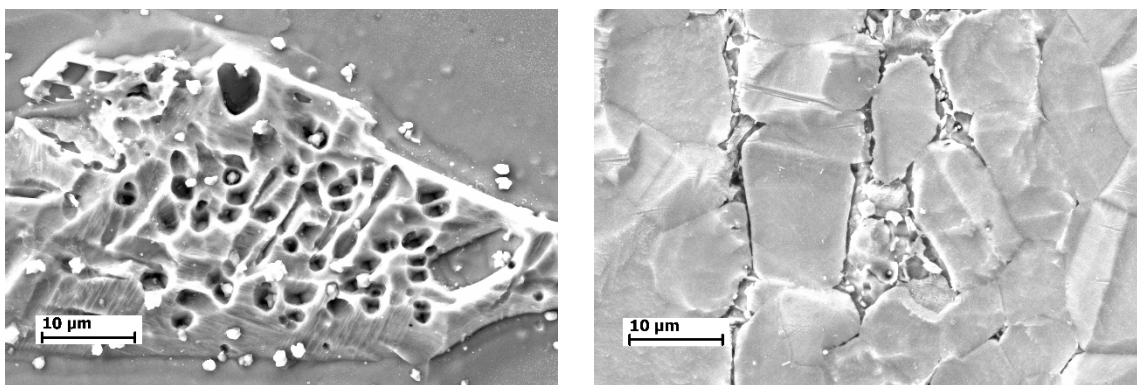


Рис. 2. – Микрофотографии поверхности шлифов после метания пластины-ударника

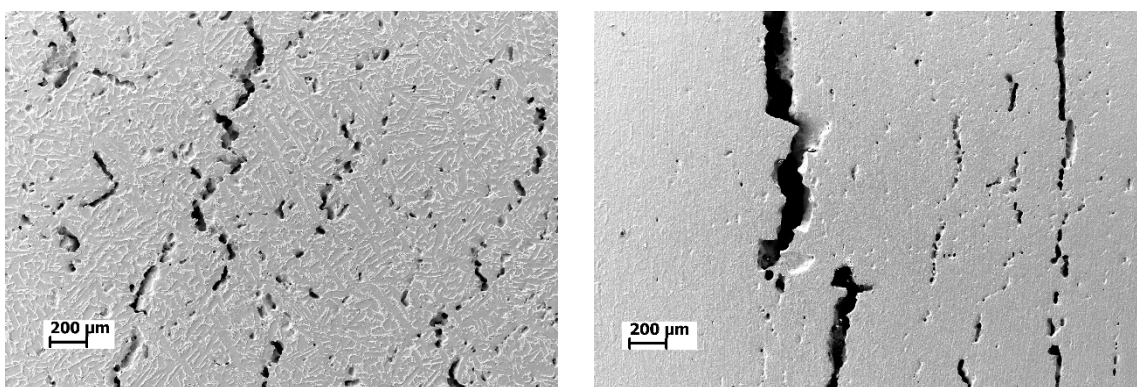


Рис. 3. – Микрофотографии поверхности шлифов после обжатия скользящей детонационной волной

После нагружения пластиной-ударником, находящиеся в обойме образцы, не изменили свою форму и приобрели малое количество видимых дефектов. Преимущественно фиксируется наличие микропор в областях границ зерен, а также небольших микроразрывов вдоль границ. После обжатия скользящей детонационной волной образцы получили множественное количество микротрещин в структуре. Микротрещины отличаются высокой дискретностью и наличием большого количества пор. Обнаруженные микротрещины образуются во всех случаях параллельно свободным поверхностям и располагаются на разных от них расстояниях, образуя зону откольного разрушения.

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю к.т.н. Петрову Е.В. и научному консультанту д.т.н. Буравовой С.Н.

Список литературы:

1. Cottam R., Luzin V., Moody N., et al. The role of microstructural characteristics in the cavitation erosion behavior of laser melted and laser processed Nickel-Aluminium Bronze // *Wear*. – 2014. – № 317. – P. 56-63.
2. Хомская И.В., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В. и др. Динамическая прочность субмикроструктурной и нанокристаллической меди, полученной высокоскоростной деформацией // *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121, № 4. – С. 435-442.
3. Буравова С.Н., Петров Е.В., Щукин А.С. Особенности перехода откольных трещин в полосы локализованной деформации // *Физика горения и взрыва*. – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 131-140.

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В АУСТЕНИТНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ ПРОКАТКИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 200°C

Однобоква М.В.

*Россия, Уфимский государственный авиационный технический университет
Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет
odnobokova_marina@mail.ru*

Работа посвящена изучению структурных изменений, приводящих к формированию ультрамелкозернистой структуры в аустенитной коррозионностойкой стали типа 03X17H12M2 (основа Fe – 0.04C – 17.3Cr – 10.7Ni – 1.7Mn – 0.4Si – 2Mo в мас. %) в процессе прокатки при температуре 200°C до больших степеней деформации, и механических свойств полученных образцов стали. Прокатка стали 03X17H12M2 при температуре 200°C до относительно небольшой степени деформации $\epsilon = 0,5$ приводит к формированию внутри исходных аустенитных зерен сетки из субзеренных малоугловых границ, а также к формированию высокоугловых специальных границ $\Sigma 3$ в результате развития деформационного двойникования. Деформационное двойникование является основным механизмом фрагментации структуры в интервале степеней деформации от $\epsilon = 0,5$ до $\epsilon = 1$, о чем свидетельствует рост доли двойниковых границ. Дальнейшее повышение степени деформации до $\epsilon = 2$ приводит к множественному развитию полос сдвига (ПС) в двух направлениях, что приводит к их пересечению между собой практически под прямым углом и перерезанию двойниковых прослоек. В результате в структуре формируются гетерогенные области в форме «глаза» («eye» domain [1]), которые окружены микрополосами сдвига, а внутри эти области состоят из тонких пластинчатых двойников. Пример гетерогенной области в форме «глаза» показан пунктирной линией на рисунке 1. Стоит отметить, что развитие микрополос сдвига приводит к увеличению доли ультрамелких зерен. После прокатки до $\epsilon = 3$ деформированная структура стали 03X17H12M2 состоит из вытянутых волнистых аустенитных (γ – Fe) и мартенситных зерен (α – Fe), которые чередуются с цепочками равноосных ультрамелких зерен. Доля мартенситных зерен не превысила 5%. В исходном состоянии исследуемая сталь характеризуется низким пределом текучести, который составил около 230 МПа при относительном удлинении около 100%. Проведение прокатки при 200°C до истинной деформации $\epsilon = 0,5$ приводит к повышению предела текучести более чем в 3 раза, при этом относительное удлинение уменьшилось почти в 3 раза. После прокатки при 200°C до $\epsilon = 3$ предел текучести составил 1240 МПа, а относительное удлинение составило около 9%.

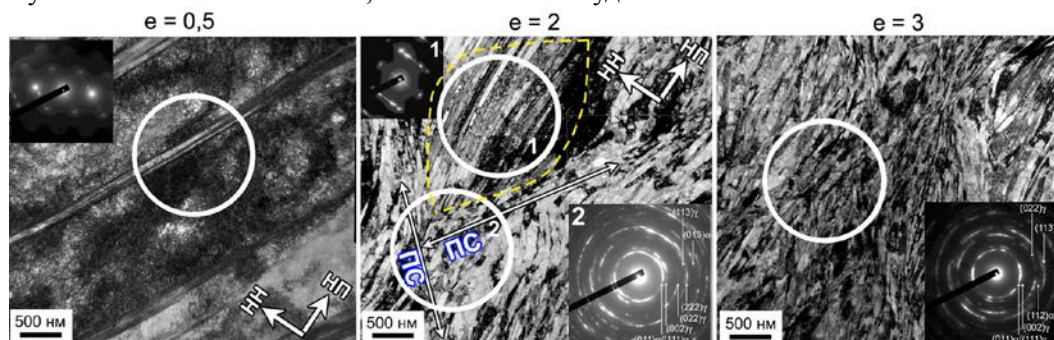


Рис. 1. – Тонкая структура аустенитной коррозионностойкой стали 03X17H12M2 после прокатки при 200°C до различных степеней деформации (ϵ). НП – направление прокатки, HN – направление нормали к плоскости прокатки

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-38-60047 «Механизмы формирования ультрамелкозернистой структуры в перспективных аустенитных коррозионностойких сталях в процессе больших пластических деформаций и последующего отжига». Автор выражает благодарность Белякову А.Н., Еникееву Н.А. и Валиеву Р.З. за обсуждение результатов исследования.

Список литературы:

1. Miura H., Kobayashi M., Todaka Y., Watanabe C., Aoyagi Y., Sugiura N., Yoshinaga N. Heterogeneous nanostructure developed in heavily cold-rolled stainless steels and the specific mechanical properties // Scripta Materialia – 2017. – Т. 133. – С. 33–36.

ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ/МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Подложнюк Н.Д.

РФ, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, nikigod.1@gmail.com

Углеродные наноматериалы такие как детонационные наноалмазы (ДНА) и графеновые наноструктуры, в частности, малослойный графен (МГ) уже давно используются исследователями в качестве модифицирующих добавок при создании композиционных материалов (КМ) на основе металлических матриц.

В ходе сопоставительных исследований при создании КМ, было показано, что нельзя выделить универсальный по эффективности углеродный наноматериал, что обусловлено структурой различных наноглеродов. Поэтому исследователи активно работают над созданием т.н. гибридных углеродных наноматериалов с целью нивелирования недостатков отдельных наноглеродов и получения синергетического эффекта.

В данной работе был синтезирован гибридный углеродный наноматериал состава ДНА/МГ, а также исследовано его влияние на твердость и теплопроводность алюминиевого композита на основе алюминия.

Синтез гибридного материала производился в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для чего к исходной смеси биополимера и окислителя добавлялся коммерческий ДНА марки ТАН производства СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург. Подробно методика синтеза изложена в [1]. Итоговое соотношение ДНА и МГ составила 1 к 1.

Полученный гибридный материал смешивался с порошком алюминия марки ПА-4 в барабанной мельнице. В качестве мелящих тел использовались стальные шары диаметром 13 мм. Смешение производилось в течении 60 минут при 150 об/мин. Концентрация гибридного материала не превышала 4 масс. %. Полученная смесь спекалась при 2 ГПа, температуре от 300 до 1000 °С и времени спекания от 1 до 10 минут на прессе ДА 0040.

На рисунке 1 представлены результаты измерения твердости и теплопроводности синтезированных композитов на основе алюминия.

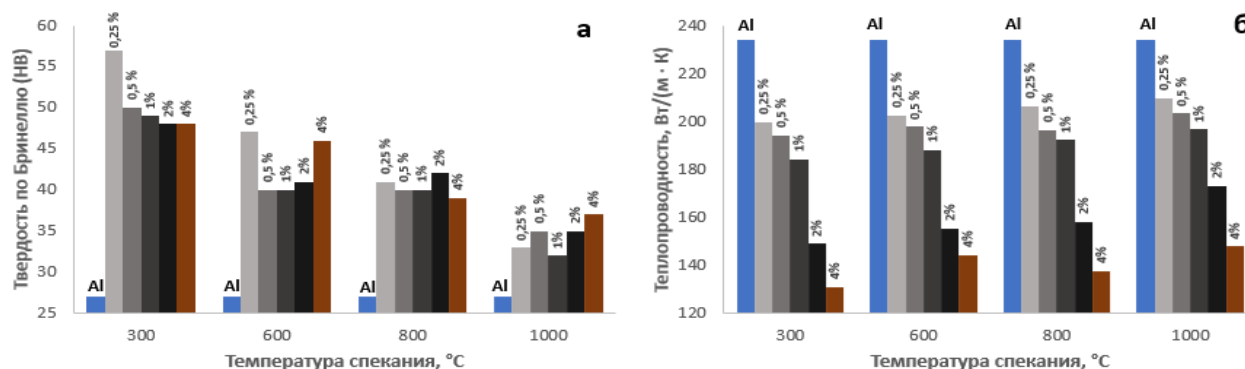


Рис. 1. – Гистограмма зависимости твердости по Бринеллю (а) и теплопроводности (б) от температуры спекания для концентраций гибридного материала 0,25; 0,5; 1; 2; 4 масс. %

Как видно на рисунке 1, гибридный материал состава ДНА/МГ позволяет значительно (до 2 раз) повысить твердость алюминия и незначительным падением теплопроводности (от 15 до 20%) с сохранением плотности чистого алюминия ($2,67-2,71 \text{ г/см}^3$), а оптимальной концентрацией является 0,25 масс. %.

Для сравнения были синтезированы композиты на основе алюминия с использованием только ДНА, МГ, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), а также гибридного материала состава МГ/МУНТ. Где гибридный материал состава МГ/МУНТ был получен путем синтеза УНТ на поверхности МГ методом CCVD. Концентрация УНТ в гибридном материале составила 35%. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

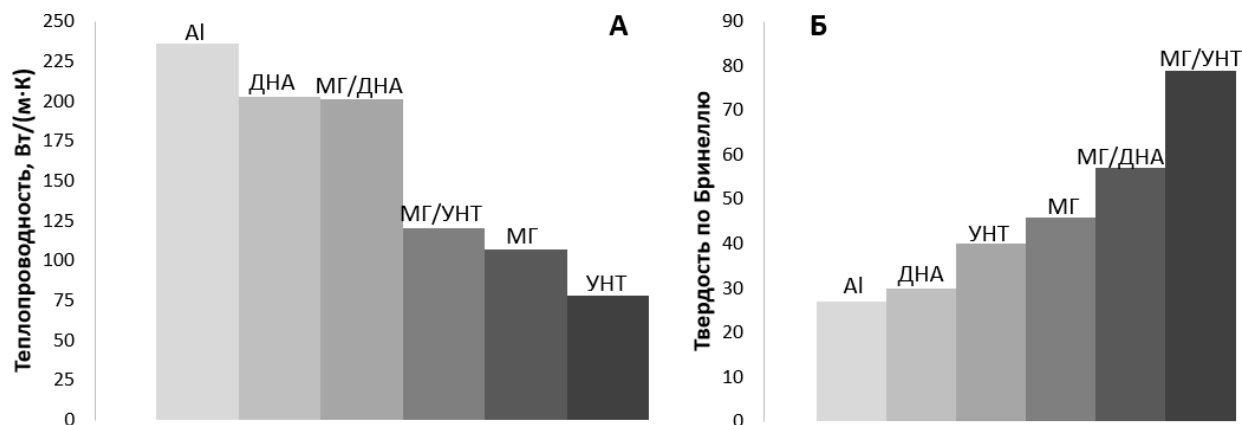


Рис. 2. – Зависимость теплопроводности (А) и твердости (Б) алюминия от введения нанокремниевых материалов (0,25 масс.%)

Резюмируя полученные результаты, можно сделать вывод, что гибридные материалы показывают более высокую эффективность по сравнению с единичными нанокремниевыми материалами при использовании в тех же концентрациях.

Список литературы:

1. Voznyakovskii A, Kidalov S., Vozniakovskii A.P., Podlozhnyuk N. Hardness and thermal conductivity of a composite based on aluminum modified with a hybrid material detonation nanodiamond/few-layer graphene // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2021. – Т. 30. – № 1. – С. 205-210.

РАЗРАБОТКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, СПОСОБНЫХ К НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Постникова М.Н.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
sitkina.m@misis.ru

Сверхпластическая формовка титановых сплавов является актуальной технологией для многих отраслей промышленности благодаря возможности получения деталей сложной геометрической формы с высоким комплексом свойств формуемых материалов. В то же время температура сверхпластической формовки наиболее распространенных промышленных сплавов составляет 850 - 920 °С, которая является причиной образования альфированного слоя на поверхности конечного продукта и, следовательно, снижения его механических характеристик. Разработка новых титановых сплавов, легированных β -стабилизирующими элементами, позволит снизить температуру сверхпластической деформации и энергетические затраты процесса формообразования, а также повысить качество получаемых деталей.

В данной работе были получены сплавы на основе системы стандартного промышленного сплава ВТ14 (Ti-4Al-3Mo-1V) с добавками быстродиффундирующих и β -стабилизирующих элементов Fe и Ni, химический состав (масс.%) которых представлен в таблице 1. Легирование элементами с высокой диффузионной способностью повышает коэффициент диффузии сплава ВТ14, что приводит к росту зерен разрабатываемых сплавов в процессе сверхпластической деформации. Сплавы также легировали добавкой 0,1 % бора, что за счет образования дисперсных частиц TiB способствует

измельчению зеренной структуры в процессе кристаллизации, а также ускоряют процессы рекристаллизации и сфероидизации и способствуют образованию мелких рекристаллизованных зерен в процессе деформации и термической обработки.

Сплав	Al	Mo	V	Fe	Ni	B	Ti
1Mo	4,3	1,0	1,0	1,0	1,0	0,1	ост.
2.5Mo	3,7	2,5	1,0	0,9	1,0	0,1	ост.
5Mo	4,2	5,1	1,0	0,9	0,9	0,1	ост.

Табл. 1. – Химический состав исследуемых сплавов (масс.%)

Слитки исследуемых сплавов получали методом аргодуговой плавки, которые затем подвергали гомогенизационному отжигу и закалке с температуры β -области, необходимой для формирования в получаемых листах мелкозернистой структуры при последующей термомеханической обработке. Температуру β -трансуса рассчитывали при помощи программного комплекса Thermo-Calc, а также дифференциальной сканирующей калориметрией. Разработанные сплавы характеризуются значительно более низкими температурами β -трансуса по сравнению со сплавом VT14 (920 °C), которые составили 898 °C, 883 °C, 847 °C по Thermo-Calc и 898 °C, 887 °C, 852 °C по результатам калориметрических исследований для сплавов 1Mo, 2.5Mo, 5Mo, соответственно. Для определения температуры, обеспечивающей оптимальную объемную долю β -фазы (20-50%), проводили отжиг в атмосфере аргона при 650-850 °C. Температурный интервал сверхпластичности составил 700-800 °C для всех сплавов, который на 150-200 °C ниже сплава VT14.

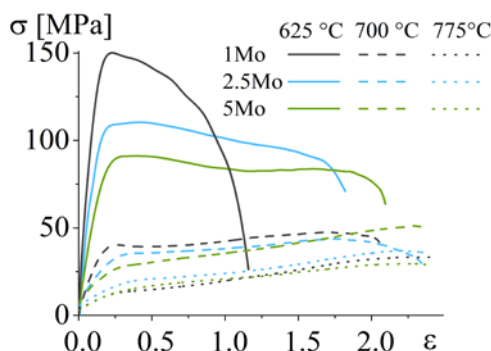


Рис. 1. – Кривые деформации сплавов 1Mo, 2.5Mo, 5Mo, полученные по результатам одноосного растяжения при температурах 625 °C, 700 °C, 775 °C со скоростью 10^{-3} c^{-1}

Для определения показателей сверхпластичности были вырезаны стандартные образцы из листов исследуемых сплавов, полученных горячей прокаткой при температуре 750 °C. Разработанные сплавы показали высокие значения показателя m (0.5-0.6) в интервале скоростей 5×10^{-4} - $5 \times 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ и высокие относительные удлинения 600-1000% при деформации при температурах 775 °C и 700 °C с постоянной скоростью $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Существенная разница наблюдалась в процессе сверхпластической деформации при пониженной температуре 625 °C, для устойчивого протекания которой требуется максимальная концентрация Mo (5 масс. %), обеспечивающая необходимую объемную долю β -фазы (рис.1).

Таким образом показано, что легирование 1 % Fe и 1 % Ni, а также Mo от 1 % до 2,5 % обеспечивает стабильное сверхпластическое течение при температурах 700 и 775 °C со скоростью 10^{-3} c^{-1} , а при дальнейшем снижении температуры деформации до 625 °C необходима повышенная объемная доля β -фазы, которую обеспечивает концентрация Mo в 5%. Также, увеличение содержания Mo с 1 до 5% приводит к увеличению конечных механических свойств получаемой детали при комнатной температуре: предел текучести увеличивается с 790 до 970 МПа, предел прочности с 820 до 980 МПа, значения относительного удлинения с 5 до 8%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проекта № 21-79-10380.

Автор выражает благодарность научным руководителям: к.т.н. Котову А.Д., к.т.н. Михайловской А.В.

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cr-Ni-Nb

Румянцева С.Б.

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

Развитие авиа-космической техники требует от разработчиков новых конструкционных материалов решения задачи повышения жаропрочности и жаростойкости сплавов при сохранении приемлемых экономических показателей. В данном контексте, повышенным интересом исследований пользуются сплавы на основе хрома, так как хром является жаропрочным и жаростойким материалом, обеспечивающим работоспособность изделий при температуре свыше 1000 °С без нанесения покрытий [1]. При этом существенным недостатком является его повышенная хрупкость при механической обработке, что заставляет идти на поиск оптимальных систем легирования данного элемента.

Так основным легирующим элементом для хрома является никель, исследованию бинарных систем Cr-Ni посвящено достаточно большое количество работ [2,3]. Главной проблемой системы Cr-Ni является резкое падение жаропрочности при увеличении содержания никеля. Решением данной проблемы может быть добавка в систему тугоплавких металлов, таких как ниобий, цирконий, тантал. Однако структурные изменения при добавлении этих элементов изучены недостаточно.

В соответствии с вышесказанным, в настоящей работе были рассмотрены варианты легирования различными содержаниями ниобия системы Cr-30Ni. Проведен анализ микроструктур в литом и отожженном состоянии.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 17 ИМЕТ РАН: Григоровичу К.В., Комоловой О.А., Румянцеву Б.А.

Список литературы:

1. Rumyantseva, S.B., Rumyantsev, B.A., Simonov, V.N. Effect of a lower oxygen level in chromium-nickel alloy doped with refractory metals on the mechanical properties and the microstructure // *Tsvetnye Metally*, 2021 (6), pp. 60-67
2. Conrath E., Berthod P., Microstructures of binary Cr-xNi alloys ($0 \leq \text{Ni} \leq 50$ wt.%) in their as-cast state and after high temperature exposure // *Mater. A. T. High. Temp.* 2016. 33 (2). P. 189-197 <https://doi.org/10.1080/09603409.2016.1144317>.
3. Varlamova S., Trushnikova A., Rumyantsev B., Butrim V. and Simonov V. Improvement of chemical composition, structure and mechanical properties of heat-resistant chromium-nickel alloy // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2018. Vol. 347. pp. 12007.

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

ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПАДА МАРТЕНСИТА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Алексеев А.А.

Россия, Тульский государственный университет, ant.suv-tula@mail.ru

Мартенситная структура, формирующаяся в стали после закалки, характеризуется высокой плотностью дислокаций и наличием внутренних напряжений, обусловленных упругими микроискажениями кристаллической решетки. Использование нейтронографического анализа позволило количественно определить изменение упругих микронапряжений в процессе распада мартенсита.

Объектом экспериментального исследования являлась конструкционная сталь 40X. Термическую обработку проводили по режиму, включающему закалку в 10 %-ый водный раствор NaCl и последующее вылеживание при комнатной температуре. Температура нагрева под закалку – 860 °С, продолжительность изотермической выдержки – 30 мин. Для определения параметров кристаллической решетки использовали многофункциональный нейтронный спектрометр ДН-2.

Для определения физического уширения β дифракционных максимумов в соответствии с методикой Вильямсона-Холла [1] произведена регистрация линий (112, 200, 211, 220, 222, 310, 321) нейтроннографических спектров.

В результате анализа спектров получены значения полуширин дифракционных максимумов W , связанных с физическим уширением β ($\beta = \sqrt{W^2 - b^2}$, где b – инструментальная функция эталона), и межплоскостных расстояний d_{hkl} для каждой точки на первом этапе и двух точек на втором этапе распада мартенсита, для которых производились измерения [2].

Для выявления природы физического уширения для двух линий с индексами $(HKL)_1$ и $(HKL)_2$ определили отношение их уширений. Далее строили зависимости в координатах « $W^2 - 1/d^2_{hkl}$ » для точек, в которых производились измерения (рис. 1).

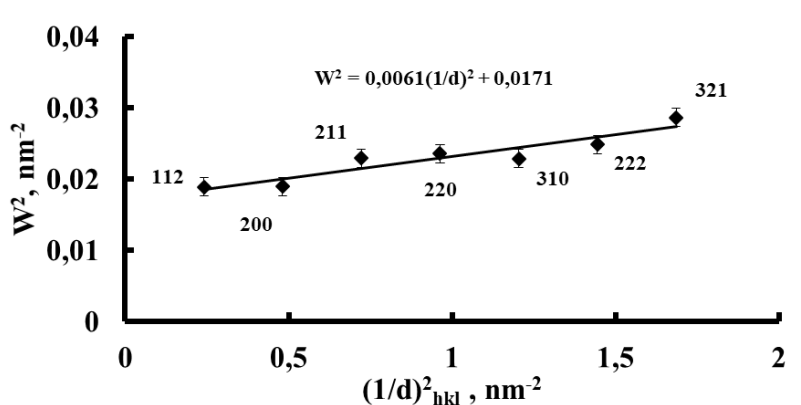


Рис. 1. – Диаграмма Вильямсона-Холла для стали 40X после вылеживания в течение 90 ч

Величины тангенса угла наклона прямой $W^2 = f(1/d_{hkl}^2)$ соответствуют значениям относительных микронапряжений ($\varepsilon = \Delta d/d$) для времени вылеживания, при котором производились измерения.

Установлено, что в ходе вылеживания происходит уменьшение микронапряжений до определенного значения, после достижения которого дальнейшего его изменения не наблюдается.

Список литературы:

1. Lucks I., Lamparter P., Mittemeijer E.J. An evaluation of methods of diffraction-line broadening analysis applied to ball-milled molybdenum. *J. Appl. Cryst.* 37. – 2004. P. -300.
2. Alekseev A.A., Goncharov S.S. Neutron Diffraction Study of Kinetics of Low Temperature Decomposition of Martensite in Medium Carbon Steel // *Inorganic Materials: Applied Research.* - 2021. - Vol. 11. - No. 5. - Pp. 1434-1437.

ААС ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ПЛАТИНЫ В НОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Андреева Н.А.

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

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) разработаны методики количественного определения содержаний платины в высокосолевых растворах при изучении костнозамещающих материалов, функционализированных противоопухолевыми препаратами.

Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре фирмы Thermo Fisher Scientific (США), модель iCE 3000 Thermo Scientific.

Определение платины проводили в пламени воздух-ацетилен с дейтериевым корректором фона. Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом. Измерение абсорбции платины проводили при ширине щели монохроматора 0,2 нм на аналитической длине волны 265,9 нм. Пределы обнаружения платины на других резонансных линиях хуже в 2-10 раз. Установлено, что максимальное поглощение платины осуществляется при атомизации в стехиометрическом воздушно-ацетиленовом пламени, в зоне, расположенной на высоте 10 мм над горелкой. В пламени закись

азота–ацетилен абсорбция платины в несколько раз хуже. Использовали небогатенное воздушно-ацетиленовое пламя, в котором чувствительность определения элемента в 2 раза выше.

Изучены влияния составов растворов, используемых в экспериментах и их концентрации, на величины аналитических сигналов платины. Исследуемые растворы (табл.1) очень разнообразны как по катионному, так и анионному составу. На рис. 1 представлены калибровочные графики ААС определения платины в растворах цисплатина, содержащих различный солевой фон. Выявлено значительное влияние состава экспериментального раствора и его концентрации на абсорбцию платины. Матрицы большинства исследованных растворов ухудшают чувствительность определения платины в 1,5-3 раза. Сильное депрессирующее действие на поглощение платины оказывают растворы с высокой концентрацией солей от 9 до 200 г/л (PB 1M). Присутствие в анализируемом растворе K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} даже в количествах, равных содержанию платины, оказывают сильное депрессирующее действие на ее поглощение. Исследуемые растворы, используемые в экспериментах, содержат высокие концентрации указанных ионов (табл.1) и небольшие – от 0,1 до 50 мкг Pt /мл.

Название раствор	Состав раствора	Концентрация соли, г/л
H ₂ O	H ₂ O	0
TRIS	трис(гидроксиметил)аминометан (HOCH ₂) ₃ CNH ₂	1,21
PB 1M	K ⁺ ; HPO ₄ ²⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻ ; pH=7.4	230
PB 1,8 mM	K ⁺ ; HPO ₄ ²⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻ ; pH=7.4	0,414
SCS	Na ⁺ ; K ⁺ ; Ca ²⁺ ; Cl ⁻ ; HPO ₄ ²⁻ ; pH=7.4	8,72
SCSмод	Na ⁺ ;K ⁺ ; Ca ²⁺ ; NO ₃ ⁻ ; HPO ₄ ²⁻ ; pH=7.4	10,8
DPBS	Na ⁺ ; K ⁺ ; Mg ²⁺ ; Ca ²⁺ ; Cl ⁻ ; HPO ₄ ²⁻ ; H ₂ PO ₄ ⁻	9,93
NaCl	NaCl	9,00

Табл. 1. – Составы растворов, используемых в экспериментах.

Для устранения негативного влияния матрицы для градуировки спектрометра готовили стандартные растворы платины, моделирующие полный химический состав анализируемых проб. На участках калибровочных кривых с нарушением линейной зависимости концентрацию платины в анализируемом растворе рассчитывали, измеряя абсорбцию аналита и двух близлежащих стандартов.

Использование этого способа позволило устранить влияние изменения концентрации основы пробы на результаты анализа и ускорить определение.

По разработанным методикам были проанализированы серии экспериментальных проб разнообразного солевого состава. Из-за отсутствия стандартных растворов состава исследуемых материалов правильность результатов анализа контролировали методом “введено-найдено”. Получена хорошая сходимость результатов определения платины разными методами (табл.2).

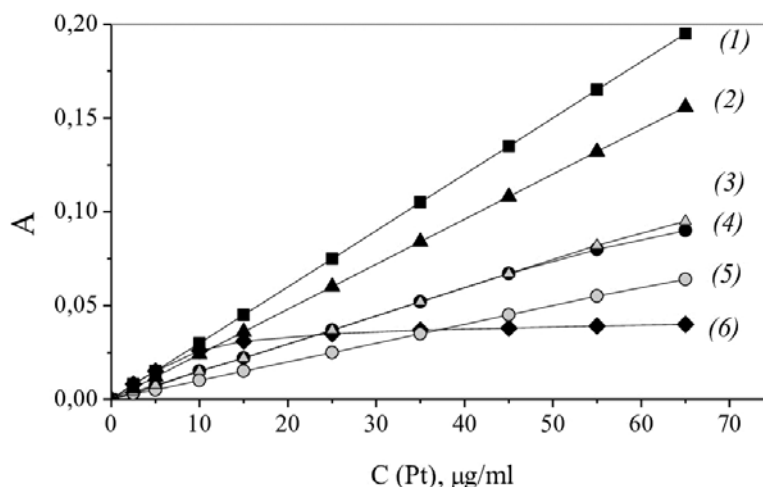


Рис.1. – Калибровочные кривые ААС определения платины в растворах различного солевого состава: (1) – Cis, (2) – Cis-TRIS, (3) – Cis-SCSm, (4) – Cis-PB 1,8mM, (5) – Cis-SCS, (6) – Cis-PB 1M.

Анализируемый раствор	Концентрация платины мкг/мл		S _r	Концентрация платины мкг/мл		S _r
	Введено	Найдено		Введено	Найдено	
TRIS	0,10	0,11 ±0,02	0,10	0,50	0,48 ±0,02	0,06
PB 1M	1,00	1,0±0,09	0,08	5,00	5,10±0,15	0,06
PB 1,8 mM	0,20	0,21 ±0,02	0,07	1,00	1,11 ±0,12	0,05
SCS	0,30	0,29 ±0,02	0,08	0,90	0,88 ±0,05	0,07
SCS _{мод}	0,20	0,22 ±0,02	0,08	1,00	1,00 ±0,09	0,08
DPBS	0,50	0,52±0,04	0,15	2,00	1,94 ±0,13	0,09
NaCl	0,80	0,83±0,04	0,06	2,00	2,12±0,14	0,05

Табл. 2. – Результаты проверки правильности определения платины в растворах, различного солевого состава (n=5, P=0,95)

С применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии (пламенного варианта) разработаны прямые без предварительного кислотного вскрытия методики определения платины. Это позволило осуществлять экспрессный контроль содержания платины в сложных по составу и содержанию солей растворах, и определять в них элемент в широком диапазоне концентраций от 0,05 до 50 мкг/мл без предварительного отделения матрицы из ограниченного количества раствора (3мл) с хорошими метрологическими характеристиками. Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0,06-0,005 при содержании элементов от 1 до 20 мкг/мл и не превышает 0,15 при содержании элементов от 0,05 до 1 мкг/мл.

Разработанные методики определения платины сделали возможным проведение исследований для создания новых функционализированных кальцийфосфатных материалов с противоопухолевыми свойствами, предназначенных для замещения костных дефектов.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00715-22-00.

Автор выражает благодарность в.н.с., к.х.н. Волченковой В.А. и н.с. Смирновой В.Б.

РАСЧЕТНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ LiRh_2O_4

Аулов М.С.

Россия, Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова,
aulov2002@mail.ru

Исследование Rh-содержащих шпинелей представляет значительный научный интерес, прежде всего, в связи с тем, что некоторые составы из этого семейства материалов (CuRh_2S_4 , CuRh_2Se_4) являются сверхпроводниками. Кроме того, некоторые шпинели, содержащие в В-подрешетке ионы с переменной валентностью, образуют уникальные орбитальные “молекулы” – мультимеры. Их образование происходит в результате фазовых переходов и сопровождается появлением у вещества аномальных физических свойств. В соединении LiRh_2O_4 атомы родия находятся в двух валентных низкоспиновых состояниях: Rh^{3+} (S = 0; 4d⁶) и Rh^{4+} (S = 1/2; 4d⁵).

В родоните лития происходят два структурных фазовых перехода при температурах 230 К и 170 К. Кубическая нормальная шпинель (пр. группа $Fd\bar{3}m$), с катионами родия, беспорядочно распределенными в октаэдрических 16d позициях Уайкоффа, и катионами лития, распределенными в тетраэдрических 8a позициях Уайкоффа, сначала тетрагонально искажается (при 230 К), а затем, при дальнейшем понижении температуры, искажается с образованием орторомбической фазы (при 170 К). Между 230 К и 170 К LiRh_2O_4 существует тетрагональная фаза, структура которой описывается пространственной группой $I4_1/amd$ [1]. Структурное исследование, использующее синхротронную рентгеновскую дифракцию (PXRD), показало, что зарядово-упорядоченное состояние Rh^{3+} и Rh^{4+} реализуется в низко температурной орторомбической фазе в форме орбитальных “молекул” – димеров [2]. Структура орторомбической фазы LiRh_2O_4 описывается пространственной группой $A2_122$ [2], однако строение этой фазы, как и тетрагональной фазы, изучено недостаточно ввиду технических трудностей. Целью данного исследования является теоретическое конструирование строения тетрагональной фазы с помощью теоретико-групповых методов современной теории фазовых переходов.

Согласно гипотезе Л. Д. Ландау, каждое фазовое превращение связано с одним критическим неприводимым представлением (НП). Опираясь на результаты теоретико-группового анализа фазовых переходов в кристаллах с пространственной симметрией $Fd\bar{3}m$, можно заключить, что критическим НП, индуцирующим фазовый переход в тетрагональную фазу LiRh_2O_4 , является НП $k_{11}t_5(\Gamma3+)$. Данное НП генерирует образование однопараметрической тетрагональной фазы с пространственной группой $I4_1/amd$ и двухпараметрической орторомбической фазы с пространственной группой $Fddd$. Орторомбическую фазу с симметрией $A2_122$ в кристаллах с пространственной группой $Fd\bar{3}m$ могут генерировать критическими НП $k_{11}t_5(\Gamma3+) + k_{10}t_1(X3)$ и $k_{11}t_5(\Gamma3+) + k_{10}t_2(X4)$, приводящим к удвоению объема примитивной ячейки, что соответствует экспериментальным данным [1].

Базисные функции критического НП представляют собой смещения атомов кислорода. При этом образуются изосимметричные структуры, отличающиеся степенью тетрагональности. Образование тетрагональных фаз не сопряжено с расслоением позиций Уайкоффа исходной структуры шпинели на две и более позиций Уайкоффа. Это означает, что в тетрагональной фазе не происходит зарядового упорядочивания катионов родия с формальными степенями окисления $3+$ и $4+$; в структурах тетрагональной модификации катионы родия, как и в структуре исходной шпинели, находятся в неупорядоченном зарядовом состоянии. Расчет показывает, что в тетрагональной фазе тетраэдрические А-катионы и октаэдрические В-катионы находятся в невариантных позициях $4a$ и $8d$, а анионы занимают дивариантную позицию $16h$.

Смещение атомов кислорода приводит к изменению в тетрагональной фазе межатомных расстояний. Теоретический анализ показывает, что в искаженном октаэдре имеются два неравных друг другу межатомных расстояния “катион-анион” и шесть неэквивалентных расстояний “анион-анион”. Все тетраэдры в структуре шпинели изолированы, не связаны друг с другом. С октаэдрами они имеют только общие вершины. Смещения анионов в тетраэдре изменяют расстояния (А-Х), но все они остаются равными друг другу, изменяются только углы Х-А-Х, отклоняясь от идеальной величины (109.47°). Как следствие, симметрия позиции понижается: тетраэдрическая симметрия понижается до симметрии тетрагонального бисфеноида ($\bar{4}2m$). В тетрагональной фазе искаженные октаэдры наклонены. Поэтому ориентация искаженных октаэдров в структуре не образует порядок “ферро”-типа (подобно ориентации магнитных моментов в ферромагнетике), а скорее напоминает упорядочение молекул в нематическом жидком. С помощью орбитальных базисных функций построена орбитальная структура тетрагональной фазы LiRh_2O_4 . В образовании орбитальной тетрагональной структуры не принимают участие электроны, находящиеся на орбиталях d_{xy} . Перекрывание d_{yz} и d_{xz} –орбиталей приводит к образованию “балок”, располагающихся по направлениям $[100]$ и $[010]$, скрепляющих структуру как единое целое по этим двум направлениям.

Выражаю благодарность научному руководителю проф. В.М. Таланову за постановку задачи, а также д.ф.н. М.В. Таланову и д.ф.н. В.Б. Широкову за консультации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда N 22-22-00183, <http://rscf/project/22-22-00183/>.

Список литературы:

1. Okamoto Y., Niitaka S., Uchida M., et al. // Phys. Rev.Lett, 2008, 101, Art. No. 086404.
2. Shiomi M., Kojima K., Katayama N. et al. // Phys. Rev. B 2022. V.105, Art. No. L041103.

ПОВРЕЖДЕННОСТЬ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ В УСЛОВИЯХ СМЕШАННЫХ МОД НАГРУЖЕНИЯ ПОСЛЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ

Е.Н. Белецкий

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

Элементы летательных аппаратов и различных конструкций подвержены воздействию различных комбинаций мод нагружения, приводящих к образованию трещин, ориентированных под различными углами к направлению нагрузки. Для повышения точности прогнозирования ресурса конструкций необходимо проведение исследований процесса разрушения в условиях смешанных мод нагружения, например, при комбинации отрывной (мода I) и сдвиговой (мода II) компоненты. В этом направлении выполнено большое количество исследований, основное внимание в которых уделяется

моделированию пути и скорости роста макротрещины, а также экспериментальному подтверждению предложенных моделей [1], [2], [3], [4]. Авторы работ [5,6] изучали особенности развития пластических зон и поврежденности стали 20 в условиях сдвига, отрыва, смешанного типа нагружения. Однако исследований кинетики поврежденности конструкционных материалов в условиях смешанных мод нагружения отмечено крайне мало.

Целью данной работы было исследование влияния моды нагружения и предварительной циклической деформации образцов на параметры неразрушающего контроля, реальную поврежденность боковой поверхности образцов и на изменение размеров зоны пластической деформации.

В ходе данного исследования проводили испытания компактных образцов с надрезом из стали 30ХГСА с ферритно-перлитной структурой и средним размером зерна 30 мкм. Геометрия таких образцов (рис. 1, а) позволяет получить смешанный, первый или второй тип нагружения. Приложение нагрузки к образцу осуществляется посредством серповидных захватов (рис. 1, б), которые предложил Richard [7]. В захватах сделаны отверстия таким образом, что, прикладывая растягивающие нагрузки через разные отверстия, можно изменять тип нагружения от чистого отрыва (тип I) до чистого сдвига (тип II). В данной работе проведены испытания образцов на чистый отрыв (тип I) при растяжении под углом $\alpha=90^\circ$ к оси нагружения, а также на смешанное нагружение (тип I+II) при $\alpha=45^\circ$ и 15° . Перед испытанием образцы были проциклированы до относительной долговечности 50% для заданного уровня напряжения с частотой нагружения 10 Гц, после чего были подвергнуты растяжению на разрывной машине Instron 3382 со скоростью деформирования 0,5 мм/мин с параллельной записью данных АЭ и фотографированием боковой поверхности для анализа полей деформации методом КЦИ.

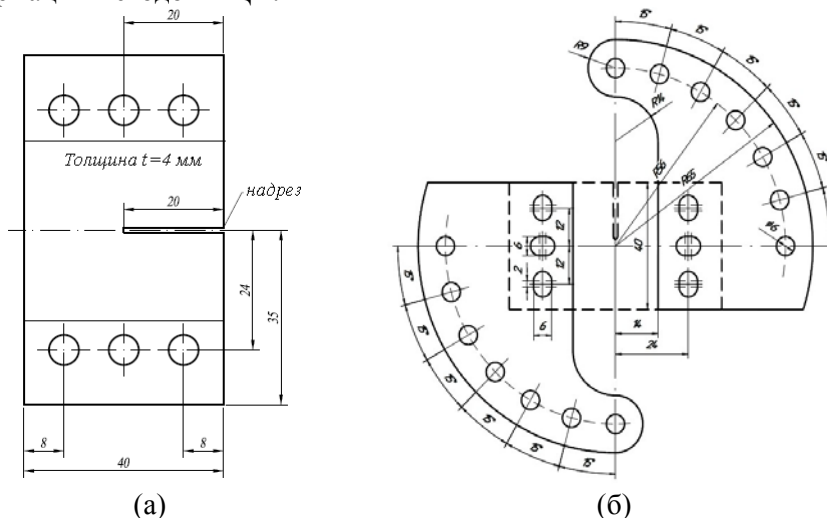


Рис. 1. - Геометрия образца (а) и конфигурация захватов с образцом (б) для реализации отрыва, сдвига или смешанных мод нагружения при растяжении

Оценка акустической эмиссии была выполнена с использованием АЭ системы Express-8 (Mistras, США) с использованием пьезоэлектрических широкополосных датчиков Mini30S (Mistras, США) в диапазоне частот 270-970 кГц, и сопровождалась регистрацией таких параметров, как активность сигналов АЭ ($\dot{N}_{АЭ}$), их суммарного числа на всех стадиях нагружения ($\Sigma N_{АЭ}$). Исследование реальной поврежденности (S^* , равной отношению суммарной площади микротрещин к площади кадра) было выполнено на предварительно отполированной боковой поверхности разрушенных образцов с помощью оптической микроскопии. Анализ деформированного состояния образцов был проведен методом корреляции цифровых изображений с применением цифровой камеры DMK 33UX250 (объектив TCL 3520 5MP) и программного продукта с открытым исходным кодом Ncorr v1.2 2D-DIC, модифицированного для вычисления значений главных деформаций (e_1). С помощью микротвердомера Wolpert 402MVD на боковой поверхности образцов измеряли микротвердость для последующей оценки размеров зоны пластической деформации.

Построены зависимости накопленного числа $\Sigma N_{АЭ}$, активности акустических сигналов $\dot{N}_{АЭ}$ и $b_{АЭ}$ -параметра от относительной деформации ϵ^* образцов с надрезом, испытанных в условиях отрыва и смешанных мод нагружения. Получены зависимости изменения параметра поврежденности S^* и величины главных деформаций e_1 от угла нагружения. Проанализирована стадийность разрушения

образцов в зависимости от угла нагружения, по параметрам акустической эмиссии, поврежденности и деформационных характеристик, полученных методом КЦИ.

Полученные данные могут быть использованы для повышения безопасности эксплуатации конструкций, испытывающих комбинации нагрузок.

Автор выражает благодарность д.т.н. Ботвиной Л. Р., к.т.н. Тютину М. Р. за помощь в подготовке и проведении данной исследовательской работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

Список литературы

1. Qian J., Fatemi A. Mixed mode fatigue crack growth: a literature survey // Eng. Fract. Mech. 1996. Vol. 55, № 6. pp. 969–990.
2. Астафьев В.И., Крутов А.Н. Распределение напряжений вблизи вершины наклонной микротрещины в нелинейной механике разрушения // Изв. РАН. МТТ. 2001. № 5. С. 125–133.
3. Шлянников В.Н., Туманов А.В. Упругие параметры смешанных форм деформирования полуэллиптической микротрещины при двухосном нагружении // Изв. Саратовского ун-та. Сер. Математика. Механика. Информатика. 2010. Т. 10, № 2. С. 73–80.
4. Степанова Л.В. Математические методы механики разрушения. М.: Физмат. 2009. 336 с.
5. Ботвина Л.Р., Жаркова Н.А., Тютин М.Р., Солдатенков А.П., Демина Ю.А., Левин В.П. Развитие пластических зон и поврежденности при различных видах нагружения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 5. С. 46–55.
6. Солдатенков А.П., Ботвина Л. Р., Тютин М. Р., Левин В. П., Жаркова Н. А. Особенности разрушения малоуглеродистой стали в условиях сдвига, отрыва и смешанных мод нагружения // Механика деформации и разрушения. 2012. №6. С. 2-10
7. Richard H.A. Specimens for investigating biaxial fracture and fatigue processes. Biaxial and Multiaxial Fatigue, ed. M.W. Brown and K.J. Miller. Mechanical Engineering Publications, London, 1989, pp. 217-229.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ F500W МЕТОДАМИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ И КОРРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Болотников А.И.

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

Метод акустической эмиссии (АЭ) является одним из распространенных методов диагностики и исследования состояния материала. В ряде работ [1-3] для установления взаимосвязи параметров АЭ с характеристиками деформированного состояния различных материалов используется анализ полей деформаций методом корреляции цифровых изображений (КЦИ) с одновременной регистрацией АЭ. Данное исследование выполнено с целью анализа влияния предварительного циклического нагружения на параметры акустической эмиссии и поля деформаций, оцененные методом КЦИ.

В работе были исследованы корсетные образцы размерами 162×20×5 мм, вырезанные из листа судостроительной стали F500W толщиной 60 мм производства ПАО «Северсталь». Для моделирования структурной деградации образцы были подвергнуты предварительному циклическому нагружению при напряжении $\sigma_{max}=630$ МПа до относительного числа циклов разрушения $N/N_f = 0,4; 0,6; 0,8$. Исходные и предварительно циклированные образцы далее испытывались в условиях статического растяжения с регистрацией сигналов акустической эмиссии и определением характеристик деформированного состояния методом КЦИ. В результате эксперимента оценены следующие параметры АЭ: активность сигналов $\dot{N}_{АЭ}$, суммарное число сигналов $\Sigma N_{АЭ}$, $b_{АЭ}$ -параметр. Для оценки степени деформации методом КЦИ был использован некоммерческий программный продукт с открытым исходным кодом «Ncorrt». При исследовании были оценены площади двух пластических зон при разрушении образцов: слабдеформированной зоны S_L (значения главных деформаций которой приняты равными на основании визуального распределения деформации внутри зоны: $e_I > 0.01$) и сильнодеформированной зоны S_H ($e_I > 0.35$).

Оценка данных акустической эмиссии показала высокую активность сигналов до достижения предела текучести, после которого активность снижалась и после предела прочности наблюдались только единичные сигналы. Метод КЦИ был применен для установления связи между параметрами

АЭ и характеристиками локального деформированного состояния образцов. Оценка локальной деформации методом КЦИ продемонстрировала увеличение площади пластических зон и возрастание максимального значения главной деформации одновременно с уменьшением активности АЭ после предела текучести.

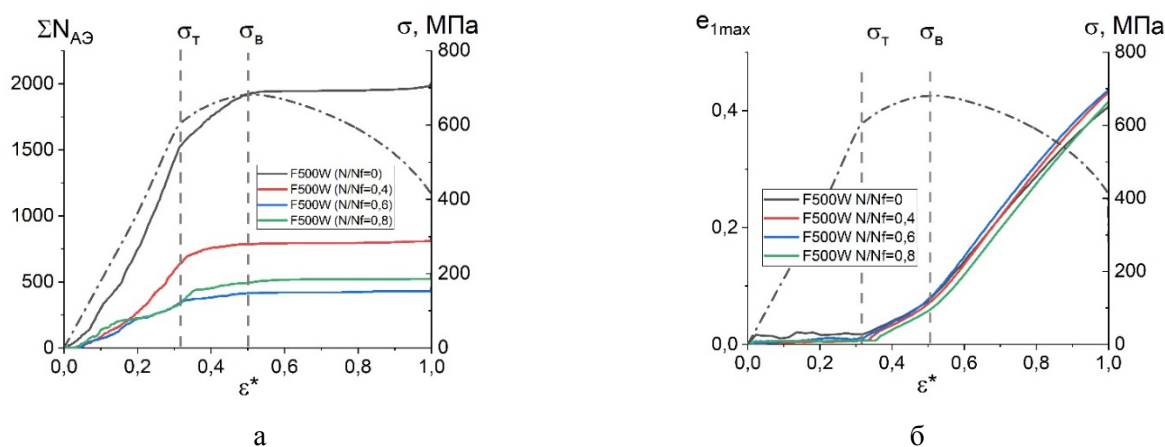


Рис. 1. – Зависимости напряжения σ , суммарного числа сигналов АЭ $\Sigma N_{АЭ}$ (а), максимального значения главной деформации e_{1max} (б) от величины относительной деформации ε^* для стали F500W с различным относительным числом циклов предварительного нагружения N/N_f .

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения σ , суммарного числа сигналов $\Sigma N_{АЭ}$, максимального значения главной деформации e_{1max} от величины относительной деформации ε^* для стали F500W с различным относительным числом циклов предварительного нагружения. Видно, что при достижении предела текучести происходит линейный рост максимального значения главной деформации, скорость которого меняется после предела прочности и остается постоянной вплоть до разрушения. С увеличением значения N/N_f суммарное число сигналов снижается, причем уровень такого снижения зависит от стадии развития поврежденности. Стадийность этих изменений и зависимость акустических параметров от N/N_f может быть проанализирована при рассмотрении графиков, построенных для каждой из оцененных акустических характеристик.

После предварительное циклического нагружения происходит увеличение площади пластических зон и снижение суммарного числа сигналов $\Sigma N_{АЭ}$, но максимальное значение главной деформации меняется незначительно. Для всех образцов наблюдалось снижение активности сигналов АЭ после предела текучести и появление акустического затишья при достижении предела прочности.

Полученные в данной работе результаты, показывают, что использование метода корреляции цифровых изображений совместно с методом акустической эмиссии позволяет оценить влияние предварительного циклирования на структурное состояние материала и кинетику его разрушения.

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

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

Список литературы:

2. Alam S. Y., Saliba J., Loukili A. Fracture examination in concrete through combined digital image correlation and acoustic emission techniques //Construction and Building Materials. – 2014. – Т. 69. – С. 232-242.
3. Djabali A. et al. Fatigue damage evolution in thick composite laminates: Combination of X-ray tomography, acoustic emission and digital image correlation //Composites Science and Technology. – 2019. – Т. 183. – С. 107815.
4. Shrestha S. et al. In-situ fatigue life analysis by modal acoustic emission, direct current potential drop and digital image correlation for steel //International Journal of Fatigue. – 2021. – Т. 142. – С. 105924.

СТРУКТУРНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Евдокимова А.В.

Россия, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, anastasia.eudokimova@mail.ru.

Наночастицы магнетита интенсивно изучались в последние десятилетия из-за фундаментального научного интереса и широкого спектра применений. В частности, их химические, физические и особенно магнитные свойства определяют их как отличные материалы для различных областей исследований. Области применения варьируются от очистки сточных вод до электродного материала в литий-ионных батареях, магнитные жидкости соответственно феррожидкости, используется, например, в качестве магнитных чернил для струйной печати, медицинские применения, такие как таргетная доставка лекарственных средств, контрастные вещества в магнитно-резонансной томографии. Все эти области применения требуют высоких значений намагниченности и узкого распределения частиц по размерам. Свойства синтезируемых структур, в особенности наноструктур, определяются методами получения. В последнее время прослеживается тенденция перехода от традиционных химических (препаративных) методов к подходам с минимальным использованием химических реагентов или совсем без них, например, механохимическая активация, дуговой разряд, лазерная абляция, низкотемпературная плазма в контакте с водой.

Фазовый состав получаемых оксидных порошков зависит от условий обработки. Плазмохимический синтез в условиях дугового разряда при пониженном давлении позволяет получить порошки Fe_3O_4 , а при комбинировании плазмы с водой формируется смесь оксидов с разными степенями окисления.

Оксиды железа активно рассматриваются в процессах сорбционной очистки от ионов тяжелых металлов. Наибольший интерес представляют частицы с магнитными свойствами, которые облегчают процедуру извлечения сорбентов после использования. Для повышения сорбционной емкости их модифицируют полимерами, органическими кислотами и ионами металлов.

Целью данной работы было синтез наноструктурированных оксидов железа методами химического соосаждения и с использованием низкотемпературной подводной плазмы и исследование их структурных и физико-химических характеристик. Условия проведения экспериментов и обозначения образцов представлены в таблице 1.

Образец	Условия экспериментов
Fe_2O_3	Со-осаждение при комнатной температуре
Fe_2O_3 (лк)	Со-осаждение при комнатной температуре с добавлением лимонной кислоты в качестве стабилизатора
Fe_2O_3 (лкТ)	Со-осаждение при $T=60^{\circ}C$ с добавлением лимонной кислоты
Fe_2O_3 (г)	Со-осаждение при комнатной температуре с добавлением D-глюкозы в качестве стабилизатора
Fe_2O_3 (гТ)	Со-осаждение при $T=60^{\circ}C$ с добавлением D-глюкозы в качестве стабилизатора
Fe_2O_3 (п)	Синтез подводной плазмой в дистиллированной воде
Fe_2O_3 (плк)	Синтез подводной плазмой в растворе лимонной кислоты
Fe_2O_3 (пг)	Синтез подводной плазмой в растворе D-глюкозы

Табл. 1. - Условия экспериментов

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии синтезированных образцов. Анализ морфологии поверхности показывает, что образцы, синтезированные без добавок стабилизаторов (рис. 1а, е) имеют вид отдельных кристаллов, со средними размерами 40-65 нм (химический синтез) и

50-80 нм (плазма). При использовании лимонной кислоты в качестве стабилизатора формируются «слипшиеся» структуры со сферическими частицами (рис. 1б) и средним размером 30-60 нм. Воздействие температуры в процессе синтеза меняет морфологию поверхности порошка (рис. 1в). Замена стабилизатора приводит к созданию рыхлой поверхности (рис. 1г-д).

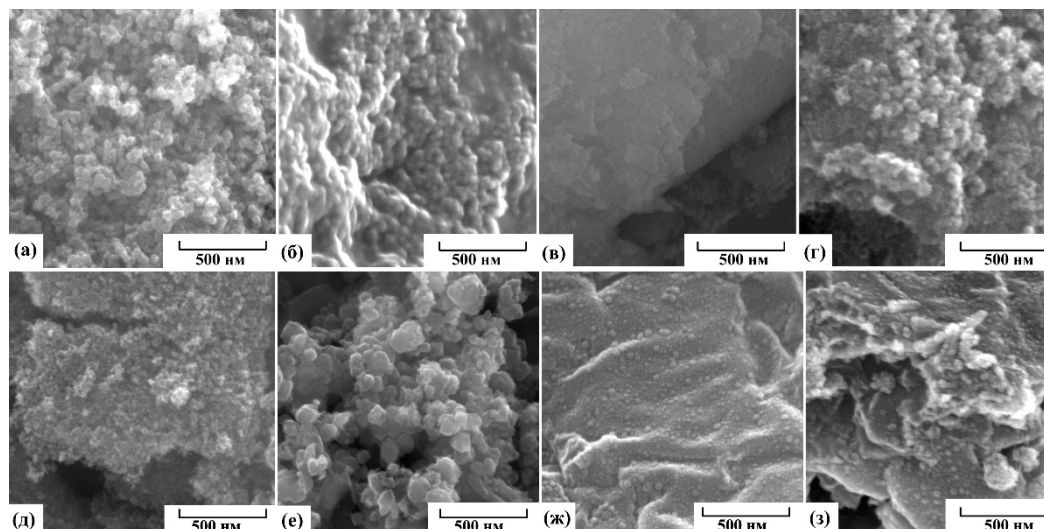


Рис. 1. - СЭМ микрофотографии образцов, синтезированных химическим соосаждением (а-д) и подводной плазмой (е-з).

Исследование сорбционных свойств получаемых образцов по отношению к ионам меди и цинка проводили на модельных растворах, приготовленных из сульфатов меди и цинка (бинарная система) Выбор данных значений концентраций обуславливался значениями максимального содержания данных ионов в сточных водах.

По значениям КF видно, что сродство синтезированных образцов к ионам цинка выше, чем к Cu^{2+} . Это объяснимо с точки зрения основных положений адсорбции, так как концентрация Zn^{2+} выше, чем Cu^{2+} .

Образец	Qэкп, мг/г	Модель Лэнгмюра			Модель Фрейндлиха		
		Qmax, мг/г	KL, л/мг	R2	KF, мг/г	n	R2
Cu²⁺							
Fe ₃ O ₄	38.65	30.96	3.8	0.9	20.31	3.8	0.9
Fe ₃ O ₄ (лк)	31.15	40	1.168	0.85	21.46	5.64	0.87
Fe ₃ O ₄ (лкТ)	47.06	40.32	1.642	0.92	22.56	4.64	0.73
Fe ₃ O ₄ (г)	52.23	43.48	0.979	0.9	19.87	3.362	0.9
Fe ₃ O ₄ (гТ)	47.21	43.48	0.502	0.97	14.07	2.726	0.98
Fe ₃ O ₄ (п)	53.5	35.0	1.71	0.71	18.26	3.133	0.94
Fe ₃ O ₄ (плк)	36.07	36.9	2.823	0.99	22.74	4.94	0.92
Fe ₃ O ₄ (пг)	58.01	47.17	7.571	0.96	22.74	4.94	0.92
Zn²⁺							
Fe ₃ O ₄	143.38	89.28	10.18	0.97	30.06	3.26	0.9
Fe ₃ O ₄ (лк)	151.99	120.48	0.233	0.96	50.92	1.497	0.82
Fe ₃ O ₄ (лкТ)	128.44	81.3	0.628	0.94	24.14	2.153	0.86
Fe ₃ O ₄ (г)	131.15	67.11	2.61	0.87	23.36	3.08	0.88
Fe ₃ O ₄ (гТ)	65.75	36.5	0.6	0.42	12.96	2.16	0.96
Fe ₃ O ₄ (п)	91.31	149.25	0.09	0.45	20.62	2.48	0.7
Fe ₃ O ₄ (плк)	75.83	133.33	0.047	0.98	8.63	1.565	0.89
Fe ₃ O ₄ (пг)	92.12	294.12	0.02	0.99	9.17	1.439	0.86

Табл. 2. - Параметры моделей изотерм адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха для синтезированных образцов (соотношение $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}=1:2.5$)

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА (Nd, Zr)(Fe, Co)₁₂ Железный М.В.

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

Сплавы на основе интерметаллических соединений Nd(Fe, Co)_{12-y}M_y (M = Ti, V, Cr, Mo и т.д.) со структурой типа ThMn₁₂ относятся к перспективным магнитотвердым материалам, которые обладают высокими значениями намагниченности насыщения, температуры Кюри, поля и констант магнитокристаллической анизотропии [1 - 3]. Присутствие слабомагнитных элементов M-типа в кристаллической структуре соединений R(Fe, Co, M)₁₂ (R = Nd, Pr и др.) необходимо для термодинамической устойчивости данных соединений. При этом значительное содержание рассмотренных элементов приводит к существенному снижению значений рассмотренных фундаментальных магнитных свойств.

Авторы работ [4 - 7] получили методом ускоренного охлаждения расплава на медном барабане (strip - casting) с последующей термической обработкой устойчивые интерметаллические соединения (Nd, Ce, Zr)(Fe, Co, Ti, V)₁₂ с повышенным содержанием железа и кобальта. Также им удалось произвести процесс азотирования сплавов на основе новых соединений. Рассмотренные воздействия способствовали заметному увеличению значений магнитных гистерезисных свойств.

В связи с этим, исследование структурных превращений и магнитных свойств сплавов (Nd, Zr)(Fe, Co)₁₂ с повышенным содержанием атомов железа и кобальта (без слабомагнитных атомов титана и ванадия), подвергнутых закалке из жидкого состояния с последующим азотированием, является не только актуальной фундаментальной, но и технологической задачей.

В работе получены сплавы заданного состава методом дугового плавления в атмосфере аргона с последующей закалкой из жидкого состояния, которую проводили на установке для спиннингования расплава DVX-II. Далее образцы подвергали процессу гидрирования-дегидрирования при температуре 200 °С с дальнейшим азотированием при давлении 15 атм. и температуре 430 °С в течение 40 часов. Элементный состав образцов определялся на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией Rigaku ZSX Primus II, рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CoK_α – излучение) с помощью программного обеспечения Rigaku PDXL 2. Микроструктура литых сплавов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3SB, оснащенного приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа Oxford Instruments. Микроструктуру закаленных из жидкого состояния образцов в виде чешуек, которые подготавливали методом ионного травления на установке JEOL Ion Slicer IS - 9100, исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1400. Магнитные гистерезисные свойства образцов были определены с помощью вибрационного магнетометра VSM - 250 во внешнем магнитном поле напряженностью 20 кЭ.

В настоящей работе представлены результаты моделирования термодинамической стабильности и исследования структуры и магнитных гистерезисных свойств сплавов на основе интерметаллического соединения системы Nd-Zr-Fe-Co со структурой типа ThMn₁₂ после различных методов синтеза и обработки.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., зав. каф. Физического материаловедения НИТУ «МИСиС» Савченко А.Г., а также научным консультантам (НИТУ «МИСиС»): к.ф.-м.н. Карпенкову Д.Ю., к.т.н. Щетинину И.В., к.т.н. Горшенкову М.В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) в рамках научного проекта № 20-03-00971 А, а также при частичной поддержке Российского научного фонда в рамках мероприятия «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» (грант РНФ 22-12-00290).

Список литературы:

1. Y. Yang, S. Hong, Zh. Zhen-yong et al. // Solid State Commun. 1988. V. 68. P. 175.
2. J. Yang, Sh. Dong, Ying -chang Yang // J. Appl. Phys. 1994.
3. K. H. J. Buschow // J. Magn. Magn. Mater. 1991. V.100. Issues 1-3. P. 79.

4. M.V. Zheleznyi, I.V. Shchetinin, M.V. Gorshenkov et al. // J. Phys: Conf. Ser. 2019. 1238. 012006. doi: 10.1088/1742-6596/1238/1/012006.
5. M.V. Zheleznyi, I.V. Shchetinin, A.G. Savchenko et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2019. V. 83 (7). PP. 789-791. doi: 10.3103/S106287381907044X.
6. M.V. Zheleznyi, I.V. Shchetinin, M.V. Gorshenkov et al. // J. Phys: Conf. Ser. 2018. 1134. 012074. doi: 10.1088/1742-6596/1134/1/012074.
7. M.V. Zheleznyi, Yu.D. Karpenkov, M.V. Gorshenkov et al. // J. Phys: Conf. Ser. 2021. 1758. 012041. doi: 10.1088/1742-6596/1758/1/012041.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ И ОСТАТОЧНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ

Ишмухаметов И. Р.

Россия, Казань, КФУ, ИФМиБ, НИЛ OpenLab «Бионанотехнологии», irishmukhametov@gmail.com

Глинистые наноматериалы являются одними из наиболее перспективных функциональных объектов в наноиндустрии. За счет своего естественного происхождения, разнообразной и уникальной геометрии, а также высокого уровня биосовместимости наноглины находят широкое применение как в медицине, так и в области экологии. Однако наноразмерный масштаб материалов не всегда позволяет корректно предсказать характер их взаимодействия с живыми организмами. Таким образом, с целью более полного понимания механизмов токсичности нанообъектов требуется разработка новых подходов высокопроизводительного скрининга свойств и особенностей поведения наночастиц в биологических средах. В частности, большим потенциалом обладает техника усиленной темнопольной микроскопии (УТМ), успешно зарекомендовавшая себя в качестве надежного и экономичного метода оценки профиля биораспределения наноматериалов в тканях, согласующегося с результатами просвечивающей электронной микроскопии [1]. При этом комбинация данной методики с гиперспектральной съемкой помогает обнаружить присутствие наночастиц в биологических образцах путем выявления специфичных паттернов рассеяния света, формируемых материалами. Однако идентификация полидисперсной нанокерамики с использованием привычных подходов к анализу данных может быть осложнена вариативностью спектральных характеристик частиц. Эффективным решением может стать применение алгоритмов глубокого обучения, способных выявлять множества признаков в массивах данных. В данной работе предложен метод идентификации частиц галлуазита, каолинита и сепиолита на основе гиперспектральных данных и остаточной нейронной сети.

В работе использовались 0,1% водные растворы галлуазита, каолинита и сепиолита, визуализированные с использованием УТМ в сочетании с гиперспектральной съемкой в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (400-1000 нм). Области, содержащие частицы в гиперкубах были сегментированы с использованием алгоритма поиска минимальной евклидовой дистанции. Индивидуальные спектры пикселей, относящихся к частицам, затем были собраны и разделены на классы в соответствии с типом частиц. Для класса, относящегося к фону, были использованы спектры, собранные с гиперкуба ультрачистой H_2O . В результате был собран набор данных, состоящий из 724485 спектров (галлуазит – 194190; каолинит - 195436; сепиолит – 174859; фон – 160000), которые затем были нормализованы по принципу стандартизации нормальной переменной. Полученный набор данных был использован для обучения одномерной остаточной нейронной сети, состоящей из 33 сверточных слоев. Спустя 50 эпох обучения с алгоритмом оптимизации потерь Adam и объемом одного пакета равным 128 спектрам, модель, обладающая лучшим показателем потерь при оценке на проверочном наборе данных, была использована для классификации гиперкубов растворов частиц. Результирующие классификационные изображения были сопоставлены с эталонными и на основе полученных данных была построена классовая матрица ошибок, а также подсчитаны метрики точности модели нейронной сети.

В результате работы была получена модель остаточной нейронной сети с 1,7 миллиона параметров, средней точностью 84% и F-мерой – 0,6. Наименьшая точность была достигнута при классификации фона: множество относящихся к фону пикселей было ошибочно классифицировано нейронной сетью как галлуазит или сепиолит. Причем большинство ошибок происходило на границе частиц и фона, что указывает на необходимость корректировки данных и внедрения дополнительного этапа нормализации гиперспектральных снимков. Несмотря на это, полученные результаты

демонстрируют эффективность предложенного подхода при классификации наноглин, сходных по химическому составу и морфологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Инженерия поверхности волос: модификация волокнистых материалов биологического происхождения с помощью функциональных керамических наноконтейнеров» (проект № 20-13-00247).

Автор выражает благодарность Фахруллину Равилу Фаридовичу за научное руководство и помощь в проведении исследования и подготовке текста тезисов.

Список литературы:

1. Mercer R. R., Scabilloni J. F., Wang L., Battelli L. A., Antonini J. M., Roberts J. R., Qian Y., Sisler J. D., Castranova V., Porter D. W., Hubbs A. F. The Fate of Inhaled Nanoparticles: Detection and Measurement by Enhanced Dark-field Microscopy // Toxicologic Pathology. – 2018. – Т. 46. – №. 1. – С. 28-46.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА ЗАПОЛНИТЕЛЯ Al_2O_3 НА СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Кириллов А.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт структурной макрокинетики

и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН

kira@ism.ac.ru

Разработка функциональных керамических пористых материалов с высокой температурной, химической и износостойкостью всегда актуальна для множества разных отраслей современной промышленности. В частности, в процессах фильтрации керамические пористые материалы являются одними из самых перспективных для очистки газов, фильтрации жидкостей, а также для применения в качестве подложек каталитических конвертеров в процессах нефтехимического синтеза и др. [1]. Данная работа посвящена синтезу и исследованию свойств пористых проницаемых керамических материалов на основе заполнителя $\alpha-Al_2O_3$ с введением ультрадисперсных спекающих добавок с различным массовым содержанием в исходных смесях.

Для синтеза пористой керамики в настоящей работе применялось две серии многокомпонентных смесей на основе крупнодисперсного $\alpha-Al_2O_3$ с ультрадисперсными магниезиальными и кремниевыми добавками. В качестве заполнителя использовали порошки $\alpha-Al_2O_3$ двух типоразмеров со средним размером частиц 50 и 100 мкм, а в качестве спекающих добавок и ультрадисперсных связующих применялись: оксид магния, диоксид кремния, карбид кремния, а также $\alpha-Al_2O_3$. Исходные порошки помещались в барабан с шарами из Al_2O_3 и подвергались смешению в течение 2 ч при скорости вращения 30 об/мин. Соотношения компонентов в исходных порошковых смесях показаны в таблице 1.

Массовая доля (%)			
Заполнитель ($\alpha-Al_2O_3$)		Добавки	
100 μm	50 μm	MgO+SiO ₂ +SiC	Al ₂ O ₃ (7 μm)
80	-	10	10
70	-	10	20
60	-	10	30
50	-	10	40
-	80	10	10
-	70	10	20
-	60	10	30
-	50	10	40

Табл. 1. – Состав порошковой смеси

В полученную шихту вводили жидкие связующие, после чего её подвергали одностороннему уплотнению при давлении 90 МПа. Спрессованные дискообразные компакты обладали размерами: $\varnothing 40$ мм \times 10 мм. Они подвергались термообработке в лабораторной электропечи при максимальных температурах $T = 1200-1300^\circ C$ в течение 1 часа в воздушной атмосфере с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 3 ч.

Фазовый анализ излома образцов после термообработки выявил наличие рефлекса $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, также зафиксированы рефлексы муллитовых структур и шпинелей, образовавшихся на поверхности пор в результате частичного взаимодействия порошков в процессе жидкофазного спекания ультрадисперсных добавок SiO_2 , а также карбида кремния и оксида магния.

Исследование микроструктуры показало, что избыток ультрадисперсного связующего $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ выше предела оптимальных значений приводит к закупориванию им возможности дальнейшего заполнения пустот между крупнодисперсными частицами заполнителя $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$. Образовавшийся излишек в отсутствие возможности проникновения в пустоты приводил к накоплению и утолщению оплавленных прослоек продуктов синтеза по границам соприкосновения каркасообразующих элементов структуры. Таким образом, это приводит к разупрочнению скелетной структуры материала, снижению его механических свойств и открытой пористости. [2]

Исследование открытой пористости материала производилось методом гидростатического взвешивания, а размер открытых пор синтезированного образца был определён на основании результатов измерений давлений проскока методом точки пузырька.

Зависимость проницаемости, пористости, а также размера пор от содержания заполнителя показана на рис. 1, 2. Было обнаружено, что пористость материала уменьшается при снижении содержания крупнодисперсного заполнителя Al_2O_3 незначительно (в пределах 3%), при этом размер пор уменьшается в несколько раз: с 1,3 до 0,65 мкм для образцов со 100 мкм Al_2O_3 и с 1,2 до 0,4 мкм для образцов 50 мкм Al_2O_3 . Проницаемость при снижении количества заполнителя показывает значительное (до 5 раз) падение.

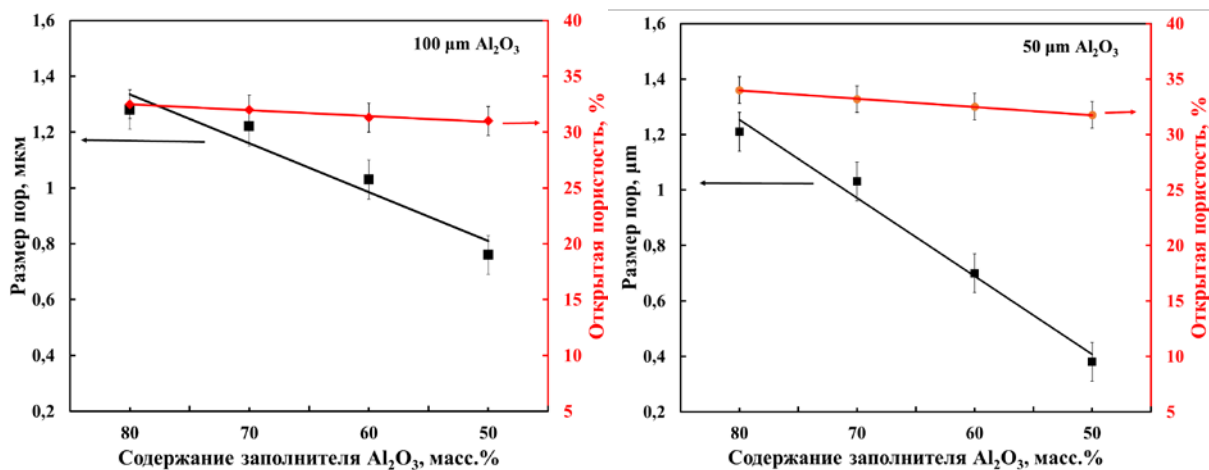


Рис. 1. – Зависимость размера пор и пористости от содержания заполнителя

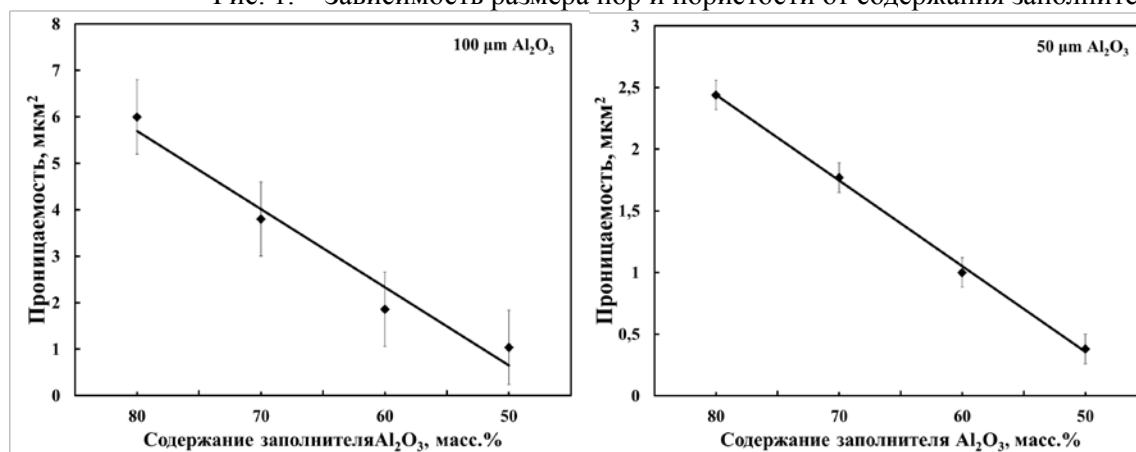


Рис. 2. – Зависимость газопроницаемости от содержания заполнителя

Таким образом, установлено, что определяющее влияние на проницаемость пористой керамики оказывает размер пор, а не пористость материала. При этом смещение влияния на проницаемость материала с параметра пористости в пользу размера пор тем больше, чем мелкодисперсной компоненты исходной смеси, которые и определяют размер пор. Полученные таким образом

пористые керамические материалы могут применяться для получения каталитических конвертеров для дегидрирования углеводородов с получением полезных мономеров и др.

Благодарности:

Выражаю особую благодарность моему научному руководителю к.т.н. Уварову В.И. и к.т.н. Капустину Р.Д. за значимые замечания и важнейшие советы при проведении исследования.

Список литературы:

1. Bouzerara F., Harabi A., Achour S., Larbot A. Porous Ceramic Supports for Membranes Prepared from Kaolin and Doloma Mixtures // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Т. 26., – С. 1663–1671.
2. Zhang S., Liu W. Y., Granata G. Effects of grain size gradation on the porosity of packed heap leach beds // Hydrometallurgy. – 2018. – Т. 179., – С. 238–44.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ

Ковалев А.И.

*Беларусь, Белорусский государственный университет, физический факультет
kovalev.aleksand@gmail.com*

В процессах синтеза алмаза из метана водород обеспечивает селективное осаждение углерода в алмазной форме [1]. Синтетические алмазы, осаждаемые на неалмазных подложках из газовой фазы в СВЧ разряде (CVD-алмазы), являются поликристаллическими. Они обычно имеют колончатую текстуру, формирующуюся в условиях конкурентного роста отдельных кристаллитов, в которых водород находится преимущественно на межкристаллитных границах. Облучение CVD-алмазов быстрыми реакторными нейтронами за счёт генерации высокой концентрации собственных дефектов (вплоть до наноструктурирования и аморфизации алмаза [2]) приводит к выбиванию нейтронами атомов водорода с межкристаллитных границ в объём алмазных кристаллитов [3].

Цель работы – исследовать методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и электронного спинового резонанса (ЭСР) водород-ассоциированные центры, формирующиеся в CVD-алмазах в результате облучения быстрыми реакторными нейтронами (флюенсы 1×10^{18} , 3×10^{18} и 1×10^{19} см⁻²) и последующих высокотемпературных отжигов в графитовой печи (60 мин при каждой температуре).

Обнаружено, что в результате облучения и отжигов в спектрах ИК поглощения CVD-алмазов наряду с многочисленными колебательными и электрон-колебательными полосами [4] проявляются отсутствовавшие в ИК спектрах необлученных образцов две полосы с максимумами вблизи 3123 и 3324 см⁻¹, обусловленные электрически нейтральными центрами NVH⁰ и N_s:H-C⁰ (N_s – атом азота в междоузлии) соответственно [5]. Установлено, что концентрация водородсодержащих центров NVH⁰ и N_s:H-C⁰ лимитируется содержанием примесного азота в пределах области (размером около 3 мкм), в которую нейтроны «выбивают» атомы водорода из межкристаллитных (и двойниковых) границ. Показано, что в диапазоне температур отжигов до 500 °С происходит формирование центров N_s:H-C⁰ путём захвата одиночной вакансии на центр NVH. Распад центров N_s:H-C⁰ происходит в диапазоне температур отжигов в вакууме от 800 до 1050 °С по схеме: NH → N⁺ + H⁻. Центры NVH⁰ остаются термостабильными до температур отжигов выше 1600 °С, что согласуется с данными [5]. По данным ЭСР изучены трансформации при отжигах ряда парамагнитных водородсодержащих центров в облученных быстрыми нейтронами CVD-алмазах. В спектрах ЭСР образцов, отожженных в вакууме при 1000–1250 °С, регистрируется парамагнитный гистерезис, аналогичный наблюдавшемуся ранее в спектрах ЭСР имплантированных изотопами водорода природных алмазах [6], и свидетельствующий о формировании скоплений (ассоциатов) нескомпенсированных электронных спинов [7, 8].

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф21РМ-137) «Оптические, электрические и магнитные свойства имплантированных легкими ионами и облученных быстрыми нейтронами алмазов». Научный руководитель: иностранный член РАН, чл.-корр. НАН Беларуси, профессор Н.А. Поклонский.

Список литературы:

1. Bigelow L.K., D'Evelyn M.P. Role of surface and interface science in chemical vapor deposition diamond technology // Surface Science. – 2002. – Vol. 500, № 1-3. – P. 986–1004.

2. Khomich A.A., Khmelnskiy R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, № 6. – P. 1166 (1–17).
3. Khomich A.A., Kovalev A.I., Khmelnskiy R.A., Khomich A.V., Popovich A.F., Ralchenko V.G. Engineering of defects in fast neutron irradiated synthetic diamonds // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2103. – P. 012076 (1–6).
4. Khomich A.A., Dzeraviah A.N., Poklonskaya O.N., Khomich A.V., Khmelnskiy R.A., Poklonski N.A., Ralchenko V.G. Effect of neutron irradiation on the hydrogen state in CVD diamond films // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1135. – P. 012019 (1–6).
5. Hartland C.B. A study of point defects in CVD diamond using electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy: PhD thesis. – Coventry, UK: University of Warwick, 2014.
6. Khomich A.V., Khmelnskiy R.A., Poklonski N.A., Lapchuk N.M., Khomich A.A., Dravin V.A., Poklonskaya O.N., Ashkinazi E.E., Vlasov I.I., Zavedeev E.V., Ralchenko V.G. Optical and paramagnetic properties of polycrystalline CVD-diamonds implanted with deuterium ions // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 79, № 4. – P. 600–609.
7. Поклонская О.Н. Парамагнетизм облученного нейтронами поликристаллического CVD-алмаза // *Доклады национальной академии наук Беларуси*. – 2013. – Т. 57, № 5. – С. 49–54.
8. Makgato T.N., Sideras-Haddad E., Ramos M.A., García-Hernández M., Climent-Font A., Zucchiatti A., Muñoz-Martin A., Shrivastava S., Erasmus R. Magnetic properties of point defects in proton irradiated diamond // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 413. – P. 76–80.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА «АЛМАЗ-ГРАФИТ» В ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННЫХ АЛМАЗАХ

Ковалёв В.В.

*Россия, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
vladimirkovalev.inc@gmail.com*

Проблема получения материалов и структур с заданными свойствами является общей проблемой материаловедения, а способность атомов углерода существовать в различных состояниях открывает широчайшие возможности для создания новых материалов. Алмаз в нормальных условиях является метастабильной фазой кристаллического углерода. Энергетический барьер между алмазом и графитом в пересчете на один атом составляет 3.5 эВ и, согласно термодинамике, прямой переход алмаза в графит должен происходить при температурах выше 4000 К. Радиационное повреждение позволяет существенно снизить температуру фазового перехода 1 рода «алмаз-графит», однако природа этого процесса остается практически не исследованной.

Оптическая спектроскопия продемонстрировала высокую информативность при исследовании широкого класса углеродных материалов. В частности, спектральная эллипсометрия - эффективная методика для определения оптических констант и толщин тонкопленочных структур и заглублённых слоёв, в том числе для углеродных материалов. Для определения профиля и величин оптических свойств и геометрических параметров ионно-модифицированных слоев в алмазных образцах в данной работе был использован метод многоугловой спектральной эллипсометрии с бинарной модуляцией состояния поляризации [1]. Цель работы – по данным оптической спектроскопии детально изучить трансформации при высокотемпературных отжигах структуры аморфизованного при ионной имплантации [2] алмаза в графитоподобные материалы.

Измерения спектров комбинационного рассеяния света и спектров эллипсометрических параметров структур проводились на пластинах природных и синтетических алмазов, имплантированных ионами гелия с различными энергиями (от 20 до 350 кэВ) и дозами таким образом, чтобы были созданы слои алмаза с достаточно однородным уровнем радиационного повреждения. Расчет набор энергий и доз, обеспечивающий однородное радиационное повреждение, будет выполнен методом Монте-Карло по критерию однородности расчетной концентрации вакансий, генерируемых в процессе торможения ионов. После ионной имплантации алмазы отжигались в графитовой печи до температуры 1600 °С. Измерения спектров комбинационного рассеяния света и многоугловой спектральной эллипсометрии выполнялись после каждого отжига. Это в сочетании с данными по оптическому поглощению, сведениями из измерений атомно-силовым микроскопом по шероховатости поверхности радиационно-поврежденного алмаза, а также данными оптической интерференционной микроскопии нанометрового разрешения позволило впервые проследить изменения спектральных зависимостей коэффициентов поглощения и показателей преломления

модифицированных слоев в радиационно-поврежденном алмазе. Полученные результаты проанализированы в сопоставлении с измерениями спектральной эллипсометрии неотожженных алмазов, имплантированных легкими и тяжелыми ионами [3-4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-72-10108 «Фундаментальные исследования трансформаций структуры, оптических и магнитных свойств алмаза под воздействием облучения быстрыми нейтронами, ионной имплантации и фемтосекундного лазерного излучения», руководитель проекта Хомич А.А.

Список литературы:

1. Khomich A.A., Khmel'nitsky R.A., Khomich A.V. Probing the nanostructure of neutron-irradiated diamond using Raman spectroscopy // *Nanomaterials*. – 2020. – Т. 10. – №. 6. – Article number. 1166.
2. Kovalev V.I., Kovalev V.V., Rukovichnikov A.I., Kovalev S.V., Uvaysov S.U. A wide-range spectroscopic ellipsometer with switching of orthogonal polarization states based on the MDR-41 monochromator // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2019. – Т. 62. – С. 813-816.
3. Lagomarsino S., Calusi S., Massi M., Gelli N., Sciortino S., et al, Refractive index variation in a freestanding diamond thin film induced by irradiation with fully transmitted high-energy protons // *Scientific Reports*. – 2017. – Т. 7. – Article number. 385.
4. Lühmann T., Wunderlich R., Schmidt-Grund R., Barzola-Quiquia J., Esquinazi P., Grundmann M., Meijer J. Investigation of the graphitization process of ion-beam irradiated diamond using ellipsometry, Raman spectroscopy and electrical transport measurements // *Carbon*. – 2017. – Т. 121. – С. 512-517.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИЙ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ СИММЕТРИЕЙ С ПОМОЩЬЮ ГАРМОНИЧЕСКОГО МЕТОДА

Колянова А.С.

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

Количественный текстурный анализ широко распространен при исследовании металлов и сплавов. Однако также представляет интерес исследование с помощью количественного текстурного анализа других классов материалов, часто имеющих низкую симметрию решетки и образца.

Для восстановления функции распределения ориентаций (ФРО) таких материалов предлагается использовать так называемый метод Бунге-Роу, суть которого заключается в разложении ФРО $f(g)$ в ряд Фурье по трехмерным симметричным сферическим функциям $\hat{T}_l^{\mu\vartheta}$ [1]:

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\mu}^{M(l)} \sum_{\vartheta}^{N(l)} C_l^{\mu\vartheta} \hat{T}_l^{\mu\vartheta} \quad (1)$$

где g – ориентировка в Эйлеровом пространстве, $C_l^{\mu\vartheta}$ – коэффициенты разложения, $l = 0, 2, \dots, l_{\max}$ – порядок сферических функций, $\mu = 1, 2, \dots, M(l)$ и $\vartheta = 1, 2, \dots, N(l)$ – индексы суммирования, зависящие от симметрии решетки и образца соответственно.

Симметричные функции $\hat{T}_l^{\mu\vartheta}$ являются линейной комбинацией функций T_l^{mn} [1]:

$$\hat{T}_l^{\mu\vartheta} = \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l \bar{A}_l^{m\mu} \bar{A}_l^{n\vartheta} T_l^{mn} \quad (2)$$

где $\bar{A}_l^{m\mu}$ и $\bar{A}_l^{n\vartheta}$ – коэффициенты, обеспечивающие выполнение условий симметрии решетки и образца соответственно, $T_l^{mn} = e^{im\varphi_1} P_l^{mn}(\Phi) e^{in\varphi_2}$ – сферические гармоники, $P_l^{mn}(\Phi)$ – обобщенные присоединенные функции Лежандра.

ФРО, описываемой уравнением (1), соответствует полюсная плотность на прямой полюсной фигуре (ППФ) $P_h(\mathbf{y})$ [1]:

$$P_h(\mathbf{y}) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\mu}^{M(l)} \sum_{\vartheta}^{N(l)} \frac{4\pi}{2l+1} C_l^{\mu\vartheta} \bar{k}_l^{*\mu}(\mathbf{h}) \bar{k}_l^{\vartheta}(\mathbf{y}) \quad (3)$$

где $\bar{k}_l^{*\mu}(\mathbf{h})$ и $\bar{k}_l^{\vartheta}(\mathbf{y})$ – поверхностные сферические гармоники (*surface spherical harmonics*), обладающие симметрией решетки и образца, звездочкой обозначено комплексное сопряжение, \mathbf{h} – нормаль к плоскости решетки, для которой строится данная ППФ, \mathbf{y} – направление в системе координат образца. Обратная полюсная фигура (ОПФ) описывается аналогичным образом.

Симметричные поверхностные гармоники \bar{k}_l^{ϑ} имеют следующий вид [1]:

$$\bar{k}_l^{\vartheta}(\Phi, \beta) = \sum_{n=-l}^l \bar{A}_l^{n\vartheta} k_l^n(\Phi, \beta) \quad (4)$$

где $k_l^n(\Phi, \beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{in\beta} \bar{P}_l^n(\cos\Phi)$ – нормированные сферические поверхностные гармоники, $\bar{P}_l^n(\cos\Phi)$ – нормированные присоединенные функции Лежандра.

Сферические гармоники $k_l^n(\Phi, \beta)$ и T_l^{mn} в общем случае являются комплексными и, как следствие, коэффициенты $C_l^{\mu\vartheta}$ также являются комплексными. Однако можно ввести действительные функции $\bar{k}_l^n(\Phi, \beta)$ и \bar{T}_l^{mn} , представляющие собой линейные комбинации соответствующих комплексных функций. Действительные сферические гармоники также образуют ортогональный базис и могут использоваться для разложения ФРО в ряд Фурье [2].

Симметричные действительные гармоники определяются согласно уравнениям (2) и (4), коэффициенты $\bar{A}_l^{m\mu}$ и $\bar{A}_l^{n\vartheta}$ для симметрии ниже кубической имеют вид $\bar{A}_l^{m\mu} = \delta_{m,m'}$ и $\bar{A}_l^{n\vartheta} = \delta_{n,n'}$, где индексы m' и n' зависят от симметрии решетки и образца соответственно и определяются с помощью так называемых «правил выбора» (*selection rules*) [1,2].

Достоинствами гармонического метода является простота расчетов и универсальность, недостатками – неприменимость для острых текстур, расчет только четной части ФРО и, как следствие, появление отрицательных значений и ложных максимумов. Второй недостаток метода можно частично устранить введением регуляризации при решении системы уравнений [3].

В данной работе исследовалась текстура природного гидроксипатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, имеющего гексагональную кристаллическую решетку, $c/a = 0.731$. Данный материал принадлежит пространственной группе $P6_3/m$, что соответствует точечной группе $6/m$ или C_{6h} в обозначении по Шёнфлису. Симметрия образца – моноклинная m или C_2 по Шёнфлису. Согласно работе [2] для данных симметрий решетки и образца выполняются следующие условия: $M(l) = 2 \left\lfloor \frac{l}{6} \right\rfloor + 1$, $m' = 6 \left\lfloor \mu - \frac{M(l)+1}{2} \right\rfloor$, $N(l) = l + 1$, $n' = 2 \left\lfloor \vartheta - \frac{N(l)+1}{2} \right\rfloor$.

В качестве образцов были использованы два молочных зуба (образец 1 и образец 2), один из которых (образец 2) имел поврежденную эмаль. Восстановление ФРО производилось по четырем неполным полюсным фигурам: $\{00.4\}$, $\{14.0\}$, $\{21.3\}$, $\{22.2\}$ (рис. 1), снятых в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, диапазоны радиальных и азимутальных углов ($0 \div 70^\circ$) и ($0 \div 360^\circ$) соответственно, шаг съемки 5° . Экспериментальные значения были предварительно обработаны: вычтен фон, введена поправка и дефокусировка и была выполнена псевдонормировка [3].

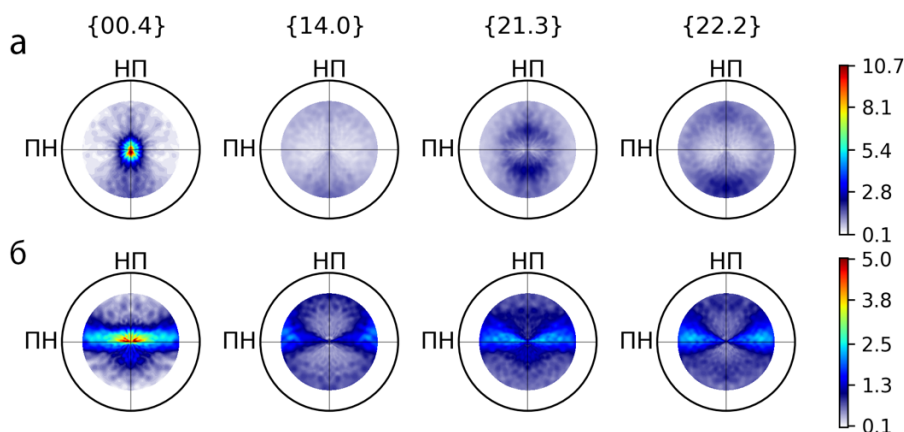


Рис. 1 – Исходные ППФ природного гидроксипатита для образца 1 (а) и образца 2 (б)

На рисунке 2 представлены восстановленные полные ППФ $\{0004\}$, ОПФ для направления нормали (НН) и сечения ФРО для $\varphi_2 = 0^\circ$.

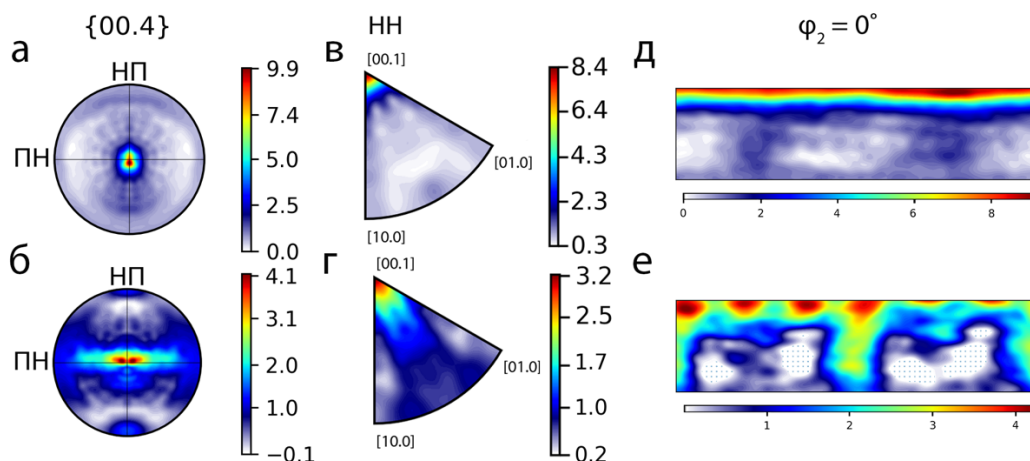


Рис 2 – Восстановленные ППФ $\{0004\}$ для образцов 1 и 2 (а, б), ОПФ для направления нормали для образцов 1 и 2 (в, г), сечения ФРО при $\varphi_2 = 0^\circ$ для образцов 1 и 2 (д, е).

Из рисунка 2 видно, что зуб, обладающий неповрежденной эмалью, имеет острую базисную аксиальную текстуру $[00.1]//\text{НН}$. Направление нормали перпендикулярно оси роста зуба. Зуб с поврежденной эмалью имеет более рассеянную текстуру, с отдельными смещенными базисными компонентами.

Автор выражает благодарность в.н.с. лаборатории кристаллоструктурных исследований ИМЕТ РАН к.ф.-м.н. Серебряному В.Н. за постоянное внимание к результатам работы и полезные замечания.

Список литературы:

1. Bunge H.J. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods* / Elsevier, 2013 – 614 p.
2. Raymond, O. Computer-oriented real spherical harmonics for texture and properties analyses // O. Raymond, L. Fuentes, J.I. Gomez // *Textures and Microstructures* – 28. – 1996. – pp. 93-104.
3. Серебряный В. Н. Изучение ошибок ФРО при обращении полюсных фигур с использованием статистического метода гребневых оценок / В. Н. Серебряный, С. Ф. Куртасов, М. А. Литвинович // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* – 73(4). – 2007. – С. 29-35.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ

Корабельникова Е.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение «Кемеровский государственный университет», katkovkem@gmail.com

Для молекулярного кристалла 3,5-октадин-2,7-диола характерно сильное отрицательное тепловое расширение [1]. Материалы с отрицательным тепловым расширением весьма привлекательны для применения в волоконной оптике, электронике и различных композитных покрытиях с заданным коэффициентом теплового расширения. Кроме того, кристаллы с отрицательным тепловым расширением могут обладать отрицательной линейной сжимаемостью, следовательно, применяться в несжимаемых композитах и оптических датчиках давления. Однако, электронная структура 3,5-октадин-2,7-диола (ODD) к настоящему времени изучена недостаточно.

Компьютерное моделирование позволяет прогнозировать микроскопические свойства материалов, в частности электронную структуру. Моделирование электронной структуры 3,5-октадин-2,7-диола проводилось с помощью программного пакета CRYSTAL [2], гибридного функционала электронной плотности PBE0 и локализованного базиса TZVP.

В настоящей работе проведены расчеты зонной структуры кристалла ODD. Результаты расчета $E(\mathbf{k})$ показаны на рис. 1. Точки высокой симметрии имеют следующие координаты в единицах векторов обратной решетки: $\Gamma = (0,0,0)$, $Y = (0.5, 0, 0)$, $S = (0.5, 0.5, 0)$, $X = (0, 0.5, 0)$, $Z = (0, 0, 0.5)$, $T =$

(0.5, 0, 0.5), R = (0.5, 0.5, 0.5) и U = (0, 0.5, 0.5). Вершина валентной зоны реализуется в точке Y, а минимум нижней неза занятой зоны в точке Г (конкурирующий минимум на линии X Z).

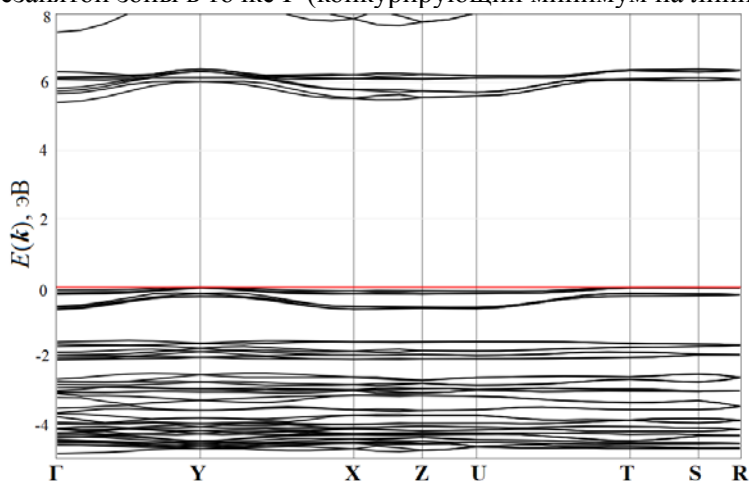


Рис. 1. – Вычисленная зонная структура кристалла ODD.

Таким образом, ширина запрещенной зоны является не прямой и по величине равна 5.4 эВ, что указывает на оптическую прозрачность ODD в видимом диапазоне. Энергетические зоны имеют относительно слабую дисперсию, что является характерной особенностью молекулярных кристаллов. Интересно отметить, что связь верхних валентных зон и связь нижних неза занятой зон отделены от последующих запрещенным интервалом энергий (рис. 1). Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю. Расчеты распределения электронной плотности показали наличие пяти общих контуров (с интервалом между изолиниями 0.01 а.е.) между атомами кислорода и водорода молекул ODD, что указывает на наличие ковалентной компоненты водородных связей в кристалле ODD.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Корабельникову Д.В., к.ф.-м.н. Федорову И.А.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кемеровской области-Кузбасса (проект № 22-22-20026).

Список литературы:

1. Das D., Jacobs T., Barbour L.J. Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material // Nature Mater. – 2010. – Т. 9. – С. 36-39.
2. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalieri B., Maschio L., Rerat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // WIREs Comput. Mol. Sci. – 2018. – Т. 8. – С. e1360.

ФАНО-ЭФФЕКТ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗАХ С ПОВЕРХНОСТНЫМИ ВОДОРОДНЫМИ ГРУППАМИ

Кудрявцев О.С.

Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, leolegk@gmail.com

При гидрировании поверхности алмаза проявляются два новых свойства, обычно характерных для полупроводников: отрицательное сродство к электрону и высокая поверхностная электропроводность р-типа, вызванная образованием дырочных носителей с типичной концентрацией 10^{12} - 10^{13} см⁻² [1]. При таких высоких концентрациях свободных носителей в легированных полупроводниках наблюдается интерференция типа Фано [2]. Эта интерференция проявляется в асимметричном профиле фононных линий в спектрах комбинационного рассеяния сильно легированных полупроводников, включая и легированные бором алмазы [3]. Кроме того, эффект Фано наблюдался ранее также при ИК-поглощении кремния и германия, содержащих большую концентрацию акцепторных примесей [4].

В работе была поставлена цель определить, ограничивается ли влияние поверхностного водорода только электрическими свойствами, или же он изменяет также и оптические характеристики наноалмаза.

Исследованные наноалмазы были синтезированы НРНТ методом при 7.5 ГПа и 1400 °С из смеси адамантана (C₁₀H₁₆) и октафторнафталина (C₁₀F₈) в соотношении 4:1 по массе [5]. Средний

размер наноалмазов составил 30 нм. Полученные образцы отжигали в термической камере Linkam TS1500 на воздухе при постоянной температуре 400 °С в течение различных интервалов времени.

Было обнаружено новое оптическое свойство, которое заключается в появлении пика прозрачности при 1328 см⁻¹ в ИК-поглощении чистых (нелегированных) наноалмазов с концевыми водородными группами. Оно было приписано деструктивной интерференции типа Фано между фононами зональных центров и свободными носителями (дырками), возникающими в приповерхностном слое гидрогенизированного наноалмаза. Обнаруженный эффект открывает путь к изучению физики электрон-фононного взаимодействия в нелегированных алмазах и позволяет говорить о потенциале применения гидрированных наноалмазов в качестве нового оптического материала с наведенной прозрачностью в инфракрасном оптическом диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-72-10108 «Фундаментальные исследования трансформаций структуры, оптических и магнитных свойств алмаза под воздействием облучения быстрыми нейтронами, ионной имплантации и фемтосекундного лазерного излучения», руководитель проекта Хомич А.А.

Список литературы:

1. Nebel С.Е. Surface electronic properties of diamond // *Comprehensive Hard Materials*. – 2014. – Т. 3. – С. 339-364.
2. Joe Y.S., Satanin A.M., Kim C.S. Classical analogy of Fano resonances // *Physica Scripta*. – 2006. – Т. 74. – С. 259-266.
3. Mortet V. Analysis of heavily boron-doped diamond Raman spectrum // *Diamond & Related Materials*. – 2018. – Т. 88. – С. 163-166.
4. Humlíček J. Ellipsometric study of Fano resonance in heavily doped p-type Si and Si Ge alloys // *Thin Solid Films*. – 1998. – Т. 313-314. – С. 656-660.
5. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. Toroid type high-pressure device: history and prospects // *High Pressure Research*. – 2004. – Т. 24, 371-383.

ОЦЕНКА ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Кузнецова Ю.О.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
jul1998@ya.ru*

Поиск закономерностей, связывающих свойства веществ с параметрами входящих в их состав химических элементов, является одной из важнейших задач теоретического материаловедения. Многочисленные попытки найти такие достаточно сложные закономерности путем обработки накопленных за столетия данных о свойствах неорганических веществ и представить их в какой-либо аналитической форме были успешны только для узких классов соединений. Следует отметить, что процесс поиска подобных закономерностей довольно длителен и трудоемок. Значительно более эффективные средства представляют методы машинного обучения, основанные на концепции «черного ящика». Нами разработан алгоритм и программа машинного обучения для прогнозирования физических свойств неорганических веществ (температуры плавления, параметров кристаллической решетки, коррозионной стойкости металлических материалов и т.п.), учитывающие особенности неорганического материаловедения, а именно, сочетание небольшого количества примеров веществ для машинного обучения с большим количеством параметров химических элементов, входящих в их состав, сложность искомых зависимостей, наличие экспериментальных ошибок в значениях свойств неорганических веществ и т.д.

Описание метода

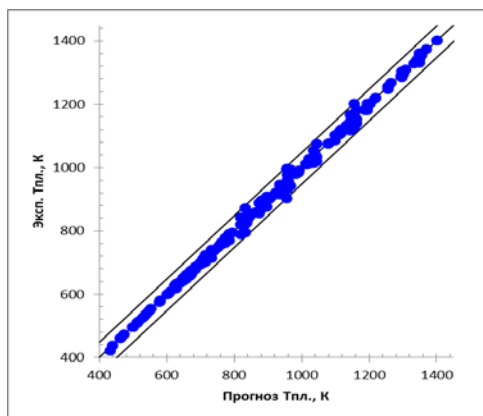
Для высокой точности прогноза закономерностей необходим эффективный набор признаков (свойств химических элементов или параметров процессов), т.е. информативный, но не избыточный. Для создания такого набора используются методы, которые выбирают наилучший признаковый набор из большого исходного множества признаков и/или генерируют новые признаки. Одним из таких методов является метод экстремальной группировки [1]. Он включает разбиение множества признаков на группы, внутри которых признаки сильно коррелируют между собой. Далее для каждой группы вычисляется новый признак, являющийся средним значением признаков группы. Вместо

исходного множества признаков используется множество новых признаков, рассчитанных для каждой группы.

Разработанный метод использовался в рамках нового алгоритма прогнозирования свойств неорганических соединений, основанного на вычислении коллективных решений по наборам слабых предикторов. В качестве слабых предикторов использовались линейные комбинации пар регрессионных деревьев. При этом одно из деревьев вычислялось с помощью метода случайного регрессионного леса. Второе дерево строилось из условия наилучшей коррекции первого дерева, направленной на минимизацию специального функционала. Этот функционал используется для поиска наилучшего множества слабых предикторов. При этом он учитывает два требования. Во-первых, слабые предикторы должны по возможности точно аппроксимировать целевую переменную, во-вторых, предикторы должны по возможности максимально отличаться друг от друга. Прогнозы, вычисляемые слабыми предикторами, используются в качестве входных признаков для алгоритма верхнего уровня, вычисляющего коллективный прогноз.

Прогнозирование температуры плавления галогенидов

Разработанный метод и алгоритм были использованы для решения задач неорганического материаловедения. При прогнозировании температур плавления при атмосферном давлении двойных галогенидов состава $ABHal_3$ использовалось 155 примеров соединений, для части которых температура плавления уже была известна, и 88 признаков (параметров химических элементов А, В и Hal).

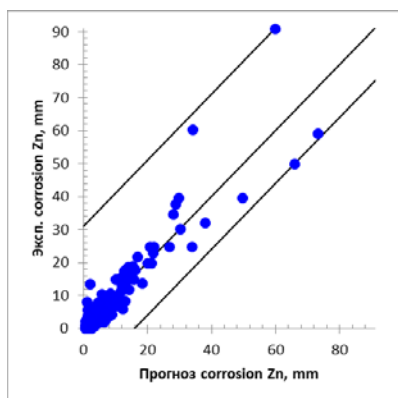


С помощью метода экстремальной группировки количество признаков было сокращено до 30. По результатам 10 испытаний на точность прогнозирования в режиме скользящего контроля (LOO) средняя абсолютная ошибка прогноза температуры плавления MAE=41 град. Этот результат сравним с точностью измерений температуры, особенно, при высоких температурах (>700 град.). Коэффициент множественной детерминации, который оценивает степень статистической связи, был равен 0.909.

Рис.1. - Диаграмма отклонений прогнозируемых значений температуры плавления соединений состава $ABHal_3$ от экспериментальных (алгоритм Recursive Regressor)

Оценка глубины коррозии цинка

Для тестирования программы был взят массив данных из статьи Cai et al. [2]. Оценивалась глубина проникновения сплошной атмосферной коррозии цинка в зависимости от температуры, влажности, содержания сернистого газа и хлорид-ионов, а также времени пребывания образца в вышеуказанной атмосфере. При компьютерном анализе использовалась информация о 321 образце.



С помощью метода экстремальной группировки количество признаков было сокращено до 30. По результатам 10 испытаний на точность прогнозирования в режиме скользящего контроля (LOO) средняя абсолютная ошибка прогноза глубины коррозии MAE=1.529 мм. Коэффициент множественной детерминации был равен 0.846.

Рис.2. - Диаграмма отклонений прогнозов (алгоритм Recursive Regressor)

Выводы

С использованием разработанного метода удалось прогнозировать с достаточной точностью температуру плавления при атмосферном давлении еще не полученных двойных галогенидов, зная только параметры элементов, входящих в их состав, а также оценить глубину атмосферной коррозии цинка в зависимости от параметров среды, температуры и времени выдержки.

Автор выражает благодарность д.х.н. Киселевой Н.Н., д.ф.-м.н. Сенько О.В., к.ф.-м.н. Докукину А.А.

Список литературы:

1. Браверман Э.М., Мучник И.Б.: Структурные методы обработки эмпирических данных. М.: Наука (1983).
2. Cai J., Cottis R.A., Lyon S.B. Phenomenological modelling of atmospheric corrosion using an artificial neural network // Corrosion Sci. - 1999. - V.41. - N.10. - P.2001-2030.

ВЛИЯНИЕ СВАРКИ ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, ТЕКСТУРУ И ОСТАТОЧНЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СПЛАВЕ В-1469 (AL-CU-LI)

Е.И. Максименко

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

Исследовали распределение текстуры, фазового состава и твердости по зонам сварного шва, зоны термического влияния и основного материала в соединениях из Al-Cu-Li сплава, полученного сваркой трением с перемешиванием (СТП).

Показана эффективность оригинального метода количественного фазового анализа для изучения структурно-фазовых особенностей СТП в сплавах системы Al-Cu-Li. Показано, что распределение твердости по сечению СТП соединения имеет W-образную форму, максимальная твердость соответствует основному металлу, при этом минимальные значения твердости соответствуют переходной зоне между зоной перемешивания и зоной термического влияния. СТП сплава В-1469 сопровождается уменьшением количества основной упрочняющей T_1 -фазы от 4-5% в основном металле до 1-4% в зоне шва, при этом увеличение количества δ' -фазы от 8-9 до 11-13% в зоне шва не может компенсировать уменьшение T_1 -фазы, которая значительно сильнее упрочняет сплав по сравнению с δ' -фазой.

Уровень остаточных напряжений в СТП соединении не превышает 60 МПа, что значительно ниже, чем величина остаточных напряжений при сварке плавлением. В отличие от фазового состава и остаточных напряжений текстурные изменения в СТП соединении происходят только в зоне перемешивания, где текстура «латуни», характерная для текстур прокатки сплавов Al-Cu-Li, в результате интенсивной сдвиговой деформации преобразуется в практически бестекстурное состояние.

Автор благодарит зав. лаб. № 13 ИМЕТ РАН, в.н.с. к.т.н. А.А.Ашмарина.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СТАЛИ 15Х2ГМФ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ.

Михайлова А.А.

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

Одним из элементов оборудования, необходимым для добычи нефти являются скважинные штанговые насосы. Наиболее слабым звеном в работе данного оборудования являются насосные штанги, изготовленные из стали 15Х2ГМФ. На долю отказов установки, связанных с обрывом штанги, приходится более 20% всех отказов [1], из них 71% отказов связан с обрывом тела штанги [2]. Насосные штанги работают в сложных условиях, которые обусловлены следующими факторами: значительные знакопеременные нагрузки, которые вызваны силами гидродинамического и механического трения, коррозионное воздействие, усталость металла и др. Возникает необходимость в мониторинге состояния нефтяных насосных штанг для контроля их эксплуатационных

характеристик, а также для предотвращения аварийных ситуаций. Важное значение для контроля состояния нефтяных штанг приобретают экспресс-методы неразрушающего контроля.

Целью данной работы является исследование изменения физических параметров стали 15Х2ГМФ, из которой изготовлены насосные штанги, после циклических испытаний ультразвуковым и магнитным методами, а также методом измерения микротвердости.

Образцы стали 15Х2ГМФ [3], которые были использованы в данной работе, представлены в виде пластины толщиной 5 мм с концентратором напряжений в виде выточек (Рис. 1), были подвергнуты предварительному циклическому нагружению до значений $N/N_f = 0,3; 0,5; 0,7$, где N – текущее число циклов нагружения, а N_f – число циклов при котором образец разрушился. Затем данные образцы были подвергнуты статическому нагружению вплоть до разрушения.

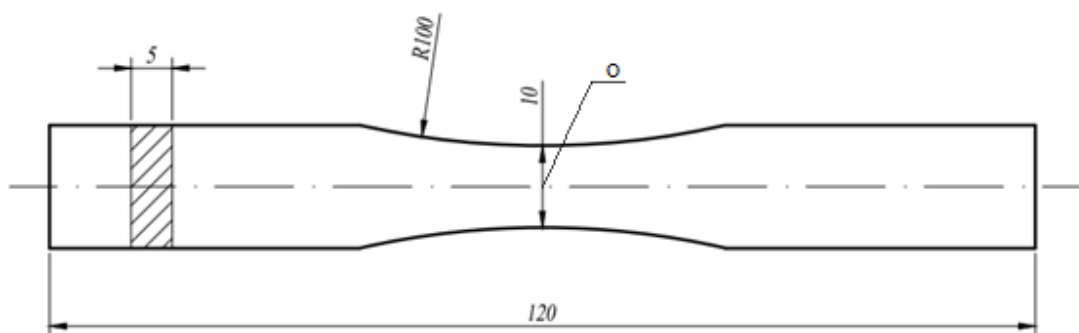


Рис. 1. – Геометрия образцов. Точка «О» - положение датчиков неразрушающего контроля

Были измерены следующие физические характеристики образцов стали: скорость V и коэффициент затухания α продольных ультразвуковых волн на частоте 20 МГц, напряженность остаточного магнитного поля H_p и микротвердость HV .

Измерения затухания ультразвуковой волны проводились с помощью ультразвукового дефектоскопа ЕРОСН-4. Измерения были выполнены после проведения циклических испытаний.

Измерения микротвердости проводились по методу Виккерса с помощью микротвердомера WYV-CCD.

Измерения напряженности остаточного магнитного поля были выполнены на установке ИКН-10М-8. Метод магнитной памяти позволяет определить зоны концентраций напряжений, которые являются основным источником развития повреждений. Данный метод основан на анализе напряженности остаточного магнитного поля H_p металла [4].

Погрешности измерения V , α , H_p , HV составляли: 0,4%, 7%, 5%, 4%, соответственно.

В ходе исследования было выявлено две стадии изменения скорости распространения V продольных ультразвуковых волн и значения микротвердости HV в зависимости от относительной долговечности N/N_f (Рис. 2). На промежутке N/N_f от 0,3 до 0,5 (первая стадия) скорость распространения ультразвука V увеличивается, достигая максимума при $N/N_f = 0,5$. Затем при изменении N/N_f от 0,5 до 0,7 (вторая стадия) происходит ее уменьшение. Изменение параметра микротвердости HV и напряженности остаточного магнитного поля H_p имеет схожий, как скорость распространения ультразвуковых волн, характер.

Обнаруженное поведение микротвердости можно объяснить упрочнением материала на первой стадии и разупрочнением на второй стадии. Разупрочнение на второй стадии обусловлено накоплением поврежденности в материале образца [5]. Увеличение поврежденности обусловлено, вероятно, ростом числа микротрещин при циклических деформациях.

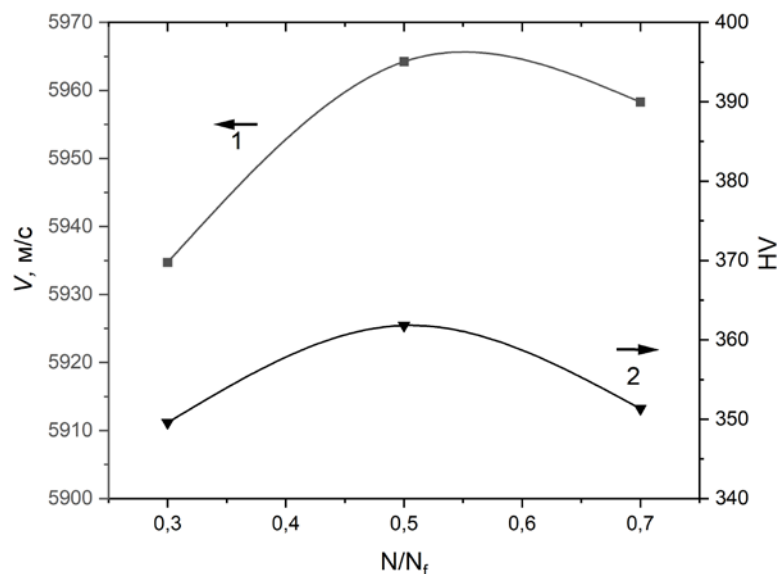


Рис. 2. – Зависимости скорости распространения ультразвуковой волны V (1) и микротвердости HV (2) от относительной долговечности N/N_f .

При измерении α и H_p вдоль разрушенных после растяжения образцов обнаружено существенное увеличение этих параметров в области излома. На фотографиях поверхности образцов, подвергнутых статической нагрузке вплоть до разрушения, обнаружены микротрещины вблизи излома.

Полученные результаты позволяют установить параметры мониторинга нефтяных штанг методами неразрушающего контроля для их безаварийной эксплуатации.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н., доц. В.П. Левину за руководство и помощь в проведении исследований нефтяных штанг методами неразрушающего контроля.

Список литературы:

1. Ренев Д. Ю. Повышение эффективности эксплуатации СШНУ в наклонно-направленных скважинах за счет уточнения методик расчета и подбора штанговых колонн: дис. – Российский государственный университет нефти и газа им. ИМ Губкина, 2010.
2. Иванова Т. Н. и др. Анализ эффективности применяемых установок штанговых глубинных насосов в условиях добычи высоковязкой нефти //Булатовские чтения. – 2020. – Т. 2. – С. 218-224.
3. Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Левин В.П. и др. Механические и физические свойства, механизмы разрушения и остаточная прочность стали 15Х2ГМФ, используемой для изготовления нефтяных насосных штанг //Деформация и разрушение материалов. 2020. – № 9. – С. 22-34.
4. Горкунов Э. С. Различные состояния остаточной намагниченности и их устойчивость к внешним воздействиям. К вопросу «о методе магнитной памяти» //Дефектоскопия. – 2014. – №. 11. – С. 3-21.
5. Левина А. В., Левин В. П., Ботвина Л. Р. Оценка локальных характеристик поврежденности методом микротвердости и затухания ультразвука //Новые материалы и перспективные технологии. – 2019. – С. 361-364

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НЕЙТРОННЫХ ПОЛЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КАНАЛОВ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА ИРТ-Т МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Мошкин Д.А.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
dam41@tpu.ru

Ионизирующее излучение начало свою историю не так давно, в конце 19 века, но за это время ученые со всего мира разработали широкий спектр применения этого природного явления.

Но ионизирующее излучение опасно в использовании при отсутствии информации о его параметрах. Необходимы методы с помощью которых проводилась бы его качественная и количественная оценка.

Исследовательский ядерный реактор ИРТ-Т выступает мощным источником ионизирующего излучения, на котором проводится ряд исследований по легированию кремния, созданию радиофармацевтических препаратов, изучение радиационной стойкости различных материалов, калибровки детекторов нейтронов, а также по созданию технологий радиационного воздействия нейтронного излучения для целей космической и военной промышленности [1]. Для этих целей были разработаны экспериментальные каналы, которые обладают отличными характеристиками для возможности применения во всех возможных областях. На рис. 1 представлена картограмма активной зоны реактора ИРТ-Т.

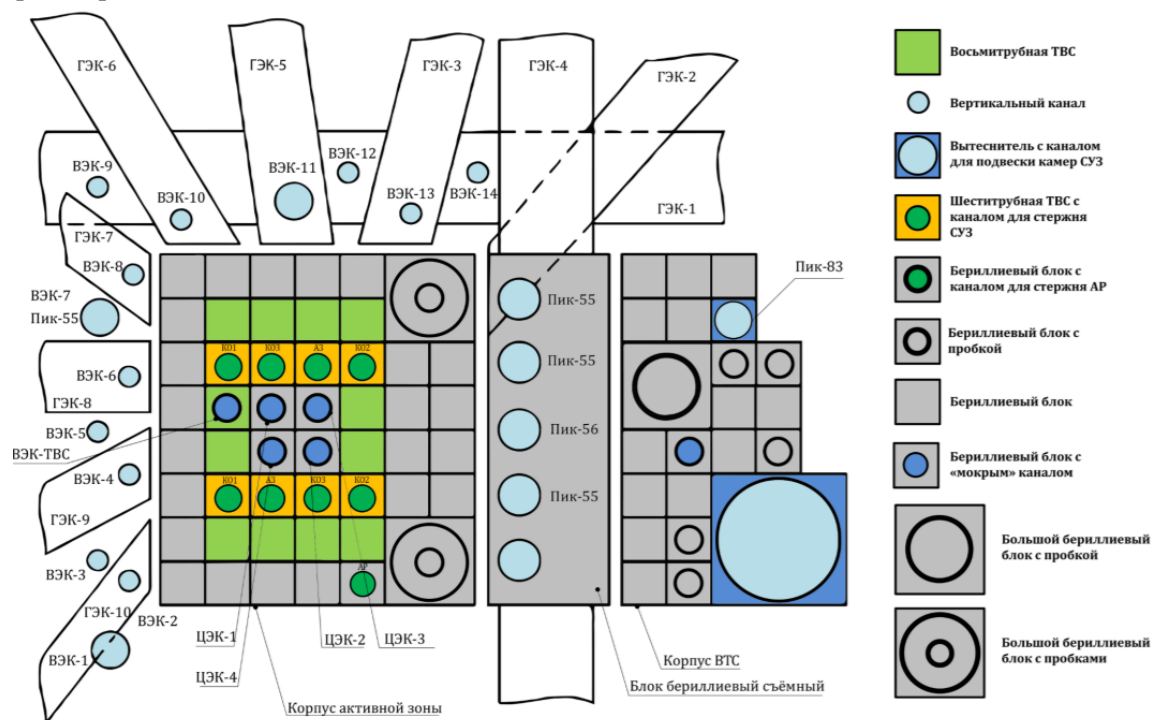


Рис. 1. – Картограмма кативной зоны реактора ИРТ-Т

Однако на данный момент для некоторых экспериментальных каналов отсутствует актуальная информация о параметрах нейтронных полей. Отсутствие данной информации напрямую влияет на качество испытаний, а также на возможное воздействие опасных для жизни факторов на обслуживающий персонал исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т.

В рамках работы была выбрана программа MCU-PTR из комплекса программ MCU в качестве основной расчетной программы. MCU-PTR позволяет проводить расчеты нейтронно-физических характеристик исследовательских ядерных реакторов бассейнового типа, учитывая выгорание ядерного топлива, поглотителя в регулирующих стержнях системы управления и защиты и их перемещений, основываясь на методе Монте-Карло.

В 2015 году проведена верификация программы MCU-PTR с библиотекой констант MCADB50 для полномасштабного расчета исследовательского реактора ИРТ-Т. Получен аттестационный паспорт ПС №393 от 14.07.2016 [2].

На основе конструкторской документации, чертежа фланца активной зоны, датированного 1979 годом, была актуализирована существующая аттестованная модель, скорректировано геометрическое расположение вертикальных экспериментальных каналов (ВЭК). На основе уже актуализированной модели были произведены расчеты параметров нейтронных полей в каналах.

С целью оценки достоверности расчетных значений было необходимо произвести ряд экспериментов в экспериментальных каналах. Среди большого количества различных методов радиометрии был выбран нейтронно-активационный анализ, обладающий следующими достоинствами: высокой чувствительностью, селективностью, доступностью образцов, неdestructивным характером анализа и простотой подготовки образцов для облучения. Сам метод основывается на первоначальном облучении детекторов в поле нейтронов и на последующем измерении характеристик излучения, испускаемого радиоактивными ядрами [3].

Был произведен ряд экспериментов в горизонтальном экспериментальном канале ГЭК-1 с облучением образцов из меди, марганца и золота. Измерение количества событий, облученных образцов проводилось на гамма-спектрометре многоканальном для измерения рентгеновского и гамма-излучения «Санбегга» (УРС-06/07). Среднее значение на основе трех экспериментов составило $4,65 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, расчетное значение в аттестованной модели МСУ составило $4,5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, относительная погрешность среднего значения по отношению к расчетному составила 3,3%. Данные значения подтверждают правильность проведения эксперимента и обработки полученных данных.

Далее уже были произведены облучения пороговых детекторов из ртути, никеля, железа, серы, алюминия и кремния в канале ВЭК-6. Помимо указанного выше гамма-спектрометра, был задействован спектрометр бета-излучения сцинтилляционный «ПРОГРЕСС-БЕТА» для измерения количества событий от облученного образца из серы.

Сравнивая результаты, можно сделать вывод, что использование порогового детектора из железа для измерения плотности потока быстрых нейтронов на основе (n,p) реакции Fe^{54} с образованием Mn^{54} не целесообразно. Экспериментальное значение плотности потока нейтронов в диапазоне от 1,4 до 5,5 МэВ составило $2,51 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, расчетное значение составило $1,98 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, относительная погрешность не превысила 30%.

Среднеквадратичная погрешность на основе 5 измерений плотности потока быстрых нейтронов составила 23,34%.

Полученные значения являются показателем точности актуализированной модели, результаты который могут быть внедрены в процесс предварительных работ при проведении радиометрических испытаний в экспериментальных каналах реактора ИРТ-Т с целью повышения качества проводимых работ, а также повышения уровня безопасности при их непосредственном проведении.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность и глубокую признательность заместителю директора-начальника учебно-научного центра «Исследовательский ядерный реактор», доценту отделения ядерно-топливного цикла ТПУ, к.ф.-м.н. Наймушину Артему Георгиевичу.

Список литературы:

1. Бондаренко Е. А., Варлачев В. А., Емец Е. Г. Оптимизация параметров нейтронных полей реактора ИРТ-Т при создании комплекса для радиационных испытаний изделий электронной техники. – 2021
2. Бондаренко Е. А. и др. Оптимизация параметров нейтронных полей реактора ИРТ-Т при создании комплекса для радиационных испытаний изделий электронной техники. – 2021
3. Нейтронно-активационный анализ [Электронный ресурс]. – 2022 – Режим доступа: <https://www.iaea.org/ru/temy/neytronno-aktivacionnyy-analiz> – Загл. с экрана (дата обращения 02.04.2022).

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КОГЕРЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВАКАНСИИ БОРА В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОМ КРИСТАЛЛЕ НВН

Мурзаханов Ф.Ф.

*Российская Федерация, Казанский федеральный университет, Институт Физики,
murzakhanov.fadis@yandex.ru*

Одним из основных критериев применимости оптически активных дефектов в широкозонных полупроводниках для развития квантовых технологий, является наличие у дефекта канала спин-зависимой рекомбинации под действием оптической накачки, приводящего к преимущественному заселению одного из спиновых подуровней дефекта. Данное свойство позволяет конвертировать спиновое состояние дефекта в оптический квант посредством сканирования микроволновой частоты – возбуждение переходов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) между электронными спиновыми подуровнями, открывая возможность считывания спина посредством оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [1]. В качестве наиболее изученных представителей дефектов данного типа стоит упомянуть отрицательно заряженный азотно- вакансионный дефект в алмазе и вакансионные дефекты в карбиде кремния. Используя оптически-выстроенные высокоспиновые состояния этих дефектов, удалось предложить и реализовать квантовые сенсоры высокого пространственного разрешения, квантовые сети, лазеры, активные при комнатной температуре. Однако и алмаз, и карбид кремния, будучи построены из sp^3 -гибридизованных атомов, представляют собой 3D кристаллические матрицы [2].

Совсем иной матрицей для оптически активных дефектов представляется широкий класс так называемых ван-дер-Ваальсовых (вдВ) материалов, и в особенности гексагональный нитрид бора (hBN), который благодаря сверх-широкой запрещённой зоне ($E_g \approx 6$ eV) [3] способен содержать дефекты, активные в диапазоне от УФ вплоть до ИК. Присущая гексагональному нитриду бора sp^2 -гибридизация приводит к образованию двумерных слоёв, атомы в которых связаны прочными плоскостно-тригональными ковалентными σ связями, в то время как сами 2D слои связаны между собой слабыми силами ван-дер-Ваальса. Разрывая слабое вдВ взаимодействие, удаётся получать материалы, являющиеся предельным конденсированным состоянием вещества – моноатомарный слой, уникальные свойства которого во многом обусловлены плоскостно-тригональной структурой [4].

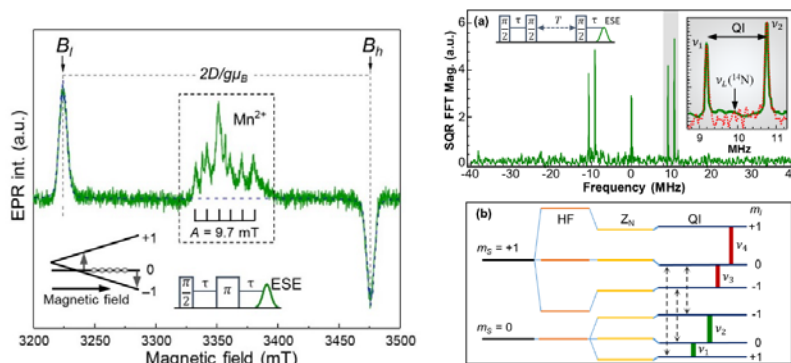


Рис. 1. – (Слева) Спектр ЭПР (зелёный цвет) образца hBN облученного протонами, зарегистрированный в режиме ЭСЭ при температуре 50 К и возбуждении лазером с $\lambda = 532$ nm. Также представлена симуляция спектра ЭПР (штриховая линия) с учетом проявления тонкой структуры и инверсии населенности триплетного центра с преимущественным заселением спинового подуровня $m_s = 0$. Резонансные магнитные поля обозначены как B_I и B_H в соответствие со схемой триплетных подуровней, показанной на вставке слева. Нижняя вставка показывает используемую для детектирования ЭСЭ импульсную последовательность Хана. Рамкой выделен побочный сигнал от центров Mn^{2+} в резонаторе, с характерной сверхтонкой структурой $A = 9.7$ mT; (Справа) (a) Спектр FT трехимпульсного ESEEM, полученный с использованием последовательности импульсов (вставка слева). На правой вставке показаны частоты FT в увеличенном масштабе вместе со спектром FT (красные точки) модуляций на рис. 2 (b); ν_L (^{14}N) обозначен вертикальной стрелкой. (b) Схема энергетических уровней основного состояния V_B центра, включающая взаимодействия Z_e (электронный зееман), Z_F (расщепление в нулевом поле), HFI (сверхтонкое взаимодействие), Z_N (ядерный зееман) и QI (квадрупольное взаимодействие) с одним ядром ^{14}N . Электронный и ядерный уровни индексируются соответствующими квантовыми числами m_s и m_I . Переходы ЯМР ν_1 - ν_4 обозначены зеленой и красной вертикальными черточками.

Методами фотолюминесценции и электронного парамагнитного резонанса показана состоятельность протонного облучения для создания $V_B V_B^-$ центров в гексагональном нитриде бора. Принимая во внимание высокий интерес к исследованию спиновых и оптических свойств V_B -центров, данные результаты в настоящее время крайне актуальны. Отличительной особенностью

облучения протонами является высокий уровень контроля пространственного позиционирования дефектов в кристаллической матрице, что достигается возможностью фокусировки протонного пучка в пятно диаметром вплоть до 100 nm^2 . Последнее может использоваться для создания как ансамблей, так и одиночных дефектов с субмикронным пространственным позиционированием. С другой стороны, важной характеристикой используемого нами облучения является то, что ионы H^+ , являясь лёгкими, вносят минимальный вклад во вторичное радиационное дефектообразование и характеризуются минимальным брегговским пиком, позволяя избегать областей значительной кластеризации дефектов, наличие которых негативно сказывается на спиновых и оптических свойствах дефектов.

В ходе исследования установлена величина квадрупольного взаимодействия с тремя ближайшими к вакансии бора атомами азота и симметрия этого взаимодействия. Получен окончательный вид спинового гамильтониана вакансии бора в основном состоянии и показана неизменность (стабильность) параметров всех членов спинового гамильтониана от числа слоёв в структуре hBN. Иными словами, впервые путём корреляции экспериментальных данных и расчётов методом теории функционала плотности показано, что свойства вакансии бора в монокристаллическом слое остаются неизменными/стабильными по отношению к её свойствам в объёмном кристалле. Данный результат имеет значительное фундаментальное и прикладное значение, поскольку позволяет использовать полученные нами данные для создания атомарно-тонких квантовых сенсоров и представления о когерентности спина вакансии бора в монокристаллическом слое нитрида бора. Показано, что время когерентности в оптимизированных образцах определяется исключительно внутренними свойствами ядерной спиновой ванны. Таким образом, нам удалось экспериментально установить верхнюю границу когерентности электронного спина вакансий бора равной $22 \text{ } \mu\text{s}$.

Работа была поддержана грантом Российского Научного Фонда № 20-72-10068.

Список литературы:

1. Awschalom D. D. et al. Quantum technologies with optically interfaced solid-state spins //Nature Photonics. – 2018. – Т. 12. – №. 9. – С. 516-527.
2. Suter D. Optical detection of magnetic resonance //Magnetic Resonance. – 2020. – Т. 1. – №. 1. – С. 115-139.
3. Aslam N. et al. Nanoscale nuclear magnetic resonance with chemical resolution //Science. – 2017. – Т. 357. – №. 6346. – С. 67-71.
4. Breeze, J. D., Salvadori, E., Sathian, J., Alford, N. M., & Kay, C. W. (2018). Continuous-wave room-temperature diamond maser. Nature, 555(7697), 493-496.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА МАРГАНЦА Пирогов М.А.¹

¹ Россия, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
E-mail: Pirogov.m.2002@gmail.com, +79614883920

В настоящее время разработка высокоточных сенсоров для диагностики здоровья человека является важным направлением исследований. Так, в поисках оптимальных материалов для рабочего элемента сенсоров, популярность обрели гексацианоферраты переходных металлов [1, 2]. Гексацианоферраты переходных металлов применяются для определения различных соединений, таких как пероксид водорода [3], глюкоза и других органических соединений [4]. Так в работе [5] было проведено исследование получения электрода с использованием гексацианоферрата никеля, меди и марганца для определения аскорбиновой кислоты, в результате которого получена простая схема получения электрода, а также опробована методика определения аскорбиновой кислоты.

Таким образом, в связи с актуальностью использования гексацианоферратов переходных металлов для различных сенсоров, целью данной работы является синтез и исследование оптических свойств гексацианоферрата марганца в зависимости от соотношения реагентов для определения наиболее оптимального образца.

Синтез гексацианоферрата марганца проводился химическим методом в водной среде: эквимольные $0,001 \text{ M}$ растворы $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и MnCl_2 смешивали в мольных соотношениях – 1 к 9, 2 к 8, 3 к 7, 4 к 6, 5 к 5, 6 к 4, 7 к 3, 8 к 2, 9 к 1

Средний гидродинамический радиус образцов измеряли с помощью метода динамического рассеяния света на установке *Photocor Complex* (ООО «Антек-97», Россия) с использованием программного обеспечения *DynalS*. Оптические свойства образцов измеряли на спектрофотометре СФ-56 (ООО «ОКБ-Спектр», Россия).

В результате исследования средним гидродинамического радиуса установлено, что наибольшим радиусом ($R = 531,9 \pm 50$ нм) обладает образец в соотношении $K_3[Fe(CN)_6] : MnCl_2$ – 9 к 1, а наименьшим ($R = 49,65 \pm 10$ нм) – в соотношении 4 к 6.

У полученных образцов измеряли спектры поглощения, представленные на рисунке 1.

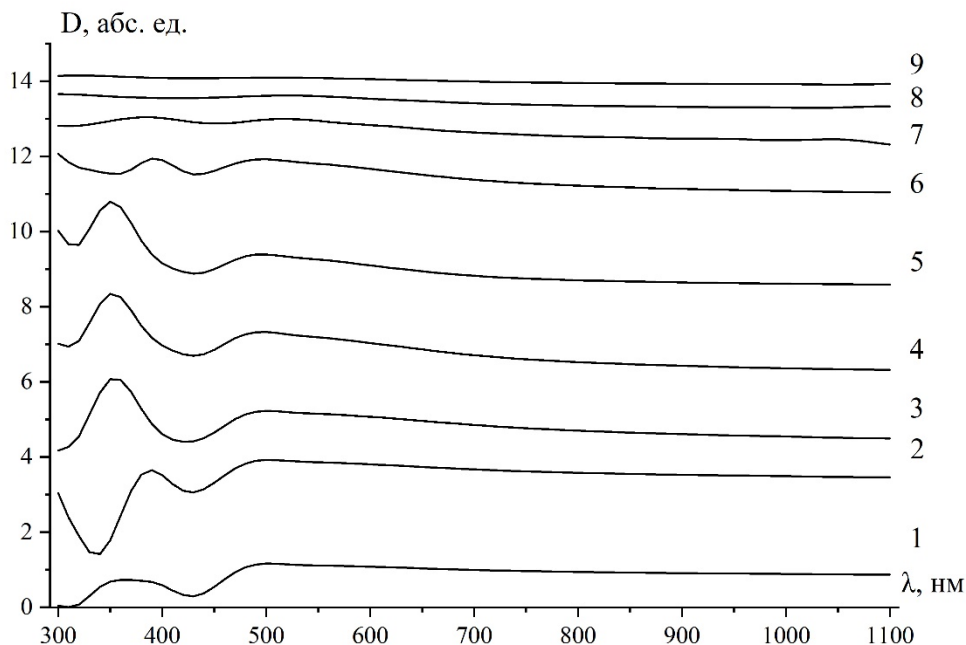


Рис. 1. – Спектры поглощения гексацианоферрата марганца с различными соотношениями $K_3[Fe(CN)_6] : MnCl_2$: 1 – 1 к 9, 2 – 2 к 8, 3 – 3 к 7, 4 – 4 к 6, 5 – 5 к 5, 6 – 6 к 4, 7 – 7 к 3, 8 – 8 к 2, 9 – 9 к 1

При анализе полученных данных установлено, что в образцах с соотношением $K_3[Fe(CN)_6] : MnCl_2$ – 1 к 9, 2 к 8, 6 к 4, 7 к 3, 8 к 2 и 9 к 1 наблюдаются отличные полосы поглощения от гексацианоферрата марганца, что может свидетельствовать о возможном формировании других соединений. В дальнейшем планируется изучение причины формирования данной полосы поглощения. В то же время, образцы с соотношением $K_3[Fe(CN)_6] : MnCl_2$ от 3 к 7 до 5 к 5 обладают двумя полосами поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм ($D = 2,093 \pm 0,305$, $\lambda_{1/2} = 51 \pm 2$ нм) и с максимумом при $\lambda = 500$ ($D = 1,006 \pm 0,121$, $\lambda_{1/2} = 123 \pm 5$ нм). Данные полосы поглощения и полуширина на полувысоте пика полос поглощения являются характерными для гексацианоферрата марганца.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее оптимальным соотношением для получения наночастиц гексацианоферрата марганца является соотношение $K_3[Fe(CN)_6] : MnCl_2$ – 4 к 6. Полученные результаты в дальнейшем найдут применение для разработки проводящих покрытий для высокоточных сенсоров.

Автор выражает благодарность своему руководителю канд. техн. наук, Блинову А. В.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», Договор № 17164ГУ/2021 от 16.12.2021 «Разработка универсальных сенсоров на основе наночастиц гексацианоферратов для диагностики маркеров здоровья человека».

Список литературы:

1. Кондратьева Е. С., Евсеев А. К., Царькова Т. Г. Разработка электрохимической методики определения антиоксидантной активности плазмы крови на стеклоуглероде,

модифицированном гексацианоферратом кобальта // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – №. 9 (114). – С. 43-47.

2. Иванов Н. С. и др. Пленки лэнгмюра блондкетт на основе октадециламина, содержащие гексацианоферраты железа и меди // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. – №. 2. – С. 163-163.

3. Золотухина Е. В. и др. Композитные материалы на основе наночастиц берлинской лазури и полипиррола для создания высокостабильного сенсора на пероксид водорода // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение " Российская академия наук", 2012. – Т. 444. – №. 2. – С. 176-176.

4. Шайдарова Л. Г. и др. Амперометрическое детектирование глюкозы на композитных электродах на основе гексацианоферратов в условиях проточно-инжекционного анализа // Тезисы докладов X Всероссийской конференции " Химия и медицина" с Молодежной научной школой. – 2015. – С. 227-227.

5. Хю Ц. Т. И др. Электрод для избирательного определения аскорбиновой кислоты, модифицированный гибридной пленкой поли (3, 4-этилендиокситиофена) и гексацианоферратов никеля, меди и марганца // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – №. 3. – С. 320-320.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА С ПРИМЕСЯМИ ИОНОВ ГАДОЛИНИЯ МЕТОДОМ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Садовникова М. А.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», margaritaasadov@gmail.com

Задачу восстановления костной ткани возможно осуществить с использованием материалов на основе фосфатов кальция. Синтетический β -трикальцийфосфат (β -ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) является крайне перспективным, остеокондуктивным, остеоиндуктивным материалом, обладает высокой растворимостью и имеет высокую биосовместимость с костной тканью человека. Замещение катионов кальция в структуре ТКФ на катионы других металлов (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+}), способствует возрастанию скорости резорбции ТКФ, вследствие увеличения дефектности его кристаллической решетки, а также позволяет усовершенствовать свойства материалов ТКФ [1-3].

Соединение β -ТКФ с ионами гадолиния Gd^{3+} являются многообещающим биоматериалами для костной инженерии, так как для контроля каждого этапа заживления и степени регенерации твердых тканей необходимо использовать методы визуализации (рентгенография, компьютерная томография (КТ) и магнитно-резонансная томография (МРТ)). Данная задача может быть решена путем добавления контрастных веществ к заместителю кости β -ТКФ [4].

В научно-исследовательской работе были изучены синтетические наноразмерные образцы ТКФ с примесью ионов Gd^{3+} методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Данные образцы синтезированы методом влажного осаждения из водных растворов солей. Спектры ЭПР регистрировались в стационарном и импульсном режимах, с помощью спектрометра фирмы Bruker серии Elexsys E580/680 в частотном диапазоне $\nu_{\text{СВЧ}} = 9$ ГГц (X-диапазон) как при комнатной (297 К), так и при низких температурах (25 К, 12 К) с использованием проточного гелиевого криостата.

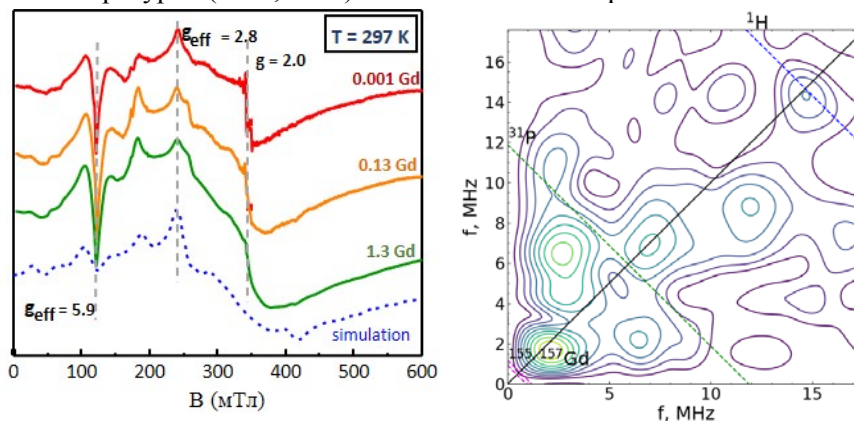


Рис. 1. – ЭПР спектры ТКФ с различной концентрацией ионов Gd^{3+} (слева). Спектр HYSCORE, показывающий локальную ядерную среду (справа)

Полученные результаты позволили однозначно установить, что Gd^{3+} встраивается в кристаллическую решетку ТКФ и занимает 2 структурно неэквивалентные позиции ионов кальция (Ca^{2+}). Анализ результатов экспериментов ESEEM (electron spin echo envelop modulation – модуляция огибающей электронного спинового эха) и HYSORE (Hyperfine Sublevel CORrElation - сверхтонкая корреляция подуровней) выявляет наличие как минимум двух ионных окружений с различной степенью кристалличности. Низкие значения концентрации ионов Gd^{3+} ($x = 0,001$) не приводят к существенным искажениям кристаллической решетки, и ТКФ сохраняет свою пространственную симметрию. Наличие парамагнитных ионов Gd^{3+} влияет на динамические (релаксационные) характеристики стабильных азотных радикалов, что указывает на то, что они могут служить чувствительным зондом для изучения ионов гадолиния в структуре ТКФ.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров

Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н. Гафурову М.Р., к.ф.-м.н. Мамину Г.В., Мурзаханову Ф.Ф., в.н.с. ИМЕТ РАН Фадеевой И.В.

Список литературы:

1. Jeong J. et al. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration //Biomaterials research. – 2019. – Т. 23. – №. 1. – С. 1-11.
2. Bohner M. et al. β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties // Acta Biomater, 2020, Vol. 1, № 113, P. 23-41.
3. Fadeeva, I. V., Gafurov, M. R., Kiiieva, I. A., Orlinskii, S. B., Kuznetsova, L. M., Filippov, Y., ... & Barinov, S. M. (2017). Tricalcium phosphate ceramics doped with silver, copper, zinc, and iron (III) ions in concentrations of less than 0.5 wt.% for bone tissue regeneration. *BioNanoScience*, 7(2), 434-438.
4. Meenambal R. et al. Substitutional limit of gadolinium in β -tricalcium phosphate and its magnetic resonance imaging characteristics //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2017. – Т. 105. – №. 8. – С. 2545-2552.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛА АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ **Северенкова В.В.**

Россия, ГНЦ РФ АО «ОИПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», severenkova.valeriya@gmail.com

Наиболее распространенным материалом для изготовления пористых форм, используемых при формовании керамических изделий методом шликерного литья, является гипсовое вяжущее [1, 2]. Использование данного материала обусловлено дешевизной, высокой технологичностью и возможностью изготовления изделий сложной конфигурации. При этом следует выделить основной недостаток гипса – это его недолговечность. Низкий срок службы форм, разнородность по высоте и ухудшение качества рабочей поверхности в процессе эксплуатации требует проведения частой перегипсовки. Применительно к технологии изготовления крупногабаритных сложнопрофильных керамических изделий, это приводит к остановке операции формования заготовок минимум на неделю, учитывая время подготовки каркаса, изготовления рабочей поверхности и сушки формы. Таким образом, в настоящее время актуальной является задача повышения эксплуатационных характеристик материала активной поверхности пористых форм с целью увеличения их производительности и повышения качества изготавливаемых керамических заготовок.

Снижение срока службы гипсовых форм для литья крупногабаритных керамических изделий обусловлено повышенным значением водогипсового соотношения (В/Г) при приготовлении гипсового раствора. Увеличение содержания воды необходимо для своевременной заливки раствора в металлический каркас крупногабаритной формы до начала схватывания материала. В противном случае повышается вероятность образования дефектов (трещин, раковин, локальных уплотнений) на поверхности и в объеме материала формы. Таким образом, для получения высокотекучего раствора необходимо увеличить В/Г, что приводит к потере прочности материала и снижению срока службы.

В ряде современных научных работ [3-5] показано, что для повышения физико-механических характеристик вяжущих материалов различного назначения используют пластифицирующие

добавки. Они улучшают прочность и долговечность вяжущих за счет проявления водоредуцирующего эффекта.

В работе использовали гипсовое вяжущее, в состав которого входит 60 % α - и 40 % β -полуhydrата (ПГ) сульфата кальция. Изучение свойств смешанных вяжущих с различным содержанием α -ПГ и β -ПГ показало, что выбранный состав является оптимальным для получения прочного пористого продукта.

На основании проведенных исследований установлено, что формовочную смесь на основе смешанного вяжущего из α - и β -полуhydrатов сульфата кальция, модифицированной пластифицирующей добавкой поликарбоксилатного типа (ПК) в количестве 0,1 %, можно применять в керамическом производстве для изготовления литьевых форм. Выбранная концентрация добавки обеспечивает гипсовый материал высокой прочностью, оптимальными значениями сроков схватывания и удовлетворительной пористостью.

Из полученного оптимального состава формовочной смеси были изготовлены формы для литья керамических заготовок на основе водного шликера из кварцевого стекла. Сравнение качественных и количественных характеристик работы экспериментальных гипсовых форм проводили с формами, изготовленными из вяжущего на основе α -полуhydrата без добавок (б/д).

По результатам формования заготовок выявлено, что использование вяжущего состава 60 % α -ПГ + 40 % β -ПГ, модифицированного 0,1 % ПК, в качестве формовочной смеси позволяет повысить срок службы пористых форм для шликерного литья с 25-30 до 45-50 отливок.

Помимо этого, в работе выявлен положительный эффект применения пластифицирующей добавки в технологии изготовления литьевых форм из гипсового вяжущего, отраженный в снижении разнорпористости материала по высоте формы.

Определение пористости и водопоглощения образцов гипса, отобранных из разных зон по высоте крупногабаритных форм, изготовленных из вяжущего на основе α -ПГ с повышенным водогипсовым соотношением ($V/G = 0,8$), показало, что водопоглощение в верхней части форм на 15-20 % выше, чем в нижней части (рисунок 1). Градиент данного показателя при изготовлении формы из смешанного вяжущего с добавкой составляет 7 %.

Разнорпористость по высоте формы в совокупности с особенностями шликера может оказывать влияние на процесс формования керамической заготовки [6]. Так, например, при формовании крупногабаритных заготовок из водного шликера на основе кварцевого стекла наблюдается высокая плотность их носовой части. В то же время установлено, что использование формовочной смеси в качестве материала для изготовления активной поверхности форм приводит к снижению разнорпористости по высоте получаемых заготовок (рисунок 2).

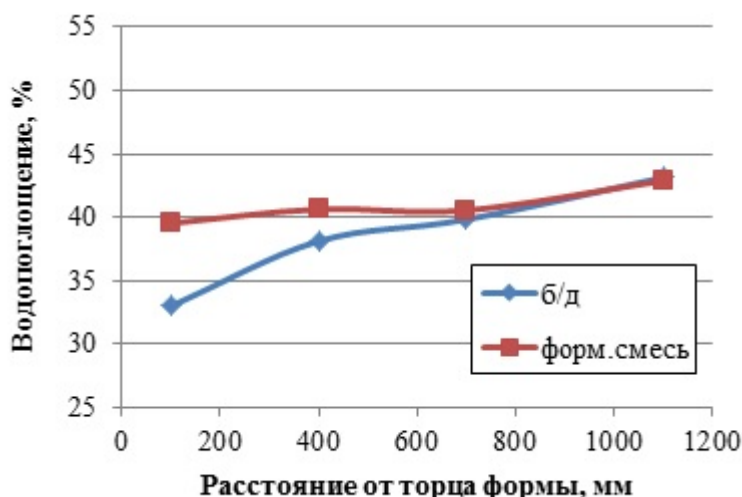


Рис. 1. – Распределение водопоглощения по высоте гипсовых форм, изготовленных из материала различного состава

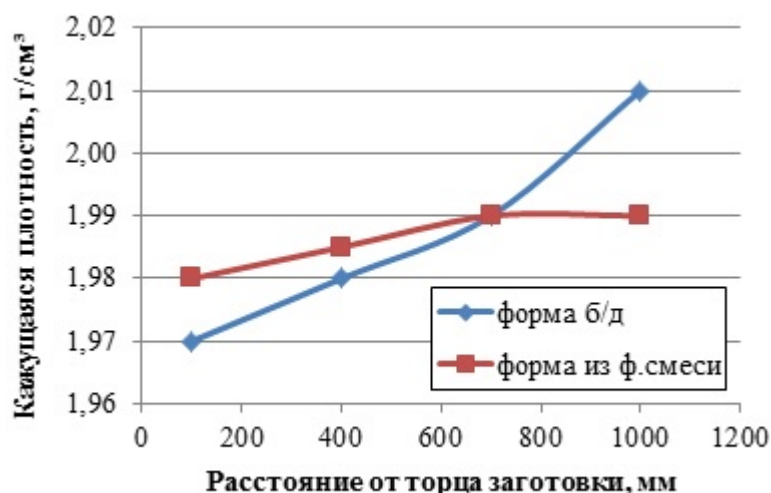


Рис. 2. – Распределение кажущейся плотности по высоте керамических заготовок

Выражение благодарности:

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Харитонову Д.В.

Список литературы:

1. Добровольский А.Г. Шликерное литье. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М., «Металлургия», 1977. – 240 с.
2. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий: Учебник для техникумов. – М.: Стройиздат, 1984. – 334 с.
3. Юхневский П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов. – Минск: БНТУ, 2013. – 310 с.
4. Guan B., Ye Q., Zhang J., Lou W., Wu Z. Interaction between α -calcium sulphate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process // Cement and Concrete Research. – 2010. – V. 40. – P. 253-259.
5. Zhao H., Hu G.-H., Ye G.-B., Ren X.-M., Zhang Q.-C., Jiang T. Effects of superplasticisers on hydration process, structure and properties of α -hemihydrate calcium sulfate // Adv. Cem. Res. – 2018. – V. 30. – P. 37-44.
6. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 1. Теоретические основы и технологические процессы: Справочное издание / Под редакцией Ю.Е. Пивинского. – М.: «Теплоэнергетик», 2008. – 672 с.

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ И ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ СИСТЕМ «МЕТАЛЛ-ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН»

Серопян С.А.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, stepan.seropyan@yandex.ru

Реакционные материалы – это смесь металлических и неметаллических порошков, которые при высокоскоростном или тепловом воздействии выделяют большое количество тепловой энергии. Такие материалы применяются в военной и гражданской областях в устройствах специального назначения. Металл-фторполимерные системы обладают высокой теплотой реакции, но имеют низкую плотность и прочность. Для повышения плотности используются добавки из высокоплотных металлов (W, Ni, Ta, Hf и др.) [1].

В работе использовались порошки Ta (ТАП МВ-55), Al (АСД-1) и ПТФЭ (Флуралит). Механическая активация (МА) порошков проводилась в планетарной мельнице АГО-2 со скоростью 2200 об/мин. Для исследования температуры воспламенения изготавливались цилиндрические образцы диаметром 3 мм и высотой 1,5 мм, составы приведены в таблице 1. Для измерения скорости и температуры горения изготавливались образцы в виде параллелепипеда размерами 5×5×20 мм [2].

№	Состав масс. %	Плотность, г/см ³	Относительная плотность	T _{ал.} , °C	Температура горения, °C	Скорость горения, мм/с
1	90Ta-10ПТФЭ-0Al	9,43	0,94	3499	1300	0,5-1,0
2	85,5Ta-9,5ПТФЭ-5Al	8,32		3268	1750	3,5-4,0
3	81Ta-9ПТФЭ-10Al	7,48		2427	1500	3,5-4,0

Табл. 1. – Исходные составы и параметры горения

Температура воспламенения после МА составов снизилась с 680 °C до 520 °C. Повысилась скорость горения составов №1 с 0,4 до 1,0 мм/с, №2 с 1,5 до 4,0 мм/с, №3 с 1,5 до 4,0 мм/с (рисунок 1а). Температура горения состава №2 повышается на 350 °C и снижается время индукции с 4 до 0,5 с. Полнота синтеза составов увеличивается после проведения МА (рисунок 1б). МА является эффективным способом повышения реакционной способности материалов.

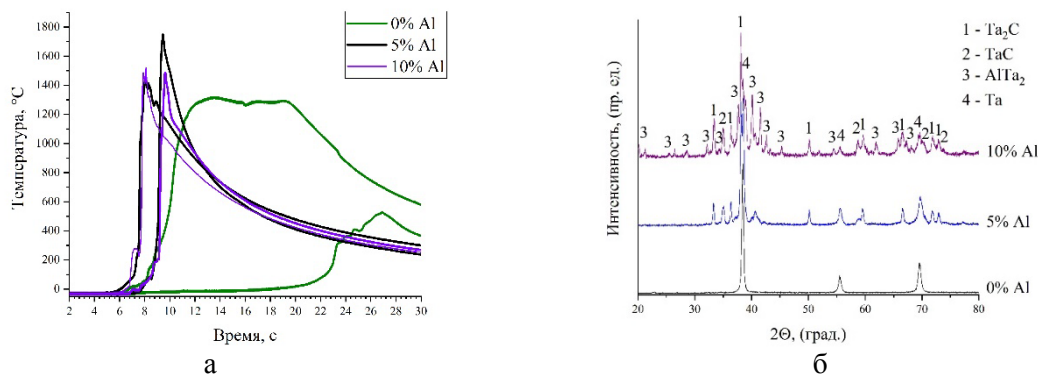


Рис. 1. – а) Термограммы горения системы Та-ПТФЭ-Аl, б) РФА продуктов горения

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н. Сайкову И.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00640-А «Исследование реакционных материалов на основе порошков металлов, неметаллов и фторполимеров»

Список литературы:

- Hastings D.L., Dreizin E.L. Reactive Structural Materials: Preparation and Characterization // *Advanced Engineering Materials*. – 2017. – V. 1. – no. 20. – P. 1700631.
- Saikov I.V., Seropyan S.A., Malakhov A.Yu., Saikova G.R., Denisov I.V., Petrov E.V. Energetic Materials Based on W/PTFE/Al: Thermal and Shock-Wave Initiation of Exothermic Reactions // *Metals*. –2021. –V. 11. – no. 9. – P. 1355

О ВЛИЯНИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 15Х2ГМФ

Синев И.О.

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

К отказам различных элементов конструкций может приводить снижение эксплуатационных свойств, вызванное, например, циклическими нагрузками или естественным старением материала в процессе эксплуатации. Учет данных факторов особенно актуален при оценке состояния нефтяных насосных штанг.

Штанги насосные, являющиеся одним из основных звеньев в насосных установках, предназначены для передачи движения при добыче нефти от наземного привода к скважинному насосу. Как правило, такой тип установок применяется на поздней стадии эксплуатации месторождений. Доля таких скважин постоянно растет, что приводит к необходимости увеличения долговечности нефтяных штанг и поиску эффективных методов контроля их состояния, так как именно на штанговые колонны приходится большое число аварий.

Целью данной работы является изучение влияния эксплуатации и циклической нагрузки на физические свойства стали 15Х2ГМФ, определяемые с использованием различных методов неразрушающего контроля.

Исследование проведено на корсетных образцах толщиной 5 мм из стали 15Х2ГМФ [1,2], используемой в качестве материала нефтяных насосных штанг. Для изготовления из этой стали штанг повышенной группы прочности (Д - супер), осуществляется термическая обработка, включающая аустенизацию при температуре 880°С с охлаждением на воздухе, и отпуск при температуре 550-600°С.

Исследования выполнялись с использованием образцов двух типов: исходных (до эксплуатации в состоянии поставки материала) и после эксплуатации в течение 150 суток на Байтуганском месторождении Оренбургской области. Помимо циклических испытаний до разрушения при числе циклов N_f , были проведены испытания до ограниченного числа циклов (N/N_f), составляющего 0,3, 0,5 и 0,7. После предварительных циклических испытаний оценивали остаточную прочность материала (исходного и после эксплуатации) при растяжении и его физические свойства.

Для определения физических свойств материала были использованы различные методы неразрушающего контроля.

Оценка характеристик акустической эмиссии. Для регистрации акустической эмиссии (АЭ) использовали систему Express-8 и широкополосные дифференциальные пьезоэлектрические датчики WD 100-900 кГц (производства РАС, США). Диапазон регистрации составлял 125-1000 кГц, частота дискретизации – 2,5 МГц; амплитудный порог регистрации сигналов - 32-35 дБ; число выборок формы сигналов – 2048; порог регистрации оцифрованных форм сигналов - 40 дБ.

По результатам испытаний были построены временные зависимости скорости накопления сигналов акустической эмиссии $\dot{N}_{АЭ}$, а также кумулятивные амплитудные распределения числа сигналов (накопленного числа сигналов акустической эмиссии $\Sigma N_{АЭ}$ с амплитудой, превышающей заданную амплитуду $A_{АЭ}$). По угловому коэффициенту амплитудных распределений оценивали $b_{АЭ}$ -параметр, как модуль тангенса угла наклона прямой амплитудного распределения сигналов АЭ, полученной путем линейной аппроксимации методом наименьших квадратов. Затем, с помощью специализированного программного обеспечения строили деформационные зависимости $b_{АЭ}$ -параметра, связывающего суммарное число сигналов с амплитудой в соответствии с соотношением $20 \lg(\Sigma N_{АЭ}) = \text{const} - b_{АЭ} \cdot A_{АЭ}$. Снижение $b_{АЭ}$ -параметра в процессе развития поврежденности характеризует рост доли сигналов высокой амплитуды.

Измерения электросопротивления (ЭС) выполняли на поверхности образца с использованием микроомметра ТС-2 и четырехзондового датчика.

Измерения напряженности собственного магнитного поля образцов методом магнитной памяти металла (МПМ) проводились по методике [3] с использованием магнитометра ИКН-10М-8 и двухкомпонентного бесконтактного датчика, установленного в центральной части образца. Малогабаритные 8-канальные датчики, позволяющие измерять отдельно продольную и поперечную компоненты магнитного поля, устанавливались вблизи места предполагаемого разрушения образца на расстоянии 0,5-1,0 мм от его поверхности.

Измерения коэрцитивной силы (КС) были проведены во время остановок при растяжении исследуемых образцов с помощью магнитного структуроскопа МС-10. Измерения проводили в рабочей зоне образца.

Для измерения вихретокового параметра (ВТ) использовали вихретоковый дефектоскоп ВД-90НП. Показания дефектоскопа представляют собой условные единицы ($H_{ВТ}^*$), пропорциональные фазе вносимого напряжения вихретокового преобразователя.

Оценка механических свойств образцов из исследуемой стали и их сравнение со свойствами исходной стали показали незначительное влияние эксплуатации на остаточную прочность и работу разрушения (Табл. 1 и Табл. 2).

N/N_f	σ_T , МПа	σ_B , МПа	A_p , Дж	ΣN	b
0	865	1057	283,4	204	1,019
0,3	871	1041	274,6	187	1,406
0,5	868	1068	283,4	218	1,174
0,7	868	1042	275,6	155	0,812

Табл.1. – Результаты механических испытаний и акустические характеристики образцов из стали 15Х2ГМФ после эксплуатации до ($N/N_f=0$) и после и предварительного циклирования

N/N_f	σ_T , МПа	σ_B , МПа	A_p , Дж	ΣN	b
---------	------------------	------------------	------------	------------	-----

0	916	1097	299,43	3040	0,965
0,3	945	1066	272,51	2247	1,24
0,5	924	1098	283,46	1709	1,22
0,7	932	1091	278,48	1506	1,07

Табл.2. – Результаты механических испытаний и акустические характеристики образцов из стали 15Х2ГМФ в исходном состоянии до ($N/N_f=0$) и после предварительного циклирования

По результатам проведенных исследований было установлено, что предварительное циклирование не привело к значительным изменениям механических свойств при растяжении как исходного материала, так и материала после эксплуатации. Однако акустические характеристики резко понизились по сравнению с теми же характеристиками для исходного состояния, что свидетельствует об исчерпании пластических свойств материала. Так, интенсивность и суммарное число АЭ-сигналов понизились почти на порядок, b -параметр снизился наиболее сильно в образце после предварительного циклирования до $N/N_f = 0,7$. Так же, как и при испытании материала до эксплуатации, наблюдалась стадийность изменения акустических параметров при растяжении с увеличенным временем затишья перед разрушением и снижением b -параметра (особенно при $N/N_f = 0,7$), что подтвердило возможность использования этих АЭ-характеристик в качестве диагностических показателей.

Было установлено, что общий уровень напряженности собственного магнитного поля в образцах после эксплуатации существенно ниже, чем в образцах до эксплуатации. Изменения напряженности собственного магнитного поля в образцах после эксплуатации протекают при меньших значениях относительной деформации. Скорость изменения данного параметра в образцах после эксплуатации на финальной стадии разрушения существенно больше, чем в образцах до эксплуатации.

В работе также установлено, что нелинейный характер изменения физических свойств материала при растяжении коррелирует с основными стадиями разрушения (стадиями упругости, деформационного упрочнения, достижения максимальной нагрузки и долома образца), а переход между стадиями, как правило, характеризуется резким изменением исследуемых параметров неразрушающего контроля, что может быть использовано при контроле состояния нефтяных насосных штанг.

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

Список литературы:

1. Шукюров Р.И., Тетюев В.А., Кривов М.П., Хасаев Т.М. Конструкционная сталь: пат. SU 685710 A1 USA. СССР, 1975.
2. Ботвина Л.Р., Тютин М.Р., Левин В.П., Иоффе А.В., Перминова Ю.С., Просвирнин Д.В. Механические и физические свойства, механизмы разрушения и остаточная прочность стали 15Х2ГМФ, используемой для изготовления нефтяных насосных штанг // Деформация и разрушение материалов. – 2020. – № 9. С. 22–34.
3. Дубов А.А., Дубов А.А., Колокольников С.М. Метод магнитной памяти металла и приборы контроля // Учебное пособие. 5-е изд. Москва: ИД «Спектр», 2012. 395 с.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ДЕФЕКТАМИ, В НАНОЛИСТАХ ZnO: ХИМИЧЕСКИЙ И РАСЧЁТНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Ткаченко Д. С.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, dmitry.tka12@gmail.com

В последнее время всё больше и больше исследований показывают, что дефекты играют важнейшую роль в регулировании свойств широкозонных полупроводников. К настоящему моменту уже известно, что они оказывают влияние на фотокаталитические, фотолюминесцентные, электрические, электрохимические и магнитные свойства полупроводниковых оксидов металлов, что привело к появлению нового термина — «свойства, обусловленные дефектами».

Среди исследуемых полупроводников наиболее активно изучаются нанобъекты ZnO ввиду их нетоксичности, легко контролируемой морфологии частиц, а также фотолюминесцентных, фотокаталитических и пьезоэлектрических свойств. Наиболее практико-значимыми

характеристиками из всех перечисленных являются фотокаталитические. Фотокатализ — то есть катализ, активируемый видимым излучением, — является дешёвым перспективным способом очистки сточных вод от циклических органических соединений.

При этом необходимо отметить, что в литературе до сих пор отсутствуют как общепринятые методики определения количества дефектов различной природы в нанопорошках, так и подходы и методики его регулирования. В связи с этим данная работа посвящена разработке таких методик, а также изучению фотокаталитической активности и возможности её предсказания на основании параметров наночастиц ZnO.

Нанопорошки ZnO были получены методом осаждения с последующим выдерживанием либо при кипячении, либо в гидротермальных условиях. Для дополнительного регулирования структурных параметров образцов варьировали скорость формирования наночастиц путём изменения содержания источников гидроксил-ионов и ионов цинка в реакционной среде. Для определения факторов, влияющих на вызываемые дефектами свойства наночастиц ZnO, образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), определения удельной поверхности (БЭТ) и спектров поглощения. Количество дефектов и кислородных вакансий в полученных наночастицах было определено с использованием оригинального подхода из спектров комбинационного рассеяния света (СКР) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Были определены проценты фотодеградации модельного красителя метиленового голубого в присутствии синтезированных образцов и сняты спектры фотолюминесценции при длине волны возбуждения в 365 нм. Также был измерен ζ -потенциал и оценён гидродинамический радиус образцов методом динамического рассеяния света водных суспензий.

Результаты проведённого комплексного исследования параметров синтезированных образцов показали возможность регулирования количества кислородных вакансий и дефектов путём увеличения температуры синтеза, а также за счёт введения в реакционную среду ионов, оказывающих влияние на процессы формирования наночастиц. При помощи квантово-химических расчётов зонной структуры и плотностей состояний образцов, содержащих кислородные вакансии, с использованием разработанной в ходе работы методики было показано появление энергетических уровней в запрещённой зоне, обуславливающих фотолюминесцентные и фотокаталитические свойства. Оценка энергий взаимодействия молекулы МГ с гранями наночастицы ZnO показала, что адсорбция более выражено протекает на боковой грани, тогда как основная часть листа остаётся свободной для образования радикалов. С использованием QSPR-моделирования из всего описанного набора переменных выделены основные, оказывающие влияние на фотокаталитические и фотолюминесцентные свойства образцов, и построена модель, позволяющая предсказывать конкретное значение процента деградации в зависимости от параметров нанопорошков, что открывает широкие перспективы разработки наноматериалов с заданными свойствами.

Автор работы выражает благодарность научным руководителям к. х. н., доценту кафедры общей и неорганической химии Института химии СПбГУ Осмоловской О. М., к. ф.-м. н., доценту кафедры физической химии Института химии СПбГУ Вознесенскому М. А., а также Кочневу Н. Д., д. х. н., профессору кафедры аналитической химии Кирсанову Д. О. и Ресурсным центрам СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”», «Методы анализа состава вещества», «Вычислительный центр», «Оптические и лазерные методы исследования» и «Физические методы исследования».

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Co_3O_4 С ГРАФЕНОМ: АДГЕЗИЯ И КВАНТОВАЯ ЕМКОСТЬ

Шунаев В.В.

Россия, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, vshunaev@list.ru

Химические источники тока (ХИТ) являются неотъемлемыми структурными компонентами портативных и носимых устройств, разработка которых является одним из наиболее актуальных научных направлений. Одним из перспективных материалов для ХИТ считается, в частности, оксид кобальта Co_3O_4 , обладающий высокой теоретической емкостью (3650 Ф/г), низкой стоимостью и простотой синтеза. Однако в процессе литирования/делитирования оксид кобальта теряет свою стабильность и значительно расширяется, что приводит к потере емкости после даже небольшого

количества циклов заряда/разряда. Синергия нанокристаллов Co_3O_4 со сверхпрочным и сверхпроводящим графеном (G) решает данную проблему, что позволяет рассматривать нанокompозит графен/ Co_3O_4 в качестве базового элемента для гибких, легковесных и высокопроизводительных суперконденсаторов [1].

Серия расчетов методами *ab initio* позволила выявить некоторые топологические особенности и электронные свойства композита G/ Co_3O_4 , однако явным недостатком данных работ было рассмотрение адгезии оксида кобальта на поверхность чистого бездефектного графена. Такой подход имеет мало общего с реальностью, поскольку в процессе синтеза нанокристаллы Co_3O_4 покрывают вначале поверхность оксида графена (GO), а затем «лишние» атомы кислорода либо травятся, либо выжигаются лазером. Поэтому получающийся в итоге композит правильно называть комбинацией оксида кобальта и восстановленного оксида графена (rGO).

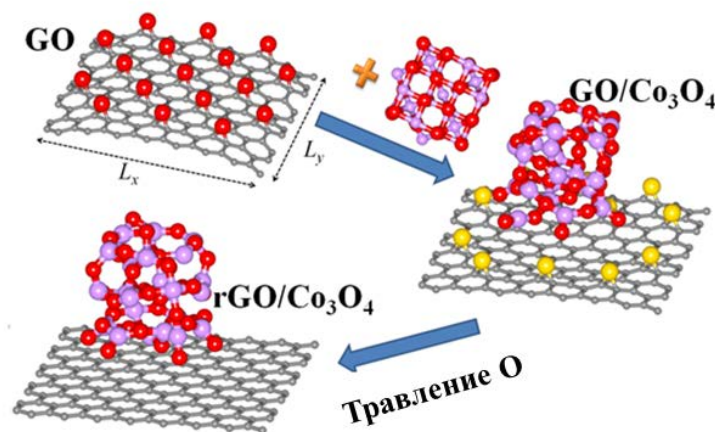


Рис. 1. – Схематическая процедура создания атомной суперъячейки нанокompозита GO/ Co_3O_4 .

Для повторения реального эксперимента на начальном этапе ячейка графена с максимально возможным количеством эпоксильных групп на поверхности оптимизировалась в периодическом ящике с векторами трансляции $L_x = 19.78 \text{ \AA}$ и $L_y = 21.41 \text{ \AA}$ методом SCC DFTB [2]. После присоединения кислорода выделилась энергия, равная

$$\Delta H (G \rightarrow GO) = E(GO) - E(G) - 17 * E(O) = -51.14 \text{ эВ}. \quad (1)$$

Затем на поверхность полученного оксида графена помещалась элементарная ячейка Co_3O_4 пространственной группы $Fd\bar{3}m$. После оптимизации энергия образования композита GO/ Co_3O_4 составила:

$$\Delta H (GO \rightarrow GO/\text{Co}_3\text{O}_4) = E(GO/\text{Co}_3\text{O}_4) - E(GO) - E(\text{Co}_3\text{O}_4) = -52.49 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Далее несвязанные химически с графеном и оксидом кобальта атомы кислорода (выделены желтым на Рис.1) удалялись с поверхности. Затраченная энергия при этом оказалась равной:

$$\Delta H (GO/\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow rGO/\text{Co}_3\text{O}_4) = E(rGO/\text{Co}_3\text{O}_4) - E(GO/\text{Co}_3\text{O}_4) + 10 * E(O) = 32.71 \text{ эВ}. \quad (3)$$

Таким образом, полная энергия, выделившаяся в результате образования композита $rGO/\text{Co}_3\text{O}_4$ из оксида графена

$$\Delta H (GO \rightarrow rGO/\text{Co}_3\text{O}_4) = \Delta H (GO \rightarrow GO/\text{Co}_3\text{O}_4) + \Delta H (GO/\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow rGO/\text{Co}_3\text{O}_4) = -19.78 \text{ эВ}. \quad (4)$$

Данный показатель значительно ниже, чем в случае образования нанокompозита на основе чистого графена G/ Co_3O_4 (-7.37 эВ), следовательно процесс синтеза композита $rGO/\text{Co}_3\text{O}_4$ является гораздо более выгодным с энергетической точки зрения [3].

Автор выражает благодарность научному руководителю Глуховой О.Е., д.ф.-м.н., профессору, зав.кафедрой радиотехники и электродинамики СГУ им. Н.Г.Чернышевского

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ, № СП- 3976.2021.1

Список литературы:

1. Wang, S. et al. Self-supporting Co₃O₄/Graphene Hybrid Films as Binder-free Anode Materials for Lithium Ion Batteries // Scientific Report, 2018, Vol. 8, P. 3182.
2. Elstner, M., et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. Physical Review B, 1998, Vol. 58, P. 7260–7268.
3. Shunaev V.V. and Glukhova O.E. Interaction of Co₃O₄ Nanocube with Graphene and Reduced Graphene Oxide: Adhesion and Quantum Capacitance. Lubricants, 2022, Vol.10, № 5, P.79.

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА Fe-30Cr-16Co-1Sm**
Шустер Е.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, 119334, Москва,
Ленинский пр-т 49,
katja-shuster@gmail.com*

Магнитотвёрдые материалы системы Fe-Cr-Co являются относительно молодыми (созданы в последней четверти XX века) и их исследование продолжается в настоящее время. Значительная часть работ по изучению этих сплавов связана с исследованием легирующих компонентов на их магнитные гистерезисные свойства (остаточную индукцию B_r , коэрцитивную силу H_c , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{макс}}$).

Рядом китайских и пакистанских исследователей было показано, что такие редкоземельные элементы как самарий и иттрий позволяют получить на магнитотвёрдых сплавах системы Fe-Cr-Co высокие значения коэрцитивной силы: 148 и 130 кА/м соответственно. [1,2]

С целью проверки такого влияния самария на коэрцитивную силу FeCrCo сплавов было проведено исследование порошкового магнитотвёрдого сплава Fe-30Cr-16Co-1Sm. Самарий вводили в порошковую шихту в виде размолотого магнита SmCo₅. Термическую обработку (ТО) спечённых образцов сплава проводили в стандартных муфельных печах. Температурно-временные режимы ТО регулировали, используя программируемые интегрально-дифференцируемые регуляторы ТРМ251. Магнитные гистерезисные свойства измеряли на гистерезисграфе Permagraph L (Германия). Изучение магнитных гистерезисных свойств исследуемых сплавов в зависимости от режимов ТО и оптимизацию самого режима ТО проводили методом планирования эксперимента с построением центрального композиционного плана. Обработку полученных результатов делали с помощью программ Statgraphics XVI и Statistica. Максимальное значение коэрцитивной силы на исследуемом сплаве, которое было получено в процессе оптимизации его термической обработки, было получено равным 56 кА/м, т.е. таким же как и без самария.

Структуру исследованного сплава изучали методами световой и электронной растровой микроскопии. Было показано, что самарий повышает устойчивость высокотемпературного ОЦК α -твёрдого раствора, так как закалка сплава от 1300, 1200 и 1100⁰С после выдержки в течение 2-3 часов показало отсутствие наличия ГЦК γ -фазы, которая обычно всегда присутствует после закалки от 1100⁰С в тройном сплаве Fe-30Cr-16Co. На снимках, полученных методом растровой электронной микроскопии, по границам зёрен наблюдаются контрастные выделения, природа которых в настоящее время не ясна и требуются дальнейшие исследования. В рамках возможной гипотезы проведено обсуждение полученной структуры с процессами намагничивания и перемагничивания магнитотвёрдых сплавов системы Fe-Cr-Co.

Автор выражает благодарность д.т.н. Миляеву Игорю Матвеевичу за научное руководство, терпение и поддержку в ходе работы, помощь в проведении исследования и подготовке текста тезисов.

Работа выполнена в рамках госзадания на 2022 г. 075-00715-22-00

Список литературы:

1. Shan Tao, Zubair Ahmad, Pengyue Zhang, Xiaomei Zhang, Suyin Zhang. Effects-of-Sm-on-structural-textural-and-magnetic-properties-of-Fe₂₈Cr₂₀Co₃Mo₂V₂Ti-hard-magnetic-alloy //Journal of Alloys and Compounds, 2020, 816, 152619.

2. Shan Tao, Zubair Ahmad, Pengyue Zhang, Xiaomei Zhang, Fang Wang, Xiaohang Xu. Enhancement of magnetic and microstructural properties in Fe-Cr-Co-Mo-V-Zr-Y permanent magnetic alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 484, 88-94.

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 -AlN-MgO В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Абзалов Д.И.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Abzalov@ism.ac.ru

Данная работа является продолжением работы по синтезу оксинитрида алюминия в волне горения и получению оптически прозрачных керамик. Здесь в двойную систему AlN-Al₂O₃ добавлен третий компонент, который может оказать значительное влияние на свойства керамического материала. В открытых источниках представлено некоторое количество работ по получению материалов в данной системе именуемых MgAlON. Упоминается о нескольких различных способах получения MgAlON, таких как свободное реакционное спекание Al₂O₃, MgO, и AlN [1], карботермическое восстановление с использованием Al₂O₃, MgO и углерода [2], алюмотермическое восстановление с использованием Al₂O₃, MgO и алюминия в качестве исходных реагентов [3]. Также упоминаются некоторые другие, включая искровое плазменное спекание [4] и горячее прессование [5]. Все упомянутые методы осложнены технически сложным и дорогостоящим оборудованием, большими временами протекания процесса и высокими энергозатратами.

Нами предложено в качестве метода синтеза использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в котором синтез материала протекает с использованием химической энергии реакции.

В докладе представлены экспериментальные данные по горению смесей алюминия, оксида алюминия, оксида магния и перхлората магния. Определены зависимости состава продуктов горения в системе AlN-Al₂O₃-MgO от состава исходных смесей при горении в атмосфере азота. Изучена область гомогенности твердого раствора MgAlON. Установлено влияние начального давления газа на фазовый состав продуктов горения. Получены фазовый состав, морфология, микроструктура и гранулометрический состав продуктов горения.

Выбраны оптимальные составы продуктов синтеза с различным содержанием магния в решетке, которые планируется консолидировать в высокотемпературных печах, для получения плотных керамических материалов, в том числе оптически прозрачных.

Автор выражает благодарность Аюпджаняну Тиграну Гагиковичу за научное руководство, помощь

в проведении исследования и подготовке текста тезисов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-79-00045.

Список литературы:

1. Cheng, Z.; Sun, J.L.; Li, F.S.; Chen, Z.Y.; Wan, L.G. Synthesis of MgAlON-Bonded MgO Refractory // Adv. Mater. Res. – 2010. – № 105. – С. 769–772.
2. Ma, B.; Zhang, W.; Wang, Y.; Song, H.; Xie, X.; Zhang, Z.; Yao, C.; Luo, H.; Niu, R. Fabrication and nanoindentation characterization of MgAlON transparent ceramics. // Opt. Mater. – 2018. – № 84. – С. 714–721.
3. Morey, O. Spectroscopic analysis of “MgAlON” spinel powders: Influence of nitrogen content. // Solid State Ion. – 2003. – № 159. – С. 381–388.
4. Dai, W.; Yamaguchi, A.; Lin, W.; Ommyoji, J.; Yu, J.; Zou, Z. Preparation and Properties of Spark Plasma Sintered Magnesium Aluminum Oxynitride. // J. Ceram. Soc. Jpn. – 2007. – № 115. – С. 525–529.
5. Weiss, S.; Greil, P.; Gauckler, L.J. The System Al-Mg-O-N. // Communications of the American Ceramic Society. – 1982. – № 65. – С. 68.

нестехиометрического соединения – гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА). Существует два подхода к лечению поврежденных костных тканей – заместительный, при котором имплантат находится в организме пожизненно, и регенеративный. В последнем случае имплантат временно заполняет пространство костного дефекта и впоследствии заполняется вновь образованной костной тканью. ГА плохо растворяется в жидкостях организма, поэтому для увеличения его растворимости и придания имплантату полезных свойств, проводят катионные или анионные замещения в структуре ГА. В данном исследовании изучались кобальт-замещенные гидроксиапатиты. Кобальт-замещенный гидроксиапатит (СоГА) эффективно способствует росту костных клеток, уменьшает воспалительную реакцию и является антибактериальным средством.

Соединения были получены двумя различными методами - путем осаждения из водных растворов солей и гетерофазным способом. К раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ добавляли раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и раствор аммиака, в качестве щелочного агента. Затем по каплям добавляли фосфат аммония, в процессе чего у нас образовывался осадок. Для формирования необходимого соотношения Ca/P, равного 1,67, нужно остаривать осадок в маточнике в течение суток. Далее осадок отфильтровывали и сушили в сушильном шкафу при 110°C .

При синтезе гетерофазным методом в барабаны планетарной мельницы помещали навески исходных соединений - оксида кальция, гидроортофосфата аммония и нитрата кобальта. Через 30 мин перемешивания со скоростью 5000 мин^{-1} в барабаны добавляли дистиллированную воду для более полного протекания реакции, после чего полученные осадок также остаривали в течение суток, затем фильтровали, сушили и измельчали.

Для изучения фазового состава использовали метод рентгенофазового анализа.

Полученные порошки прокаливали при 900°C , для исследования прочности, микроструктуры и биосовместимости порошок прокаливали при 400°C и прессовали в форме балочек и дисков.

В результате исследований фазового состава установлено, что синтезированные соединения имеют структуру апатита.

В результате *in vitro* исследований установлено, что материалы не токсичны и являются биосовместимыми с тканями организма.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

Антипов М.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, mora1997@mail.ru

На сегодняшний день большое внимание уделяется освоению новых методов в получении композиционных конструкционных материалов на основе металла, керамики и металлокерамики. Применение материалов на основе данных групп дает долгосрочный эффект работы ответственных деталей и узлов машин, и механизмов, снижая затраты на закупку новых комплектующих. Получение изделий возможно традиционными методами, например, методом порошковой металлургии, литьем, высокотемпературным спеканием и горячем изостатическим прессованием. Использование перечисленных методов для создания новых конструкционных материалов имеет ряд своих достоинств и недостатков.

К энергоэффективному методу получения новых конструкционных изделий можно отнести метод СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), сущность которого заключается в проведении экзотермических реакций в режиме распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений и материалов, обладающих ценными физико-механическими характеристиками. Синтез керамических материалов значительно отличается и имеет преимущества от стандартных методов порошковой металлургии основанных на спекании химически инертных соединений [1]. К перспективному методу получения металлических, керамических и металлокерамических изделий заданной формы можно отнести метод СВС-экструзии, который сочетает процессы горения в режиме СВС и последующее высокотемпературное сдвиговое деформирование [2-4].

В настоящей работе предложен метод СВС-экструзии, как энергоэффективный метод для получения новых металлокерамических изделий на основе карбида титана с химически активной матрицей, где в качестве матрицы используют никель-хромовый сплав (ПХ20Н80). В качестве исходных реагентов брались порошки при соотношении, масс. %: Ti (40-76), С (10-19), NiCr (5-50).

Установлено, что увеличение процентного соотношения никель-хромовой связки приводит к уменьшению температуры горения шихтовой заготовки. При использовании более 50 масс.% металлической связки приводит к резкому понижению температуры горения (от 2313 °С до 1568°С), а скорость горения (от 50 мм/с до 5 мм/с), тем самым синтезированный материал имеет малый температурно-временной интервал, при котором достигается максимальная степень деформации. Содержание в материала менее 20 масс.% никель-хромового сплава приводит к понижению степени деформации материала, что в свою очередь затруднит процесс экструдирования. Механизм горения заключается в прямом взаимодействии титана с сажей и расплавлении никель-хромовой матрицы с последующим химическим взаимодействием с исходными компонентами и продуктами горения с образованием сложного карбида $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$ и карбида хрома Cr_3C_2 [5]. С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена микроструктура изделия (рис.1), полученного методом СВС-экструзии.

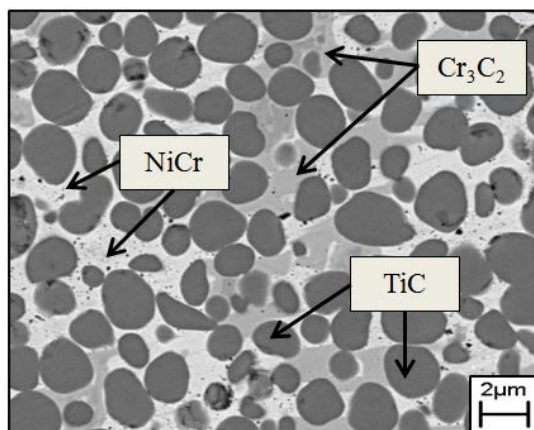


Рис. 1. – Микроструктура изделия, полученного методом СВС-экструзии

Микроструктура полученного изделия представлена в виде округлых зерен карбида титана, расположенных в никель-хромовой матрице. Также в элементарную кристаллическую ячейку карбида титана под действием высокотемпературного сдвигового деформирования происходит внедрение небольшого количества расплавленного хрома, образуя сложный карбид титана $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$. Местами в объеме изделия наблюдаются области с упрочняющей фазой карбида хрома Cr_3C_2 . Наличие упрочняющих фаз ($\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$ и Cr_3C_2) ведут к повышению физико-механических свойств полученного изделия.

В работе [6] были отработаны технологические режимы метода СВС-экструзии и получены металлокерамические стержни длиной до 300 мм и диаметром от 3 до 5 мм. Также были изучены физико-механические свойства полученных металлокерамических стержней. Установлено, что механические характеристики полученных металлокерамических материалов находятся выше безвольфрамовых и вольфрамосодержащих твердых сплавов.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении работы сотрудникам ИСМАН: профессору Столину А.М., д.т.н. Бажину П.М., с.н.с Чижикову А.П., н.с. Константинову А.С., м.н.с. Бажиной А.Д., Столину П.А.

Работа выполнена по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук № МД-2909.2021.4. «Разработка научных и технологических основ процесса СВС-экструзии для получения композиционных материалов на основе карбида титана с химически активной матрицей и их практическое применение для нанесения защитных покрытий на металлорежущий инструмент».

Список литературы:

1. Бажин, П. М. СВС-экструзия - технология для получения наноструктурного металлокерамического материала // Перспективные материалы. – 2010. – № 9, С. – 24-27.
2. A.M. Stolin, L.S. Stel'makh, S.V. Karpov High-temperature indirect compaction of powder materials with active action of an external friction force / JOEP. – 2020. Т. 93. – №. 2. – С. 317-323.
3. A.P. Chizhikov, A.S. Konstantinov, P.M. Bazhin, A.M. Stolin. Features of molding and structure of composite materials based on TiB/Ti, obtained by free SHS compression method / Materials

Science Forum. – 2020. Т. 1009. С. – 37-42.

4. P.M. Bazhin, A.S. Savel'ev, A.M. Stolin, A.V. Aborkin. Preparation of Ceramic Materials Based on TiC-W2C-Co by SHS-Extrusion/ Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – Т. 58. – №. 1. – С. – 35-38.

5. Антипов М.С. Разработка металлокерамического материала на основе карбида титана для повышения стойкости шибберных затворов // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов: Тезисы докладов, Москва, 20-21 мая 2021 года. – Москва: Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 2021. – С. 32-32.

6. Антипов М.С. Исследование структуры и фазового состава длинномерных стержней, полученных методом СВС-экструзии // XI Конференция молодых ученых по общей неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2021. – 230 С.

СОЗДАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Варьян И.А.^{1,2}

¹Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» Российской академии наук,

²Россия, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,

ivetta.varyan@yandex.ru

В настоящее время экологические проблемы, вызванные перепроизводством и потреблением синтетических полимерных материалов, привели к острой необходимости в разработке эффективных методов переработки пластмасс. Накопление полимерных отходов для их последующего сжигания не решает проблему из-за ограниченных площадей полигонов для хранения отходов. Кроме того, сжигание полимерных отходов может вызвать токсичное загрязнение воздуха, что, в свою очередь, не способствует улучшению экологической ситуации. Переработка пластмасс, хотя и является более экологичным методом утилизации отходов, требует значительных затрат труда и энергии и может выполняться ограниченное количество раз. Таким образом, наиболее перспективным решением этой проблемы является создание биоразлагаемых полимеров, способных к деградации с образованием более простых химических структур (вода, диоксид углерода, биомасса и т.д.), которые легко включаются в метаболические процессы естественных биологических систем. В работе рассмотрены основные тенденции в создании биоразлагаемых композитов для нужд сельского хозяйства. Также предлагается новая композиция на основе полиэтилена с натуральным каучуком, которая превосходит существующие биоразлагаемые материалы по ряду физико-механических характеристик и обладает способностью к биоразложению. Показано, что проведенные на сегодняшний день исследования указывают на то, что эти композиты являются весьма перспективными для создания биоразлагаемых упаковочных материалов с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Композиции на основе полиэтилена низкой плотности с содержанием натурального каучука (НК) 30 и 50 масс. % готовили на лабораторном роторном смесителе типа Brabender. Общий вес образца составил 25 граммов. Процесс смешивания проводили при температуре 140°C в атмосфере аргона. При частоте вращения ротора 15 об/мин измельченный каучук загружали в смесительную камеру, через 2 минуты добавляли полиэтиленовые гранулы, скорость вращения валков увеличивали до 45 об/мин и продолжали перемешивание в течение 10 минут. После смешивания смеси удаляли из смесительной камеры и охлаждали до комнатной температуры. Образцы пленок получали из измельченных смесей на лабораторном гидравлическом прессе с электронным блоком для нагрева пластин при температуре 140°C и давлении 60 кгс/см² на целлофановой подложке. Измельченные образцы смесей были равномерно распределены на подложке. Продолжительность прессования составляла 2 минуты. Затем полученные образцы быстро охлаждали в воде при температуре около 24°C. Толщина полученных образцов составляла 130 ± 10 мкм. Степень развития микромицетов на поверхности образцов определяли с помощью оптического микроскопа Olympus VX43 (Япония) при 200-кратном увеличении в проходящем свете. Микрофотографии представлены на рисунке 1.

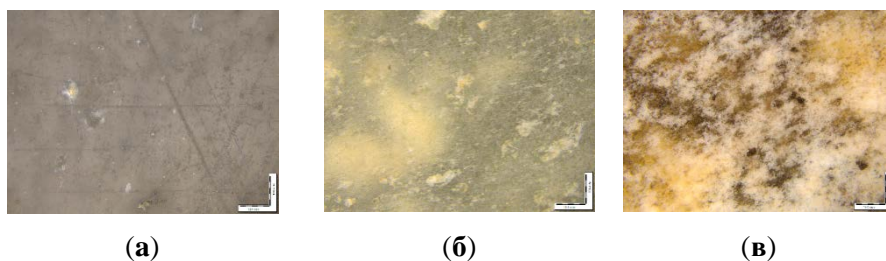


Рис. 1. – Микрофотографии образцов после выдержки в почве: ПЭ 100 (а), ПЭ/НК 70/30 (б), ПЭ/НК 50/50 (в)

Образец с содержанием 50 масс.% НК имеет наибольшие видимые изменения по сравнению с остальными (рисунок 1). Темные пятна и окрашивание являются результатом воздействия почвенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности. Микрофотографии показывают, что исходная гладкая поверхность образца после выдержки в почве окрашивается продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, а также становится неровной и рыхлой, что свидетельствует об активном процессе биodeградации.

Благодарности: к.х.н. Тюбаевой П.М., к.х.н. Колесниковой Н.Н., проф. д.х.н. Попову А.А.

Исследования проведены с привлечением оборудования ЦКП РЭУ им. Г. В. Плеханова и ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК 1651.2022.1.3.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ С СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫМИ СРЕДАМИ

Васильева Д.Н.^{1,2}

¹Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

²Россия, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики,

dnavasileva_1@edu.hse.ru

Наличие ионообменных и сорбционных свойств, а также близость ионных радиусов церия(IV) и актинидов обуславливает перспективу применения ортофосфатов церия(IV) в качестве материалов, предназначенных для иммобилизации радиоактивных отходов. Важным параметром, определяющим пригодность той или иной матрицы для изолирования радиоактивных отходов, является ее химическая устойчивость к воздействию различных водных растворов. В настоящее время сведения об устойчивости ортофосфатов церия(IV), имеющих высокую сорбционную емкость по отношению к радионуклидам, при их контакте с водными растворами с различной кислотностью практически отсутствуют.

Целью данной работы стал анализ стабильности фазы ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ при взаимодействии с водным раствором щелочи и исследование продуктов такого взаимодействия.

Для получения фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ прежде всего синтезировали диоксид церия путем осаждения из раствора нитрата церия(III) водным раствором аммиака. Далее навеску CeO_2 растворяли в ортофосфорной кислоте при 80°C и постоянном перемешивании. К полученному раствору добавляли дистиллированную воду и наблюдали формирование геля, который подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение суток. Осадок промывали дистиллированной водой, затем сушили при 60°C.

К четырем навескам полученного ортофосфата-гидроортофосфата церия(IV) $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ приливали 1 М раствор NaOH и оставляли в закрытых емкостях при перемешивании на 3, 24, 72 или 96 ч. Каждый из полученных образцов промывали дистиллированной водой и высушивали при 60°C в течение суток. В дополнение проводили термическую обработку твердофазных продуктов взаимодействия $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и NaOH в муфельной печи путем линейного нагрева (5°C/мин) до 1000°C и выдержки в течение 2 ч на воздухе.

С использованием метода рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии показано, что в ходе выдержки соединения $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ в сильнощелочном растворе при комнатной температуре в течение 3 суток происходит полное

разрушение его структуры с образованием рентгеноаморфной фазы с примесью монацита (CePO_4). Термолиз продуктов щелочного гидролиза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ приводит к формированию композитных порошков, содержащих хорошо закристаллизованные диоксид церия и монацит CePO_4 , при этом в зависимости от условий синтеза содержание CeO_2 в полученном материале может варьироваться от 55 до 92 молн. %.

Автор выражает благодарность к.х.н. Козловой Т.О., к.х.н. Баранчикову А.Е., чл.-корр. РАН Иванову В.К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 19-13-00416 «Редокс-активные нанобиоматериалы на основе диоксида церия».

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ($\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x$) SiO_4 ($x=0,05$) – ПОЛУЧЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Виноградов В.Ю.

Россия, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН), vinogradov-vu@yandex.ru

В XXI веке из-за активного развития и использования ядерной энергиикратно увеличилось количество ядерных отходов, которые необходимо эффективно утилизировать или перерабатывать. В связи с этим возникло стремление получить материалы сходные по свойствам с природными минералами, которые были бы более стабильны при захоронении в геологических породах, чем стекла, что привело к разработке ряда минералоподобных кристаллических продуктов на силикатной и других основах [1].

Наиболее опасными РАО являются долгоживущие актиноиды, которые можно утилизировать путём ядерного сжигания с использованием иммобилизационных блоков. Главной особенностью таких иммобилизационных блоков должна являться их механическая, химическая, термическая и радиационная устойчивость [2]. Таким соединением является циркон, который благодаря своей структуре [3] и характеристикам [3-5] является перспективной матрицей для иммобилизации радиоактивных отходов. При исследовании аккумуляции цирконом актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов Pu^{4+} (0.96 Å) и Ce^{4+} (0.97 Å) [6].

Для получения церий содержащих твердых растворов на основе циркона впервые был использован двухстадийный твердофазный синтез с применением механоактивации (МА). МА исходной смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. Si:Zr:Ce = 1:0.95:0.05 проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 минут при центробежном факторе 40 g в стальных барабанах с использованием 200 г шаров диаметром 7 мм из этого же материала. Массовое соотношение шары : загрузка составило 20:1. Механоактивированные смеси прокаливались в печи Carbolite RHF 1600 при различных температурах в диапазоне от 1200 °C до 1600 °C течение 3 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Rigaku Miniflex-600. Скорость съёмки составляла 2° (2θ)/мин, время накопления сигнала в точке – 1 с.

По данным РФА (рис. 1) установлено, что основу всех образцов составляет циркон с добавкой церианита (оксида церия).

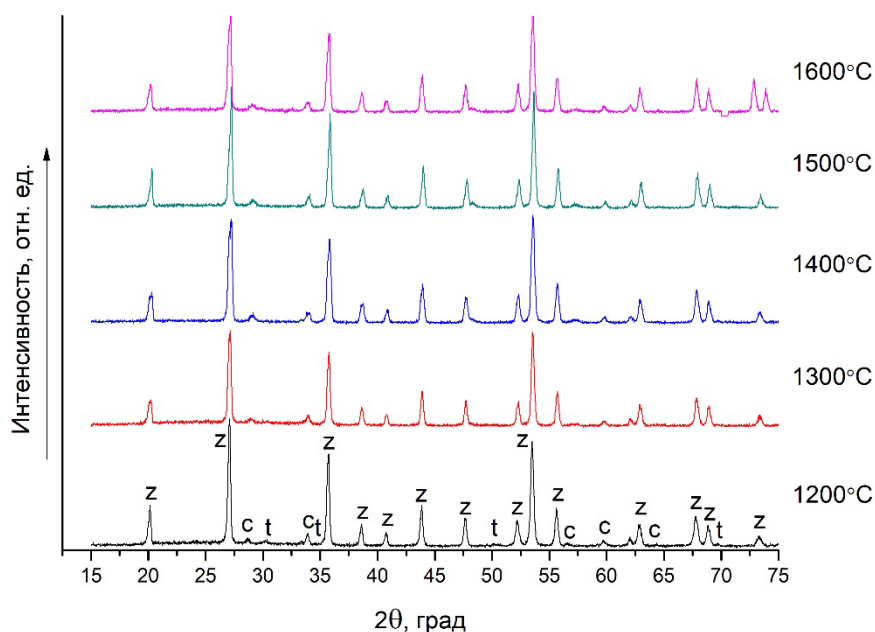


Рис. 1. – Рентгенограмма смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 10 минут МА и термической обработки при различных температурах:
 $z - \text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$, $t - \text{ZrO}_2$ тетра, $c - (\text{Zr,Ce})\text{O}_2$.

Полученные данные были проанализированы и уточнены с помощью метода Ритвельда с учётом поправочного коэффициента на микроабсорбцию, а также с использованием нового метода расчёта состава композиции по параметрам кристаллической решетки и валовому составу (таблица 1).

Температура синтеза, °С	Расчет по валовому составу	Расчет по Ритвельду с поправкой	Расчет по Ритвельду без поправки
1200	0,90	1,12	0,98
1300	1,69	1,56	1,37
1400	2,60	2,64	2,32
1500	3,23	3,06	2,69
1600	3,34	3,12	2,74

Табл. 1. – Содержание $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ (в масс.%) в смеси с цирконом, полученной при различных температурах, определенное различными методами.

Установлено, что представленный простой и безотходный способ синтеза композиций $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ позволяет получить керамические матрицы с содержанием церианита до ~3 мас. % при более низких температурах, чем в известных способах. При этом учёт поправки на микроабсорбцию в методе Ритвельда важен для корректного количественного анализа изученной композиции, а использование метода Ритвельда с учётом поправочного коэффициента совместно с новым методом расчёта по валовому составу позволяет наиболее точно определить количественный состав изученной композиции на основе данных рентгеновской дифракции.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Калинкину А.М. за помощь при проведении исследования.

Список литературы:

1. Андрюшин И.А., Юдин Ю.А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом // Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ. – 2010. – 138 с.
2. Головин И.Ю., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18. – № 6. – С. 3150–3155.
3. Finch R., Hanchar J. Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals // Rev.

Mineral. Geochem. - 2003. - V. 53. - №1. - P. 1-25.

4. Shi Y., Huang X., Yan D. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder // J. Eu. Ceram. Soc. - 1994. - V. 13. - P. 113-119.

5. Rendtorff N., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E., Sakka Y. Dense Zircon (ZrSiO₄) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. - 2012. - V. 38. - P. 1793-1799.

6. Tu H., Duan T., Ding Y., Lu X., Tang Yo. Phase and Microstructural Evolutions of the CeO₂-ZrO₂-SiO₂ System Synthesized by the Sol-gel Process // Ceram. Int. - 2015. - V. 41. - P. 8046-8050.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

Гаврилова Д.А.

*Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), amonobel@yandex.ru*

В связи с возрастающим спросом на высокочастотные компоненты в технике и СВЧ-электронике широкое применение находят перспективные магнитомягкие керамические материалы на основе нанокристаллических ZnMn-ферритов со структурой шпинели [1]. Благодаря тонкой зависимости магнитных характеристик от содержания элементов и морфологических особенностей изделия, изменением состава и параметров синтеза возможно добиваться свойств, требуемых для решения конкретных производственных задач. Однако постоянно растущие требования к качеству материалов и нестабильность магнитных свойств, определяющих характеристики в реальных условиях эксплуатации, ограничивают их широкое применение. Проблема зачастую вызвана появлением примесных немагнитных фаз α -Fe₂O₃, ZnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ [2] на стадии ферритизации или в процессе спекания, а также слишком большим размером зерна, от которого могут зависеть как прочностные, так и магнитные характеристики. Поэтому поиск и оптимизация новых методов получения однофазных наноразмерных высококристаллических оксидных материалов и керамики на их основе остаются актуальными.

В данной работе для изготовления керамики были использованы предкерамические ферритовые порошки состава $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$), полученные методом глицин-нитратного горения [3], который позволяет не только одностадийно получать нанокристаллические ферриты с заданными свойствами путем тонкого варьирования параметров синтеза, но и значительно сократить время и энергоёмкость процесса по сравнению с традиционным твердофазным методом.

Массы навесок используемых нитратов металлов были рассчитаны с учетом мольного соотношения металлов в целевом продукте, а глицина, – исходя из глицин-нитратного соотношения (G/N) [3].

Согласно рентгеноспектральному микроанализу (РСМА) элементный состав образцов $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$), полученных глицин-нитратным методом при недостатке $G/N = 0.4$, стехиометрическом количестве $G/N = 0.6$ и избытке $G/N = 1.6$ глицина, соответствует заложенному по уравнению реакции в пределах погрешности метода определения. Однофазным ферритам на основании рентгенофазового анализа (РФА) отвечают образцы $Zn_{0.3}Mn_{0.7}Fe_2O_4$, $Zn_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$, $Zn_{0.7}Mn_{0.3}Fe_2O_4$, полученные при $G/N = 0.4$, и $Zn_{0.3}Mn_{0.7}Fe_2O_4$ – при $G/N = 0.6$, в остальных присутствует примесь α -Fe₂O₃, что вероятнее всего связано с изменениями температуры в зоне реакции за счет варьирования G/N и состава, приводящими к выходу из области образования твердого раствора на фазовой диаграмме. Наибольшие средние размеры частиц $32-34 \pm 2$ нм, как и наибольшие степени кристалличности $\sim 90\%$ характерны порошкам, полученным при недостатке глицина, поскольку они не содержат примесных фаз. По снимкам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) морфология образцов представлена крупными пористыми агломератами ($G/N = 0.4, 0.6$) за счет интенсивного выделения газообразных продуктов горения (CO₂, N₂, H₂O_(г)), а при избытке глицина ($G/N = 1.6$) – спеченными частицами.

Керамику изготавливали из однофазных ферритов, полученных при $G/N = 0.4$, так как им соответствуют наибольшие степени кристалличности. Перед спеканием в образцы были добавлены пластификатор полиэтиленгликоль и спекающая добавка Bi₂O₃ по 1.5 масс. %, после чего проводился помол порошков в вибрационной мельнице в течение 4 часов для равномерного распределения добавок и измельчения агломератов, что улучшает формовку и как следствие качество спекания изделия. Спрессованные в форме колец образцы спекали в двух режимах (№1 и №2), отличающихся температурой выдержки ($T_1 = 1185$ °C, $T_2 = 1195$ °C) и скоростью охлаждения ($v_1 = 2$ град./мин., $v_2 = 10$ град./мин.).

РФА керамики показал, что в образцах, спеченных в режиме №1, образовалась фаза α -Fe₂O₃, в ферритах, прошедших спекание в режиме №2, не наблюдалось изменений в фазовом составе. Предположительно медленное охлаждение может способствовать окислению ионов Mn²⁺ до Mn³⁺ и их миграции на позиции ионов Fe³⁺ с вытеснением последних из кристаллической решетки шпинели и образованием нестехиометрического феррита и α -Fe₂O₃ [2]. Средние размеры частиц ферритов, спеченных в режиме №2, составили 33 ± 2 нм, что несколько больше чем для спеченных в режиме №1 (26 ± 4 нм), поскольку на последние оказывают влияние примеси. Степени кристалличности для всех образцов в пределах погрешности не изменились, что говорит о завершении разложения остаточных продуктов горения еще при синтезе предкерамических порошков.

Для всех образцов были получены петли магнитного гистерезиса при комнатной температуре, по которым наблюдалось увеличение намагниченности насыщения (M_s) и остаточной намагниченности (M_r) при замещении диамагнитных ионов Zn²⁺ парамагнитными ионами Mn²⁺. Образцы, спеченные в режиме №2, поскольку не содержат примесных немагнитных фаз, показали более высокие значения M_s до 0.2926 Т и M_r до 0.1219 Т и меньшую коэрцитивную силу (H_c) до 77.51 А/м, чем образцы, спеченные в режиме №1, что удовлетворяет производственным требованиям для магнитомягкого СВЧ-феррита 1СЧ2Б [4].

В работе было проведено исследование влияния параметров синтеза и спекания на формирование ZnMn-ферритов и керамики на их основе, по результатам которого были подобраны оптимальные условия синтеза ($G/N = 0.4$), позволяющие получать однофазные предкерамические нанопорошки с наибольшей степенью кристалличности, и режим спекания ($T_{\text{выд.}} = 1195$ °С, $v_{\text{охл.}} = 10$ град./мин.), при котором формируется изделие Zn_{0.3}Mn_{0.7}Fe₂O₄, магнитные характеристики которого позволяют использовать его в качестве альтернативного материала для СВЧ-керамики.

Автор выражает благодарность научным руководителям доценту, к.х.н. И.А. Черепковой и И.С. Кондрашковой, соавтору работы М.А. Гавриловой, а также ООО «Нева-Феррит» за поддержку в исследовании.

Список литературы:

1. Marykuty T., George K.C. Infrared and magnetic study of nanophase zinc ferrite // Indian Journal of Pure and Applied Physics. – 2009. – V. 47. – № 2. – P. 81-86.
2. Kedesdy H.H., Tauber A. Formation of Manganese Ferrite by Solid-State Reaction // Journal of the American Ceramic Society. – 1956. – V. 39. – № 12. – P. 425-431.
3. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // Chemical Reviews. – 2016. – V. 116. – № 23. – P. 14493-14586.
4. Сверхвысокочастотные магнитные и диэлектрические материалы. Каталог товаров ОАО «Завод Магнетон»: сайт. – Санкт-Петербург. – URL: <https://optochip.org/docum/store/f/d/16/1498206071-17-12147.pdf> (дата обращения: 07.09.22).

МОЛИБДАТ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ

Гольдберг М.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, nadyadonskaya89@gmail.com

Молибден и его соединения широко применяются в катализе, в том числе в качестве гетерогенных катализаторов в реакциях окисления. Гидроксиапатит (ГА) показал свою перспективность в качестве катализатора и подложки для катализатора в окислительных реакциях в присутствии пероксида водорода.

Порошки ГА для каталитического применения, содержащие до 10 моль.% молибдат-анионов получали методом осаждения из водных растворов с последующей гидротермальной обработкой. Были получены однофазные ГА порошки, а также композиционные материалы, содержащие молибдат кальция. Исследование текстурных характеристик методом Брунауэра-Эмметта-Теллера показало наличие мезопористости в порошках при снижении величины площади удельной поверхности по мере роста содержания молибдат-аниона.

Было установлено влияние условий гидротермальной обработки – температуры, времени выдержки, а также концентрации молибдат-анионов на фазовый состав и дисперсность порошков

(рис.1). Материалы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии и выявлены зоны, обогащенные молибденом.

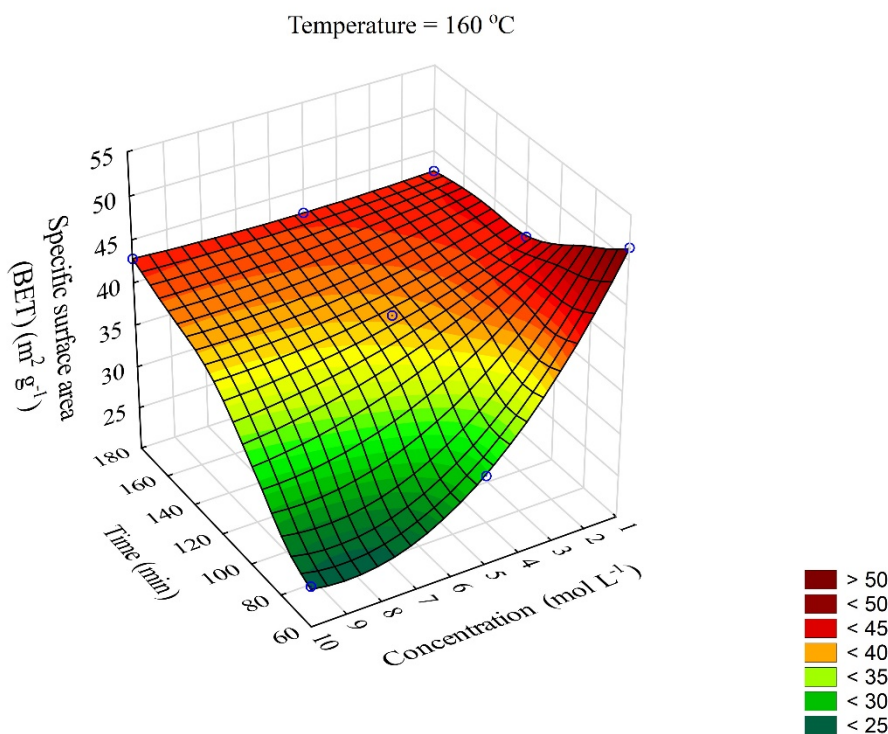


Рис.1 Зависимость удельной поверхности порошков молибдат-замещенного гидроксиапатита от концентрации молибдат-анионов и времени гидротермальной обработки при 160 °C

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

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 22-79-10293 «Мезопористые порошки гидроксиапатита, содержащего вольфрамат или молибдат анионы, а также катионы железа как перспективные гетерогенные катализаторы для окисления спиртов».

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ, ВНЕДРЕННЫХ В НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ

Григорян К.Э.^{1,2}

¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,

²Россия, Московский государственный университет тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА, karren.grigoryan@mail.ru

Устойчивый интерес в исследованиях направлен к созданию и изучению композиционных материалов со структурой ядро-оболочка [1], где в качестве ядра выступают неорганические вещества в виде наночастиц металлов и их оксидов. Среди наночастиц металлов и их оксидов наночастицы оксидов меди [2], а также магнетита [3] являются одними из наиболее перспективных катализаторов из-за их высокой каталитической активности в различных химических реакциях, и относительно низкой стоимостью по сравнению с наночастицами благородных металлов. Однако, данные наночастицы нестабильны и легко самоагрегируются, способны к коагуляции в реакционных средах. Поэтому необходима оболочка для их стабилизации и защиты. Целлюлоза является самым распространенным природным полимером, получаемым из различных природных источников (деревьев, хлопка, водорослей и бактерий) и используется как носитель для наночастиц металлов и их

оксидов для применения в катализе [4]. Среди различных производных целлюлозы, нанокристаллическая целлюлоза (NC), которую получают из натуральных волокон целлюлозы, привлекла внимание исследователей всего мира как новый класс возобновляемых углеводных полимеров из-за их внутренних привлекательных свойств: контролируемая морфология, размер и химия поверхности, большая площадь удельной поверхности, экологическая устойчивость и относительно низкая стоимость.

Целью данной работы является получение композиционных материалов на основе наночастиц магнетита, оксидов меди в матрице наноцеллюлозы.

Для получения композита $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NC}$ были предварительно синтезированы наночастицы магнетита методом химического со-восстановления солей Fe(III) и Fe(II) при мольном соотношении 2:1 в присутствии гидроксида аммония. После добавления раствора аммиака в раствор солей Fe^{3+} и Fe^{2+} наблюдали образование черного осадка. Полученные магнитные наночастицы были промыты дистиллированной водой, высушены и идентифицированы. Для приготовления композиционных материалов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NC}$ к суспензионному раствору наноцеллюлозы [5] в воде при перемешивании добавлялся порошок полученного магнетита. Смесь интенсивно перемешивали 2 часа, затем переносили на стеклянный фильтр. Образовавшийся осадок $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NC}$ был промыт несколько раз деионизированной водой и высушен при 60 °С под вакуумом. Исследование $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NC}$ методом рентгеновской дифракции показало присутствие магнетита с рефлексами при $2\Theta = 30.28, 35.58, 43.18, 54.8, 57.3, 62.9$, и рефлексы при $2\Theta = 15.54$ и 22.68 , соответствующие кристаллической фазе целлюлозы. Размер области когерентного рассеяния частиц Fe_3O_4 в композите свидетельствует об образовании частиц нанометрового размера в пределах 30-40 нм. По данным ИК-Фурье спектроскопии в композитах $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NC}$ присутствуют полосы поглощения: при 3400 – 3200, 2900 – 2800, 1100 – 950 см^{-1} , характерные для валентных колебаний: гидроксильных групп, С-Н-связей в метиленовых и метиновых группах целлюлозы, колебания гликозидной связи и глюкопиранозного кольца целлюлозы, соответственно.

Приготовление композиционного материала на основе наночастиц оксидов меди в наноцеллюлозной матрице ($\text{Cu}_2\text{O}@\text{NC}$) проведено *in situ* восстановлением ионов меди (II) из сульфата меди гидразинсульфатом непосредственно в заранее приготовленной суспензии наноцеллюлозы в воде. Причем, процесс восстановления проводили в слабощелочной среде, которое было достигнуто прибавлением раствора аммиака (25% раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Дифрактограммы полученных образцов $\text{Cu}@\text{NFC}$ подтверждают образование наночастиц оксида меди(I) и сохранение структуры наноцеллюлозы.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Помогайло С.И., а также зав. каф. физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина профессору Винокурову В.А. (за предоставленные образцы наноцеллюлозы).

Список литературы:

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. // Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672с.
2. Zhou Z., Lu C., Wu X. and Zhang X. Cellulose nanocrystals as a novel support for CuO nanoparticles catalysts: facile synthesis and their application to 4-nitrophenol reduction // RSC Adv., 2013. 3. 26066 DOI: 10.1039/c3ra43006e
3. Kirillova, M.V., Santos, C.I.M., Wu, W., Tang, Y., Kirillov, A.M. Mild oxidative C–H functionalization of alkanes and alcohols using a magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2@\text{Cu}_4$ nanocatalyst
4. // J. Mol.Cat. A: Chem., 2017. 426. P. 343 – 349.
5. Зарубина А.Н., Иванкин А.Н., Кулезнев А.С., Кочетков В.А. Целлюлоза и наноцеллюлоза. Обзор // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2019. Т. 23. № 5. С. 116–125. DOI: 10.18698/2542-1468-2019-5-116-125
6. Новиков А.А., Аникушин Б.М., Петрова Д.А., Константинова С.А., Мельников В.Б., Винокуров В.А. Кислотная и окислительная обработка сырья для получения нанопибриллярной целлюлозы // Химия и технология топлив и масел. 2018. Т. 609. –№ 5. С. 27–29.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

Гурова Ю.А.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Violinarus@inbox.ru

В настоящее время актуальной проблемой является создание эффективных и надежных приводов движения, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации, таких как внутривакуумные условия международного термоядерного реактора ИТЭР. В связи с этим ведутся исследования и разработки исполнительных устройств нового типа, в том числе пьезоэлектрических устройств. Разработаны оригинальные типы пьезокерамик, созданы новые и совершенствуются известные пьезокерамические элементы и компоненты, предназначенные специально для исполнительных устройств нового поколения.

Пьезосиловые приводы планируется использовать для приведения в движение внутривакуумных компонентов диагностики томсоновского рассеяния (ДТР) в реакторе ИТЭР. Условия работы ДТР характеризуются высокими радиационными нагрузками, высокой температурой при прогреве, вибрацией и высокими перегрузками при вероятных аварийных событиях [1].

В частности, все внутрикамерные компоненты в процессе работы реактора подвергаются воздействию высоких тепловых потоков, изгибающих электромагнитных моментов, жесткого нейтронного излучения [2]. Отсюда напрямую вытекают серьезные требования к соединениям, в том числе и неразъемным, эксплуатируемым в реакторе.

Ключевым компонентом разрабатываемых пьезокерамических приводов, определяющим их рабочие и эксплуатационные характеристики, является пакетный пьезосиловой элемент, состоящий из набора пьезокерамических дисков с электродами, соединенных в столбик. Для создания неразъемного соединения из пьезокерамики предлагается использовать высокотемпературную пайку быстрозакаленными припоями, так как она позволяет получить гомогенные высокопрочные соединения, удобные в производстве и использовании, а также устойчивые к воздействию высоких температур [3] и радиации.

В качестве сплавов-припоев в работе использовали быстрозакаленные сплавы в виде аморфной ленты. Сплавы в аморфном состоянии при расплавлении проявляют более интенсивную капиллярную активность по сравнению с кристаллическими аналогами, что позволяет получать беспористые структуры [4].

Вследствие того, что толщина лент не превышает 50 мкм, их использование позволяет снизить долю растворения (эрозию) соединяемых материалов, а малое количество жидкой фазы повышает однородность паяного шва [5]. Положительными характеристиками быстрозакаленных припоев являются высокая химическая и фазовая однородность, достигаемые при закалке металлических расплавов со скоростями 104–106 К/с за счет фиксации в твердом состоянии жидкоподобной аморфной структуры в состоянии пересыщенного твердого раствора или формирования нанокристаллической структуры [6].

В данной работе исследовали возможность применения высокотемпературной пайки пьезосиловых элементов быстрозакаленными припоями. Были спаяны столбики керамических дисков ПКВ-460 и ТСВС-2 толщиной 0,5 и 1 мм, соответственно, с медным покрытием 3 мкм и электрическими выводами из медной фольги. Пайка производилась аморфным ленточным припоем СТЕМЕТTM1502 (Al–29,5Ge–3,9Si мас.%), $T_s=425^\circ\text{C}$, $T_1=520^\circ\text{C}$ при температуре 600°C и выдержке 10 минут [7].

Для сравнения была проведена пайка пьезокерамик ТСВС-2 толщиной 1 мм и ПКВ-460 0,5 мм с медным покрытием, и выводами из медной фольги чистым алюминием при 680°C с выдержкой 10 минут.

Методом ЭДС-анализа на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP изучены микроструктуры паяных соединений и получены карты распределения химических элементов в паяном шве. Показана возможность получения механически прочного соединения керамик ПКВ-460 и ТСВС-2 с омеднением и фольгой из меди, припоем СТЕМЕТTM1502. Использование алюминиевой фольги в качестве припоя не позволяет получить механически прочное неразъемное соединение из пьезокерамик данного типа.

Благодарность за поддержку в исследованиях: Бачурина Д.М., Савельев М.Д., Бабинов Н.А., Ходунов И.А., Смирнов Р.С., Севрюков О.Н.

Список литературы:

1. Mukhin E. et al. Hardware solutions for ITER divertor Thomson scattering // Fus. Eng. Design, 2017. Vol. 123. P. 686–689.
2. Hirai T. et al. Use of tungsten material for the ITER divertor // Nucl. Mater. Energy. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 9. P. 616–622.
3. Gervash A.A. et al. Fabrication of a He-cooled divertor module for DEMO reactor // J. Nucl. Mater. – 2007. –Vol. 367–370. – P. 1472–1475
4. Sevryukov O.N., Suchkov A.N., Guseva E. V. Brazing of modern engineering materials with STEMET® amorphous brazing filler metals. “OreandMetals” Publishinghouse, 2015. Vol. 2015, № 1. P. 45–49.
5. Федотов В.Т., Севрюков О.Н. Отчет о НИР “Разработка параметров технологии спиннингования сплавов на основе системы Al-Mg-Sc и изготовление опытных партий сплавов.” 2014.
6. М.И. Алымов, Г.Н. Елманов, Б.А. Калинин, А.Н. Калашников, В.В. Нечаев, А.А. Полянский, И.И. Чернов, Я.И. Штромбах. Физическое Материаловедение Том 5. Материалы С Заданными Свойствами. 2008.
7. Sevryukov O.N., Suchkov A.N., Guseva E. V. Brazing of modern engineering materials with STEMET® amorphous brazing filler metals. “Ore and Metals” Publishing house, 2015. Vol. 2015, № 1. P. 45–49.

ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕНЕРАТОРА КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

Дергачева П.Е.

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

Электрохимический генератор кислорода представляет из себя устройство для получения чистого (> 99,9 %) кислорода, работа которого основана на переносе ионов кислорода через газоплотный электролит при повышенных температурах (> 600 °С) под действием электрического потенциала, приложенного через пористые электроды. В настоящей работе в качестве материала электролита выбран твердо-расплавный композит $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ с кислород-ионной проводимостью 2 См/см при 750 °С, в котором обеспечивается газоплотность за счет наличия жидкой фазы по границам зерен [1, 2]. В качестве химически совместимого материала электродов выбран композит из $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ с высокой электропроводностью (~ 400 См/см при 750 °С) и каталитической активностью [3] с добавлением Bi_2O_3 для увеличения количества тройных точек «электрод | электролит | газ», где происходят окислительно-восстановительные реакции кислорода.

Исследованы удельное сопротивление ячейки методом импедансной спектроскопии при 740 °С, микроструктура ячейки с помощью сканирующей электронной микроскопии и фазовый состав электродов методом порошковой рентгеновской дифракции до и после испытаний. Установлено, что в процессе работы ячейки происходит смачивание пористых электродов жидкой фазой из электролита, на что указывает снижение их пористости и появление силленитной фазы $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}$ после испытаний. Это приводит к уменьшению количества активных центров на тройной границе «электрод | электролит | газ», росту общего удельного сопротивления ячейки и поляризационного сопротивления границы «электрод | электролит». Таким образом, для стабильной работы ЭГК необходимо подобрать ингибиторы, которые будут препятствовать смачиванию электродов, что будет являться предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00715-22-00.

Автор благодарит зав. лаб. функциональной керамики № 31 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н. Белоусова В.В. и к.х.н. Федорова С.В.

Список литературы:

1. Belousov V.V., Fedorov S.V. A highly conductive electrolyte for molten oxide fuel cells // Chemical Communications. 2017. V. 53. № 3. P. 565-568.
2. Fedorov S.V., Sedov M.S., Belousov V.V. Functionally Graded IT-MOFC Electrolytes Based on

Highly Conductive δ -Bi₂O₃-0.2 wt% B₂O₃ Composite with Molten Grain Boundaries // ACS Applied Energy Materials. 2019. V. 2. P. 6860-6865.

3. Jaiswal A., Hu C.T., Wachsman E.D. Bismuth ruthenate-stabilized bismuth oxide composite cathodes for IT-SOFC // Journal of The Electrochemical Society. 2007. V. 154. P. B1088-B1094.

МОЛИБДАТ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Донская Н.О.

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

nadyadonskaya89@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА) – наименее растворимый в воде фосфат кальция в последнее время стал рассматриваться как перспективный катализатор для различных процессов, в том числе для реакций окисления. ГА характеризуется высокой термомеханической стабильностью, способностью к ионообменному и адсорбционному поведению, а также возможностью экспозиции кислородных и гидроксильных групп решетки.

Растворимые комплексы Мо (VI) известны как эффективные жидкофазные катализаторы реакций окисления, в том числе эпоксидирования олефинов [1], окисления сульфидов [2] и спиртов [3]. Переход от жидкофазного гомогенного к гетерогенному катализатору способен понизить издержки на восстановление катализатора, а также сделать процесс более чистым и экологичным.

Синтез гидроксиапатита проводился классическим методом осаждения из водных растворов и подвергали старению в течение 21 суток с последующей фильтрацией. В результате синтеза были получены порошки, содержащие 1; 2,5; 5 и 10 мол.% замещения. В качестве методов исследования были выбраны РФА, ПЭМ и БЭТ. Также было проведено исследование каталитической активности полученных порошков на растворах модельных смесей.

Согласно данным РФА, все порошки до 10%-ного представляют собой однофазные материалы. При концентрации в размере 10% образовывается фаза CaMoO₄ (JCPDS 85-546), что может говорить о предельном замещении групп PO₄³⁻ ионами молибдата.

В таблице 1 приведены данные, полученные при исследовании порошков методом полимолекулярной адсорбции БЭТ. Заметен рост удельной поверхности, уменьшение объема пор и увеличение их диаметра. Снижение удельной поверхности при концентрации 10% можно объяснить наличием второй фазы CaMoO₄, частицы которой крупнее частиц молибдат-замещенного ГА.

	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
1% MoO ₄	99,47	0,51	18,2
2,5% MoO ₄	98,38	0,54	19,1
5% MoO ₄	117,84	0,62	18,4
10% MoO ₄	104,87	0,62	20,8

Табл. 1. – Результаты исследования методом БЭТ и БДХ

Изотермы адсорбции соответствуют типу IV по международной классификации ИЮПАК. Форма петель гистерезиса говорит о преобладающем щелевом виде пор, где проходит процесс капиллярной конденсации

Исследовании порошков методом ПЭМ в режиме картирования показало, что ионы молибдена равномерно распределены в структуре гидроксиапатита.

Исследование каталитической активности, проведенное при 30 и 120 минутах, показало, что конверсия дибензотиофена повышается по мере увеличения времени проведения эксперимента. Из-за выделения побочной фазы при синтезе ГА с 10 мол.% MoO₄, конверсия ДБТ крайне мала.

Таким образом, внедрение ионов молибдата в целом положительно сказывается на свойствах ГА, однако введение ионов в количестве 10 мол.% является избыточным

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

Работа выполнена при поддержке РНФ №22-79-10293 «Мезопористые порошки гидроксипатита, содержащего вольфрамат или молибдат анионы, а также катионы железа как перспективные гетерогенные катализаторы для окисления спиртов».

Список литературы:

1. Maurya M. R., Rana L., Avecilla F. Catalytic oxidation of internal and terminal alkenes by oxidoperoxidomolybdenum (VI) and dioxidomolybdenum (VI) complexes //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 429. – С. 138–147.
2. Thompson D. J. et al. Peroxo-dimolybdate catalyst for the oxygenation of organic sulfides by hydrogen peroxide //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 437. – С. 103–109.
3. Maurya M. R., Dhaka S., Avecilla F. Oxidation of secondary alcohols by conventional and microwave-assisted methods using molybdenum complexes of ONO donor ligands //New Journal of Chemistry. – 2015. – Т. 39. – №. 3. – С. 2130-2139.

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА $\text{BiMn}_2\text{O}_5 - 30 \text{ МАСС.}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$

Егошина А.А.

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

Среди всех химических элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева именно кислород занимает ведущее место, поскольку на него приходится около 47 % массы твёрдой земной коры. Морские и пресные воды содержат огромное количество связанного кислорода — 85,82 % (по массе), а его содержание в атмосфере составляет 20,95 % по объёму и 23,10 % по массе. Чистый газообразный кислород применяется в таких сферах как: металлургия, медицина, сельское хозяйство, химическая промышленность и др. Для получения чистого кислорода, как правило, используют криогенно-ректификационную технологию разделения воздуха, однако она требует больших производственных мощностей и позволяет получать продукт чистотой не выше 99,99 %. Так, в современной медицине, фармацевтике, микро- и нанoeлектронике необходим более чистый кислород квалификацией выше 99,999 %, который принципиально возможно получать из газообразных сред при помощи ионно-транспортных мембран (ИТМ), изготовленных из высокоплотной керамики или композитов со смешанной электронно-ионной проводимостью [1].

Для создания композиционных мембранных материалов с высокими транспортными характеристиками необходимо подобрать хороший электронный оксидный проводник, химически и термически совместимый с нестабилизированным оксидом висмута, являющимся рекордсменом среди кислород-ионных проводников в средней области температур (730 – 820 °С) [2]. Подбор электропроводящего материала, химически совместимого с оксидом висмута, является сложной задачей, поскольку с большинством элементов таблицы Менделеева он образует слабопроводящие соединения, которые понижают либо общую электронную, либо общую ионную проводимость композитов [3 – 4]. Помимо описанных трудностей химической совместимости, для оксида висмута достаточно проблематично подобрать и термически совместимого партнера: известно, что при полиморфном превращении оксид висмута претерпевает значительное изменение объема, сопровождающееся растрескиванием керамики на его основе [5]. В данной работе впервые получен и охарактеризован среднетемпературный композиционный материал на базе нестабилизированного оксида $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и манганита висмута BiMn_2O_5 с высокой смешанной проводимостью, перспективный для применения в задачах мембранного выделения чистого кислорода из воздуха.

Отработана методика получения композиционного материала кислородопроницаемой ионно-транспортной мембраны на основе манганита и оксида висмута состава $\text{BiMn}_2\text{O}_5 - 30 \text{ масс.}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$. Был проведён твердофазный синтез соединения BiMn_2O_5 , а также синтез керамического композита $\text{BiMn}_2\text{O}_5 - 30 \text{ масс.}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ жидкофазным спеканием. Контроль процесса обжига проводили при помощи РФА, который показал получение целевых продуктов. Мембрану из керамического композита, получаемого жидкофазным спеканием, полировали и шлифовали до толщины 2 мм, затем исследовали ее газохроматографические характеристики. Была показана перспективность использования данного композита, показавшего высокую проницаемость по кислороду ($3 - 3,5 * 10^{-8}$ моль * см^{-2} * с^{-1}) и селективность к азоту (выше 20) при 760-800 °С, в качестве материала ионно-транспортной мембраны для выделения чистого кислорода из воздуха.

Автор благодарит научного руководителя - с.н.с. лаб. № 31 ИМЕТ РАН, к.х.н. И.В. Кульбакина.

Список литературы:

1. Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. – Berlin: Springer, 2017. – 367 p.
2. Harwig H.A., Gerards A.G. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide // J. Solid State Chem., 1978. V. 26. P. 265-274.
3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Н.: СО РАН, 2001. – 360 с.
4. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{MxO}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. – М.: ИОНХ РАН, 2004. – 316 с.
5. Levin E.M., Roth E.S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi_2O_3 // J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys. Chem., 1964. V. 68A. P. 189-195.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ТЕРМООБРАБОТКУ ОДНОФАЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Ермакова Е.А.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
elena-adrshina@mail.ru*

Кобальтит лантана (LaCoO_3) является хорошим ионным и электронным проводником в катализаторах. Получение LaCoO_3 возможно различными способами: твердофазным синтезом [1]; самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [2]; методом Печини [3]; диффузионным насыщением кобальта лантаном в галлогенидных расплавах [4] и золь-гель методом [5].

В настоящей работе были синтезированы ксерогели с поливинилпирролидоном, молекулярная масса которого составляла 35000 г/моль. С помощью золь-гель технологии были получены порошки LaCoO_3 , содержащие 0,5 % ПВП – (LCO 0,5); 1% ПВП – (LCO1); 2% ПВП – (LCO2) и 5% ПВП – (LCO5). Порошки всех составов проходили сушку в СВЧ-установке в течение 2 часов при мощности 90 Вт до полного удаления воды. Ксерогель после высушивания обжигали на воздухе в муфельной печи при температуре 800 и 900 °С с выдержкой 10 часов. Для сравнения был взят образец LaCoO_3 , содержащий 1% ПВП – (LCO1 К), где сушка ксерогеля проходила только в сушильном шкафу, а не в СВЧ-установке и, затем, обожжен в муфельной печи при температуре 800 и 900 °С с выдержкой 10 часов.

Ксерогели после высушивания были исследованы методом ИК-спектроскопии (SPECORD 80) в диапазоне волновых чисел 4000 – 400 см^{-1} . Для количественной оценки фазы LCO при введении различного количества гелеобразователя ПВП (0,5; 1; 2 и 5%) проводили рентгенофазовый анализ порошков в точке методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Tescan Vega II + энергодисперсионный анализатор INCA Energy 300). Размер частиц измеряли методом лазерной дифракции (Analysette 22 Microtec Plus). Площадь удельной поверхности порошков измеряли методом низкотемпературной адсорбции аргона БЭТ (Tristar).

Целью данной работы являлось изучение влияния количества гелеобразователя поливинилпирролидона на формирование фазового состава и размер кристаллов при различных температурах термообработки.

Результаты РЭМ и лазерной гранулометрии показали, что у порошков с увеличением концентрации ПВП при температуре термообработки 800 °С размер частиц находился в диапазоне от 0,24 до 0,39 мкм, а площадь удельной поверхности составляла от 2,6 до 4,1 $\text{м}^2/\text{г}$. У порошков при температуре термообработки 900 °С размер частиц варьировался от 0,31 до 1,0 мкм, а площадь удельной поверхности составляла от 1,0 до 3,2 $\text{м}^2/\text{г}$. Введение большого количества ПВП - 5 масс.% приводило к снижению размера частиц. При этом, такое содержание ПВП может привести к частичному самовоспламенению ксерогеля в СВЧ-установке даже при минимальной мощности излучения, а также разрушить состав ксерогеля. Более перспективным является введение добавки ПВП в количестве 1 масс.%.

Контрольный образец LCO1 К сушили в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 20 часов. У порошка после термообработки при 800 °С средний размер частиц составлял 0,43 мкм, а

площадь удельной поверхности 2,3 м²/г. При термообработке при 900 °С средний размер частиц уменьшался до 0,28 мкм, а площадь удельной поверхности возрастала до 3,5 м²/г. По сравнению с образцами, обработанными в СВЧ-установке, порошки после сушильного шкафа показали значительное увеличение количества конгломератов и более высокую плотность структуры. Но использование сушильного шкафа экономически не выгодно по сравнению с СВЧ-установкой.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. С. С. Стрельниковой, к.т.н. А. С. Анохину и всем сотрудникам лаборатории № 3 и № 20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00715-22-00.

Список литературы:

1. Яремченко А.А., Хартон В.В., Вискуп А.П., Ковалевский А.В., Наумович Е.Н., Вечер А.А. «Физико-химические свойства кобальтита лантана, легированного магнием». Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2001. - № 1. – С. 20–24. Минск БГУ.
2. Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г. Патент «Способ получения сложных оксидных соединений редкоземельных металлов». Заявка 2010109904/05, 2015.09.10. Дата заявки: 17.03.2010; Дата публикации: 10.10.2011.
3. Яковлева И.С., Надеев А.Н., Герасимов Е.Ю., Иванов Д.В., Довлитова Л.С., Сутормина Е.Ф., Сапутина Н.Ф., Литвак Г.С., Л. А. Исупова Л.А. «МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОВ LaMO₃ (M= Mn, Co, Fe) ИЗ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ НИТРАТНЫХ СОЛЕЙ». Кинетика и катализ, 2013, том 54(1), с 126-136.
4. Ковалевский А. В., Илющенко Н.Г., Варкин В.Н., Сорокина В.В. «Диффузионное насыщение никеля и кобальта цирконием, лантаном и иттрием в галогенидных расплавах» //Изв. вузов. Цвет. металлургия. – 1988. – №. 5. – С. 20–22.
5. Келсалл З., Хэмли А., Геогеган М. Научные основы нанотехнологий и новые приборы. Учебник-монография. Издательский дом «Интеллект», 2011. – 528 с. '

ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРНЫХ ИОНОВ НА СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКУЮ ПЕЧАТЬ СУСПЕНЗИЯМИ С КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

Ермакова Л.В.

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

Оксид алюминия (корунд) α -Al₂O₃, алюминий-иттриевый гранат Y₃Al₅O₁₂ (YAG) и гадолиний-алюминий-галлиевый гранат Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ (GAGG), активированные различными ионами переходных и редкоземельных металлов, являются важными широкозонными неорганическими материалами, подходящими для широкого спектра оптических приложений, в частности таких, как лазерные и сцинтилляционные материалы [1-4]. Керамика, в особенности прозрачная, имеет определенные преимущества перед монокристаллами [1, 2], прежде всего в диапазоне доступных размеров и цене, а кроме того, в возможности изготовления изделий сложной формы различными современными методами, например, с использованием 3D-печати [5]. Стереолитография по сравнению с другими методами 3D-печати, широко распространенными на практике, обеспечивает наиболее высокое пространственное разрешение, что особенно важно для таких областей, где требуется создание миниатюрных радиационно-, термически- и химически стойких керамических изделий высокой сложности [5]. В основе метода стереолитографии лежит послойная контролируемая полимеризация фоточувствительных мономеров при световом облучении. Поэтому крайне важно при печати керамическими материалами знать, как будет световое излучение источника в использованном 3D-принтере взаимодействовать с центрами окраски, вводимыми в суспензию или в исходные керамические порошки [5]. В последние годы подобный вопрос уже поднимался в работах российских [5, 6] и зарубежных ученых [7] на примере печати порошками на основе диоксида циркония, окрашенными кобальтсодержащими и др. неорганическими пигментами [6,7]. Однако, по сведению автора работы, в литературе практически отсутствует информация о влиянии таких важнейших активаторных люминесцентных ионов как Cr³⁺, Ce³⁺ и Tb³⁺ на стереолитографическую печать суспензиями с керамическими частицами гранатов и прочих оксидов.

В качестве дисперсного наполнителя фотоотверждаемых суспензий использовали (а) коммерчески доступный высокочистый (4N) нанокристаллический порошок α - Al_2O_3 ВМА-15 (Baikowski) и (б) высокочистые субмикронные порошки сложных оксидов со структурой граната, синтезированные самостоятельно, а именно $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, как белые “стехиометрического” состава, так и активированные добавкой церия или тербия. В суспензии с оксидом алюминия вводили тонкодисперсный порошок Cr_2O_3 (Ч.Д.А., ДЗХР) в качестве реакционной и окрашивающей добавки. Как органическую основу для изготовления суспензий использовали 1,6-гександиол диакрилат (HDDA, 80%, Sigma-Aldrich), являющийся своего рода стандартным модельным мономером. Суспензии на основе Al_2O_3 были приготовлены с наполнением 35 об.%, на основе гранатов – 30 об.%. Измерение глубины полимеризации суспензий и изготовление миниатюрных керамических объектов проводили на настольном 3D-принтере Ember Autodesk ($\lambda = 405$ нм, $W = 16,5$ мВт/см²). Используемое в данной работе прочее исследовательское оборудование и методики для характеристики порошков, суспензий и керамики описаны в [8].

В общем случае глубина полимеризации зависит от целого ряда факторов, таких как природа органической основы, вязкость суспензии, объемная доля керамического порошка, его природа, его дисперсность и степень дегазации суспензии. Однако если суспензии имеют общую органическую основу и готовятся единообразным образом, становятся важными иные факторы. Например, полученные в работе зависимости глубины полимеризации суспензий от дозы излучения в полулогарифмических координатах уравнения Джейкобса представлены на Рис. 1а (для Al_2O_3 и смесей Al_2O_3 с Cr_2O_3) и на Рис. 1б (для $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ активированного церием или тербием, полученного разными химическими методами и с разной температурой отжига). Можно заметить следующие общие для всех систем закономерности: с увеличением доли окрашивающей добавки кривая отверждения заметно выполаживается, меняются её ключевые параметры по сравнению с аналогичными суспензиями с белыми порошками. Видно, что прямая стереолитографическая печать порошком $\text{Gd}_{2,988}\text{Tb}_{0,012}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ требует меньшей дозы энергии для полимеризации слоя, тогда как с $\text{Gd}_{2,988}\text{Ce}_{0,012}\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ печать существенно затруднена, т.к. используемая нами длина волны 405 нм попадает на край поглощения церия в структуре GAGG [3,4]. Аналогичные результаты наблюдались и при сравнении систем на основе YAG и YAG:Ce. Отметим, что прямая стереолитографическая печать с длиной волны 365-460 нм (самая массовая в настоящий момент) порошками Al_2O_3 , активированными Cr^{3+} , невозможна в силу сильного поглощения света этой системой [2]. Снижение рассеяния света влияет на доступное латеральное и вертикальное разрешения при 3D-печати.

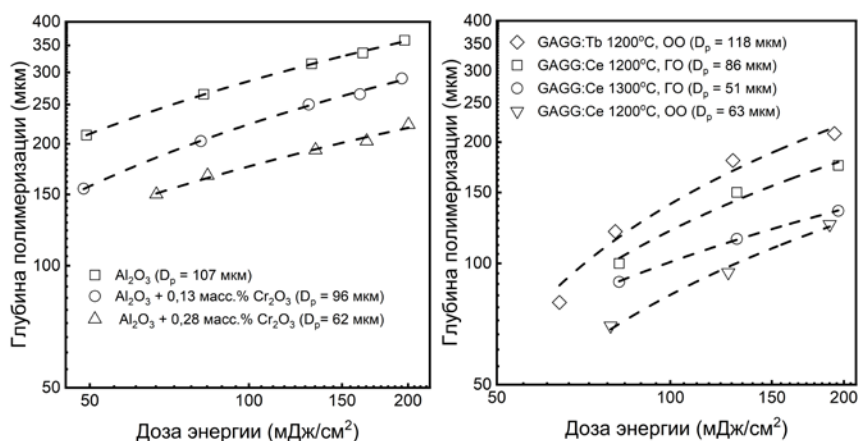


Рис. 1. – Зависимость глубины полимеризации от дозы энергии для суспензий на основе (а) смеси $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cr}_2\text{O}_3$ и (б) GAGG:Ce/Tb (ГО – гомогенное осаждение; OO – обратное осаждение)

Таким образом, была показана сильная зависимость оптических характеристик суспензии от температуры отжига и количества легирующей (окрашивающей) добавки в порошках простых и сложных оксидов. Впервые продемонстрирована возможность 3D-печати высокочистым Al_2O_3 в смеси с реакционной добавкой Cr_2O_3 в количестве 0,13 и 0,28 вес.%. После высокотемпературного отжига получена высокоплотная рубиновая керамика с периодической структурой с равномерным распределением хрома. Кроме того, проведена DLP 3D-печать суспензиями на основе порошков YAG и GAGG, активированных ионами Ce^{3+} и Tb^{3+} . После высокотемпературного отжига получена высокоплотная тонкостенная керамика сложной формы с толщиной стенки 200-400 мкм и размером отверстий 300-700 мкм.

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.х.н. Соколову П.С. (ИРЕА) и к.х.н. Кузнецовой Д.Е. (ИРЕА). Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2021-070 от 19.08.2021 в части методов рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Синтез и обработка порошков $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ и $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Tb$, а также изготовление сетчатых сцинтилляционных элементов на их основе выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00172, <https://rscf.ru/project/22-13-00172/> в НИЦ «Курчатовский Институт» - ИРЕА.

Список литературы:

1. Ji T., Wang T., Li H. et al. Ce³⁺ doped yttrium aluminum garnet transparent ceramics for high-resolution X-ray imaging // *Adv. Optical Mater.* – 2022. – Т. 10. – № 6. – С. 2102056.
2. Ratzker B., Wagner A., Favelukis B. et al. Effect of synthesis route on optical properties of Cr:Al₂O₃ transparent ceramics sintered under high pressure // *J. Alloys Compd.* – 2022. – Т. 913. – С. 165186.
3. Kaminskii A.A., Ueda K., Konstantinova A.F. et al. Refractive indices of laser nanocrystalline ceramics based on Y₃Al₅O₁₂ // *Crystallogr. Rep.* – 2003. – Т. 48. – №. 5. – С. 868-871.
4. Kozlova N.S., Busanov O.A., Zabelina E.V. et al. Optical properties and refractive indices of Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce³⁺ crystals // *Crystallogr. Rep.* – 2016. – Т. 61. – №. 3. – С. 474-478.
5. Ievlev V.M., Putlyayev V.I., Safronova T.V. et al. Additive technologies for making highly permeable inorganic materials with tailored morphological architectonics for medicine. // *Inorg. Mater.* – 2015. – Т. 51. – №. 13. – С. 1297-1315.
6. Goldberg M., Obolkina T., Smirnov S. et al. The influence of Co additive on the sintering, mechanical properties, cytocompatibility, and digital light processing based stereolithography of 3Y-TZP-5Al₂O₃ ceramics // *Materials.* – 2020. – Т. 13. – №. 12. – С. 2789.
7. Li Y., Wang M., Wu H. et al. Cure behavior of colorful ZrO₂ suspensions during digital light processing (DLP) based stereolithography process // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2019. – Т. 39. – №. 15. – С. 4921-4927.
8. Komissarenko D.A., Sokolov P.S., Evstigneeva A.D. et al. DLP 3D printing of scandia-stabilized zirconia ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2021. – Т. 41. – №. 1. – С. 684-690.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Si₃N₄-TiN

Ким К. А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, const552@gmail.com

Керамика нитрида кремния обладает рядом характеристик, благодаря которым изделия на ее основе активно применяются в современной технике. К преимуществам нитрида кремния относят сочетание низкой удельной массы и температурного коэффициента линейного расширения, высокой твердости и химической устойчивости [1-2]. Тем не менее, изготовление изделий из нитрида кремния с применением алмазных инструментов чрезвычайно сложно, что вносит ограничения, как в получении изделий сложных форм, так и в применении нитрид кремниевой керамики из-за дороговизны. В работах [3-5] были исследованы композиты на основе нитрида кремния и нитрида титана, которые обладают электропроводностью, что является главным условием метода электроэрозионной резки.

В данной работе методом горячего прессования получены керамические композиты Si₃N₄-TiN с использованием металлического титана, как прекурсора TiN. В качестве спекающей добавки использовали соединения алюминатов кальция CaO-Al₂O₃ эвтектического состава с температурой плавления T_{пл.} = 1371 °С. Исследовано влияние содержания TiN на механические свойства, фазовый состав и электропроводность. Температура обжига составляла 1650 °С.

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа керамических композитов с добавлением 5 и 15 мас. % металлического титана.

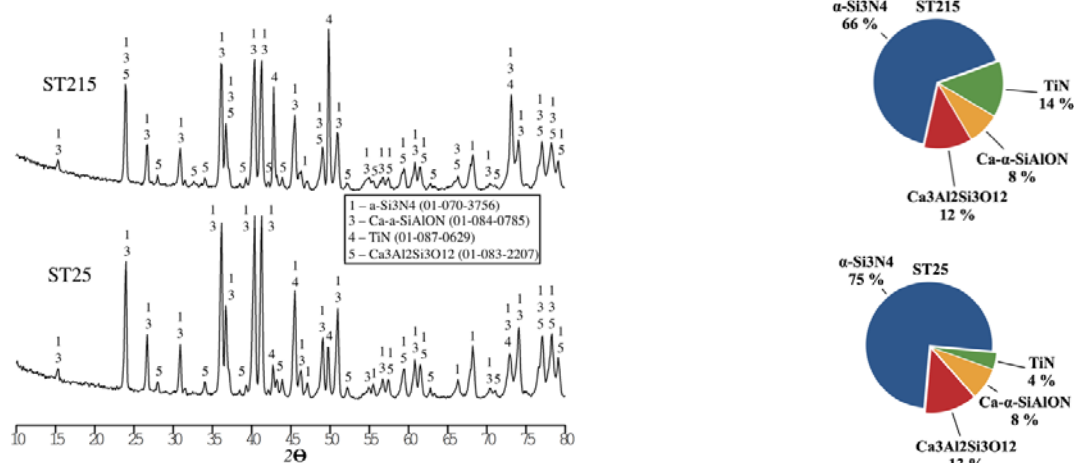


Рис. 1. – Результаты РФА анализа образцов с добавлением 5 и 15 мас. % Ti

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании нитрида титана, остаточного титана не было обнаружено, что говорит о полноте реакции азотирования.

Список литературы:

1. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Косолапова Т. Я. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения // М.: металлургия. – 1985. – Т. 161.
3. Zivkovic Lj., Nikolic Z., Boskovic S., Miljkovic M. Microstructural Characterization and Computer Simulation of Conductivity in Si_3N_4 -TiN Composites // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. No 1–2. P. 231–236.
4. Bellosi A., Guicciardi S., Tampieri A. Development and Characterization of Electroconductive Si_3N_4 -TiN Composite // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. No 2. P. 83–93.
5. Bracisiewicz M., Medri V., Bellosi A. Factors Inducing Degradation of Properties after Long Term Oxidation of Si_3N_4 -TiN Electroconductive Composites // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 202. No 3–4. P. 39–149.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА γ - Al_2O_3 С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Леонова Ю.О.

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

В настоящее время существуют различные методы получения ультрадисперсных материалов, которые можно разделить на две большие группы: основанные на диспергировании (измельчении) исходных материалов, так называемый способ «сверху-вниз» и способы, основанные на конденсации из атомарных и молекулярных образований - способ «снизу-вверх». [1] Способы, относящиеся к первой группе, имеют один существенный недостаток: химическая чистота и фазовый состав ультрадисперсного порошка зависит от исходного материала. Способы, использующие химические реакции позволяют контролировать форму и размеры частиц, фазовый и примесный составы. [2] Известно, что оксиды, имеющие одинаковый состав и форму частиц, но полученные разными способами, могут существенно отличаться физическими и химическими свойствами [3].

В данной работе получение порошка оксида алюминия осуществлялось с использованием метода обратного гетерофазного осаждения. Для этого навески нитрата алюминия растворяли в дистиллированной воде и кипятили раствор до насыщенного состояния. Полученный раствор распыляли горячим в осадитель комнатной температуры. В качестве осадителя взят 10-ти кратный избыток аммиака. Далее осадок промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем отфильтровывали и сушили в течении нескольких часов. Данный порошок представлял собой гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$), что подтвердили рентгенофазовые исследование порошка.

После сушки производили синтез оксидов. Для этого порошки нагревали в печи с нагревателями из карбида кремния в корундовых тиглях в течении 2 часов при различных температурных режимах: 500 и 700 °С.

Исследование фазового состава порошков синтезированных в интервале температур от 500 до 700 °С, показало, что порошок представлял собой γ - Al_2O_3 с кубической кристаллической решеткой.

Микрофотографии порошков $\text{Al}(\text{OH})_3$ и γ - Al_2O_3 со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega II представлены на рисунках 1-3.

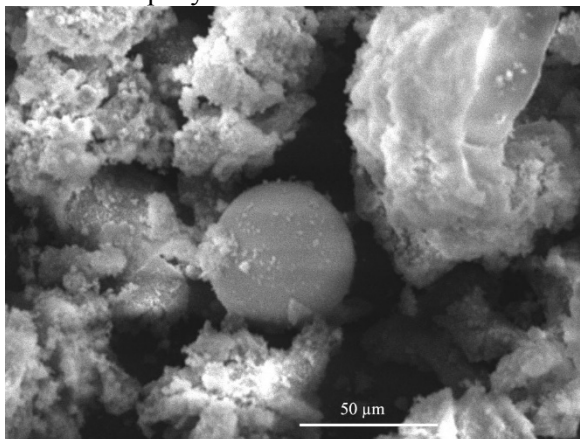


Рис.1. Микрофотографии порошка $\text{Al}(\text{OH})_3$ со сканирующего электронного микроскопа

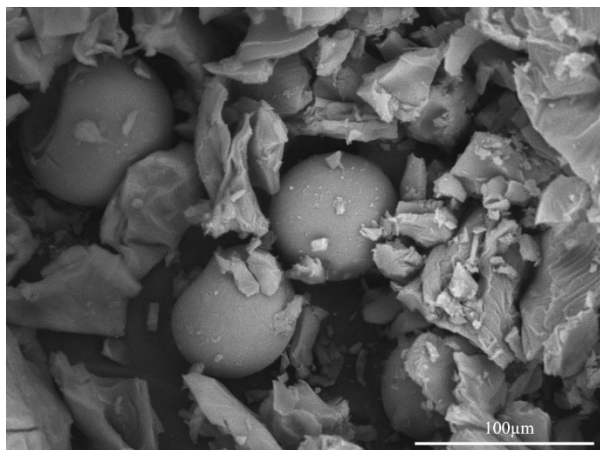


Рис.2. СЭМ порошка γ - Al_2O_3 , синтезированного при температуре 500 °С

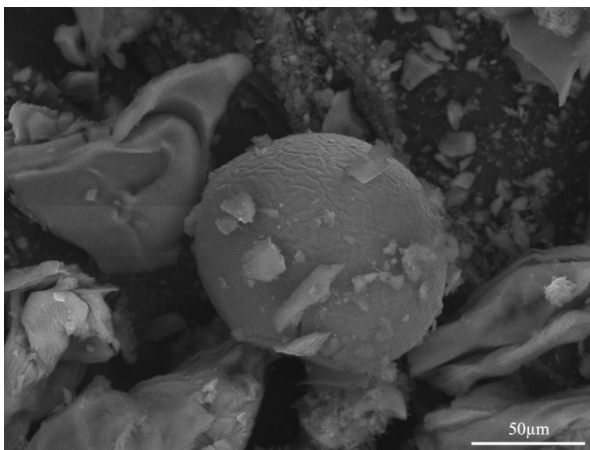


Рис.3. СЭМ порошка γ - Al_2O_3 , синтезированного при температуре 700 °С

На микрофотографиях видны частицы сферической формы, а также их осколки. Предположительно частицы сферической формы полые внутри и достаточно хрупкие.

Список литературы:

1. Ультрадисперсные наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. - Томск: Изд-во НТЛ, 2009. - 192 с.
2. Панасюк Г. П. и др. Новый метод получения наноразмерного порошка γ - Al_2O_3 // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – №. 10. – С. 1286-1291.
3. Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Цыганова М. А., Губайдуллина А. М., Власов В. В., Исламова Г. Г. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №6.

ГОРЯЧЕПРЕСОВАННАЯ КЕРАМИКА ИЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Мельников М. Д.^{1,2}

¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,

²Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева mixa4300@mail.ru

Оксинитрид алюминия является относительно новой и перспективной керамикой, которая в основном используется в таких областях, как абразивы и броневые материалы, благодаря своим высоким механическим и оптическим свойствам [1-3]. Из керамики на основе оксинитрида алюминия изготавливают компоненты обтекателей, ИК куполов, защит датчиков, мульти-спектральных окон и многих современных систем вооружения [4]. Синитрид алюминия - твердый раствор на основе фазы со структурой шпинели в системе Al_2O_3 -AlN, который имеет состав $Al_{(64+x)/3}O_{(32-x)}N_x$ ($0 < x < 8$) [5]. Согласно Макколи [6], при значении x равном 5, фаза Алон с формулой $Al_{23}O_{27}N_5$ считается наиболее стабильной.

На протяжении многих лет для получения керамики AlON использовались различные методы, включая горячее прессование, спекание и горячее изостатическое прессование. Эти методы применялись не только к порошкам AlON, но и к смесям Al_2O_3 и AlN в различных соотношениях. продукт, реакционное спекание Al_2O_3 и AlN является предпочтительным методом синтеза [2, 7]

Оксинитрид алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$ получали твердофазным методом из смеси порошков нитрида алюминия (ИСМАН РАН) и гидроксида алюминия (ХЧ). Исходный порошок нитрида алюминия был получен в ИСМАН РАН методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, имеет состав: N_2 - н/м 33,0 мас.%, O_2 - н/б 1,2 мас.%, Fe - н/б 0,1 мас.%, C - н/б 0,05 мас.%; содержание основного вещества - не менее 96 %. Исходные порошки нитрида алюминия и гидроксида алюминия смешивали в планетарной мельнице.

Оксинитрида алюминия и получение керамики осуществляли в одну технологическую стадию. Смесь порошков формовали в виде цилиндра с диаметром 25 мм методом одноосного двустороннего прессования с удельным давлением 100 МПа. Затем отпрессованный сырец помещали графитовую пресс-форму, нагревали в среде азота до температуры 1850 °С и выдерживали 15 минут в печи горячего прессования. Затем прикладывали удельное давление 30 МПа и выдерживали в течении 30 мин.

В ходе синтеза и горячего прессования был получен монофазный керамический образец. Изучены фазовый состав, плотность, прочность при изгибе, микротвердость и коэффициент температурного линейного расширения.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ю.Ф. Каргину и всем сотрудникам лаборатории №33 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а. Методическая часть работы (РФА, СЭМ, дилатометрия, микротвердость по Виккерсу, плотность) выполнялась в соответствии с государственным заданием № 075-00715-22-00.

Список литературы:

1. Tabary P., Servant C., Alary J. A. Microstructure and phase transformations in the AlN–Al₂O₃ pseudo-binary system //Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Т. 20. – №. 7. – С. 913-926.
2. Cheng J., Agrawal D., Roy R. Microwave synthesis of aluminum oxynitride (ALON) //Journal of materials science letters. – 1999. – Т. 18. – №. 24. – С. 1989-1990.
3. Filiz Cinar Sahin, Halide Esra Kanbur, Burcu Apak. Preparation of AlON ceramics via reactive spark plasma sintering // Journal of the European Ceramic Society. Volume 32, Issue 4, April 2012, Pages 925-929
4. R. Klement, S. Rolc, R. Mikulikova, J. Krestan, Transparent armour materials, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 1091–1095.
5. Yamaguchi, G. and Yanagida, H., Study on the reductive spinel—a new spinel formula AlN–Al₂O₃ instead of the previous one Al₃O₄. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1959, 32, 1264–1265.
6. McCauley J. W., Viechnicki D.J., Corbin N.D., Corkum D.H. Stability of a spinel phase in the Al₂O₃–AlN system // Ceram. Soc. Bull. 1977.Vol. 56(3). P.301.
7. A. S. Lysenkov, I. A. Timoshkin, Yu. F. Kargin, D. D. Titov, A. Yu. Fedotov, A. A. Ashmarin and A. E. Baranchikov. Synthesis of Aluminum Oxynitride (AlON) and Study of the Properties of Ceramics Based on It // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol. 7, No. 4, pp. 517–519.

ЦИРКОНИЕВАЯ КЕРАМИКА, ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННАЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ СВЕТОДИОДНОЙ ПРОЕКЦИИ (3D-ПЕЧАТИ)

Оболкина Т.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, obolkina11@gmail.com

Эндопротезирование является современным способом хирургического лечения при заболеваниях и последствиях травм крупных суставов. Большую часть рынка занимают имплантаты стандартных размеров, что повышает риск осложнений и повторного ревизионного вмешательства. С приходом аддитивных технологий изготовление индивидуальных эндопротезов становится возможным и доступным. На сегодняшний день одной из актуальных задач является разработка материалов, адаптированных для технологий 3D-печати. Особое место среди материалов применяемых в эндопротезировании (в паре трения) занимает композиционная керамика на основе диоксида циркония, дисперсно-упрочненного оксидом алюминия (Alumina-toughened zirconia, ATZ), которая привлекла значительное внимание в основном из-за присущих свойств оксиду алюминия, (высокая твердость и высокая жесткость) и диоксиду циркония (высокие показатели прочности и трещиностойкости).

Для улучшения разрешения 3D-печати, используются цветные керамические порошки [1]. Однако работ, посвященных получению и исследованию ATZ материалов, содержащих модифицирующие добавки, для трехмерной печати мало. Наибольший интерес представляет добавка на основе марганца. В работе [2] выявлено положительное влияние добавок MnO_2 на механические свойства циркониевой керамики, стабилизированной 3 мол.% Y_2O_3 . Также в ряде работ отмечены антибактериальные свойства соединений марганца, а также его окрашивающие способности. Поэтому актуальной задачей является разработка составов ATZ, адаптированных для трехмерной печати.

В данной работе были получены и исследованы композиционные керамические изделия ATZ (Al_2O_3 до 10 масс.%), содержащие марганец.

3D-печать изделий проводили методом цифровой светодиодной проекции Digital Light Processing (DLP) на суспензиях порошок-полимер, полученных на основе акрилатного фотополимера (Метакрил-1). Печать изделий выполнялась на 3D-принтере Photon S (Китай) с длиной волны $\lambda=405$ мкм. Для удаления фотополимера напечатанные изделия обрабатывали методом низкотемпературного пиролиза в атмосфере азота. Полученные неплотнospеченные изделия обжигали при температуре 1500 °C на воздухе, скорость нагрева 6 °C/мин.

По данным растровой электронной микроскопии образец состава ATZ, не содержащий марганец, после обжига характеризовался равномерной поровой микроструктурой и отсутствием трещин. Размеры пор составляют от 200 – 300 нм. Микротвердость таких изделий составляет $8,5\pm 0,4$ ГПа, трещиностойкость $6,4$ МПа·м^{1/2}. Образцы состава ATZ, содержащие марганец, после обжига характеризовались более плотной микроструктурой, чем образцы без марганца, также равномерной поровой микроструктурой и отсутствием трещин. Микротвердость изделий составляет $11,7\pm 0,6$ ГПа, трещиностойкость $6,9\pm 0,3$ МПа·м^{1/2}.

Таким образом, было установлено, что введение марганца приводит к улучшению механических свойств напечатанных керамических изделий.

Автор работы выражает глубокую благодарность чл.-корр. РАН, проф., заслуженному деятелю науки РФ Баринову С.М., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., научному руководителю к.т.н. Гольдберг М.А., всем сотрудникам лаборатории керамических композиционных материалов №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Li Y. et al. Cure behavior of colorful ZrO₂ suspensions during Digital light processing (DLP) based stereolithography process // J Eur Ceram Soc. Elsevier, 2019. Vol. 39, № 15. P. 4921–4927.
2. Ramesh S., Meenaloshini S., Tan C. Y., Chew W. K., Teng, W. D. Effect of manganese oxide on the sintered properties and low temperature degradation of Y-TZP ceramics // Ceramics International. Elsevier, 2008. Vol. 34, № 7. P. 1603–1608.

СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНО- CeO_2

Пономарев И.В.

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

В настоящее время для изготовления компонентов различных устройств, используемых в медико-биологической, химической, космической промышленности и особенно в энергетике, требуются новые материалы с улучшенными свойствами. Особый интерес представляют собой суперконденсаторы, для производства которых необходимы наноматериалы, обладающие специфическими физико-химическими свойствами [1]. В качестве исходных материалов для изготовления суперконденсаторов разработчиками востребована керамика на основе графена и оксидов различных металлов, например, цинка [2]. Однако они способны выдержать только малое количество рабочих циклов [3]. В качестве перспективных графен-содержащих материалов в последнее время рассматриваются композиты на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности, оксида церия [4]. Однако публикации, касающиеся их получения и использования, стали появляться только недавно. Практически единичные публикации содержат сведения об исследованиях композитов на основе CeO_2 и производных графена (окисленного или восстановленного окисленного графена), которые, как известно, не обладают всем комплексом уникальных электронных свойств чистого (бескислородного) графена. Его получение и сохранение представляют собой проблемы, которые затрудняют использование графена в процессах получения композитов.

Настоящая работа посвящена синтезу наноструктурированного композита на основе бескислородного графена и CeO_2 и сравнительному исследованию морфологии нанокompозита и нано- CeO_2 , из которого он был синтезирован. Нанопорошок CeO_2 и суспензию графена получали разработанными в ИМЕТ РАН ранее способами, в которых использованы золь-гель и сонохимический подходы [5-7]. Нанопорошки CeO_2 синтезировали, используя в качестве исходного материала нитрат церия, а в качестве стабилизатора золь и комплексообразователя – додециламин и ацетилацетон соответственно. Термообработку полученного геля и кристаллизацию CeO_2 проводили при 500°C . Суспензию графена получали в смеси изопропанол-вода (1:1, об.), используя ультразвуковую установку Sonoswiss SW1H. Характеризацию полученных композитных порошков проводили с использованием комплекса инструментальных методов, включающего рентгеновскую дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию, дифракцию электронов, адсорбцию-десорбцию N_2 и элементный анализ.

По данным рентгеновской дифракции, нано- CeO_2 представлял собой флюорит (сингония – куб) со средним размером кристаллитов 13 нм и удельной поверхностью (БЭТ) $68 \text{ м}^2/\text{г}$. Для получения композита была использована суспензия многослойного бескислородного графена в водно-спиртовой смеси. После нанесения менее 0,61 мас.% графена на нано- CeO_2 величина БЭТ-поверхности композита составляла $45 \text{ м}^2/\text{г}$. Сокращение БЭТ-поверхности, по-видимому, обусловлено тем, что лист графена, обволакивающий нанокристаллы CeO_2 , блокирует часть пор и препятствует адсорбции молекул азота на них.

По данным ПЭМ (Рис. 1а-в), порошок наноструктурированного композита графен- CeO_2 состоял из агломератов с размерами 20-60 нм, имевших графеновые оболочки толщиной 3-5 нм. Кристаллиты CeO_2 внутри этих образований имели размеры от 3 нм и были хаотически ориентированы. На Рис. 1а-в видно, что кристаллиты CeO_2 внутри агломератов «обернуты» графеновыми листами, и не прилегают плотно друг к другу. Морфология порошков чистого нано- CeO_2 и композита различна, так, размеры агломератов последнего значительно меньше, чем нанопорошка исходного оксида, поскольку в нем преобладают агломераты субмикронных размеров (Рис. 1г). Дифракция электронов (Рис. 1, вставка) свидетельствует о наличии в композите и графена, и ультрадисперсных разноориентированных кристаллитов CeO_2 . По данным элементного анализа, содержание углерода в композите составляло 0,61 мас.%.

Таким образом, разработан способ получения графен-содержащих композитов на основе CeO_2 , к очевидным преимуществам которого относятся прежде всего следующие: получение и последующее использование бескислородного графена (1); получение и последующее использование нанокристаллического CeO_2 (2); обеспечение равномерного распределения графена в композите на наноуровне (3); сохранение однофазности порошка CeO_2 при введении в него графена (4). Способ адаптирован к внедрению на отечественных производственных предприятиях, он является

перспективный для получения графен-содержащих наноструктурированных композитов, предназначенных для получения керамических материалов, в том числе мелкозернистых, широкого спектра назначения.

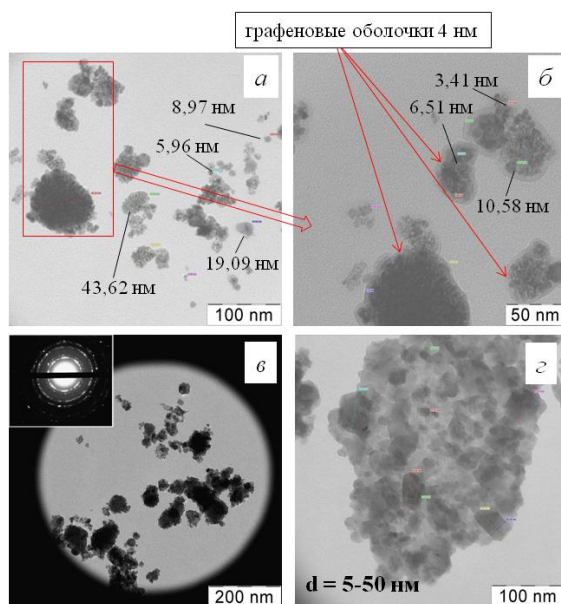


Рис. 1. Данные ПЭМ для композита графен-CeO₂ (а-в), нано-CeO₂ (г) и дифракция электронов на композите (вставка)

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию № 075-00715-22-00.

Автор выражает благодарность за помощь в работе научному руководителю к.х.н., Трусовой Е.А., к.т.н. Абрамчуку С.С., к.х.н. Шелехову Е.В., к.х.н. Коновалову А.А. за помощь в характеристике синтезированных объектов, аспиранту Афзал А.М. за каждодневную товарищескую поддержку.

Список литературы:

1. Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K. The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications: in 2 volumes. Weinheim. Wiley-VCH. – 2006. – 761 p.
2. Saranya M., Ramachandran R., Wang F. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. – 2016. – 1(4). – P. 454-460.
3. Halder A., Zhang M., Chi Q. Electrocatalytic applications of graphene-metal oxide nanohybrid materials // Advanced Catalytic Materials: Photocatalysis and Other Current Trends. – 2016. – P. 379-413.
4. Mazloum-Ardakani M., Mohammadian-Sarcheshmeh H., Naderi H. et al. Fabrication of a high-performance hybrid supercapacitor using a modified graphene aerogel/cerium oxide nanoparticle composite // Journal of Energy Storage. – 2019. – 26. – 8 p.
5. Заявка на патент РФ № 2022104504 от 21.02.2022. Способ получения наноструктурированных композитов на основе бескислородного графена и оксидов алюминия и церия. Трусова Е.А., Пономарев И.В., Афзал А.М.
6. Трусова Е.А., Вохминцев К.В., Хрущева А.А., Писарев А.А. Технология ультрадисперсных продуктов для мелкозернистой керамики // Химическая технология. – 2013. – Т. 5. – С. 269-279.
7. [Trusova E.A.](#), [Kotsareva K.V.](#), [Kirichenko A.N.](#) et al. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // [Advances in Materials Science and Engineering](#). – 2018. – 2018. – 11 p.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА, НАПОЛНЕННОГО ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Преображенский И.И.^{1,2}

¹Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Полигидроксибутират (ПГБ) является биоразлагаемым и биосовместимым полимером, который можно рассматривать в качестве кандидата для получения новых биоматериалов [1-3], но материалы на основе ПГБ характеризуются низкими прочностными свойствами [4]. За счет наполнения таких материалов неорганической фазой, например фосфатами кальция, которые также являются биосовместимыми [5, 6], возможно улучшение биологических свойств и биоактивности такого композита. Целью данной работы явились получение композиционных материалов на основе ПГБ, наполненного трикальцийфосфатом (ТКФ) и Zn-замещенным ТКФ (Zn-ТКФ), и изучение их физико-химических свойств.

Синтез пленок на основе ПГБ проводили методом электроспиннинга [7]. Неорганический наполнитель на основе ТКФ и Zn-замещенного ТКФ получали методом механоактивации [5]. Бруштитовые цементы на основе порошков после обжига при 900°C получали при затворении смеси ТКФ или Zn-ТКФ и монокальцийфосфата моногидрата приготовленным раствором лимонной кислоты. Для получения композиционного материала цементную пасту на основе ТКФ и Zn-ТКФ наносили с помощью шпателя на ПГБ. Для исследования поведения материала в условиях организма образцы помещали в модельные физиологический раствор и раствор Рингера с поддержанием постоянной температуры 36.6°C. Исследование микроструктуры образцов композитов проводили на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). В результате работы было показано, что наблюдается повышение прочности композитов на основе ПГБ, наполненных ТКФ или Zn-ТКФ, по сравнению с ненаполненными ПГБ, равномерное распределение наполнителя, а также полученные композиционные материалы подвергаются деструкции в модельных растворах, что делает эти материалы перспективными в регенеративной хирургии.

Автор выражает благодарность в.н.с. ИМЕТ РАН Фадеевой И.В. за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда РФН № 22-23-00278.

Список литературы:

1. Sousa R.C., Viana V.G., Meneses L.F., Maia Filho A.L., Santos F.E., Azevedo M.M. et al. In vivo evaluation of bone repair guided with biological membrane based on polyhydroxybutyrate and norbixin // J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomaterials. – 2022. – V. 110. – № 4. – P. 743-754.
2. Ольхов А.А., Панкова Ю.Н., Косенко Р.Ю., Гольдштрах М.А., Маркин В.С., Иорданский А.Л. Матрицы контролируемого высвобождения лекарственных веществ на основе композиций полиамид—полигидроксибутират // Химико-фармацевтический журнал. – 2018. – Т. 52. – № 1. – С. 47-53.
3. Ольхов А.А., Тюбаева П.М., Зернова Ю.Н., Курносков А.С., Карпова С.Г., Иорданский А.Л. Структура и свойства биополимерных волокнистых материалов полигидроксибутират-металлокомплексы порфирина // Российский химический журнал. – 2019. – Т. 63. – № 2. – С. 17-25.
4. Zhang B., Huang C., Zhao H., Wang J., Yin C., Zhang L., Zhao Y. Effects of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers on the structure and properties of polyhydroxybutyrate nanocomposites // Polymers. – 2019. – V. 11. – № 12. – ID. 2063.
5. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринков С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 738-745.
6. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Пуляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 8. – С. 1601-1603.
7. Asl M.A., Karbasi S., Beigi-Boroujeni S., Benisi S.Z., Saeed M. Evaluation of the effects of starch on polyhydroxybutyrate electrospun scaffolds for bone tissue engineering applications // Int. J. Biol. Macromolecules. – 2021. – V. 191. – P. 500-513.

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ АНИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Рашитова К. И.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, *Rashitovaki@gmail.com*

Аналитические исследования водных сред на количественное содержание таких гидрофильных анионов, как карбонаты, сульфаты и фосфаты являются важной задачей в биомедицинских и экологических исследованиях. Сейчас для решения данного вопроса используются дорогостоящие приборные методы, которые не позволяют проводить исследования в реальном времени. По этой причине привлекательной возможностью для решения этой проблемы становятся химические сенсоры – ионоселективные электроды (ИСЭ) – как недорогие и простые устройства для экспрессного и точного анализа химических веществ в широком диапазоне концентраций и с высокой селективностью. Также их преимуществом является возможность управления сенсорными свойствами в широких пределах за счёт модификации мембраны электрода. Несмотря на большое количество разнообразных сенсоров подобного типа для определения неорганических катионов и анионов, разработка сенсоров, высокоселективных к гидрофильным анионам, является всё ещё не решённой задачей, поскольку такие ионы обладают низким сродством к неполярным мембранам.

Данная работа посвящена созданию высокоэффективных пленочных анион-чувствительных потенциометрических сенсоров с жидкостным заполнением с использованием до сих пор не описанного в литературе подхода – модификации полимерных пластифицированных мембран неорганическими наночастицами различной природы для увеличения их гидрофильности и сорбционной активности. На предыдущих этапах работы было показано, что наличие наночастиц в мембране приводит к ион-селективной активности. Поэтому главной задачей на данном этапе стало изучение влияния природы используемых наночастиц на аналитические характеристики сенсоров.

Для изготовления мембран использовали стандартные компоненты – поливинилхлорид (ПВХ) и о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), а также наночастицы магнетита, диоксида олова и гидроксиапатита с размерами менее 20 нм и формой, близкой к сферической. При планировании работы мы руководствовались предположением о том, что заряд поверхности наночастиц должен оказывать значительное влияние на их сорбционную активность против анионов. В связи с этим, было необходимо получить наночастицы с как можно более близкими морфологическими параметрами (оказывающими влияние на структурные свойства композитной мембраны) и максимально различным значением дзета-потенциала, который используется для оценки заряда поверхности наночастиц. Для этого были успешно применены синтетические подходы, развиваемые в группе синтеза и исследования наночастиц и наноструктурированных материалов Института химии СПбГУ. Оценка гидрофильности полученных мембран проводили путем измерения угла смачивания; для всех модификаторов он составил около 90 градусов, что указывает на незначительное влияние модификатора на этот параметр.

Аналитические характеристики полученных сенсорных мембран для потенциометрического определения анионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- были изучены в водных растворах в нейтральной, кислой и щелочной среде. Установлено, что мембраны, модифицированные Fe_3O_4 , обладают анионной чувствительностью в нейтральной и кислой среде; мембраны, модифицированные SnO_2 и гидроксиапатитом, демонстрируют анионную чувствительность только в кислой среде. Для всех мембран чувствительность к липофильным ионам ниже, чем к гидрофильным; кроме того, для двухзарядных анионов, в отличие от однозарядных, зарегистрирована практически нернстовская чувствительность. Особо необходимо отметить, что величины чувствительностей сенсоров линейно зависят от дзета-потенциалов модификаторов, что подтвердило правильность предпосылок работы.

Таким образом, впервые было изучено влияние природы неорганических наночастиц, используемых в роли модификаторов сенсорных мембран, на потенциометрический отклик ИСЭ. Выявленные зависимости открывают перспективы значительного улучшения чувствительности и селективности ион-селективных сенсоров к анионам.

Автор работы выражает благодарность научным руководителям д.х.н., профессору кафедры аналитической химии Кирсанову Д.О. и к.х.н., доценту кафедры общей и неорганической химии Осмоловской О.М., а также Ресурсным центрам СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы

исследования поверхности», «Наноконструирование фотоактивных материалов (Нанофотоника)», «Оптические и лазерные методы исследования».

ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ SiO₂ АЭРОГЕЛЕЙ

Сипягина Н.А.

*Россия, Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,
sipyagina.nataliya@gmail.com*

Аэрогели – твердые мезопористые материалы, обладающие высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Благодаря наличию таких характеристик аэрогели представляют интерес для применения в качестве катализаторов и носителей для катализаторов.

Целью данной работы являлось получение материалов, сочетающих свойства гомогенных и гетерогенных катализаторов. Нами были синтезированы SiO₂ аэрогели, содержащие фрагмент S(+)-фенилглицина или L-фенилаланина, выступающих в роли лигандов по отношению к ионам переходных металлов. Существует несколько подходов для иммобилизации переходных металлов в аэрогелях, в нашем случае были применены методики получения комплекса на стадии синтеза SiO₂ золя, а также сорбция ионов металла при обработке SiO₂ геля. Был образованы прочные комплексы меди и палладия, иммобилизованные в матрице гелей. Найдено, что при сушке в сверхкритическом CO₂ ионы оставались в степени окисления металла (+2), при сверхкритической сушке в изопропанолe происходило восстановление палладия до металла.

Аэрогели, содержащие палладий, были успешно протестированы в качестве катализаторов гидрирования C=C и C=O связей органических соединений различных классов, а также в качестве катализатора реакции кросс-сочетания, приводящей к образованию новой C-C связи. Найдено, что катализаторы, содержащие фрагмент S(+)-фенилглицина, обладают некоторой степенью стереоселективности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 19-73-20125.

Автор выражает признательность научному руководителю, проф. Лермонтову С.А. за помощь в подготовке тезисов доклада.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ SiO₂, Fe₂O₃, NiO, Cr₂O₃ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YSZ

Смирнов С.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, films20-10@ya.ru

Установлено влияние комплексных добавок, содержащих SiO₂, Fe₂O₃, NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃, Y₂O₃ на механические свойства, фазовый состав, микроструктуру, усадку, пористость ZrO₂ керамики. В результате введения добавок удалось существенно повысить активность материала к спеканию. снизить температуру спекания до 1100 °С. Таким образом получены плотные нанокристаллические материалы с размером кристаллов 50-70 нм, прочностью при изгибе до 655 МПа. Полученные составы керамики были использованы при печати DLP методом с использованием модифицированного оборудования в соотношении фотополимер-керамика от 1:1 до 1:1,22.

Для достижения высоких механических свойств циркониевой керамики, необходимо учесть множество факторов, таких как размер кристаллитов, фазовый состав, микроструктура. Снижение температуры спекания керамических материалов делает возможным получение керамики с меньшим размером зерна, путем снижения процесса рекристаллизации, а также требует меньшего количества стабилизатора для избегания тетрагонально-моноклинного перехода в процессе остывания, все это приводит к большей прочности конечной структуры [1,2]

Влияние SiO₂. Прочность на 3-х точечный изгиб для образцов без добавок СК2 (3YSZ) равномерно увеличивалась до плотноспеченного состояния при 1350 °С и составила 571 МПа, а трещиностойкость 7,1 МПа*м^{1/2}. При увеличении температуры до 1450 °С прочность незначительно падает до 510 МПа, что связано с процессом рекристаллизации – размер зерен увеличился.

Материал СК2Т с добавкой SiO₂ получил более высокие значения прочности при температуре до 1150 °С, максимальная прочность составила 790 МПа, а трещиностойкость 11 МПа*м^{1/2}. По микроструктуре видно влияние SiO₂ в виде наличия мелкого зерна (возможно комплексные соединения) и более равномерное распределение α-Al₂O₃ в объеме образца (темные пятна) по

сравнению с аналогичными температурами для чистого материала. Составы с силикатом натрия показали более низкие значения механической прочности (на 15% ниже).

Влияние переходных металлов. Наиболее эффективно на процесс спекания повлиял оксид железа (III) материал (СК21F3). При этом несмотря на неполное спекание ($\rho_{\text{откр}} = 13\%$) прочность составила 535 МПа. По сравнению с чистым СК2, добавка Fe_2O_3 , повысила прочность во всем диапазоне температур на 26%. Микроструктура и фазовый состав не изменились.

Керамика с добавкой оксида никеля (II) (СК21N3) показала самые высокие значения прочности до 854 МПа при 1450 °С. При более низких температурах спекание идет хуже, чем у чистого материала. Вероятно, NiO препятствует росту кристаллов образуя комплексные соединения по границам зерен ZrO_2 , как и SiO_2 .

Керамика с добавкой оксида хрома (III) (СК21С3) имела самые низкие показатели прочности на изгиб на всем интервале температур. Однако, несмотря на низкую закристаллизованность и высокую открытую пористость была обнаружена высокая стойкость к истиранию (требуется продолжение исследования).

Влияние комплексной добавки, интенсифицирующей спекание. Керамика, содержащая SiO_2 и Fe_2O_3 , показала лучшие механические свойства при температурах до 1250 °С. При 1100 °С прочность соответствовала 655 МПа. Размер кристаллов до 50 нм. При увеличении температуры до 1450 °С прочность падает. Важно отметить, что при 1100 °С, рентгенограмма свидетельствует о большей степени закристаллизованности, чем в случае 1450 °С. При этом материал плотноспеченный на всем интервале спекания ($\rho_{\text{откр}} < 1\%$). На микрофотографиях при 1450 °С видна особая морфология кристаллов шарообразной формы по сравнению со всеми остальными составами, кроме того, в основном кристаллы большего размера (400 нм) по сравнению с другими составами, но встречаются и особо крупные до 2 мкм.

Исследование и спекание нанодисперсных порошков ZrO_2 было выполнено при финансовой поддержке гранта «Стипендия Президента РФ» СП-1637.2021.4. За совместно проведенные исследования автор работы выражает благодарность сотрудникам ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Trunec M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics // Ceram - Silikaty. – 2008.
2. Silva L.B, Acchar W, Silva VM. Study of the sintering dental ceramic waste from $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system // In: Materials Science Forum. – 2017.

СИНТЕЗ КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЙЛОКА

Фролова М.Г.

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

Метод жидкофазного силицирования достаточно широко известен и изучен, и зачастую применяются для получения карбидокремниевых материалов. Парафазное силицирование углеродных заготовок является сравнительно новым, но не менее перспективным вариантом процесса силицирования [1, 2].

В основе процесса парофазного силицирования лежат следующие физико-химические процессы: испарение паров кремния с поверхности расплава кремния, массоперенос паров кремния механизмами диффузии и конвекции к поверхности каркаса и их фильтрация в объем среды, содержащей углерод; гетерогенное химическое взаимодействие паров кремния с углеродом, сопровождающееся образованием SiC [3].

Работа посвящена получению карбидокремниевый войлока методом парофазного силицирования углеродного войлока [4]. В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок кремния с содержанием примесей не более 0.01% (ООО "Платина") и углеродный войлок Карбопон В-22 с содержанием углерода не менее 99.9%. Процесс синтеза реализуется на базе вакуумной печи при температуре до 1550 °С в атмосфере аргона с давлением паров 0,2 атм [5].

Синтезированный карбидокремниевый войлок представляет собой текстильное полотно, в котором волокна с диаметром 5-7 мкм переплетены между собой (рис. 1). Волокна представляют собой кристаллиты карбида кремния, размер которых варьируется от нескольких десятков до сотен нанометров.

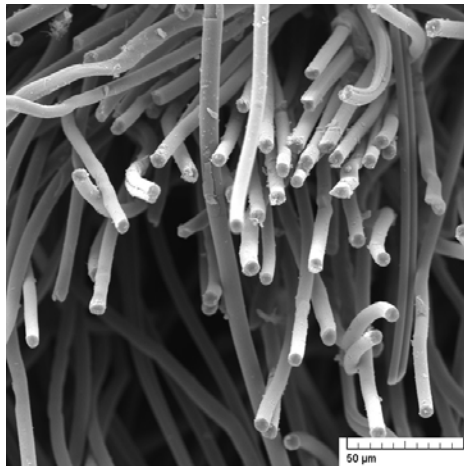


Рис. 1. – СЭМ синтезированного карбидокремниевого войлока

Карбидокремниевый войлок может быть использован в качестве химически стойких фильтрующих элементов, а также в качестве армирующего компонента для получения керамических композитов и градиентной керамики, пригодных для изготовления конструкционных деталей, работающих в окислительных средах, в широком интервале температур, в зоне воздействия ударных нагрузок и истирающих воздействий.

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Каргину Ю.Ф. и к.т.н. Лысенкову А.С.

Исследование было профинансировано стипендией Президента Российской Федерации № 472.2022.3. Методическая часть работы (СЭМ) выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00715-22-00

Список литературы:

1. Кулик В. И., Кулик А. В. Моделирование процессов получения композитов с SiC матрицей методом парофазного реакционного спекания // Сб. трудов. – 2012. – С. 76-85.
2. Zhou, Q. Fabrication of Cf/SiC composites by vapor silicon infiltration / Q. Zhou, S. Dong, X. Zhang [et al.] // Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89, № 7. P. 2338-2340.
3. Гаршин А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) // Новые огнеупоры. 2017. №. 4. С. 20-35.
4. Способ получения карбидокремниевый войлока. Лысенков Антон Сергеевич, Фролова Марианна Геннадьевна, Каргин Юрий Федорович, Титов Дмитрий Дмитриевич, Ким Константин Александрович. Патент на изобретение 2758311 С1, 28.10.2021. Заявка № 2021107781 от 24.03.2021.
5. Фролова М. Г. и др. Влияние газовой атмосферы на образование волокон SiC при силицировании углеродного войлока // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. №. 8. С. 1086-1091.

АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРОЛИЗА Н-БУТИЛАТА ТИТАНА ПРИ ПОМОЩИ ПИКОИНДЕНТЕРА HUSITRON PI95.

Челпанов В.И.

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

Многие материалы, изготовленные из различных структурных модификаций диоксида титана, находят широкое применение в современном мире. Для примера можно привести создание фотонных кристаллов со структурой прямого опала, применение в катализе и, в частности, в фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. В случае высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) одной из приемлемых микроструктурных форм являются сферические

частицы. Наиболее важными для микросфер, применяемых для ВЭЖХ, являются следующие параметры материала: узкое распределение по размерам микросфер, сферичность микрочастиц, активность поверхности, удельная площадь поверхности, размер пор.

В настоящей работе показан анализ механических характеристик микросфер диоксида титана, полученных при помощи разработанного нами простого и дешёвого метода синтеза, основанного на гидролизе *n*-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта. Для реализации процессов содержание воды в реакционных смесях составляло от 1000 до 5000 ppm. В ходе выполнения работы нами было исследовано влияние различных условий синтеза, таких как температура, начальные концентрации воды и *n*-бутилата титана, скорость высыхания продукта, незначительных добавок ионных веществ (NaOH, NaClO₄, Ba(OH)₂) на размер и монодисперсность получаемых микросфер. Варьированием условий синтеза нами были получены частицы со средним размером около 1,0 мкм и минимальным среднеквадратичным отклонением размера в ~ 8%. Во всем варьируемом диапазоне размеров частиц (~0,4 – 1,5 мкм) среднеквадратичное отклонение не превышает 20%. Синтезированные частицы были проанализированы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, динамического светорассеяния, низкотемпературной сорбции азота, а их химическая стабильность исследована с помощью масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой.

Для анализа механических свойств ранее был применен метод индентирования микросфер атомно-силовым микроскопом. В настоящей работе рассматривается процесс и результаты более точного индентирования микросфер *in situ* в ПЭМ CarlZeiss Libra 200FE при помощи пикоиндентера Nysitron PI 95 TEM (ограничение индентора по усилию составляет 1 мН, по перемещению - 1 мкм)

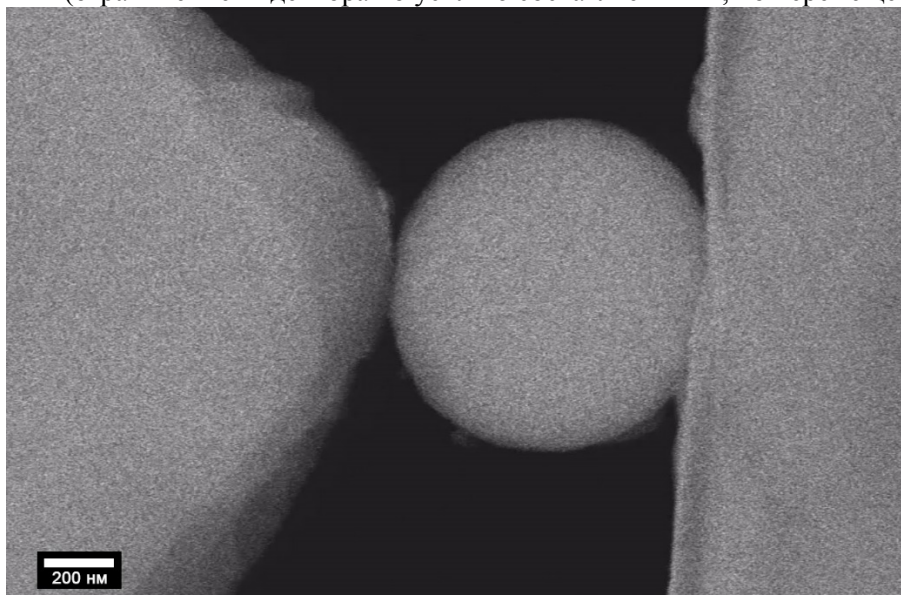


Рис. 1. РПЭМ изображение процесса индентирования микросферы пикоиндентером Nysitron PI 95

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Гаршеву А.В., к.х.н. Лебедеву В.А., Полубоярину А.С., Мелединой М.А., Смирнову Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПАЯНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАСПАЙКИ

Чернавская Е.Р.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», ekat_rom_form@mail.ru

В настоящий момент перед атомной промышленностью стоит вопрос об устойчивости ТВЭЛов к авариям с потерей теплоносителя (ЛОСА). Изготовленные из циркониевых сплавов оболочки используемых ТВЭЛов небезопасны в условиях аварии ЛОСА. Альтернативным материалом оболочек является карбид кремния, совмещающий в себе отличные прочностные и тепловые характеристики. Основной недостаток этого материала - высокую хрупкость, можно устранить, создавая композитные соединения SiC/SiC и C_f/SiC. Но при применении композитов трудно изготовить изделие необходимой формы. Одним из самых надежных и относительно дешевых способов получения изделий сложной геометрии из композитов является пайка [1]. Для соединения карбида кремния

перспективно проводить снижение температуры пайки для уменьшения уровня остаточных напряжений, что повысит надежность всей конструкции в целом [2]. В данной работе проведено изучение паяных соединений карбида кремния, полученные с использованием аморфного припоя $Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}$, а также проведена оценка возможности его пайки такими металлами, как Ti, V, Zr, Mo, Nb, Al, и эвтектическими сплавами систем Zr-V, Zr-Mo [3].

Исследования смачивание припоем поверхности SiC показали, что угол смачивания снижался от 35° до 23° при увеличении температуры выдержки от 720°C до 810°C . Прочность любого материала, в том числе паяного соединения, зависит от микроструктуры и фазового состава. Поэтому в данной работе проведен структурно-фазовый анализ паяного соединения полученного с использованием аморфного припоя при температурах пайки 720, 750, 780, 810°C с выдержкой 10 минут. Микроструктура практически не изменялась с изменением температуры пайки, что показано на рисунке 1. Отмечено, что припой хорошо проникает в открытую пористость керамики. С использованием методов дифракции обратно-рассеянных электронов и рентгенофазового анализа установлено, что матричной фазой (точка 1 на рисунке 1) возможно является соединение $(Zr,Ti)_2Cu$, в котором атомы циркония частично замещены атомами титана, включения (точки 2 и 3) представляют собой интерметаллиды бериллия $ZrBe_2$ и $TiBe_2$, а зона 4 предположительно содержит силицид Zr_3Si .

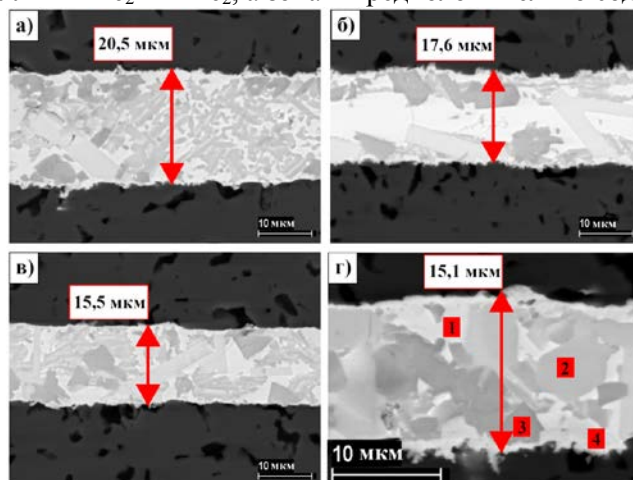


Рис.1. – Микроструктура соединений SiC / SiC, спаянных при а) 720°C ; б) 750°C ; в) 780°C ; г) 810°C при выдержке 10 мин

Максимальная прочность такого паяного соединения составила 201 ± 57 МПа (режим пайки 810°C – 10 мин). Разрушение паяного соединения начинается с расслоение на границе раздела $(Zr,Ti)_2Cu/SiC$, далее происходит скачек трещины от одной граничной стороны соединения к другой и распространение трещины через карбид кремния. Микротвердость соединения варьировалась от 3,6 до 3,9 ГПа и слабо зависела от режима пайки.

Для соединения, полученного пайкой при режиме 810°C – 10 мин проведены испытания на термостойкость. Соединение выдержало нагрев до 1450°C при растягивающей нагрузке 0,353 Н без разрушения, при этом произошло изменение микроструктуры и фазового состава. Основное изменение микроструктуры заключалось в растворении карбида кремния, а также в увеличении толщины паяного шва и образовании обширных пор. Паяный шов после высокотемпературного отжига состоял из матрицы на основе SiC с выделениями карбидов TiC и ZrC.

Дисилициды тугоплавких металлов характеризуются широким спектром интересных свойств, в частности высокие температуры плавления, стойкость к окислению. Анализ литературных данных показал, что условия и способ соединения карбида кремния с помощью тугоплавких металлов сильно влияет на выходные прочностные свойства полученного соединения [4,5]. Одним из способов снизить давление необходимое для соединения является обеспечение жидкофазной реакции между припоем и карбидом кремния по время пайки. Так как диапазон температур пайки тоже ограничен (перекристаллизация SiC при 1700°C), этого можно добиться путем подбора эвтектического соотношения металлов-припоев.

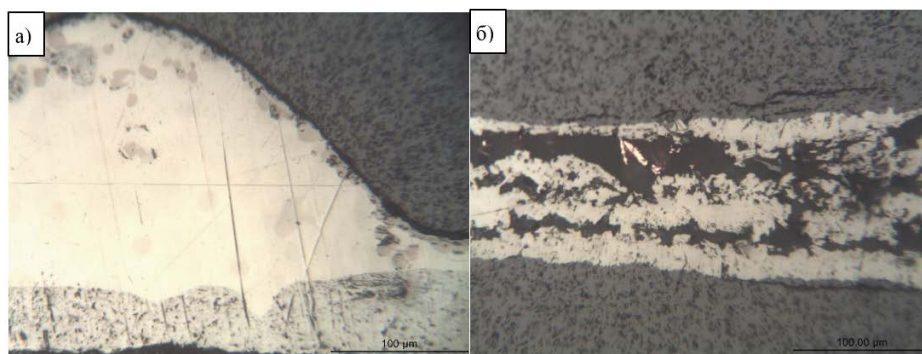


Рис.2. Микроструктура паяного шва, спаянного припоем а) $Zr_{2,4}V$ при температуре 1650 °С, б) Ti при 1500 °С

Пайка такими металлами как ниобий, цирконий, молибден, а также эвтектические сплавы $Mo-Zr$ не привела к созданию неразъемных соединений из карбида кремния при температурах пайки 1500–1650 °С без внешнего давления. Соединение карбида кремния алюминием без давления возможно только при температуре от 1600 °С, коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) возникающих соединений Al_4C_3 , Al_4SiC_4 близок к КТЛР карбида кремния, но при этом в микрошлифе не обнаруживается материал паяного шва. Пайка такими металлами как Ti , V и эвтектическим сплавом $Zr-V$ позволяет получить неразъемное соединение карбида кремния. Термодинамический анализ показывает возможность образования тугоплавких фаз Ti_5Si_3 , V_5Si_3 , V_5Si_3 , Zr_5Si_3 . КТЛР этих силицидов отличается в большую сторону от КТЛР SiC , что приводит к образованию трещин как в SiC , так и в паяном шве. После пайки припоем $Zr-V$ в паяном шве был обнаружен реакционный слой.

В настоящей работе установлен фазовый состав и измерены прочностные свойства паяных соединений $SiC/Zr_{35}Ti_{25}Cu_{12}Be_{28}/SiC$. Максимальная прочность на срез составила 201 МПа. Эксперимент на термостойкость показал, что непосредственно после пайки при 810 °С происходит изменение фазового состава паяного шва (с образованием силицида циркония и карбидов титана/циркония). При использовании тугоплавких металлов, наилучшие результаты достигаются при пайке эвтектическим сплавом $Zr-V$. Однако требуется дальнейшая отработка режима пайки, и изучение структурно-фазового состояния соединений, а также исследование их прочностных свойств.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доценту НИЯУ МИФИ Иванникову А. А., и научному консультанту к.т.н., старшему преподавателю НИЯУ МИФИ Федотову И.В.

Список литературы:

1. E. Lugscheider, W. Tillmann Methods for brazing ceramic and metal-ceramic joints // *Materials and Manufacturing Processes*. – 1993. - №8. – p. 219-238.
2. D. Fan, J. Huang, X. Sun Correlation between microstructure and mechanical properties of active brazed Cf/SiC composite joints using $Ti-Zr-Be$ // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – №667. – p. 331-339.
3. A. Wiest, G. Duan, M. Demetriou $Zr-Ti$ -based Be -bearing glasses optimized for high thermal stability and thermoplastic formability // *Acta Materialia*. – 2008. – №56. – p. 2625-2630.
4. Joining of SiC , alumina, and mullite by the Refractory Metal— Wrap pressure-less process/ P. K. Gianchandani, V. Casalegno, S. Ambrois // *Applied Ceramic Technology*. – 2020. – p. 980-989.
5. B.V. Cockeram Flexural Strength and Shear Strength of Silicon Carbide to Silicon Carbide Joints Fabricated by a Molybdenum Diffusion Bonding Technique// *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – №88. – p. 1892-1899.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ СИНТЕЗА ПЕНТАБОРИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чувикина М.С.

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

Поликристаллический алмазный компакт (ПКА) широко используется в качестве резцов при разрушении горных пород, геологическом бурении и разведке, добыче нефти и газа. Для синтеза алмаза и производства ПКА с использованием кобальтовой связки требуются высокие давления (5 – 6 ГПа) и температуры (1700 – 1800 °С) [1]. При температурах выше 700 °С интенсивного абразивного трения во время высокоскоростного бурения, в следствие большой разницы значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) алмаза и кобальта ($\alpha = 1.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ – для алмаза и $\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для кобальта) расширение кобальтовой связки вызывает разрыв алмазных связей и растрескивание ПКА [2]. Возможным решением данной проблемы является разработка нового материала на основе пентаборида вольфрама WB_5 , сочетающего высокую твердость (70–80 ГПа) и термическую устойчивость (порядка 1700 °С) [3].

Вязкостью разрушения ($K_{IC} = 4 \text{ (МПа}\times\sqrt{\text{м}}/\text{с})$) [3 – 4]. Тем не менее, согласно диаграмме состояния системы W-B [5] получение WB_5 возможно при температуре выше 1700 °С в узком стехиометрического соотношения W и B. Таким образом целью работы является исследование возможности проведения синтеза пентаборида вольфрама WB_5 при температурах ниже 1700 °С.

В качестве исходных материалов для синтеза использовали порошок вольфрама с размерами частиц 1 – 4 мкм и порошок бора с размерами частиц 1–5 мкм, количество вольфрама в смеси составляло 50 % масс. В качестве связки использовали 3 % спиртовой раствор PVP (поливинилпирролидон). Образцы спекали в вакууме (10^{-5} Па) при температуре 1500 °С и 1600 °С выдержкой в течение 2 часов. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин.

Для определения интервала спечённого состояния было проведено исследование непрерывной линейной усадки в интервале температур от 20 до 1800 °С в атмосфере азота.

Измерения проводились на дилатометре DIL 402 C7G, NETZSCH Geraete.

Измерение истинной плотности с точностью $\pm 0,03\%$ проводили на газовом пикнометре Ultraruc 1200e (Quantachrome, США) в атмосфере гелия ОСЧ в режиме продувки в постоянном потоке газа. Расчет плотности производится встроенной вычислительной программой исходя из 30-ти циклов последовательных измерений.

Регистрацию рентгенодифракционных спектров образцов проводили на рентгеновском дифрактометре “UltimaIV” фирмы “Rigaku” (Япония) с вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором “D/teX”, Ni фильтром на первичном пучке, в $\text{CuK}\alpha$ - излучении в интервале углов 2θ от 9° до 100° с шагом съемки 0,02°.

Качественный рентгенофазовый анализ спеченных образцов показал, что при температуре синтеза 1500 °С образцы состоят из фазы WB_5 и примесной фазы WB_2 . При температуре синтеза 1600 °С образцы состоят из фазы WB_5 и примесной фазы WB_2 .

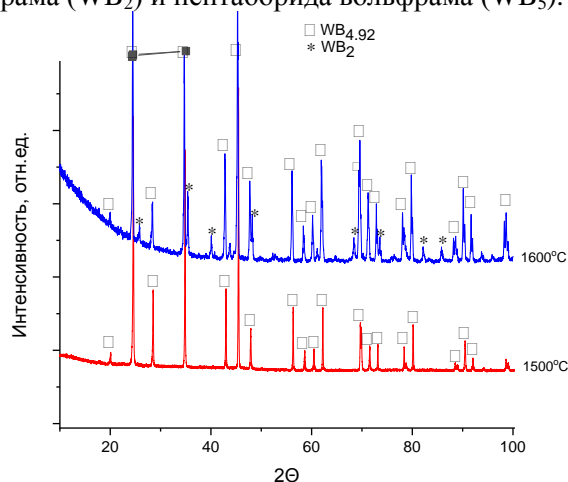


Рис. 1. – Результаты качественного РФА образцов, спеченных при 1500 °С и 1600 °С.

Значения истинной плотности для двух отдельных образцов, полученных при 1500 °С, составили $\rho_{n1} = 5,31 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{n2} = 5,32 \text{ г/см}^3$, тем не менее плотности для двух других отдельных образцов, полученных при 1600 °С, составили $\rho_{n1} = 4,97 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{n2} = 4,97 \text{ г/см}^3$, что объясняется наличием фазы WB_2 (примесной) и подтверждено на дифрактограмме (рис. 1).

Таким образом согласно полученным результатам качественного рентгенофазового анализа однофазный синтез пентаборида вольфрама WB_5 реализуем при температуре 1500 °С, поэтому

предложенный метод синтеза подходит для получения WB₅ при температуре на 20% ниже температуры синтеза по диаграмме состояния.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований к.т.н. А.С. Анохину (ИМЕТ РАН), к.т.н. С.С. Стрельниковой (ИМЕТ РАН), Е.А. Ермаковой (ИМЕТ РАН), к.т.н. В.П. Филоненко (ИФВД РАН), к.т.н. И.П. Зиброву (ИФВД РАН), к.т.н. А.Б. Михайловой (ИМЕТ РАН), И.В. Бондарю (ИМЕТ РАН) и к.т.н С.В. Конушкину (ИМЕТ РАН).

Список литературы:

1. Tkachenko, V. V., Filonenko, V. P., Andrianov, M. A., Ignatenko, O. V., & Anokhin, A. S. Superhard Composites with Homogeneous Microstructure and Nanosized Binder, Obtained by Reactive Sintering in the System cBN–Al–TiC//Glass and Ceramics, 2021, 77(9), pp. 379-383.
2. Khabashesku, V., Filonenko, V., Bagramov, R., Zibrov, I., & Anokhin, A. Nanoengineered Polycrystalline Diamond Composites with Advanced Wear Resistance and Thermal Stability// ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(49), pp. 59560-59566.
3. A. G. Kvashnin, H. A. Zakaryan, Changming Zhao, Yifeng Duan, Y. A. Kvashnina, Congwei Xie, Huaifeng Dong, and A. R. Oganov New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties// J. Phys. Chem. Lett. 2018, 9, 12, pp. 3470–3477.
4. Бражкин В.В., Бугаков В.И., Зибров И.П., Филоненко В.П., Оганов А.Р., Квашнин А.Г., Закиров А.Я., Осипцов А.А. Патент «Способ получения сверхтвердого материала и сверхтвердый материал на основе пентаборида вольфрама». Заявка 2018128234, 01.08.2018. Дата заявки: 01.08.2018; Дата публикации: 30.08.2019.
5. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник //М.: Машиностроение. – 1996. – Т. 1. – С. 992.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА, ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Шибаета В.Д.

*Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
vds@isc-ras.ru*

В последнее время функциональные материалы на основе различных глинистых минералов стали предметом интенсивных исследований в связи с возможностью их практического применения во многих отраслях промышленности, медицине, а также для решения разных экологических проблем. Глинистые минералы широко используются в повседневной жизни из-за их доступности, низкой стоимости, уникальной текстуре и физико-химическим свойствам, такими как: развитая удельная поверхность, высокие адсорбционные и ионообменные свойства, термическая стабильность и наличие активных центров различного происхождения.

Ионные жидкости (ИЖ) - класс низкотемпературных солевых расплавов с температурой плавления ниже 100 °С, состоящих из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов. Некоторые ИЖ остаются жидкими даже при комнатной температуре. Из-за их уникальных свойств, таких как широкий диапазон жидкого состояния (до минус 70–90 °С), высокой химической и термической стойкости, низкому давлению паров, негорючести и отличной сольватационной способности, ИЖ широко используются в различных отраслях промышленности.

В литературе имеются сведения об использовании ИЖ в энергетических устройствах, например, в качестве электролитов для аккумуляторов, конденсаторов, солнечных элементов. Следует отметить, что ИЖ можно использовать в устройствах, работающих длительное время при повышенных температурах. ИЖ являются хорошими растворителями для широкого спектра неорганических, органических и полимерных материалов. Они широко используются в зеленой химии как альтернативные растворители в органическом синтезе.

В последние два десятилетия внимание ученых было посвящено ионным жидкостям как модификаторами слоистых алюмосиликатов и созданию новых типов ионогелей на их основе. Взаимодействие глины с органическими катионами ионных жидкостей протекает по механизму ионного обмена. Замена неорганических обменных катионов в межслоевом пространстве слоистого алюмосиликата органическими, приводит к изменению поверхностных свойства глины с гидрофильных на гидрофобные, а также к значительному увеличению расстояния между

алюмосиликатными слоями. Дополнительное насыщение межслоевого пространства глины приводит к возникновению новых гибридных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с природными силикатами.

Для улучшения механической и термической стабильности и увеличения ионной проводимости, в состав ионогелей добавляют неорганический загуститель – глинистый минерал. Свойства таких материалов определяются взаимодействиями на границах раздела фаз, формируемых наночастицами глины и ионными жидкостями, а также явлениями конфайнмента в межплоскостных пространствах глины.

В качестве объектов исследования, нами был выбран Na-бентонит – глина, имеющая высокопористую структуру, ИЖ – 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат, структура которого представлена на рисунке 1, характеризующийся высокой электропроводностью и эффективно растворяющий целлюлозу. В качестве источника целлюлозы нами использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ).

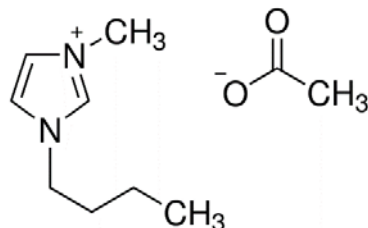


Рис. 1. – Структура катиона и аниона исследуемой ионной жидкости

Ионогели с различным масс.% содержанием микрокристаллической целлюлозы были изучены с помощью различных методов исследования: СЭМ, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, ИК – спектроскопии, кондуктометрии, реофизического эксперимента.

В докладе обсуждено влияние глинистого минерала на вязкопластические и физико-химические свойства ионогелей. Проанализированы зависимости электропроводности образцов от частоты.

Внедрение в ионогель Na-бентонита позволяет не только увеличить термостабильность системы, по сравнению с чистой ионной жидкостью и ионогелем на основе ИЖ/МКР, но и увеличивает их электропроводность в широком диапазоне температур.

ПРОЧНОСТЬ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО КОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА С БИКАРБОНАТОМ АММОНИЯ

В. С. Шустов

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

Карбид титана обладает высокой коррозионной стойкостью, химической и электрохимической стабильностью, высокими значениями электро- и теплопроводности, а также хорошей смачиваемостью металлическими расплавами, что делает его перспективной основой для металлокерамических композитов, носителей катализаторов для химических и биохимических процессов, фильтров и т.д. [1,2].

Целью работы являлось установление закономерностей формирования пористой структуры материала в зависимости от объемной доли порообразователя и температуры спекания и определение влияния этих параметров на пористость, проницаемость и механическую прочность синтезированных высокопористых образцов материала.

В данной работе синтезировали высокопористый материал из порошка карбида титана. Формирование пористой структуры в материале проводилось посредством добавления к порошку карбида титана временного порообразователя, который полностью удалялся в процессе термообработки. Использовали порошок карбида титана со средним размером частиц 500 нм, полученный гидриднокальциевым методом. В качестве порообразователя использовали порошок бикарбоната аммония NH_4HCO_3 с размером частиц 50-125 мкм. Порошковые смеси для прессования образцов готовили смешением порошка карбида титана с порообразователем в смесителе С 2.0. Объемное содержание последнего составляло 75, 80 и 85 %, что позволяло формировать проницаемую пористую структуру в материале, обладающей достаточной прочностью.

Одноосным односторонним прессованием при давлении 300 МПа подготовленных смесей получали образцы, которые далее нагревали в аргоне за 90 минут до температуры 100 °С и выдерживали при этой температуре в течение 10 минут для удаления порообразователя. На заключительном этапе проводили спекание образцов в вакууме не ниже 10^{-2} Па при температурах 1200, 1300, 1400 и 1500 °С.

Пористость полученных материалов в зависимости от температуры спекания и объемной доли порообразователя представлена на рис.1. При температуре спекания 1200 °С пористость близка к значению объемной доли порообразователя в исходной смеси. На образцах, изготовленных из смесей, содержащих 75 и 80 об.% порообразователя, пористость немного выше этих значений, что объясняется сохранением большей части межчастичных пор после спекания. С увеличением температуры спекания до 1500 °С пористость образцов уменьшается на 7,1-8,5 %. Практически все поры в полученных материалах открытые.

Динамику изменения морфологии поверхности пор материала с увеличением температуры спекания от 1200°С до 1500°С можно наблюдать на рис. 2. При 1200°С за счёт диффузии лишь немного увеличилась область контакта между частицами, а сами частицы при этом сохранили свою форму. При 1500°С значительно увеличилась площадь контакта между частицами, произошло их взаимное сплавление с потерей первоначальной формы и сглаживание поверхности пор.

Результаты испытания образцов пористой керамики на прочность представлены на рис. 3. Образцы, спеченные при температурах 1200°С, обладали недостаточной прочностью и поэтому испытания на них не проводились. Предел прочности уменьшается с ростом пористости образцов. С повышением температуры спекания увеличивается прочность материала при равных значениях пористости, что является следствием увеличения степени спекания частиц друг с другом.

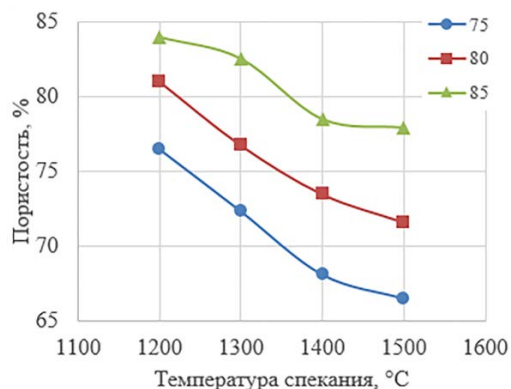


Рис. 1. Зависимость пористости образцов из порошка карбида титана от температуры спекания для 75, 80 и 85 об.% порообразователя в исходной смеси.

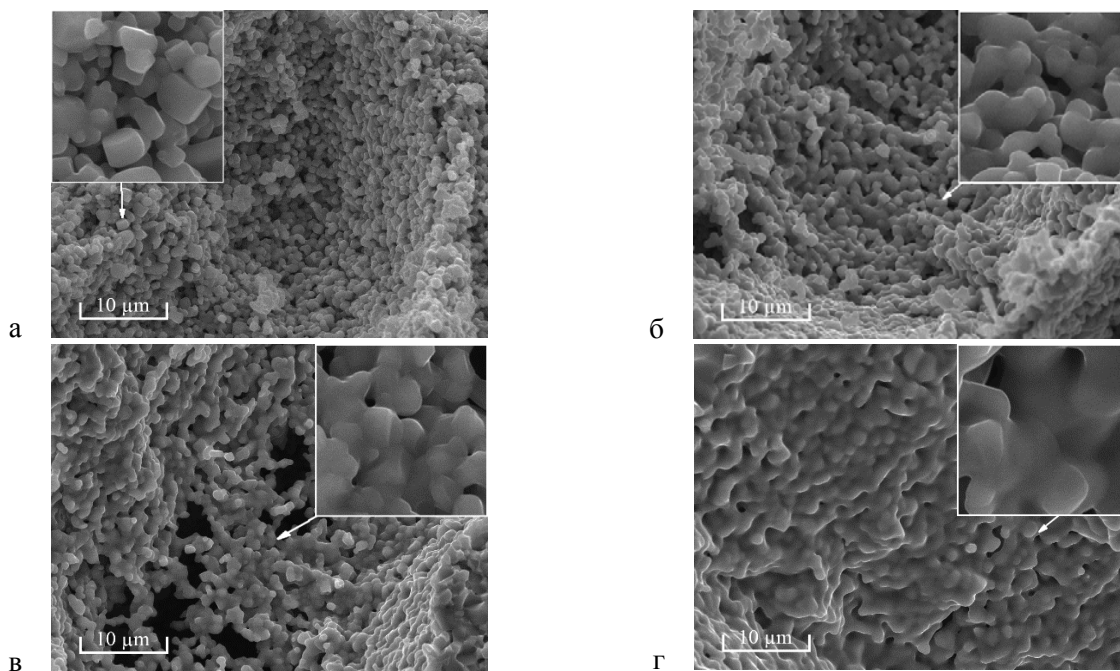


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности пор керамики TiC, спеченной при 1200°С (а), 1300°С (б), 1400°С (в) и 1500°С (г)

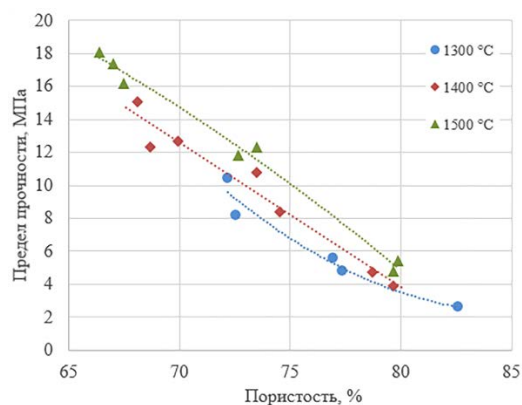


Рис. 3. Графики зависимости предела прочности на изгиб от пористости материала для образцов, спеченных при температурах 1300, 1400 и 1500°C

Провели исследования проницаемости полученных материалов по методике, основанной на законе Дарси, пропуская под давлением дистиллированной воды при комнатной температуре. Для каждой из исследуемых температур спекания наблюдается рост проницаемости с увеличением объемной доли порообразователя в исходной смеси порошков. Максимальное значение проницаемости $11 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ достигнуто на образце с содержанием порообразователя 85 об.%, спеченном при температуре 1500°C

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., чл.-корр. РАН Алымову М.И., а также к.ф.-м.н. Зеленскому В.А. за помощь в проведении исследований.

Исследование выполнено за счёт гранта РФФИ № 22-29-00748 «Создание проницаемых материалов на основе нанопорошков карбида титана с градиентной пористой структурой методами порошковой металлургии» (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Список литературы:

1. Shi Y., Zheng D., Zhang X., Lv K., Wang F., Dong B., Wang S., Yang C., Li J., Yang F., Hao L.Y., Yin L., Xu X., Xian Y., Agathopoulos S. Self-Supported Ceramic Electrode of 1T-2H MoS₂ Grown on the TiC Membrane for Hydrogen Production //Chem. Mater. 2021. V. 33. №. 15. P. 6217-6226. doi 10.1021/acs.chemmater.1c01965
2. Mao H., Shen F., Zhang Y., Wang J., Cui K., Wang H., Lv T., Fu T., Tan T. Microstructure and Mechanical Properties of Carbide Reinforced TiC-Based Ultra-High Temperature Ceramics: a Review //Coatings. 2021. V. 11. №. 12. 1444. doi 10.3390/coatings11121444.

СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ МАРГАНЦА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Баранов О.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49,
einlied.1@gmail.com*

С увеличением частоты получения травм опорно-двигательного аппарата существует необходимость в создании новых материалов для регенеративной медицины. Для заполнения костных дефектов разрабатывается широкий спектр материалов. Материалам на основе фосфатов кальция, которые характеризуются биологической совместимостью, проявляют хорошую биоактивность и способствуют формированию ткани *de novo* уделяется большое внимание [1]. Особый интерес представляет материал на основе октакальциевого фосфата (ОКФ), прекурсора биологического гидроксиапатита, отличающегося хорошей скоростью резорбции, близкой к образованию новой костной ткани, повышенными osteoconductive свойствами [2]. Для повышения регенеративного

потенциала материалов для восстановления костной ткани проводятся исследования по допированию фосфатов кальция различными ионами. Проведены обширные исследования по влиянию таких катионов как Sr^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} на свойства трикальцийфосфата и гидроксиапатита. Однако обширных исследования по влиянию катионов марганца на свойства и структуру низкотемпературных фосфатов кальция не проводилось.

Марганец (Mn) один из важнейших микроэлементов, присутствующих в различных органах и тканях человеческого организма [3,4]. Он является важным фактором для нескольких ферментов и участвует в синтезе хондроитинсульфата и гликозилтрансфераз [5,6], которые необходимы для формирования скелетного и хрящевого матрикса [7]. Эти исследования в совокупности показали, что марганец необходим для поддержания нормальной структуры кости. Кроме того, сообщалось, что фосфаты кальция, легированные марганцем, значительно увеличивали реакцию остеобластов, включая адгезию клеток и увеличение секреции остеогенных веществ [8-10].

Целью данной работы было изучение влияния введения катионов марганца на фазовый состав и структуру низкотемпературных фосфатов кальция.

Было показано, что введение катионов марганца в процессе синтеза дикальцийфосфат дигидрата (ДКФД) не оказывают влияния на фазовый состав конечного продукта. Однако наблюдается изменение морфологии частиц ДКФД. При допировании ДКФД катионами марганца происходит уменьшение размеров частиц ДКФД, образование двойников прорастания и изменение формы частиц с прямоугольной на ромбическую.

Исследовано влияние допирования катионами марганца на процесс гидролиза ДКФД в октакальций фосфат. Допирование марганцем приводит к частичному ингибированию процесса гидролиза ДКФД в ОКФ при концентрации марганца более 10 масс. %. Однако введение марганца не оказывает существенного влияния на морфологию частиц ОКФ. Практическое значение концентрации марганца сильно отличается от теоретического, из чего можно сделать вывод, что большая часть марганца остается в маточном растворе в процессе гидролиза. Экспериментальное значение концентраций марганца в образцах сильно отличается от расчетного и составляет 0,36 масс. %, 0,65 масс. % и 0,97 масс. % при введении 5 масс. %, 10 масс. %, и 15 масс. % Mn соответственно.

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой к.т.н. Федотову А.Ю.; за помощь в работе: чл.-корр. РАН С.М. Баринову, чл.-корр. РАН Комлеву В.С., сотрудникам лаборатории ККМ № 20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. – М.: Наука, 2005.
2. Samavedi S., Whittington A.R., Goldstain A.S. Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: A review of properties and their influence on cell behavior // *Acta Biomater.* 2013. №.9. P. 8037-45.
3. Brodziak-Dopierala B., Kwapulinski J., Sobczyk K., Wiechula D. The content of manganese and iron in hip joint tissue // *J. Trace Elem*. Med. Biol.* 2013. №. 27. V. 3. P. 208–212.
4. Haudenschild D.R., Hong E., Yik J.H., Chromy B., Mörgelin M., Snow K.D., Acharya C., Takada Y., Di Cesare P.E. Enhanced activity of transforming growth factor $\beta 1$ (TGF- $\beta 1$) bound to cartilage oligomeric matrix protein // *J. Biol. Chem.* 2011. V. 286. №. 50. P. 43250–43258.
5. Leach R.M.Jr., Muenster A.M. Studies on the role of manganese in bone formation. I. Effect upon the mucopolysaccharide content of chick bone // *J. Nutr.* 1962. V. 78. P. 51–56.
6. Leach R.M., Muenster A.-M., Wien E.M. Studies on the role of manganese in bone formation. II. Effect upon chondroitin sulfate synthesis in chick epiphyseal cartilage // *Arch. Biochem. Biophys.* 1969. V. 133. №. 1. P. 22–28.
7. Deng C., Yao Q., Feng C., Li J., Wang L., Cheng G., Shi M., Chen L., Chang J., Wu C. 3D printing of bilineage constructive biomaterials for bone and cartilage regeneration // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. №. 36. P. 1703117.
8. Paluszkiwicz C., Ślósarczyk A., Pijocha D., Sitarz M., Bućko M., Zima A., Chróścicka A., Lewandowska-Szumieł M., Synthesis, structural properties and thermal stability of Mn-doped hydroxyapatite // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 976. №. 1–3. P. 301–309.
9. Bracci B., Torricelli P., Panzavolta S., Boanini E., Giardino R., Bigi A. Effect of Mg(2+), Sr(2+), and Mn(2+) on the chemico-physical and in vitro biological properties of calcium phosphate biomimetic coatings // *J. Inorg. Biochem.* 2009. V. 103. №. 12. P. 1666–1674.

10.Huang Y., Qiao H., Nian X., Zhang X., Zhang X., Song G., Xu Z., Zhang H., Han S. Improving the bioactivity and corrosion resistance properties of electrodeposited hydroxyapatite coating by dual doping of bivalent strontium and manganese ion // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 291. P. 205–215.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO_2

Ван Н.

Россия, Томский политехнический университет,

nana1@tpu.ru

Постоянный прогресс в области нанотехнологий привел к крупномасштабному производству наноматериалов с растущим числом применений. Среди этих различных наноматериалов наиболее интенсивно синтезируются наночастицы диоксида титана (TiO_2), мировое производство которых достигает 1000 тонн в год [1]. Наночастицы TiO_2 широко уже используются или имеют большие перспективы в качестве экологических катализаторов [2], солнечных элементов [3], пищевых добавок [4] и компонентов фильтров для очистки воды [5].

С увеличением количества коммерческих наночастиц, попадающих в окружающую среду, их воздействие на экосистему и здоровье человека вызывает растущую озабоченность. Стабильность наночастиц в водной среде играет важную роль в определении их воздействия на окружающую среду и потенциального риска для здоровья человека. Понимание поведения наночастиц при седиментации и агрегации имеет решающее значение для прогнозирования их переноса и мобильности в водной среде.

В литературе показано, что биологические свойства наночастиц зависят от их агрегационного состояния, определяемого составом окружающей воды, pH, а также свойствами и составом самих наночастиц [6-8]. Поэтому данные о физико-химических свойствах необходимы для прогнозирования свойств и установления механизмов взаимодействия с клетками. Однако, не смотря на важность изучения этого вопроса, до сих пор в литературе недостаточно данных по влиянию состава водной среды на свойства наночастиц TiO_2 в растворах.

В данной работе получены предварительные данные по влиянию размера наночастиц на скорость и режим седиментации.

Суспензии и растворы готовили на основе дистиллированной воды с $\text{pH}=6.5\pm 0.3$ (дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия). Наночастицы взвешивали с помощью аналитических весов ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность $\pm 0,0001$). Все растворы и суспензии готовили и хранили при $25\pm 2^\circ\text{C}$. Для приготовления суспензии сначала доводят 50 мл дистиллированной воды до pH 3, 7 и 11 титрованием 1 М растворами NaOH или HNO_3 при перемешивании на магнитной мешалке MS3000 (Biosan, Россия, 300 об/мин). Значение pH контролировали с помощью pH-метра ST3100 (Ohaus, Россия).

Затем взвешивали 10 мг наночастиц титана. Наночастицы смешивали с дистиллированной водой с заданным значением pH (концентрация наночастиц в суспензии составляла 200 мг/л.) и гомогенизировали в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия) с мощностью ультразвука 120 Вт и рабочей частотой 40 кГц в течение 10 мин. Аликвоту для анализа отбирали с верхней трети объема суспензии. Эксперимент с приготовлением растворов и суспензий повторяли два раза в разные дни.

Седиментацию наночастиц изучали в цилиндрической стеклянной кювете (диаметр 5 мм) с помощью спектрофотометра (PD-303, APEL, Япония). В работе измеряли коэффициент светопропускания (T, %) при 440 нм каждые 10 минут в течение 180 минут. Далее рассчитывали поглощение A ($A = -\log_{10}[T/100]$). Отношение A к исходной величине адсорбции A_0 прямопорционально концентрации частиц во времени (C/C_0). Разницу $\Delta A = A - A_0$ считали косвенно скоростью осаждения частиц в суспензии. Показано, что наночастицы при попадании в водную суспензию осаждаются в разной степени в зависимости от pH и размера частиц. Видно, что характер седиментационной кривой для мелких частиц более линейный (рис.1а). Относительная концентрация частиц в агрессивной среде (pH 3 и 11) не более, чем на 5%, при этом частицы TiO_2 -20 практически не осаждаются (рис.1а), а осаждение TiO_2 -100 заметно по изменению C/C_0 (рис.1б). Например, через 90 мин величина C/C_0 для наночастиц TiO_2 -20 при pH 3 и 11 остается ~ 0.99 по сравнению с 0.84 уд.ед. при pH=7 (рис.1а).

В целом, крупные частицы осаждаются быстрее: например, при pH=7 величина ΔA составила 0.176 и 0.383, соответственно для TiO_2 -20 и TiO_2 100 (рис.2). nm больше, чем с меньшим размером

частиц (20 нм) (рис. 2). Наиболее заметно влияние размера на осаждение в щелочной среде, где при увеличении размера частиц в 5 раз скорость осаждения увеличивается в 9 раз.

Таким образом, с применением наночастиц TiO_2 с размером 20 и 100 нм показано влияние pH на относительную концентрацию и скорость осаждения частиц в водной суспензии. Установлено, что чем больше размер частиц, тем больше скорость осаждения наночастиц TiO_2 . Крупных частиц скорость осаждения увеличивается с ростом pH, в то время как для мелких осаждения затрудняется при отклонении pH от нейтрального значения.

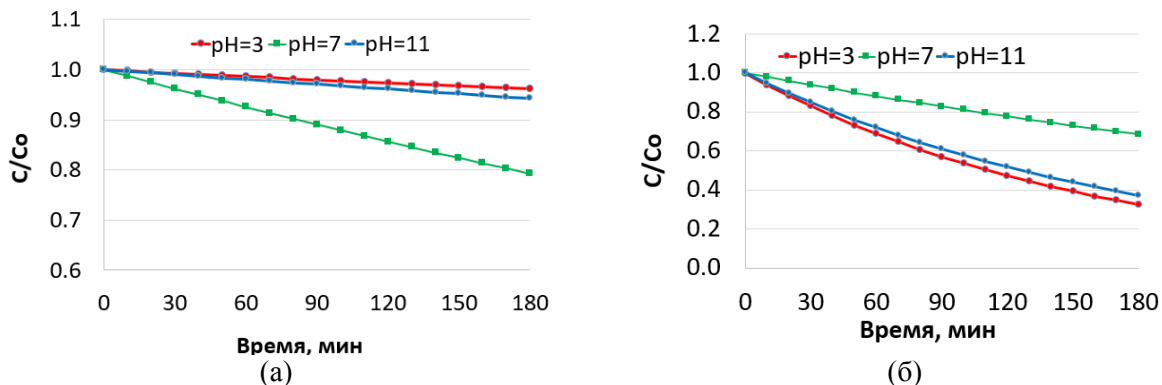


Рис. 1. – Седиментационная кривая наночастиц TiO_2 -20 (а) и TiO_2 -100 (б) при разном pH.

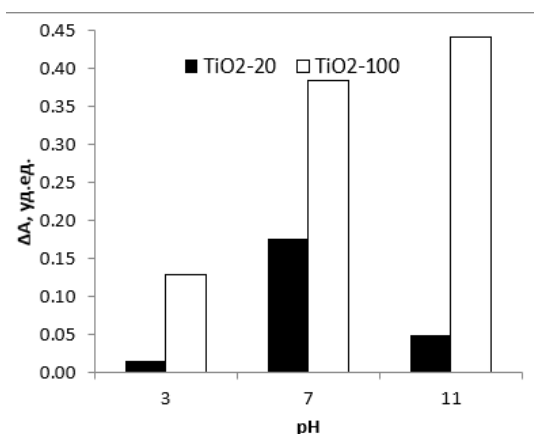


Рис. 2. – Влияние pH на скорость осаждения наночастиц (ΔA , уд.ед.).

Благодарность научному руководителю, доценту Томского политехнического университета Годымчук Анне Юрьевне. Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO_2 , ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol.43. – P.9216-9222.
2. Chowdhury I.H., Ghosh S., Naskar M.K. Aqueous-based synthesis of mesoporous TiO_2 and Ag- TiO_2 nanopowders for efficient photodegradation of methylene blue // *Ceramics International*. – 2016. – Vol.42. – P.2488-2496.
3. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Runo F., Carles R., Privitera V., Grimaldia M.G. Ag/ TiO_2 nanocomposite for visible light-driven photocatalysis // *Superlattices and Microstructures*. – 2018. – Vol.123. – P.394-402.
4. Vaiyapuri S.P., Jegan A., Ahmed M.A.H., Fahad A.J., Mohamed H. M., Ali A. Identification of titanium dioxide nanoparticles in food products: Induce intracellular oxidative stress mediated by TNF and CYP1A genes in human lung fibroblast cells // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2015. – Vol.39. – P.176-186
5. Kiser M., Westerhoff P., Benn T., Wang Y., Perez-Rivera J., Hristovski K. Titanium nanomaterial removal and release from wastewater treatment plants // *Environmental Science and Technology*. – 2009. – Vol.43. – P.6757-6763.

6. Baker T.J., Tyler C.R., Galloway T.S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms // *Environmental Pollution*. – 2014. – Vol.186. – P.257-271.
7. Therezien M., Thill A., Wiesner M.R. Importance of heterogeneous aggregation for nanoparticles fate in natural and engineered systems // *Science of The Total Environment*. – 2014. – Vol. 485–486. – P.309-318.
8. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – Vol.393. – P.81-95.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ И НАТРИЕМ, МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Галошева Н.С.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
deminaanna97@gmail.com*

В травматологии и ортопедии существует постоянная необходимость в использовании костных имплантатов при повреждениях и заболеваниях костно-суставной системы, поскольку ежегодно в мире осуществляется около 4 миллионов операций с их использованием. При этом в настоящее время перед научным сообществом стоит цель создания материалов, способных не только замещать поврежденную костную ткань, но и способствовать образованию новой ткани на месте дефекта, а также новых методов диагностики, визуализации и лечения дефектов кости. С точки зрения решения подобных проблем, гидроксиапатит (ГА) является одним из основных материалов, обладающих биосовместимостью, благодаря его подобию минеральной составляющей костной ткани. Материалы на его основе используют в виде самостоятельных керамических имплантатов, гранул и цементов для заполнения костных дефектов, а также покрытий металлических имплантатов.

Восстановление поврежденной костной ткани предполагает долгую послеоперационную реабилитацию и необходимость постоянного наблюдения за процессом регенерации, как правило с помощью рентгенографии, что негативно влияет на организм. Поэтому использование иных методов неинвазивной визуализации с усилением контрастности материала имплантата и натуральной костной ткани является актуальной задачей. Введение в гидроксиапатит ионов Ce^{3+} , способных к люминесценции, позволяет использовать его в качестве метки в неинвазивных методах анализа динамики процессов восстановления костной ткани и деградации материала имплантата. Кроме того, церий обладает антибактериальным эффектом, что должно предотвращать воспаление в послеоперационный период в месте хирургического вмешательства [1, 2].

Однако при получении материалов на основе церий-замещенного ГА возникают сложности равномерного встраивания допант на позиции ионов кальция вследствие различия в валентностях. Это выражается в окислении Ce^{3+} до Ce^{4+} и образовании новой фазы CeO_2 . Компенсировать избыток заряда при замещении Ca^{2+} на Ce^{3+} , позволяет совместное допирование ионом щелочного металла [3], в частности, Na^+ , являющегося жизненно-важным элементом в организме, и улучшающего биосовместимость ГА и адгезию остеобластов на поверхности имплантата [4, 5]. При этом предполагается, что допанты расположатся на местах катионов кальция, что приведет к повышению стабильности структуры и интенсивности люминесценции материала.

В связи с вышесказанным, в настоящей работе обсуждаются результаты синтеза ГА, допированного Се (III) и Na из прекурсоров, полученных осаждением из растворов, и последующей термообработки наноструктурированных порошков в воздушной и восстановительной средах при 1300 и 1100 °С, соответственно. Изучение состава синтезированных образцов проводилось методами РФА и ИК-спектроскопии. Также исследованы люминесцентные свойства синтезированных порошков.

Обнаружено, что после термообработки в воздушной среде порошков ГА, допированного Се (III) и Na, наблюдалось образование примесной фазы CeO_2 . Устранить примесную фазу удалось обжигом заготовок в восстановительной среде.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Петраковой Н.В. (ИМЕТ РАН), д.т.н. Чижевской С.В. (РХТУ), к.х.н. Жукову А.В.(РХТУ) и сотрудникам лаборатории №20, №33 и №4 ИМЕТ РАН за помощь в выполнении работы и проведении исследований.

Список литературы:

1. Lu Y., Wang E. Rare Earth Polyoxometalate Complexes // *Rare Earth Coord. Chem.: Fundamentals and Applications*. 2010. P. 193.

2. Mondal S., Nguyen V.T., Park S. et al. Bioactive, luminescent erbium-doped hydroxyapatite nanocrystals for biomedical applications// Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 16020.
3. С.М. Баринов, В.С. Комлев. Биокерамика на основе фосфатов кальция // М: Наука. 2014. 204 с.
4. Lu Y., Dong W., Ding J. et al. Hydroxyapatite nanomaterials: synthesis, properties, and functional applications // Nanomaterials from Clay Minerals. 2019. P. 485-536.
5. Li H., Zhao X., Cao S. et al. Na-doped hydroxyapatite coating on carbon/carbon composites: Preparation, in vitro bioactivity and biocompatibility // Applied Surface Science. 2012. Vol. 263. P. 163-173.

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ И ЛИТИЯ

Демина А.Ю.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
deminaanna97@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА) по своему фазовому и химическому составу является основной неорганической фазой костной ткани и составляет до 2/3 от ее общей массы. Вследствие чего ГА обладает высокой биологической активностью и является одним из самых привлекательных материалов для керамических имплантатов в ортопедии и стоматологии [1]. Помимо этого, ГА широко используется в качестве покрытий имплантируемых металлов/сплавов, способствуя их остеоинтеграции. Однако несмотря на свои превосходные биологические свойства, чистая ГА-керамика все еще ограничена в клиническом применении из-за низких механических показателей, поэтому в настоящее время исследовательский интерес сосредоточен на выявлении решений для улучшения его характеристик и приобретения новых свойств, нетипичных для биоматериалов на его основе. Это может быть достигнуто путем допирования ГА-материалов различными элементами.

В структуре гидроксиапатита – $\text{Ca}(\text{I})_4\text{Ca}(\text{II})_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – существует две неэквивалентных позиции кальция, находясь на которых, он обладает различным ионным радиусом; благодаря кристаллографическим особенностям строения, ГА способен образовывать твердые растворы замещения с большим количеством химических элементов.

Реализация различных замещений оказывает значительное влияние на физическое, химическое и биологическое поведение ГА. Так, например, в последнее время активно исследуется допирование ГА редкоземельными элементами (РЗЭ), которые не только увеличивают прочность и улучшают биологические характеристики, но и добавляют новые уникальные свойства: антибактериальные, люминесцентные, электрические и магнитные [2]. В частности, во многих источниках отмечается противоопухолевый эффект соединений церия и их потенциал в качестве антиоксидантов и радиопротекторов для лечения онкологических заболеваний. Также церий является перспективным визуализирующим агентом в области биоимиджинга для диагностики и лечения поврежденных органов и тканей [3, 4]. Таким образом, путем введения церия в структуру ГА можно повысить антибактериальные и люминесцентные свойства биоматериала. Однако процесс получения такого материала осложнен переходом Ce^{3+} в Ce^{4+} , приводящему к значительному ухудшению вышеописанных свойств. Вариантом решения проблемы может являться содопирование ГА ионами церия и одновалентного элемента с компенсацией заряда по схеме: $\text{Me}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$.

Выбор лития в качестве одновалентного катиона обусловлен его участием в пролиферации клеток, возможности контроля минеральной плотности костной ткани [5], а также влиянии Li^+ на гомеостаз кальция [6]. Также Li-замещенный ГА представляет интерес с позиции улучшения физико-химических характеристик: он обладает улучшенной термостабильностью по сравнению с другими катионами (Sr, Mg, Si), способствует спеканию, увеличивает растворимость.

Таким образом, настоящая работа направлена на получение и исследование порошков гидроксиапатитов, допированных литием и церием, методом осаждения из нитратных растворов гидрофосфатом аммония в соответствии с методикой, описанной в [7].

Синтезированные порошки были подвергнуты термообработке при 1300 °С и изучены комплексом следующих методов: рентгенофазового анализа (РФА) для определения фазового состава, параметров элементарной ячейки и ОКР; методом дифференциального термического анализа (ДТА) для регистрации изменения массы и тепловых эффектов при непрерывном нагреве; методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для исследования микроструктуры керамики на

основе замещенных форм ГА. Исследование фотолуминесцентных свойств проводили с помощью спектрально-люминесцентного анализа.

Установлено, что во время термообработки порошков, допированных церием, в окислительной среде (воздух), церий сегрегируется в отдельную фазу – CeO_2 , которая отсутствует при совместном допировании Ce^{3+} и Li^+ . Отсутствие фазы CeO_2 сопровождается значительным увеличением интенсивности люминесценции материалов, зависящей от концентрации компонентов, вводимых при синтезе.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Петраковой Н.В. (ИМЕТ РАН) и сотрудникам лаборатории №20, №33 и №4 ИМЕТ РАН за помощь в выполнении работы и проведении исследований.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. 204 с
2. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. № 8. P. 11443-11465.
3. Lu Y., Wang E. Rare Earth Polyoxometalate Complexes // *Rare Earth Coord. Chem.: Fundamentals and Applications*. 2010. P. 193.
4. Mondal S., Nguyen V.T., Park S. et al. Bioactive, luminescent erbium-doped hydroxyapatite nanocrystals for biomedical applications// *Ceram. Int*. 2020. V. 46. № 10. P. 16020.
5. Tabassum S. Role of substitution in bioceramics // *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. 2020. Vol. 1. P. 117–148.
6. Gómez-Alonso C. et al. Aluminum-induced osteogenesis in osteopenic rats with normal renal function // *Calcif. Tissue Int*. 1999. Vol. 64. № 6. P. 534–541.
7. Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Lysenkov A.S. et al. Cerium-containing hydroxyapatite with luminescent properties // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66. № 8. P. 1067-1072.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ В СИСТЕМЕ СИЛИКАТ НАТРИЯ–ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ

Каймонов М.Р.

Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, M.R.Kaimonov@yandex.ru

Для успешной реализации регенеративного метода лечения костных дефектов необходимо использовать кальций фосфатные материалы, содержащие более остеоиндуктивные фазы. В качестве остеоиндуктивных фаз могут выступать кремнеземсодержащие соединения. Материалы, полученные в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, известной благодаря работам Ларри Хенча, доказали свою высокую биоактивность и способность связываться не только с костной тканью, но и с мягкими тканями, в частности, биостекло торговой марки Bioglass 45S5. Композиты на основе фосфатов кальция (ФК) и Bioglass 45S5 показывают перспективные результаты в испытаниях *in vitro*. Однако существующие подходы в получении данных композитов экономически затратны и многостадийны, требующие свежий взгляд в получении эффективных в применении и доступных биоматериалов. Применение водного раствора силиката натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ (ВРСН) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических ФК удовлетворяет данным требованиям.

Целью данной работы являлось получение керамического материала медицинского назначения на основе синтетических фосфатов кальция и водного раствора силиката натрия.

В качестве синтетических фосфатов кальция выступали гидроксиапатит (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ($\text{Ca}/\text{P}=1.67$) и трикальцийфосфат (ТКФ) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ca}/\text{P}=1.5$). Водный раствор силиката натрия (ВРСН) с силикатным модулем n ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) = 2.87 использовался в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы. В работе были подготовлены высококонцентрированные суспензии и сформованы прекерамические полуфабрикаты в форме балочек размером $30 \times 10 \times 10$ мм литьем в силиконовые формы. Отверждение высококонцентрированных суспензий происходило самопроизвольно в результате высыхания на воздухе и за счет поликонденсации водного раствора силиката натрия.

Керамические материалы после термической обработки в диапазоне температур $500-1100^\circ\text{C}$ включали биосовместимые фазы, широко изученные в литературе. Прочность керамических образцов состава ВРСН–ГАП возрастала с повышением температуры от $\approx 7,0$ МПа (изгиб) и $\approx 7,2$ МПа (сжатие) при 500°C до $\approx 9,5$ МПа (изгиб) и $\approx 31,6$ МПа (сжатие) при 1100°C . При этом геометрическая

плотность уменьшалась с 1,71 г/см³ до 1,15 г/см³ с увеличением температуры. Прочность керамических образцов состава ВРСН–ТКФ возрастала с повышением температуры от ≈6,8 МПа (изгиб) и ≈31,1 МПа (сжатие) при 500°С до ≈10,6 МПа (изгиб) и ≈43,5 МПа (сжатие) при 1100°С. При этом геометрическая плотность находилась в диапазоне 1,44–1,46 г/см³.

Установлено, что высококонцентрированные суспензии фосфатов кальция в водном растворе силиката натрия могут быть использованы для послойного экструзионного формования простых 3-х мерных геометрических фигур, и соответственно могут быть рекомендованы для формирования имплантата заданной архитектуры керамического скелета с использованием экструзионной 3D-печати.

Предложенный в настоящей работе подход позволяет получать пористые композиционные биосовместимые керамические материалы в системе силикат натрия–фосфаты кальция.

Автор выражает благодарность к.т.н. Сафроновой Т.В. за руководство работой.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00550.

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОКИ СТАЛИ

03X17H10M2

Каплан М.А

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

mishakaplan@yandex.ru

Изделия из коррозионностойкой стали 03X17H10M2 используются повсеместно благодаря ее высокой прочности, пластичности, коррозионной стойкости и низкой стоимости, а также она имеет широкие перспективы применения в инженерных конструкциях, поэтому дальнейшее ее исследование является актуальной задачей [1-4].

В данной работе проведен анализ механических свойств проволок коррозионностойкой стали 03X17H10M2 в зависимости от температуры закалки.

Исследование прочности при растяжении проводили на испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Определяли значения относительного удлинения, условного предела текучести и предела прочности на разрыв.

Для исследования влияния температуры закалки на свойства стали 03X17H10M2 была использована промышленная проволока диаметром 1мм. Проволока подвергалась закалке при температурах 900°С, 950°С, 1000°С и 1050°С с выдержкой 2 минуты. Результаты механических испытаний представлены в таблице 1.

Термическая обработка	Отн. удл. (%)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)
03X18H10 (исходная)	0,8 ± 0,2	1353 ± 10	1588 ± 10
900°С, 2мин, в воду	52,7 ± 1,4	387 ± 5	789 ± 7
950°С, 2мин, в воду	54,0 ± 1,5	351 ± 4	773 ± 7
1000°С, 2мин, в воду	58,2 ± 1,9	317 ± 3	735 ± 6
1050°С, 2мин, в воду	66,4 ± 2,0	315 ± 3	714 ± 6

Табл. 1. – Механические свойства промышленной проволоки диаметром 1 мм в зависимости от температуры закалки.

Было установлено, что с увеличением температуры увеличивается пластичность и снижается прочность. Максимальными прочностными характеристиками обладает исходная проволока (предел текучести 1353 МПа, предел прочности на разрыв 1588МПа). Максимальной пластичностью обладает проволока после закалки при температуре 1050°С, с выдержкой 2 минуты.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов к.т.н. М.А. Севостьянову.

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента СП-4955.2022.4.

Список литературы

1. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия вузов. Черная металлургия., 2021. Том 64. № 9. С. 619-650. DOI 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650.
2. Каплан М. А., Иванников А. Ю., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Баикин А. С., Картабаева Б. Б., Горбенко А. Д., Колмаков А. Г., Севостьянов М. А. Исследование структуры, механических и антибактериальных свойств коррозионностойкой стали, легированной серебром и титаном // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022, Том 502, с. 41–49. DOI: 10.31857/S268695352201006X
3. Каплан М.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Картабаева Б.Б., Горбенко А.Д., Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Севостьянов М.А. Влияние термической обработки на свойства коррозионностойкой стали легированной серебром и титаном // Физика и химия обработки материалов, 2022, №3 с. 67-73 DOI: 10.30791/0015-3214-2022-3-67-73
4. M A Kaplan, A Yu Ivannikov, A D Gorbenko, A V Mikhailova, A A Kirsankin, T A Kalaida, S V Konushkin, M A Sevostyanov Investigation of the structure and mechanical properties of stainless steel alloyed with silver // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012101, p. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012101
5. M A Kaplan, A Yu Ivannikov, A D Gorbenko, A V Mikhailova, A A Kirsankin, T A Kalaida, S V Konushkin, M A Sevostyanov Effect of heat treatment on the mechanical properties of stainless steel wire // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012102, p. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012102

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)

Козлова Т.О.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, taisya.shekunova@yandex.ru

Актуальным и практически важным направлением исследований является изучение биоактивности ортофосфатов церия (IV) с учетом широкого спектра работ, посвященных перспективам применения ортофосфатов трехвалентных редкоземельных элементов в биомедицине, например, в качестве люминесцентных биомаркеров. Известно, что соединения четырехвалентного церия могут обладать уникальной биологической активностью, что было неоднократно продемонстрировано на примере нанокристаллического CeO_2 . С учетом ключевой роли ортофосфат-анионов в функционировании организма человека и редокс-активных свойств Ce (IV) в биологических средах, можно предположить наличие существенного потенциала семейства ортофосфатов церия (IV) в качестве новых биологически активных материалов.

В настоящем исследовании проведена комплексная оценка биосовместимости кристаллических ортофосфатов церия (IV) состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$, а также аморфного геля ортофосфата церия (IV) в качестве образца сравнения. Синтез образцов осуществляли в соответствии с методиками, представленными в работе Шекуновой и др. [1].

Выявлено, что исследуемые кристаллические ортофосфаты церия (IV) в широком диапазоне концентраций не токсичны по отношению к клеточным культурам фибробластов мыши линии NCTC L929 и мезенхимальных стволовых клеток человека, и даже усиливают пролиферативную активность последних. При этом исследуемый в качестве образца сравнения церийфосфатный гель в концентрации 1 мг/мл достоверно снижал жизнеспособность клеток.

Было продемонстрировано, что кристаллические ортофосфаты церия (IV) могут не только стимулировать пролиферативную активность клеток, но также и оказывать защитный эффект против негативных воздействий. Так, был проведен эксперимент по воздействию ультрафиолетового облучения на культуру мезенхимальных стволовых клеток (МСК) человека, в том числе предварительно культивированных с ортофосфатами церия(IV) или нанокристаллическим CeO_2 в течение 48 ч. Образцы CeO_2 , геля ортофосфата церия(IV) и $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ обеспечили незначительную защиту клеточной культуры МСК человека в концентрациях 0.125 – 1 мг/мл от УФ-индуцированного повреждения. В свою очередь, образец $\text{NH}_4\text{Ce}_2(\text{PO}_4)_3$ продемонстрировал выраженный фотопротекторный эффект, обеспечив сохранение высокого уровня метаболической активности клеточной культуры МСК человека, что дополнительно было подтверждено оценкой

морфологических изменений ядерного аппарата клеток (окраска Hoechst 33342) и анализом соотношения живых и мертвых клеток (Live/Dead assay) до и после УФ облучения ($\lambda = 365$ нм).

Таким образом, можно предположить, что антиоксидантные и антирадикальные свойства иона церия исследуемых образцов зависят от микроокружения иона Ce^{4+} в кристаллической решётке ортофосфата. Полученные уникальные данные свидетельствуют о перспективности дальнейшего исследования влияния состава и структуры ортофосфатов церия (IV) на их биологическую активность.

Автор выражает благодарность к.б.н. Попову А.Л., к.х.н. Баранчикову А.Е., чл.-корр. РАН Иванову В.К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 21-73-00294 «Новые кристаллические ортофосфаты церия(IV)».

Список литературы:

5. Shekunova T., Istomin S., Mironov A., et al. Cerium(IV) phosphates' crystallization pathways under hydrothermal conditions: a search for new phases with a tunnel structure // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – № 27. – P. 3242-3248.

ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Ti-20Nb-(5-9)Ta (At.%)

Конущкин С.В.

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

yenev.55@mail.ru

В качестве перспективных материалов для биомедицинского применения в данной работе исследовались сплавы на основе Ti-Nb дополнительно легированные Ta. Сплавы системы Ti-Nb-Ta обладают низким модулем Юнга и могут проявлять эффект памяти формы и сверхупругости.

Был выбран ряд составов, по литературным данным, проявляющий эффект сверхупругости при комнатной температуре: Ti-20Nb-(5-9)Ta (здесь и далее в ат.%) [1-4].

Слитки выбранных сплавов выплавлялись в аргонодуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом с водоохлаждаемым медным кристаллизатором. Гомогенизирующий отжиг проводился в вакуумной отжиговой печи при температуре 950°C в течение 12 ч. После отжига слитки прокатывались на воздухе при температуре 600°C до толщины 1 мм. После прокатки из пластин вырезались образцы для испытаний на растяжение, рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. Закалка образцов проходила на воздухе с охлаждением в воду с предварительной выдержкой при температуре 800°C в течение 5 мин.

Исследование прочности при растяжении и циклические испытания проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Микроструктуру выявляли травлением в растворе плавиковой и азотной серной кислот с дистиллированной водой в соотношении $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки определяли, используя РФА с излучением CuK_α в геометрии параллельного пучка при комнатной температуре на приборе ARL X'TRA.

По результатам исследований было установлено, что наиболее совершенное сверхупругое поведение и минимальный модуль Юнга проявили составы Ti-20Nb-(6-7)Ta, что позволяет использовать данные сплавы для медицинских целей.

Автор выражает благодарность за помощь в обсуждении результатов экспериментов чл.-корр. РАН, д.т.н. А.Г. Колмакову, к.т.н. М.А. Севостьянову и К.В. Сергиенко.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2021)).

Список литературы:

1. E.O. Nasakina, S.V. Konushkin, M.I. Baskakova, I.M. Fedyuk, K.V. Sergienko, A.S. Baikin, M.A. Kaplan, M.A. Sevostyanov, A.G. Kolmakov. The Production of a Thin Wire of Ti-Nb-Ta-Zr Shape Memory Alloy for Medical Devices // J Material Sci Eng (Journal of Material Sciences & Engineering) 2018, Volume 7, Issue 1, 430-436 DOI: 10.4172/2169-0022.1000430
2. Kim, H. Y., & Miyazaki, S. (2016). Several Issues in the Development of Ti-Nb-Based Shape Memory Alloys. Shape Memory and Superelasticity, 2(4), 380-390. doi:10.1007/s40830-016-0087-7

3. H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J.I. Kim, S. Miyazaki, Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti–Nb–Zr and Ti–Nb–Ta alloys, *Shape Mem. Superelasticity* 1 (2015) 107–116.
4. Sheremet'ev, V. A., Dubinskii, S. M., Zhukova, Y. S., Brailovski, V., Petrzhik, M. I., Prokoshkin, S. D., ... Filonov, M. R. (2013). Mechanical and electro-chemical characteristics of thermomechanically treated superelastic Ti – Nb – (Ta, Zr) alloys. *Metal Science and Heat Treatment*, 55(1-2), 100–108. doi10.1007s11041-013-9588-6

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ-ФОСФАТ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ СТРУВИТ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Крохичева П.А.

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

Разработка основ создания новых композиционных магниев-кальций фосфатных цементных (МКФЦ) материалов, предназначенных для замещения и регенерации костных тканей, является актуальной задачей современного материаловедения. В настоящее время значительные усилия направлены на изучение костных цементов на основе минералов фосфата магния, таких как струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) или ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), перспективных в качестве альтернативы кальций-фосфатным цементам (КФЦ) [1]. Инфекции, связанные с имплантацией, являются серьезной проблемой в реконструктивно-восстановительной хирургии. Грамположительные бактерии (*Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Enterococcus spp.*, *Streptococcus spp.*) являются основными возбудителями инфекций костей и суставов, на долю грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa*) приходится 10–22% всех случаев инфицирования [2]. Существует два основных метода локальной антибиотикотерапии при инфекциях костной ткани: 1) допирование замещающего кость материала антибактериальными катионами; 2) введение антимикробных препаратов широкого спектра действия [3, 4]. Ванкомицин часто используется в ортопедической хирургии как местная профилактика бактериальных инфекций, костные цементы выступают в роли носителя антибиотика и обладают способностью адресной доставки медикаментозного препарата непосредственно к месту поражения. Таким образом, было рассмотрено несколько вопросов: 1) Влияние введения иона серебра разной концентрации на антибактериальную активность костных цементов; 2) Влияние введение серебра на механические свойства костных цементов; 3) Влияние введение серебра на поведение костных цементов в исследованиях *in vivo*.

Работа посвящена созданию и изучению новых костных цементов на основе системы фосфат магния-фосфат кальция, образующих при взаимодействии с цементной жидкостью в качестве основной фазы струвит. Был произведен синтез цементных материалов в системе $(Ca+Mg)/P=2$ с замещением магния 40 мол.% методом осаждения из водного раствора солей [5]. Полученные материалы обладают прочностью при сжатии до 45 ± 5 МПа, временем схватывания около 10-12 мин и нейтральным значением pH. Было исследовано влияние введения серебра в цементные материалы. Материалы проявляли выраженную антибактериальную активность в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* (рис.1).

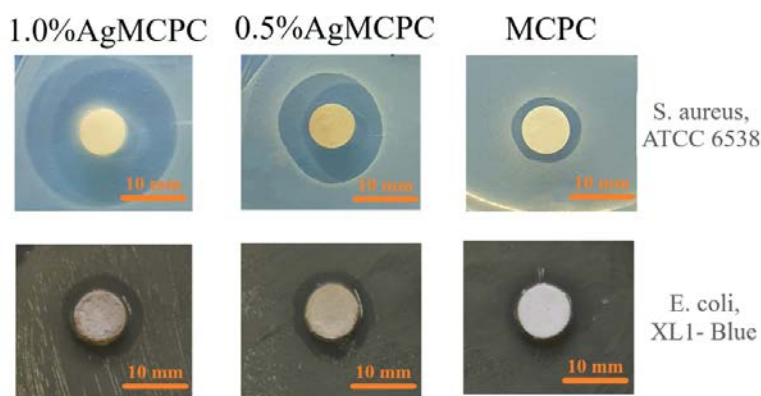


Рис. 1- Антибактериальная активность цементных материалов.

Автор благодарит зав. лаб. №20 ИМЕТ РАН чл.-корр РАН, проф. С.М. Барина, Директора ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН Комлева В.С., а также сотрудников лаб. № 20 – к.т.н. Гольдберг М.А., к.т.н. Хайрутдинову Д.Р., н.с. лаб. №10 к.т.н. Баикина А.С. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70079.

Список литературы:

1. Haque M.A., Chen B. // *Materialia* 2020. V. 13. P. 100852. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100852>
2. Murillo O., Grau I., Lora-Tamayo J. et al. // *Clinical Microbiology and Infection* 2015. V. 21. № 3. P. 254.e1. <https://doi.org/10.1016/j.cmi.2014.09.007>
3. Li T., Fu L., Wang J. et al. // 2019. <https://doi.org/10.2147/IDR.S203740>
4. Lee J.H., Shin S.J., Cho S.N. et al. // *Journal of Arthroplasty* 2020. V. 35. № 3. P. 864. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2019.10.023>
5. Goldberg M.A., Krohicheva P.A., Fomin A.S. et al. // *Bioactive Materials* 2020. V. 5. № 3. P. 644. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.011>

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-18Zr-15Nb (ат.%), ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ВОЛОЧЕНИЕ

Кудряшова А.А.

*Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСЦ»,
kudryashova@misis.ru*

Обработка металлов давлением - один из наиболее перспективных способов получения полуфабрикатов с повышенным комплексом функциональных свойств для изготовления ортопедических имплантатов. Для полуфабрикатов мелкого сечения (проволоки) особый интерес представляет волочение. При помощи холодного волочения (ХВ) возможно получать протянутое изделие с гладкой поверхностью и довольно точными размерами поперечного сечения.

Цель данной работы: проведение термомеханической обработки (ТМО), включающей волочение с умеренными и интенсивными степенями деформации, и определение ее влияния на структуру, механические и функциональные свойства проволоки из сверхупругого сплава системы Ti-Zr-Nb медицинского назначения.

Для данного исследования слиток сплава Ti-18Zr-15Nb (в ат. %) был выплавлен методом вакуумно-индукционной плавки, затем была проведена ТМО по двум вариантам.

1 вариант ТМО: сочетание холодной ротационнойковки (ХРК) при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\epsilon=1,5$), промежуточного отжига при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 и 120 минут (600,5/600,120) в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде, ХВ со степенями деформации ($\epsilon=0,8$ и $\epsilon=1,0$) и последеформационного отжига (ПДО) при температуре $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут (550,30) (ХРК+600,5/600,120+ $\epsilon=0,8/\epsilon=1,0$ +550,30).

2 вариант ТМО: сочетание горячей ротационнойковки (ГРК) при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\epsilon=1,4$), ХВ с умеренными и интенсивными степенями деформации ($\epsilon=0,5$ -3,3) и ПДО при $T=500$ -600 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5-30 минут (500-600,5-30) в защитной атмосфере аргона с последующим охлаждением в воде. Степени деформации от 0,5 до 3,3 соответствуют диаметрам полученной проволоки от 2 до 0,5 мм. (ГРК+ $\epsilon=0,5$ -3,3+500-600,5-30)

При помощи световой микроскопии было выявлено, что в результате ГРК в исходной заготовке формируется однородная зёрненная структура, со средним размером 30 мкм. ХВ способствует удлинению зерен в направлении вытяжки. Средний размер зерна в двух измерениях (в направлении вытяжки и перпендикулярно направлению вытяжки) составляет 4×2 мкм после отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут и 11×4 мкм после отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 120 минут. Сочетание ГРК+ $\epsilon=0,5$ -3,3+550,5 формирует рекристаллизованную структуру, однородную по сечению проволоки, со средним размером зерна 2 мкм. Увеличение времени ПДО до 15 и 30 минут практически не влияет на структуру. После ПДО при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут происходит рост зерна до значений 6-15 мкм, в зависимости от степени деформации.

Статические испытания на растяжение до разрушения показали, что после ХРК+600,120+ $\epsilon=1,0$ сплав находится в наиболее прочном состоянии ($\sigma_{max}\approx 748$ МПа), без выраженного ухудшения

пластичности. После сочетания ХРК+600,5+e=0,8+550,30 наблюдается высокий предел прочности ($\sigma_{max} \approx 624$ МПа), наибольшая пластичность ($\delta \approx 8\%$), а также максимальная разность между дислокационным и фазовым пределами текучести, что определяет более позднее развитие необратимой пластической деформации по дислокационному механизму.

По результатам функциональных испытаний на сверхупругость установлено, что в результате ХРК+600,5+e=0,8+550,30 также проявляется высокая величина обратимой сверхупругой деформации ($\epsilon_r^{SE} \approx 3,3\%$) и сумма обычной упругой деформации со сверхупругой ($\epsilon_r^{el+SE} \approx 5,4\%$). При ГРК+e=0,5-3,3+500,30 сверхупругость не проявляется, с увеличением температуры ПДО наибольшее проявление - при температуре 550 °С, значения сверхупругой деформации и суммы упругой деформации уменьшаются с увеличением температуры ПДО до 600 °С.

Автор выражает благодарность д.ф.м.н., проф. Прокошкину С.Д. и к.т.н., в.н.с. Шереметьеву В.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №22-29-01562 «Влияние термомеханической обработки, включающей волочение, на структурообразование и функциональные свойства сверхупругого сплава Ti-Zr-Nb медицинского назначения»).

ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Лю Я

Россия, Томский политехнический университет,

ly04@tpu.ru

Наночастицы (НЧ) Zn являются незаменимыми компонентами фармацевтических составов [1] и противомикробных покрытий [2]. В процессе производства и применения НЧ Zn выделяются в гидросферу и могут проявлять токсичность в отношении гидробионтов [3] и гидрофитов [4]. При этом биологические свойства тесно связаны с устойчивостью НЧ во взвешенном состоянии. Поэтому изучение коллоидных свойств НЧ в зависимости от самых разных условий является актуальной задачей физико-химиков.

Известно, что на агрегацию НЧ в водной среде оказывает большое влияние рН. Например, показано что в воде при увеличении рН агрегация НЧ ZnO с размером 135 и 210 нм усиливается, а НЧ ZnO с размером 35 нм – ослабляется. Так, средний размер агрегатов НЧ ZnO с размером 35 нм 1400, 600 и 100 нм при рН 4, 7 и 10 [5]. Также было показано, что степень осаждения НЧ ZnO размером < 50 нм при рН=9 составляет ~80%, но снижается в нейтральной среде [6]. Не смотря на имеющиеся данные по НЧ ZnO, на данный момент в литературе практически отсутствуют работы о поведении наночастиц Zn. В этой работе показано влияние рН раствора на седиментационные свойства НЧ Zn в воде.

В работе использовали НЧ Zn, полученные методом электрического взрыва проволоки (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия). Согласно данным производителя, частицы имели сферическую форму, средний размер частиц составил 60 нм, а содержание оксидной пленки – не более 5 мас.%.

В качестве среды для поддержания рН использовали буферный раствор – 0,01 М раствор 4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновой кислоты (HEPES, $C_8H_{18}N_2O_4S$, Biochem, Франция) в дистиллированной воде (дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik GmbH, Россия, рН=5...7). В приготовленном растворе HEPES создавали рН (6, 7 и 8) путем титрования с помощью 0,1 М растворов NaOH и HNO₃ при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке BioSan MS-3000 (Heidolph, Россия, 200 об/мин, элемент 5 x10 мм).

Для приготовления суспензий взвешивали 0,05 г НЧ (весы Acculab ALC-210d4, Acculab sartorius group, $\pm 0,0001$ г), и к навеске добавляли 50 мл приготовленного раствора HEPES с заданным рН. Далее суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 120 Вт) в течение 15 мин. После обработки емкость встряхивали вручную в течение 5 сек и помещали в стеклянную пробирку спектрофотометра для измерений. Эксперимент повторяли не менее трех раз для получения воспроизводимых результатов.

Изучение седиментации проводили в стеклянных цилиндрических кюветах при длине волны 560 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) при температуре $25 \pm 2^\circ C$. Измеряли коэффициент светопропускания (Т,%) в течение 60 минут. В качестве эталона использовали дистиллированную воду (Т=100%). Изменение Т во времени можно сопоставить с изменением адсорбции (А, уд.ед.) или концентрации (С, уд.ед.) НЧ в суспензии. Поэтому по полученным данным (Т) рассчитывали

отношение C/C_0 , где C – коэффициент адсорбции в момент времени t , мин; C_0 – исходный коэффициент адсорбции суспензии ($t=0$ мин). Кинетику седиментации оценивали с помощью полуэмпирической модели скорости осаждения первого порядка, которая может использоваться для описания зависящего от времени удаления НЧ из водной фазы [7].

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{C_{res}}{C_0}\right) e^{-k_{sed} \cdot t} + \frac{C_{res}}{C_0} \quad (1)$$

где t – время седиментации, ч; k_{sed} – константа скорости седиментации, $ч^{-1}$; C_0 – относительная начальная концентрация частиц (или адсорбция $A = -\lg(T_t/100)$), C_{res} – относительная остаточная концентрация через бесконечное время, основанная на данных, полученных через 60 минут.

Параметр $(1 - C_{res}/C_0)$ отражал степень осаждения частиц.

Показано, что на первом этапе осаждения (до 15 мин) влияние pH на количественные параметры кривой седиментации не заметно (рис.1а). При более длительном выдерживании в щелочной среде НЧ осаждаются медленнее, чем в нейтральной и кислой, где количественные параметры практически не отличаются. Например, через 40 мин величина C/C_0 в суспензии составила 0.58 и 0.72 уд.ед. при pH 7 и 8, соответственно (рис.1а).

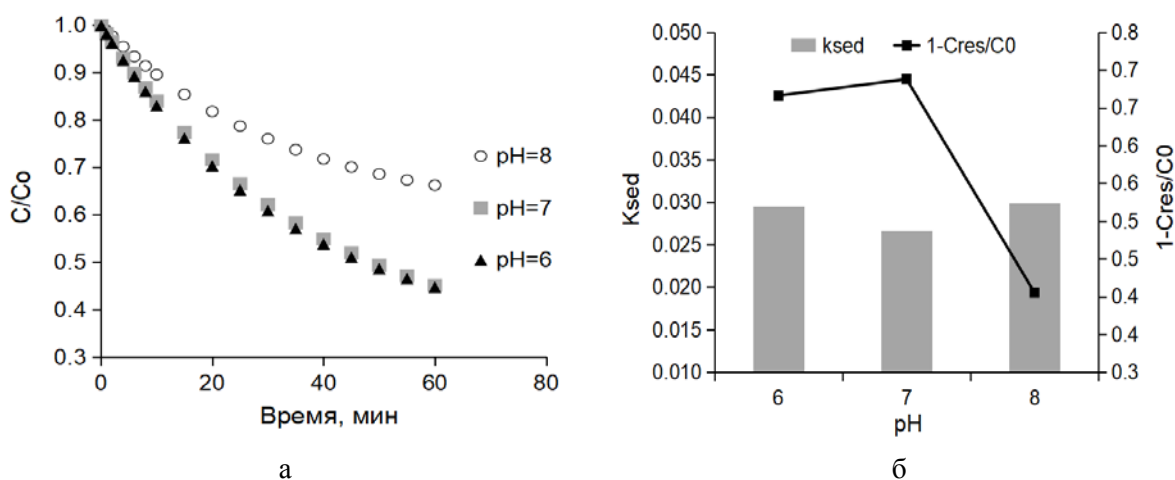


Рис. 1. – Влияние pH на (а) концентрацию (C/C_0) и (б) константу скорости (k_{sed}) и степень осаждения ($1 - C_{res}/C_0$) НЧ Zn в суспензии.

С помощью полуэмпирической модели скорости осаждения первого порядка подтверждено, что степень осаждения в среде с $pH \leq 7$ максимальна и достигает ~66-68% по сравнению с 40% при $pH=8$ (рис.1б), хотя рассчитанное значение константы скорости не сильно отличается и колеблется с отклонением в 10%.

Таким образом, на примере наночастиц Zn со средним размером 60 нм показано, что при увеличении pH от 6 до 8 степень осаждения частиц уменьшается, частицы в щелочной среде более устойчивы к осаждению.

Благодарность научному руководителю, доценту Томского политехнического университета Годымчук Анне Юрьевне. Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Кирилук А.А. Цинкосодержащие лекарственные препараты: от клинической фармакологии до фармацевтической помощи // Рецепт. – 2021. – Т.24(4). – С.558-574.
2. Тучина Е. С., Гвоздев Г. А., Кособуоский И. Д. Изучение антибактериальных свойств покрытий на основе наночастиц металлов (Ag, Zn) в матрице диоксида кремния // Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т.18(2). – С. 211-215.
3. Li X.F., Wang P.F., Feng C., Liu D.Q., Chen J., & Wu F.C. Acute toxicity and hazardous concentrations of zinc to native freshwater organisms under different pH values in China // Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. – 2018. – Vol.103. – P.120-126.
4. Sarker I., Moore L. R., Tetu S. G. Investigating zinc toxicity responses in marine Prochlorococcus and Synechococcus // Microbiology Society Microbiology Society. – 2021. – Vol.167. – P.1-11.

5. Godymchuk A, Papina I, Karepina E, Kuznetsov D Behavior of ZnO nanoparticles in glycine solution: pH and size effect on aggregation and adsorption // Colloid and interface science communications. – 2020. – Vol.39. – P. 100318.
6. Khan R., Inam M. A., Zam S. Z., Park D. R., Yeom I. T. Assessment of key environmental factors influencing the sedimentation and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles in aquatic environment // Water. – 2018. – Vol.10(660). – P.1-18.
7. Qiu Y., Mu Z., Wang N., Wang X., Xu M., Li H. The aggregation and sedimentation of two different sized copper oxide nanoparticles in soil solutions: Dependence on pH and dissolved organic matter // Science of the Total Environment. – 2020. – Vol.731. – P.139215

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТА ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННОГО F-МЕТАЛЛАМИ

Мальцев С.А.

*Российская Федерация, Воронежский государственный университет, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
sergmaltsev97@mail.ru*

В настоящее время особое внимание привлекают наноразмерные оптические материалы на основе РЗЭ, обладающие первоклассными люминесцентными характеристиками, а также разработка наиболее эффективных методов синтеза [1-2]. Активация люминофоров различными лантаноидами позволяет расширить возможности применения наночастиц в технике цветного телевидения и электроннолучевых приборах различного назначения, для изготовления люминесцентных ламп, газоразрядных индикаторов, защитных покрытий, катодо- и рентгенолюминофоров [3-4]. Наиболее перспективной матрицей может быть ортофосфат иттрия, благодаря своим превосходным физико-химическим характеристикам: термической устойчивости, химической стабильности и низкой стоимости. Цель работы состояла в синтезе наночастиц YPO_4 , легированных гольмием и эрбием, обладающих высокой чистотой света и высокой вариативностью длин волн испускаемых излучений, методом спрей-пиролитического разложения. Спрей-пиролитический метод синтеза наночастиц обладает целым рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами: высокая скорость синтеза, экономичность, достижение высокой гомогенности и возможность регулирования морфологии частиц. Для установления фазового и химического состава синтезированных образцов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА). На основании данных РФА было установлено, что увеличение длительности отжига способствует повышению кристалличности порошков. Методом ПЭМ установлено повышение агломерированности порошков с увеличением длительности термического отжига с 1 ч до 2 ч. Результаты исследований наглядно показывают возможность синтеза методом спрей-пиролиза наночастиц с узким распределением по размерам, преимущественно сферической формой и достаточно однородным фазовым составом. Полученные результаты дают основание к развитию технологий универсальных люминесцирующих материалов на основе фосфата иттрия с высоким квантовым выходом и широким спектром излучаемых фотонов.

Список литературы:

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М: Мир, 2004. 328 с.
2. Стороженко Г.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1 -2, С. 27.
3. Ge Shi-Chao, Huang Xi. Color Electronic-Fruorescent Display. // Proc. of The SID. 1997. V. 28. №4. P. 371.
4. Бамбуров В.Г., Андреев О.В. Простые и сложные сульфиды щелочноземельных и редкоземельных элементов. // Ж. неорган.химии. 2002. Т. 47. №4. С. 676.

ВЛИЯНИЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ПРОЧНОСТЬ, КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ *IN VITRO* ЧИСТОГО ZN И СПЛАВА ZN-1%MG

Мартыненко Н.С.

*Россия, ИМЕТ РАН,
nataliasmartynenko@gmail.com*

В последнее время цинк и сплавы на его основе приобретают статус перспективных материалов медицинского назначения. Цинковые сплавы обладают приемлемым уровнем биосовместимости и способны разлагаться в физиологических средах. При этом скорость деградации цинковых сплавов имеет промежуточное значение между быстро разлагающимся Mg и медленно деградирующим Fe (другими потенциальными медицинскими материалами). Однако прочностные характеристики цинка и сплавов на его основе неприемлемо малы. Настоящая работа посвящена оценке влияния кручения под высоким давлением (КВД) на механические свойства, скорость биодеградации и биосовместимость *in vitro* чистого Zn и сплава Zn-1%Mg. Выплавку материалов осуществляли в индукционной печи в графитошамотном тигле. Плавка проводилась на воздухе, защитные флюсы не использовались. При выплавке использовались следующие шихтовые материалы: цинк ЦВ0 (99,995 масс. %Zn) и магний Mg95 (99,95 масс. %Mg). Перед проведением КВД сплав Zn-1%Mg был отожжен при температуре 340 °С в течение 20 ч с последующим охлаждением в воде. Деформацию чистого Zn проводили в литом состоянии. КВД проводили на дисках диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм при комнатной температуре под давлением 4 ГПа. Скорость деформирования составила 1 оборот в минуту. Количество оборотов (N) при КВД составило 10.

Исследование микроструктуры материалов показало, что КВД существенно измельчает зерно. В исходном состоянии структура чистого Zn состоит из зерен неправильной формы размером ~100 – 150 мкм. В то же время структура сплава Zn-1%Mg после отжига состоит из зерен α -Zn, окруженных частично нерастворенной фазой $Mg_{21}Zn_{11}$, со средним размером $26,9 \pm 0,9$ мкм. После КВД в материалах сформировалась ультрамелкозернистая (УМЗ) структура с размером зерна ~950 нм и ~650 нм для чистого Zn и сплава Zn-1%Mg, соответственно.

Измельчение микроструктуры привело к существенному росту прочностных характеристик. Так условный предел текучести чистого цинка ($\sigma_{0,2}$) вырос с 67 ± 4 до 204 ± 30 МПа, а предел прочности (σ_B) с 89 ± 6 до 260 ± 21 МПа. При этом наблюдался рост пластичности с $5,0 \pm 1,0\%$ в исходном состоянии до $58,1 \pm 21,1\%$ после КВД. Для сплава Zn-1%Mg также наблюдался рост прочности при повышении пластичности. Условный предел текучести сплава после КВД вырос со 153 ± 7 до 374 ± 5 МПа, предел прочности – с 156 ± 3 до 459 ± 25 МПа при росте пластичности с $0,2 \pm 0,1$ до $6,3 \pm 3,3\%$. Рост прочностных характеристик обусловлен существенным измельчением микроструктуры материалов до УМЗ состояния. В свою очередь рост пластичности, вероятно, связан с текстурными изменениями, происходящими в материале в процессе КВД (Таблица 1).

Материал и его обработка		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	Удлинение, %	CR, мм/год
Zn	Отжиг	67 ± 4	89 ± 6	$5,0 \pm 1,0$	$0,16 \pm 0,04$
	КВД	204 ± 30	260 ± 21	$58,1 \pm 21,1$	$0,21 \pm 0,06$
Zn-1%Mg	Отжиг	153 ± 7	156 ± 3	$0,2 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,03$
	КВД	374 ± 5	459 ± 25	$6,3 \pm 3,3$	$0,21 \pm 0,03$

Табл. 1. – Механические характеристики чистого Zn и сплава Zn-1%Mg до и после КВД

Измельчение микроструктуры в процессе КВД не приводит к изменению параметров коррозионной стойкости материалов (Таблица 1). Так в исходном (литом) состоянии скорость деградации чистого цинка составляла $0,16 \pm 0,04$ мм/год. Добавка 1% Mg не привела к росту скорости деградации. Скорость деградации отожженного сплава Zn-1%Mg составила $0,16 \pm 0,03$ мм/год. После КВД скорость деградации как чистого Zn, так и сплава Zn-1%Mg растет в пределах погрешности эксперимента и составляет $0,21 \pm 0,06$ и $0,21 \pm 0,03$ мм/год, соответственно.

Для оценки биосовместимости *in vitro* чистого цинка и сплава Zn-1%Mg до и после КВД проводили исследования гемолиза эритроцитов и жизнеспособности лейкоцитов в присутствии материалов. Кроме того, была проведена оценка способности материалов стимулировать колонизацию остеогенных клеток (Рис. 1). Исследования проводились в культуральной среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium), дополненной 10% сыворотки крови крупного рогатого скота (FBS).

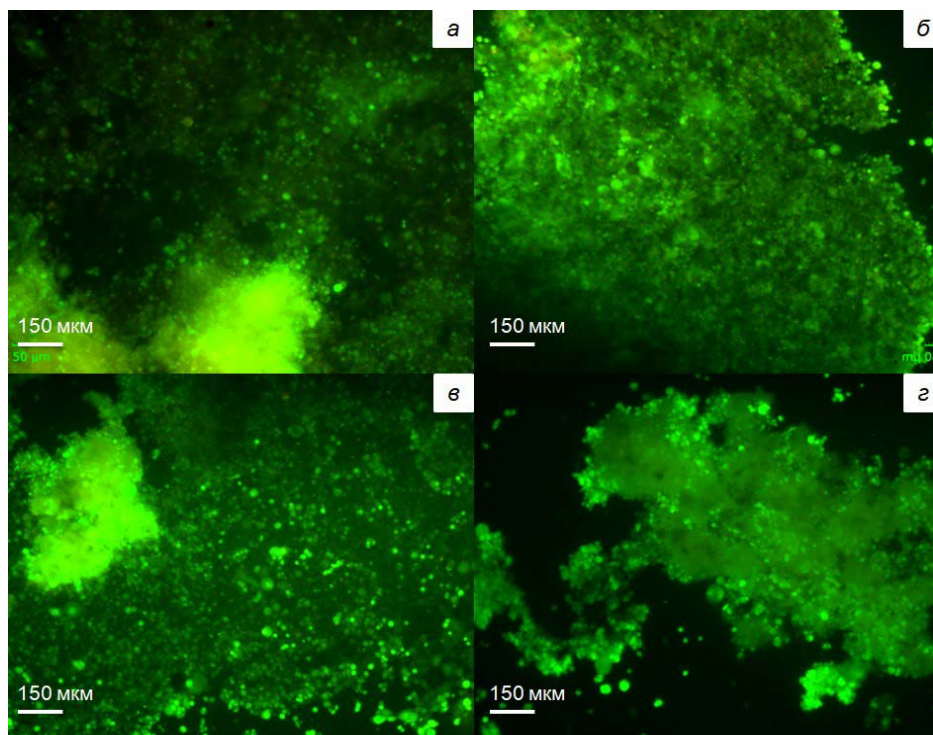


Рис. 1. – Колонизация поверхности образцов чистого Zn (а, б) и сплава Zn-1%Mg (в, г) остеогенными клетками в исходном состоянии (а, в) и после КВД (б, г)

Исследование гемолитической активности в присутствии сплавов показало, что ни добавка %Mg, ни КВД не приводит к статистически достоверному усилению гемолиза эритроцитов в присутствии образцов исследуемых материалов ($p \gg 0,05$). Тем не менее, можно заметить тенденцию усиления гемолитической активности после КВД. В то же время исследование жизнеспособности лейкоцитов показало, что из протестированных образцов только образцы сплава Zn-1%Mg в исходном состоянии не оказывали достоверного цитотоксического воздействия на иммунокомпетентные клетки по результатам коинкубации в течение 24 ч. При этом было показано, что КВД приводит к достоверному ухудшению биосовместимости как сплава Zn-1%Mg, так и чистого Zn, усиливая их цитотоксичность относительно лейкоцитов крови.

Для исследования способности материалов стимулировать колонизацию поверхности образцов остеогенными клетками образцы инкубировали с взвесью остеогенных клеток в течение 8 суток. В качестве контроля клетки инкубировали в отсутствие образцов сплавов. По истечении 8 суток половину образцов окрашивали смесью красителя Calcein AM/PI для регистрации живых и мертвых клеток и фотографировали с использованием флуоресцентного микроскопа. Количественный тест проводили с использованием ЛДГ (лактатдегидрогеназа) теста, измеряя адсорбцию при 450 нм против 620 нм (A 450/620). Полученные результаты показывают, что КВД не приводит к достоверному ухудшению колонизации клетками образцов чистого Zn и сплава Zn-1%Mg в сравнении с исходным состоянием. Однако после КВД наблюдаются тенденция к снижению активности остеогенных клеток.

Автор выражает благодарность сотрудникам Лаборатории клеточного иммунитета ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России д.б.н. Н.Ю. Анисимовой и проф., д.м.н. М.В. Киселевскому, а также коллективу лаборатории № 18 ИМЕТ РАН и ее руководителю проф., д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-13-00024.

ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ИОНА ЦЕРИЯ (III)/(IV) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Никитина Ю.О.

*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
nyo.94@yandex.ru*

Биокерамика на основе фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГА), широко используется в качестве имплантат для замещения дефектов костной ткани [1]. В настоящее время активно ведутся работы по модификации структуры ГА ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Данный интерес вызван тем, что ионы РЗЭ обладают рядом уникальных для медицины свойств, а именно: антибактериальной и противоопухолевой активностью, а также магнитными, каталитическими и оптическими свойствами [2]. Настоящая работа направлена на модификацию структуры ГА ионами церия, соединения которого активно используются в медицине в качестве антибактериальных и противоопухолевых агентов. Также, данный ион способен к фотолюминесценции в видимой области спектра, что делает его перспективным для применения в оптической диагностике [2].

Ионы церия имеют переменную валентность: (III) и (IV). Известно, что у стабильного Се (IV) по сравнению с Се (III) сильно снижена антибактериальная, противоопухолевая и фотолюминесцентная активность. Таким образом, наиболее перспективным является материал на основе ГА, содержащий Се (III). Известно, что получение керамики на основе ГА сопровождается высокотемпературными процессами, при которых возможно оказывать влияние на валентность иона Се, изменяя атмосферу обжига. Традиционно биокерамику на основе фосфатов кальция, в том числе и ГА, получают обжигом при температурах выше 1000 °С в воздушной среде [3]. В данных условия ожидается стабилизация Се (IV), для стабилизации Се (III) необходимо использовать восстановительную среду обжига [4].

Таким образом, целью данной работы было получение биокерамики на основе ГА, активированного ионами церия для придания антибактериальной, противоопухолевой и фотолюминесцентной активности. Были проведены исследования влияния введения ионов церия, а также его валентности на формирование структуры ГА, микроструктуры и свойств керамики на его основе, в зависимости от условий спекания.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр., РАН Комлеву В.С., к.т.н. Петраковой Н.В., чл.-корр., РАН Баринову С.М.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории №20, №3, №5 и № 33 ИМЕТ РАН.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

Список литературы:

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2005. 204 с.
2. Uskoković V. Ion-doped hydroxyapatite: An impasse or the road to follow? // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. № 8. P. 11443–11465.
3. Petrakova N.V., Nikitina Yu.O., Egorov A.A., Titov D.D., Baranov O.V., Barinov S.M., Komlev V.S. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite // *Journal of Physics: Conference Series.* 2021. Vol. 1942. No 1. P. 012036.
4. Nikitina Yu. O., Petrakova N. V., Demina A. Yu., Kozyukhin S. A., Lysenkov A. S., Barinov S. M., Komlev V. S. Cerium-containing hydroxyapatites with luminescent properties // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2021. Vol. 66. No. 8. P. 1067–1072.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЕРБИЯ

Носова Е.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр. 49, 119334

elizavetan.98@mail.ru

Одним из материалов, который применяется в регенеративной медицине, является сульфат кальция (СК) [1-2]. К его важным преимуществам стоит отнести внутренний остеогенный потенциал, хорошую биорезорбируемость, противовоспалительные свойства и невысокую стоимость. Среди недостатков СК выделяют высокую скорость биорезорбции и низкую склонность к остеогенезу, вследствие чего материалы на основе чистого СК не применяются в качестве самостоятельного материала для лечения костных дефектов [3-4]. Чтобы улучшить свойства СК, его модифицируют катионами или анионами функциональных групп, получая при этом как СК, так и композиционные цементы на основе СК. Цементные материалы отличаются хорошей формуемостью, способностью к полному заполнению дефектов сложной формы *in situ* и регулируемые механическими свойствами [5].

Авторами данной работы были разработаны и исследованы порошковые биоматериалы на основе СК, содержащие до 2 мол. % ионов тербия.

Исходные порошковые материалы получали путем различных видов синтеза и различных тербий-содержащих реагентов.

Синтез с использованием водного нитрата тербия проводили методом совместного химического осаждения в соответствии с реакцией (1)



Синтез с использованием смешанного оксида тербия осуществляли твердофазным методом по реакции (2) в планетарной мельнице.



Из данных рентгенофазового анализа (РФА) видно, что были получены тербий-содержащие кальций-сульфатные порошки. Основными фазами являются полуводный сульфат кальция, полученный химическим методом, и двухводный сульфат кальция, полученный твердофазным методом синтеза.

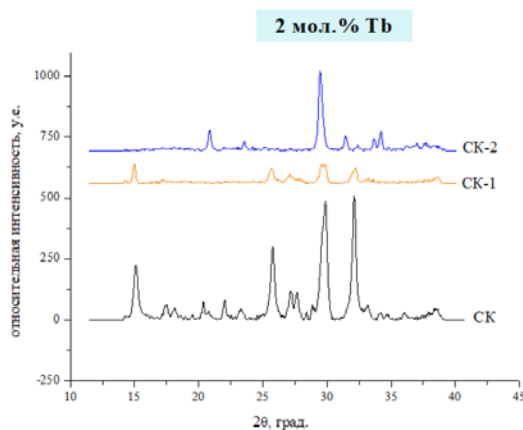


Рис. 1. - Дифрактограмма порошковых кальций-сульфатных материалов, содержащих катионы Tb(3+), где СК – чистый сульфат кальция, СК-1 – полученный химическим методом совместного осаждения, СК-2 – полученный твердофазным методом

Список литературы:

1. Jiang, N., Qin, C. H., Ma, Y. F., Wang, L., Yu, B. Possibility of one-stage surgery to reconstruct bone defects using the modified Masquelet technique with degradable calcium sulfate as a cement spacer: A case report and hypothesis //Biomedical reports. – 2016. – V. 4. – №. 3. – P. 374-378.
2. Hao, F., Qin, L., Liu, J., Chang, J., Huan, Z., Wu, L. Assessment of calcium sulfate hemihydrate–tricalcium silicate composite for bone healing in a rabbit femoral condyle model //Materials Science and Engineering: C. – 2018. – V. 88. – P. 53-60.
3. Wang, P., Pi, B., Wang, J. N., Zhu, X. S., Yang, H. L. Preparation and properties of calcium sulfate bone cement incorporated with silk fibroin and Sema3A-loaded chitosan microspheres //Frontiers of Materials Science. – 2015. – V. 9. – №. 1. – P. 51-65.
4. Fernandez de Grado G., Keller L., Idoux-Gillet Y., Wagner Q., Musset A. M., Benkirane-Jessel N., Offner D. Bone substitutes: a review of their characteristics, clinical use, and perspectives for large bone defects management //Journal of tissue engineering. – 2018. – V. 9. – С. 2041731418776819.
5. Heness G., Ben-Nissan B. Innovative bioceramics //Materials forum. – 2004.

МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ БИОАКТИВНОСТИ И БАКТЕРИЦИДНОСТИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Попова А.Д.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

a.popova@npbc.su

Главные причины неудовлетворительного результата оперативного лечения с использованием титановых имплантатов связаны с возникновением имплантат-ассоциированной инфекции, а также с недостаточной остеоинтеграцией [1-2]. Известны способы и материалы, позволяющие решать проблему биосовместимости и бактерицидности, например пористые поверхности, получаемые

методом микродугового оксидирования (МДО). Метод является относительно недорогим, экологичным, позволяет получать модифицированную поверхность с развитым микрорельефом и разветвленной системой пор, необходимую для быстрой и эффективной остеоинтеграции [3]. Также преимуществом технологии МДО является возможность введения из электролита в покрытие бактерицидных элементов, а также элементов, способствующих остеоинтеграции [4-6].

Цель работы: разработать биосовместимое покрытие, обладающее при этом антибактериальными свойствами.

В качестве подложки были использованы титановые пластины (15 мм × 15 мм × 3 мм), методом микродугового оксидирования на поверхность осаждалось многокомпонентное покрытие. В работе использовались различные электролиты, содержащие как биоактивные (Ca, P, Si) так и бактерицидные компоненты (Cu). Для получения требуемых элементного и фазового состава, топографии, размера и распределения пор варьировались параметры нанесения, такие как плотность тока, напряжение, частота, длительность катодного/анодного импульсов и выбран оптимальный режим. Структура покрытия была изучена с использованием электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенный ЭДС детектором NORAN. С целью определения способности клеток остеобластов к пролиферации, адгезии и дифференцировке на поверхность образцов высаживалась клеточная культура MC3T3-E1.

Антибактериальная активность покрытия в отношении штамма *S. Aureus* 839 была определена по изменению концентрации КОЕ после 6 и 24 ч инкубирования суспензии (10^5 КОЕ/мл) в термостате при температуре 37°C.

Покрытия характеризуются однородным составом, хорошим уровнем адгезии к подложке и пористой структурой. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния было подтверждено, что на поверхности идет образование преимущественно фаз рутила и анатаза. Также показано, что после выдержки в течение 14 часов в растворе, имитирующем внутреннюю среду человека, доля кристаллических образований увеличивается, фаза на основе кальция и фосфора плотным слоем покрывает поверхность образца, что свидетельствует о биоактивности покрытия.

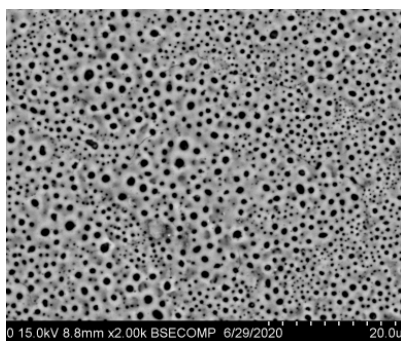


Рис. 1. – Структура покрытия

Введение функциональных элементов улучшает пролиферацию клеток остеобластов MC3T3-E1 и минерализующую способность оксидных покрытий.

Покрытия оказывают сильное антибактериальное действие в отношении золотистого стафилококка, а также препятствуют образованию биопленки.

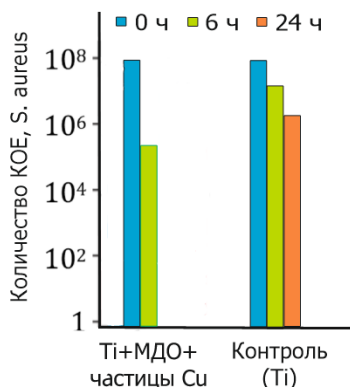


Рис. 2. – Динамика уровня концентрации *S. aureus* 839

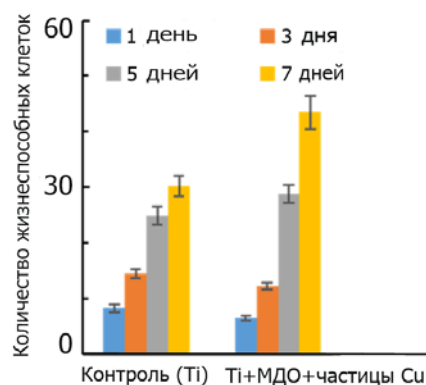


Рис. 3. – Пролиферация МС3Т3-Е1

Методом микродугового оксидирования в биполярном режиме получены покрытия на основе оксида титана, дополнительно легированные кальцием, фосфором, медью. Фазовый состав покрытий представлен смесью рутила и анатаза, а Са и Р формируют на поверхности кальций-фосфатные соединения. Покрытия являются биоактивными, модификация поверхности медью обеспечивает выраженный антибактериальный эффект, без ущерба биосовместимости.

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Штанскому Д.В., Швейко А.Н. за проведение исследований и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФ 20-19-00120.

Список литературы:

1. Li, C., Ojeda-Thies, C., Renz, N., Margaryan, D., Perka, C., & Trampuz, A. The global state of clinical research and trends in periprosthetic joint infection: A bibliometric analysis. *International Journal of Infectious Diseases*. (2020), doi: [10.1016/j.ijid.2020.05.014](https://doi.org/10.1016/j.ijid.2020.05.014)
2. Jafari, S. M., Coyle, C., Mortazavi, S. M. J., Sharkey, P. F., & Parvizi, J. Revision Hip Arthroplasty: Infection is the Most Common Cause of Failure. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 468(8) (2010), 2046–2051, doi:[10.1007/s11999-010-1251-6](https://doi.org/10.1007/s11999-010-1251-6).
3. Y. Tian, S. Ding, H. Peng, S. Lu, G. Wang, L. Xia, P. Wang, Osteoblast growth behavior on porous-structure titanium surface, *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 25–30, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.035>.
4. Santos-Coquillat, A., Mohedano, M., Martinez-Campos, E., Arrabal, R., Pardo, A., Matykina, E. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications. *Materials Science and Engineering* 97 (2019) 738–752, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.097>.
5. Fattah-alhosseini, A., Molaei, M., Attarzadeh, N., Babaei, K., Attarzadeh, F. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review. *Ceramics International* 46 (2020) 20587–20607 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.206>
6. S. Mei, H. Wang, W. Wang, L. Tong, H. Pan, C. Ruan, Q. Ma, M. Liu, H. Yang, L. Zhang, Y. Cheng, Y. Zhang, L. Zhao, P.K. Chu, Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titania nanotubes, *Biomaterials*. 35 (2014) 4255–4265. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.02.005>

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ-НАТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ

Преображенский И.И.

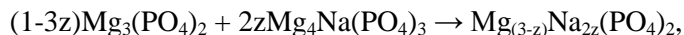
Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

preo.ilya@yandex.ru

Материалы на основе магния являются перспективными для изготовления костных имплантатов, что объясняется их высокой скоростью резорбции в среде организма, хорошей биосовместимостью и механическим свойствам [1-3]. Активно ведутся работы по созданию биоматериалов на основе фосфатов кальция [4, 5], включая биоматериалы с частичным замещением кальция на магний [6, 7], однако биокерамике на основе фосфатов магния и исследованию бинарной системы ортофосфат магния-ортофосфат натрия $Mg_3(PO_4)_2 - Na_3PO_4$ уделено мало внимания. Целью

работы явилось исследование фазовых отношений в бинарной системе Mg_4NaPO_4 – $Mg_3(PO_4)_2$ для установления фазовых превращений и изменений объема при нагревании.

В работе проводили синтез всех исследуемых соединений, включая пирофосфат магния, для чего изначально готовили струвит $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ путем осаждения из водных растворов солей в течение 1 и 2 часов. С использованием твердофазного синтеза были получены ортофосфат магния $Mg_3(PO_4)_2$ и двойные фосфаты магния-натрия $MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$ [8]. Для исследования фазовых отношений готовили смеси на основе синтезированных порошков Mg_4NaPO_4 и $Mg_3(PO_4)_2$ по реакции:



где $z=0-0.33$

Полученные смеси обжигали при температуре 800°C в течение 48 часов и исследовали методами РФА, термического анализа. С использованием рентгеноспектрального микроанализа была показана область гомогенности для керамических образцов. По результатам термического анализа для исследуемых образцов наблюдались от одного до двух термических эффектов, и при термообработке до температуры эффекта по данным ДСК наблюдается переход в ортофосфат магния. При создании биокерамики на основе исследуемой системы следует выбирать температуры меньше 1100°C, что связано с образованием однофазного материала из смеси компонентов.

Автор выражает благодарность Путляеву В.И., Шаталовой Т.Б., а также Фонду содействия инновациям.

Список литературы:

1. Venkatraman S.K., Swamiappan S. Review on calcium tissue engineering applications // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2020. – Vol. 108. – № 7. – P. 1546-1562.
2. Liu C., Ren Z., Xu Y., Pang S., Zhao X., Zhao Y. Biodegradable magnesium alloys developed as bone repair materials: a review // Scanning. – 2018.
3. Zhang J., Tang L., Qi H., Zhao Q., Liu Y., Zhang Y. Dual function of magnesium in bone biomineralization // Advanced Healthcare Materials. – 2019. – Vol. 8. – № 21. – ID 1901030.
4. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. – 2020. – Т. 56. – № 7. – С. 738-745.
5. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных бруситом и октакальциевым фосфатом // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – Т. 8. – С. 1601-1603.
6. Hou W., Guo J., Liu J., Zhao Y., Wei W., Shu D., Dai H. Calcium-magnesium phosphate biphasic microspheres with nutrient microchannels promote angiogenesis and osteogenic differentiation // Materials & Design. – 2022. – ID 110767.
7. Götz L. M., Holeczek K., Groll J., Jüngst T., Gbureck U. Extrusion-based 3D printing of calcium magnesium phosphate cement pastes for degradable bone implants // Materials. – 2021. – Vol. 14. – № 18. – ID 5197.
8. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3$ – $Mg_3(PO_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорган. материалы. – 2022. – Т. 58. – № 4. – С. 367-373.

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ДИССОЦИАЦИИ ДНК-ДУПЛЕКСОВ

Прищепа А.В.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
aprishcepa2000@yandex.ru

Способность магнитных наночастиц (МНЧ) преобразовывать энергию переменного магнитного поля в механическую нашла широкое применение для решения различных биомедицинских задач. В настоящее время особо перспективным направлением использования данного уникального свойства МНЧ является магнито-механика. Принцип данного метода заключается в закреплении на поверхности МНЧ биомолекул и последующем обрабатывании полученных конъюгатов магнитными

полями, в результате чего происходят механические колебания МНЧ и опосредованное ими изменение геометрии молекул. Одной из основных задач магнито-механики является выбор оптимальных характеристик МНЧ и магнитного поля для конкретных биомедицинских применений. Однако до сих пор остается неясной зависимость количественных оценок сил и энергий, опосредованных МНЧ в низкочастотном переменном магнитном поле, от формы и размера МНЧ.

Поэтому целью данной работы являлось выявление зависимости магнитомеханического эффекта от морфологии МНЧ.

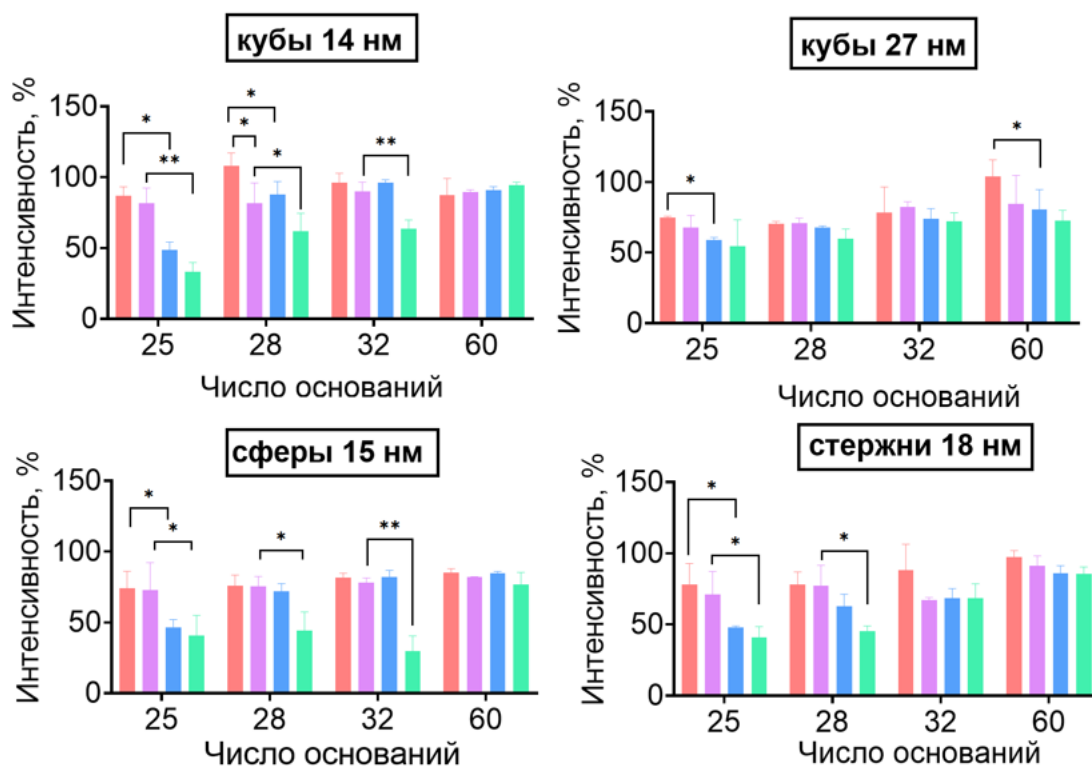
Для достижения поставленной цели предлагается использовать модельные молекулы флуоресцентно-меченых ДНК-дуплексов с известной энергией диссоциации между комплементарными цепочками и с различным количеством пар оснований. Одна цепочка ДНК ковалентно закрепляется на поверхности стеклянной подложки, а комплементарная ей – на поверхности МНЧ. После гибридизации полученные конъюгаты подвергаются воздействию переменного низкочастотного магнитного поля, что приводит к механическим колебаниям МНЧ и диссоциации флуоресцентно-меченых одноцепочечных ДНК. Изменение интенсивности флуоресценции регистрируется при помощи конфокального сканера и по данным значениям возможно предсказать значения энергий, которые индивидуальная МНЧ приобретает и затем передает на связанные с ней молекулы в низкочастотных переменных магнитных полях [1].

В работе были использованы 4 вида МНЧ феррита кобальта CoFe_2O_4 различного размера и формы: кубические (14 и 27 нм), сферические (15 нм) и стержневые (18 нм). Выбор феррита кобальта обусловлен сочетанием ярко выраженных магнитных свойств (удельная намагниченность насыщения, коэрцитивная сила) и устойчивости к окислению данного материала. Поверхность полученных МНЧ модифицировалась 3,4-дигидроксифенилуксусной кислотой и полиэтиленгликолем, что позволило избежать агрегации МНЧ в солевых буферах и обеспечить прочное ковалентное связывание молекул ДНК с МНЧ. Структура и морфология МНЧ были подробно изучены такими методами, как просвечивающая электронная микроскопия, мёссбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, динамическое светорассеяние, вибрационная магнитометрия.

Полученные подложки с конъюгатами из молекул ДНК и закрепленными на их поверхности МНЧ были обработаны переменным низкочастотным магнитным полем частотой 250 Гц и амплитудой 86 мТл в течение 1 и 2 часов. На основе полученных данных были построены гистограммы изменения интенсивности флуоресценции до и после обработки переменным низкочастотным магнитным полем в зависимости от длины ДНК-дуплексов, представленные на рисунке 1.

Результаты данной работы показали, что механической диссоциации в большей степени подвержены короткие ДНК-дуплексы в связи с малой энергией диссоциации. Более того, выявлено влияние морфологии МНЧ на их склонность к термическим флуктуациям. Более крупные МНЧ больше подвержены к термическим колебаниям, что приводит к отрыву флуоресцентно-меченых одноцепочечных молекул ДНК и без обработки магнитным полем. Наибольшая эффективность диссоциации ДНК-дуплексов наблюдается для стержневых МНЧ. Для данного образца при обработке переменным магнитным полем в течение часа произошла диссоциация около 80% молекул ДНК, содержащих 18–21 пар оснований. Для более длинных ДНК-дуплексов данное значение составляет 60%. Данный эффект может быть обусловлен анизотропией формы стержневых МНЧ, что оказывает большую роль на оказываемый ими магнитомеханический эффект. Установлено, что более продолжительная обработка переменным магнитным полем приводит к более эффективной механической диссоциации ДНК-дуплексов.

■ Контроль 1 ч. ■ Контроль 2 ч. ■ Поле 1 ч. ■ Поле 2 ч.



**P < 0,001; *P < 0,05; не отмечено – статистически-неразличимо

Рис. 1. – Гистограммы изменения интенсивности флуоресценции до и после обработки магнитным полем

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-13-00438 «Магнитные наночастицы, как исследовательский инструмент: от физических основ магнито-механики до микроскопии сверхвысокого разрешения»

Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н. Абакумову М.А. и к.х.н. Никитину А.А.

Список литературы:

1. Nikitin A. A. et al. Magnetic Nanoparticles as a Tool for Remote DNA Manipulations at a Single-Molecule Level //ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. Vol. 13, №12. P. 14458-14469.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ОПОСРЕДУЕМОГО ⁵⁷FE-НАНОЧАСТИЦАМИ, НА НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В РАМКАХ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА ТАРГЕТНОЙ РАДИОТЕРАПИИ

Прищепа Т.В.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,

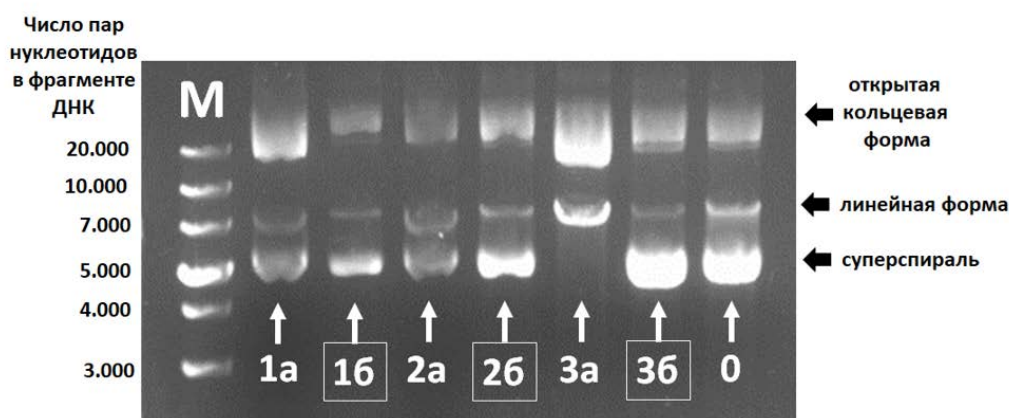
tanya.prishepa2000@yandex.ru

На сегодняшний день удалось достичь невероятных результатов в радиотерапии для лечения различных заболеваний, но тем не менее до сих пор сложно создать более локальный эффект действия радиации. Известно, что молекулы РНК и ДНК могут повреждаться при воздействии малых доз ионизирующего излучения. Однако в этом случае есть риск повреждения здоровых клеток и тканей организма. Чтобы снизить пагубное воздействие излучения применяются металлические наночастицы (НЧ). Ранее в работах было показано, что НЧ оксидов железа и золота способны усиливать терапевтический эффект от ионизирующего излучения, опосредованного источником ⁶⁰Co [1,2].

Идея предлагаемого в данной работе метода состоит в том, что при использовании ^{57}Fe -содержащих НЧ и источника ^{57}Co наблюдается явление γ -резонанса. При этом происходит безотдачное поглощение наночастицами γ -квантов, а также релаксация возбужденного ядра ^{57}Fe , которая, в свою очередь, сопровождается локальным испусканием порядка 8-ми низкоэнергетических оже-электронов. Такие электроны обладают небольшой длиной свободного пробега и могут локально воздействовать на нуклеиновые кислоты, находящиеся в непосредственной близости к НЧ. Таким образом данный метод позволяет осуществлять высокоэффективное локальное воздействие на нуклеиновые кислоты.

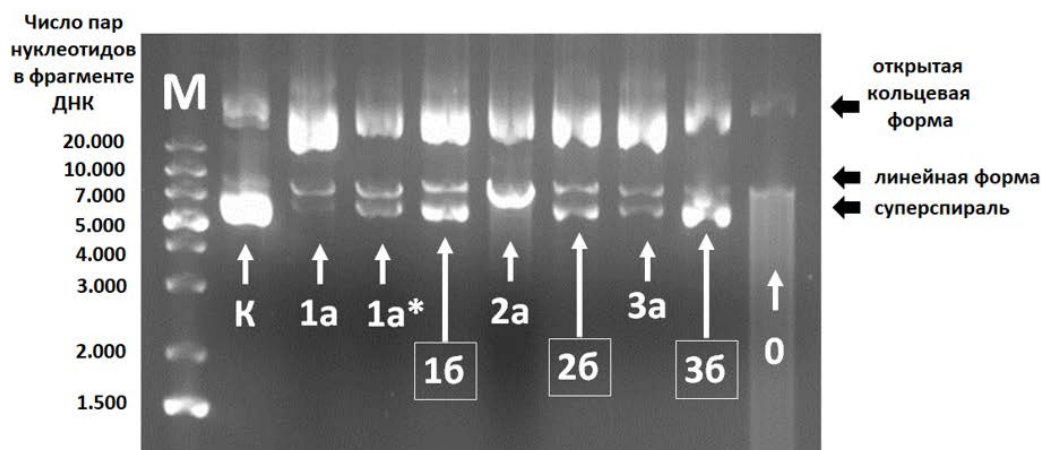
Для исследования эффективности данного метода были синтезированы НЧ, содержащие ^{57}Fe , трех различных форм: сферической, кубической и стержневой в диапазоне размеров от 10 до 30 нм. Для синтеза сферических и кубических НЧ применялся метод высокотемпературного термического разложения олеата железа, а для синтеза стержневых НЧ – метод гидролиза хлорида железа. Для получения стабильных коллоидных растворов НЧ была проведена модификация их поверхности молекулами 3,4-дигидроксибензилуксусной кислоты и полиэтиленгликоля. С помощью метода динамического рассеяния света был измерен гидродинамический размер НЧ и установлено, что полученные водные растворы стабильны. Для выявления деструкции нуклеиновых кислот был выбран метод электрофореза, а в качестве модели использовалась плазида, имеющая 8000 пар оснований. Для проведения эксперимента проводили инкубацию смеси растворов НЧ различной морфологии в концентрациях 10 и 100 мкг/мл и плазмидной ДНК в течение 24 ч.

Анализ результатов электрофореза плазмиды до и после облучения показал, что при добавлении НЧ после воздействия γ -излучения три формы плазмиды (линейная, кольцевая и суперспиральная) сохраняются. В то же время выявлено, что происходит изменение концентрации различных форм плазмиды, что говорит о возникновении одноцепочечных и двуцепочечных разрывов цепи ДНК. Напротив, после облучения плазмиды без НЧ происходит деструкция молекулы ДНК с образованием коротких линейных фрагментов, что отображается на электрофорезе сплошной линией. Также выявлены различия в движении плазмиды в агарозном геле в присутствии НЧ различной формы. Результаты электрофореза до и после облучения представлены на рисунках 1 и 2.



1 – сферические НЧ; 2 – кубические НЧ; 3 – стержневые НЧ;
 а – концентрация НЧ 100 мкг·мл⁻¹; б – концентрация НЧ 10 мкг·мл⁻¹;
 0 – плазида без НЧ; М – маркер

Рис. 1. – Результаты электрофореза плазмиды до облучения



М – маркер; К – контроль; 1 – сферические НЧ; 2 – кубические НЧ; 3 – стержневые НЧ; а – концентрация НЧ 100 мкг·мл⁻¹; б – концентрация НЧ 10 мкг·мл⁻¹; * – облучение в течение 48 часов; 0 – плаزمиды без НЧ

Рис. 2. – Результаты электрофореза плазмиды после облучения

Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н. Абакумову М.А. и к.х.н. Никитину А.А.

Список литературы:

1. Radiobiological Implications of Nanoparticles Following Radiation Treatment / R. Ahmad, G. Schettino, G. Royle [et al.] // Particle and Particle Systems Characterization. – 2020. – Vol. 37. – № 4.
2. Ionizing radiation and complex DNA damage: From prediction to detection challenges and biological significance / I. V. Mavragani, Z. Nikitaki, S. A. Kalospyros, A. G. Georgakilas // Cancers. – 2019. – Vol. 11. – № 11. – P. 1-29.

ИНЖЕКТИРУЕМЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ

Сенцова А.М.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
anitasentsova11@gmail.com

Кальцийфосфатные костные цементы находят широкое применение при лечении повреждений костной ткани. Однако, такие материалы характеризуются либо недостаточными механическими характеристиками, либо низкой скоростью биорезорбции. В качестве альтернативы в биоматериаловедении рассматриваются материалы на основе магния. В частности, кальций-магниевые фосфатные цементы (КМФЦ) обладают хорошей биосовместимостью, способностью к полной резорбции в условиях организма и проявляют биоактивность в отношении формирования здорового костного матрикса в процессе репаративного остеогенеза, что соответствует основным требованиям к материалам, применяющимся для замещения костных дефектов [1,2].

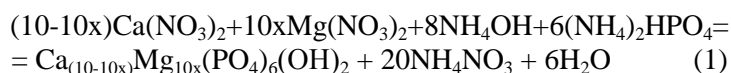
Создание инъектируемых костных цементов открывает возможность применения малоинвазивных хирургических техник, что приводит к сокращению сопутствующих травм при операциях, сокращению времени восстановления пациента и, соответственно, уменьшения нагрузки на больничный фонд [3]. Кальций-магниевые фосфатные цементы характеризуются высокими остеокондуктивными свойствами, однако не обладают оптимальными характеристиками вязкости, комплексом механических свойств и удовлетворительной инъекционной способностью [4]. В связи с этим, актуальны исследования в области оптимизации реологических свойств КМФЦ.

Инъекционная способность цементных материалов может быть улучшена за счёт увеличения вязкости жидкой фазы [5]. Увеличить вязкость затворяющей жидкости возможно за счёт введения соответствующих нетоксичных, не ингибирующих фазовое превращение, добавок [6]. Такими

добавками могут быть гиалуронат натрия (ГН), гиалуриновая кислота, метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, соли альгиновой кислоты и другие биосовместимые полимеры [7].

Целью настоящей работы является изучение влияния введения в затворяющую жидкость низкомолекулярного гиалуроната натрия различной концентрации на реологические свойства кальций-магний фосфатных цементов.

Прекурсоры цементных порошков получали методом осаждения из водных растворов солей, который основан на смешивании реагентов: нитрата магния ($Mg(NO_3)_2$), нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2$), а также двузамещенного фосфата аммония ($(NH_4)_2HPO_4$) и деионизированной воды [8].



где $x=0.2, 0.4; 0.6$

Полученные порошки фосфата кальция и магния с соотношением $(Ca + Mg)/P=1,67$ со степенью замещения Ca на Mg 20, 40 и 60 мол. % были использованы в качестве цементных порошков после их отжига для формирования фаз при $1320^\circ C$ (степень замещения Ca на Mg 20%) или при $1150^\circ C$ (степень замещения Ca на Mg 40 и 60%) в печи с силитовыми нагревателями (выдержка 2 часа).

В качестве контрольного цементного порошка использовали порошок тетракальцийфосфата (ТетКФ), который был получен на основе твердофазной реакции между пирофосфатом кальция ($Ca_2P_2O_7$) и карбонатом кальция ($CaCO_3$) при $1550^\circ C$; пирофосфат кальция получали из предварительно синтезированного дикальцийфосфата дигидрата его термическим разложением в муфельной печи при $600^\circ C$.

Все полученные материалы были аттестованы методами РФА (ДРОН Ш, CuK_α излучение, диапазон съёмки по 2θ от 10 до 70° с шагом 0.02° , фазы идентифицировались по базе данных ICDD PDF2) и Фурье-ИК спектроскопии (Nicolet Avatar 330, диапазон съёмки $4000-400\text{ см}^{-1}$, образцы готовили в смесях с KBr).

В качестве затворяющей жидкости использовали насыщенный раствор NaH_2PO_4 (50 масс. %) с $pH = 4,0 \pm 0.1$.

Влияние ГН с молекулярным весом 130–150 кДа (Sigma-Aldrich) на свойства цементной жидкости определяли в диапазоне концентраций 0,0025–0,000625 масс. %. Выбор низких концентраций обусловлен предварительными данными о его негативном влиянии на когезию цементов [9], а также пределом растворения в насыщенном растворе фосфата натрия.

Измерение вязкости растворов цементной жидкости проводили на вискозиметре Brookfield DV2T (MSA Altair) при скорости вращения 25 и 100 об/мин. Способность к когезии цементных материалов оценивали по методике, приведенной в [10].

Механические испытания при одноосном сжатии осуществляли согласно ASTM D695-91 на испытательной машине Instron 5581 (Великобритания) со скоростью нагружения 1 мм/мин.

Инжектируемость цементных образцов исследовали методом измерения массы выдавленного материала через шприц при постоянном давлении на основе данных [11].

В результате исследования были установлены оптимальные соотношения порошок/жидкость, обеспечивающие схватывание и твердение цементных материалов в зависимости от состава.

Введение ГН в цементную жидкость приводит к уменьшению времени схватывания для всех исследуемых материалов. Конечное время схватывания всех цементных материалов с ГН не превышало 30 мин.

Было установлено, что прочность цементных материалов, содержащих магний, зависит от концентрации введенного ГН. Увеличение концентрации ГН приводит к уменьшению прочности при сжатии. Минимальное значение прочности цементов было получено при 0,0025 масс. % ГН и составляло $2,5 \pm 0,5$ МПа.

В результате исследования когезии цементных материалов было продемонстрировано, что введение ГН способствует большей устойчивости филамента к размытию в воде для всех составов, что согласуется с данными о повышении вязкости растворов, содержащих ГН.

Выражение благодарности

Автор благодарит зав. лаб. №20 ИМЕТ РАН чл.-корр РАН, проф. С.М. Баринава, Директора ИМЕТ РАН чл.-корр. РАН Комлева В.С., а также сотрудников лаб. № 20 – с.н.с. к.т.н. Фомина А.С., с.н.с. к.т.н. Гольдберг М.А., м.н.с., к.т.н. Хайрутдинову Д.Р., асп. Крохичеву П.А., н.с. Антонову О.С., а также в.н.с. лаб. №4 к.т.н. Коновалова А.А., н.с. лаб. №10 к.т.н. Баикина А.С. за помощь в проведении экспериментов и обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70079.

Список литературы:

1. Zhang J. и др. Magnesium modification of a calcium phosphate cement alters bone marrow stromal cell behavior via an integrin-mediated mechanism // *Biomaterials*. – 2015. – Т.53. – С. 251–264
2. Pina S. Injectability of brushite-forming Mg-substituted and Sr-substituted α -TCP bone cements // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* – 2010. – Т. 21, № 2. – С. 431–438.
3. Gu X., Li Y., Qi C., и др. Biodegradable magnesium phosphates in biomedical applications // *Journal of Materials Chemistry B*. - 2022. – Т. 10. – С. 2097–2112.
4. Kucko N.W. и др. Calcium Phosphate Bioceramics and Cements // *Princ. Regen. Med.* – 2019. – Т. 119, № 1. – С. 591–611.
5. Cahyanto A., Imaniyyah, A. G., Zakaria, M. N., и др. Mechanical strength properties of injectable carbonate apatite cement with various concentration of sodium carboxymethyl cellulose // *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd. – 2017. – Т. 758. – С. 56–60.
6. Kucko N. W. и др. Calcium Phosphate Bioceramics and Cements // *Principles of Regenerative Medicine*. – 2019. – С. 591–611.
7. O'Neill R. и др. Critical review: Injectability of calcium phosphate pastes and cements // *Acta Biomater.* – 2017. – Т. 50. – С. 1–19.
8. Goldberg M. A. и др. Magnesium-substituted calcium phosphate bone cements containing MgO as a separate phase: synthesis and in vitro behavior // *Mendelevov Communications*. – 2018. – Т. 28, – №. 3. – С. 329-331.
9. Alkhraisat M.H., Rueda C., Marino F.T., и др. The effect of hyaluronic acid on brushite cement cohesion // *Acta biomaterialia*. – 2009. – Т. 5, №.8. – С.3150–3156.
10. Lee H.J., Kim B., Padalhin A.R., и др. Incorporation of chitosan-alginate complex into injectable calcium phosphate cement system as a bone graft material // *Materials Science and Engineering: C*. – 2019. – Т. 94. – С. 385 – 392
11. Yousefi A.M. A review of calcium phosphate cements and acrylic bone cements as injectable materials for bone repair and implant fixation // *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*. – 2019. – Т. 17, №. 4. – С. 2280800019872594.

ФОРМИРОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАХ
Смирнов И.В.

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

Создание композиционных материалов в виде керамических покрытий металлических имплантов, замещающих дефекты костной ткани, способно суммировать положительные свойства друг друга и минимизировать недостатки. В данной работе реализован подход по плазменному нанесению покрытия на основе высокотемпературной фазы фосфата кальция (ФК), а именно гидроксиапатита (ГА), на титановые импланты, с последующим осаждением низкотемпературных ФК из растворов. Титан и его сплавы являются одними из наиболее распространенных материалов для изготовления имплантов ввиду большой прочности и нейтральных биологических свойств. Для улучшения биологических свойств, а именно биосовместимости, регенерации костной ткани и остеointegrации, разработан подход по формированию двухслойных керамических покрытий.

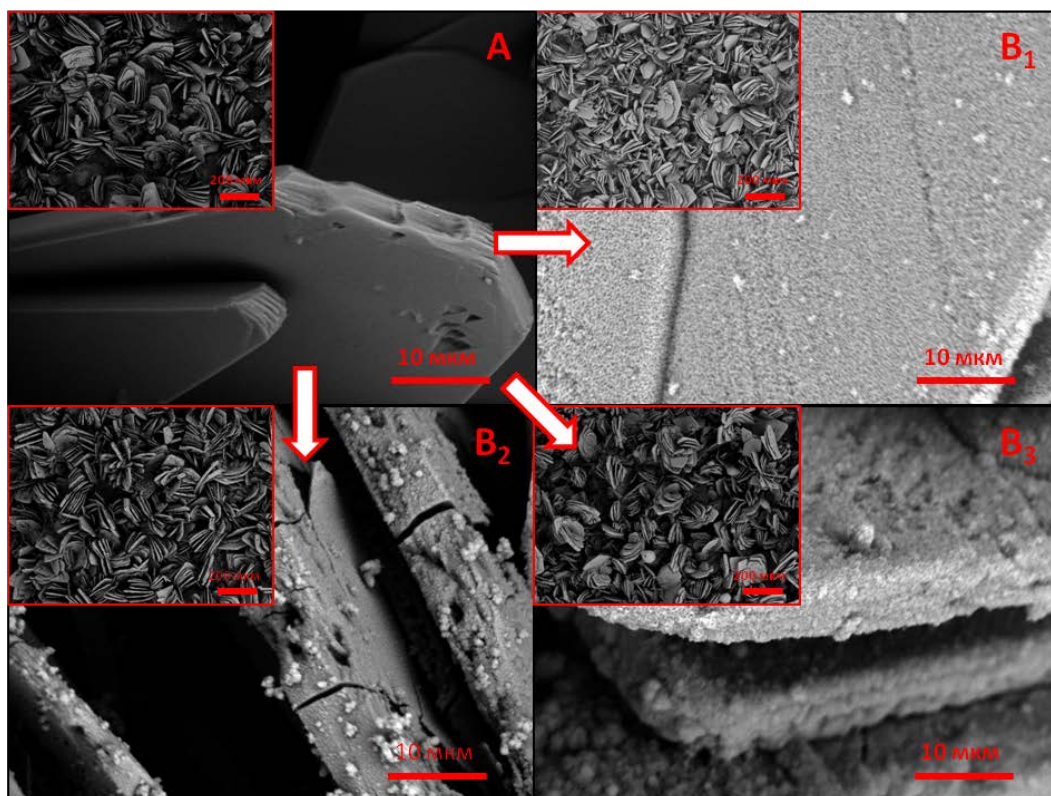
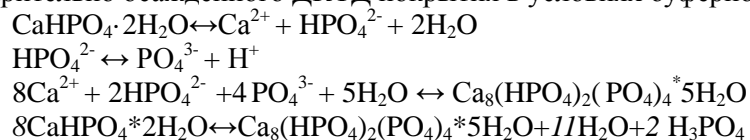


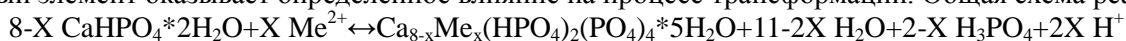
Рис. 1. – Изображения СЭМ покрытий: А-ДКФД, В1-ОКФ, В2-ОКФ/Ва, В3-ОКФ/Sr.

В работе был предложен метод формирования покрытия на основе ГА с последующей трансформацией поверхностного слоя в низкотемпературный ФК октакальцийфосфат (ОКФ). Реализовано формирование ОКФ покрытий с измененной функционализацией за счет замещения катионов Ca^{2+} на Ba^{2+} и Sr^{2+} (рис. 1). Необходимость создания многофазных покрытий заключается в различных свойствах промежуточных слоев. Первый слой на основе ГА препятствует реакциям коррозии титанового имплантата. Формирование конечного слоя на основе ОКФ повышает биоактивность, так как ОКФ обладает высокой степенью резорбируемости, является прекурсором биологического гидроксиапатита (ГА) и способствует образованию новой костной ткани в областях с низким регенеративным потенциалом, что способствует быстрому образованию прочной связи между имплантатом и костной тканью пациента. Создание финальных покрытий на основе замещенных форм ОКФ/Ва и ОКФ/Sr способствует приданию заданного функционала, определяемого природой замещающего катиона.

Покрытие на основе дикальцийфосфата дигидрата (ДКФД), играющее роль промежуточного звена для получения ОКФ, получено осаждением из раствора. Раствор, содержащий Ca^{2+} и PO_4^{3-} ионы в необходимых концентрациях, вступает в реакцию с напыленным слоем ГА, что приводит к образованию и росту кристаллов ДКФД равномерно по поверхности (рис. 1 А). Формирование поверхностного слоя на основе ОКФ (рис. 1 В₁) реализовывали за счет трансформации предварительно осажденного ДКФД покрытия в условиях буферной системы согласно реакциям:



Данные реакции при оптимальных условиях идут параллельно друг другу, что способствует сохранению морфологии кристаллов ДКФД на макроуровне, при увеличении крупные кристаллы состоят из более мелких (до 1 мкм) кристаллов ОКФ. Формирование покрытий ОКФ/Ва и ОКФ/Sr реализовано частичным катионным замещением в процесс формирования структуры ОКФ. На рисунке 1 В₂ и В₃ видны значительные изменения в форме и структуре конечных кристаллов, так как каждый элемент оказывает определенное влияние на процесс трансформации. Общая схема реакции:



Подход, совмещающий в себе метод плазменного напыления и трансформационные процессы, дает возможность создания покрытий различных составов которые могут быть скомбинированы в различных соотношениях исходя из поставленной задачи.

В данном исследовании разработана методика создания биоактивных покрытий в системе ГА/ОКФ. Керамические покрытия способствуют увеличению остеоинтеграции импланта с костной тканью пациента, уменьшению рисков возникновения реакций отторжения, а также уменьшению количества повторных операций ввиду повышенного срока службы импланта.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову, д.т.н. Калите В.И.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-19-00671 «Структура, фазовый состав и механические свойства плазменных композиционных покрытий с новым типом пористой структуры».

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫМ
ПОКРЫТИЕМ**
Смирнова П.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49, 119334,
smirnova-imet@mail.ru*

Разработка новых биосовместимых материалов и создание на их основе биомедицинских изделий является одним из наиболее важных приоритетов современного материаловедения [1]. Один из наиболее перспективных подходов к решению этой задачи - создание трёхмерных конструкций, максимально имитирующих нативную костную ткань и эффективно обеспечивающих инициацию процессов регенеративного неоостеогенеза в организме человека [2].

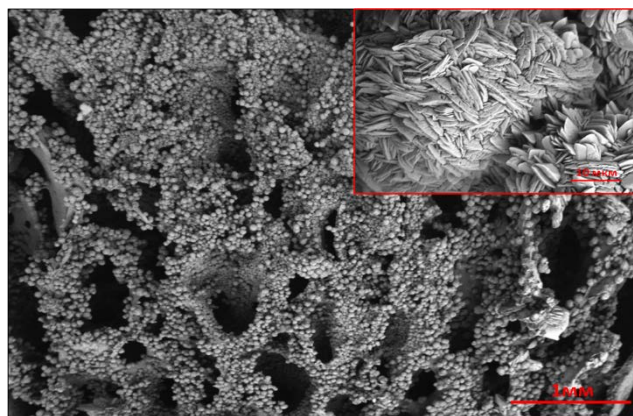


Рис. 1 – Сканирующая электронная микроскопия полученных образцов коллаген/ДКФД

Получены новые композиционные материалы сложной химической и пространственной структуры на основе деминерализованных костных матриксов с полным равномерным покрытием дикальций фосфат дигидрата. Изучены фундаментальные аспекты влияния условий протекания реакций на физико-химические свойства биомимитически осаждаемых кальций-фосфатных соединений на трёхмерные скаффолды. Проведено комплексное исследование морфологии, структуры, фазового состава покрытий и химических процессов, протекающих при осаждении поверхностного слоя на коллагеновый матрикс. Получены новые композиционные материалы максимально приближенные по составу, структуре и свойствам к нативной костной ткани. Определена оптимальная эффективная технология получения, которая будет востребована в направлении тканевой инженерии, регенеративной медицины и биоматериаловедения.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., чл.-корр. РАН С.М. Баринову; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Тетериной А.Ю., Смирнову И.В., к.т.н. Егорову А.А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект No 22-73-00215 «Биоинсперированные минерал-полимерные материалы для направленной регенерации костной ткани»).

Список литературы:

1. Kurien T., Pearson R. G., Scammell B. E. Bone graft substitutes currently available in orthopaedic practice: the evidence for their use //The bone & joint journal. – 2013. – Т. 95. – №. 5. – С. 583-597.
2. Li F., Feng Q., Cui F., Li H., Schubert H. A simple biomimetic method for calcium phosphate coating. // Surface and Coatings Technology. 2002. № 154 (1). С. 88 – 93. doi: 10.1016/s0257-8972(01)01710-8

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ВОЛЛАСТОНИТА И ХАРДИСТОНИТА

Солоненко А.П.

*Россия, Омский государственный медицинский университет,
annsolonenko@gmail.com*

В качестве компонентов остеокондуктивных биоматериалов все чаще рассматривают вещества, не относящиеся к группе фосфатов кальция, но содержащие кальций и другие эссенциальные элементы. Такие соединения могут обладать более подходящими для целей костной пластики биохимическими и механическими свойствами. Так, силикаты кальция характеризуются большей скоростью резорбции, проявляют остеоиндуктивность, имеют лучшие прочностные характеристики. Придание бактерицидного потенциала возможно за счет включения в их состав металлов, проявляющих антибактериальную активность (например, цинка).

В данной работе по суспензионной технологии получали сферические гранулы. В качестве исходных компонентов использовали синтетические порошки волластонита (ВТ, β -CaSiO₃) и оксида цинка, связующее - желатин, дисперсионная среда - растительное масло. Количество ZnO варьировали от 0 до 25 масс.%. Материалы исследовали методами РФА, ИК-Фурье-спектроскопии (ИКС), ситового анализа, пористость определяли пикнометрическим методом.

В результате синтеза получены полидисперсные образцы гранул с формой близкой к сферической. В материалах всех составов присутствуют частицы с размерами от 200 мкм до 3 мм, преобладает фракция с диаметрами около 1 мм. Открытая пористость образцов находится на уровне 40 %. Методами РФА и ИКС в материалах идентифицированы псевдоволластонит (α -CaSiO₃, пВТ) и хардистонит (Ca₂ZnSi₂O₇, ХТ). Отсутствие иных (примесных) фаз и остаточного оксида цинка может указывать на полное взаимодействие в условиях высокотемпературной обработки ZnO и β -CaSiO₃, приводящее к двухкомпонентным смесям, состоящим из α -CaSiO₃ и Ca₂ZnSi₂O₇. Интенсивность пиков последнего на дифрактограммах и ИК-спектрах возрастает по мере увеличения доли оксида цинка в исходной реакционной смеси. Это свидетельствует о повышении доли ХТ в прокаленных материалах. Расчётное содержание последнего в композитах составляет от 0 до 97 масс.%.

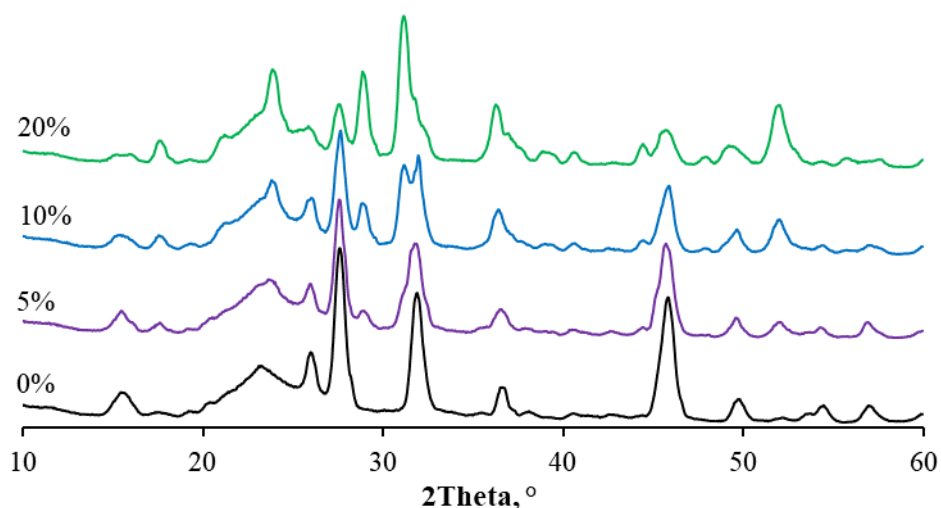


Рис. 1. – Дифрактограммы гранул с варьируемым исходным содержанием ZnO

Автор выражает благодарность за помощь в выполнении операций синтеза гранул инженера научной лаборатории стоматологического факультета ОмГМУ А.Е. Шевченко и проведении исследований материалов методом рентгенофазового анализа к.п.н., доценту кафедры «Физика» ОмГТУ Д.А. Полонянкину.

ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ЧИСТОГО Zn СПЛАВОВ Zn-1%Mg И Zn-1,7%Mg ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Темралиева Д.Р.

Россия, ИМЕТ РАН

diana4-64@mail.ru

Цинковые сплавы являются перспективными материалами для создания биорезорбируемых имплантатов, основное преимущество которых – способность разлагаться в физиологической среде после имплантации в организме пациента [1-2]. Постепенная деградация таких изделий позволяет костной ткани замещать материал имплантата одновременно с его растворением. Поэтому такие имплантаты перспективны для использования в ортопедии, в том числе и для замещения костной ткани после ее частичной резекции при раковых заболеваниях. Однако применение цинка в медицине ограничено из-за его низких механических характеристик. В связи с этим в данной работе была проведена оценка влияния кручения под высоким давлением (КВД) на механические свойства и коррозионную стойкость чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg. Деформацию проводили на литом Zn и отожженных сплавах Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg (340 °С в течение 20 ч, закалка в воде). КВД проводили при комнатной температуре под давлением 4 ГПа на дисках диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм (N = 10).

КВД приводит к измельчению микроструктуры изучаемых материалов до ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния. При этом исследование распределения микротвердости по сечению образца после КВД показало, что микротвердость имеет максимальные значения у края образцов и постепенно снижается по мере приближения к центру, что коррелирует с зависимостью величины сдвиговой деформации от радиуса (Рис. 1). Микротвердость после КВД повышается с 533 ± 18 до 587 ± 26 МПа для чистого Zn, с 801 ± 40 до 1141 ± 40 МПа для сплава Zn-1%Mg и с 1003 ± 42 до 1158 ± 26 МПа для сплава Zn-1,7%Mg (значения микротвердости после КВД исследованы на середине радиуса образцов)

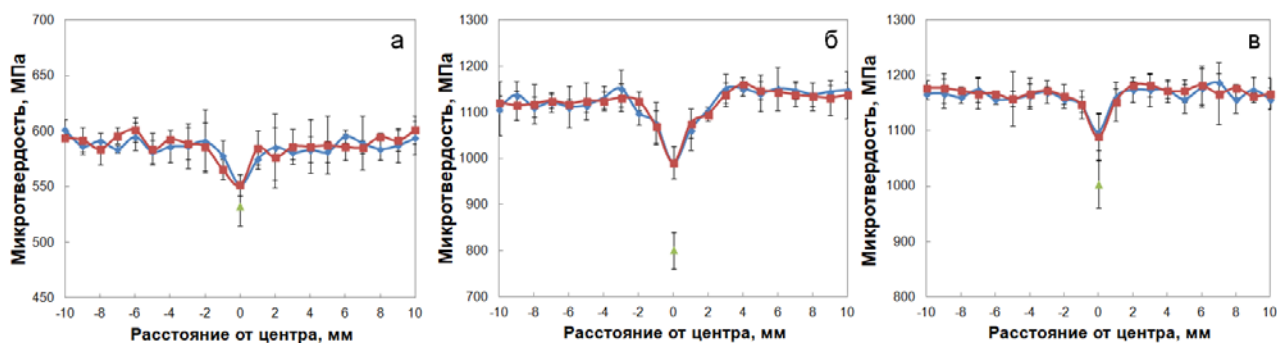


Рис. 1 – Распределение микротвердости по сечению образца после КВД для чистого Zn (а) и сплавов Zn-1%Mg (б) и Zn-1,7%Mg (в)

В таблице 1 представлены результаты исследования механических свойств сплавов до и после КВД.

Материал и его обработка		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	Удлинение, %
Zn	Отжиг	67 ± 4	89 ± 6	$5,0 \pm 1,0$
	КВД	204 ± 30	260 ± 21	$58,1 \pm 21,1$
Zn-1%Mg	Отжиг	153 ± 7	156 ± 3	$0,2 \pm 0,1$
	КВД	374 ± 5	459 ± 25	$6,3 \pm 3,3$
Zn-1,7%Mg	Отжиг	47 ± 11	75 ± 14	$0,3 \pm 0,02$
	КВД	344 ± 2	411 ± 1	$55,3 \pm 22,3$

Табл. 1. – Механические характеристики чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg до и после КВД

Видно, что КВД приводит к существенному росту прочности изучаемых материалов. Так прочность чистого цинка повысилась с 89 ± 6 МПа в исходном состоянии до 260 ± 21 МПа после КВД при увеличении пластичности с $5,0 \pm 1,0\%$ до $58,1 \pm 21,1\%$. В случае сплава Zn-1%Mg наблюдается рост прочности со 156 ± 3 МПа до 459 ± 25 МПа при небольшом увеличении пластичности с $0,2 \pm 0,1\%$ до $6,3 \pm 3,3\%$. Наибольший прирост прочности наблюдается для сплава Zn-1,7%Mg после КВД. Здесь прочность растет с 75 ± 14 МПа до 411 ± 1 МПа при росте пластичности с $0,3 \pm 0,02\%$ до $55,3 \pm 22,3\%$.

Результаты исследования коррозионной стойкости чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg в различных состояниях представлено на рисунке 2 и в таблице 2. Испытания на коррозионную стойкость проводили путем построения тафельских кривых на потенциостате SP-300 (Bio-Logic SAS) при комнатной температуре. В качестве электролита выступал 0,9% раствор NaCl (pH = 7), имитирующий кровь. Экспериментальная установка включала плоскую ячейку PAR (Ametek Instruments, Oak Ridge, TN, USA) с «трехэлектродной конфигурацией» (рабочий электрод, Ag/AgCl электрод сравнения и противэлектрод из Pt-сетки).

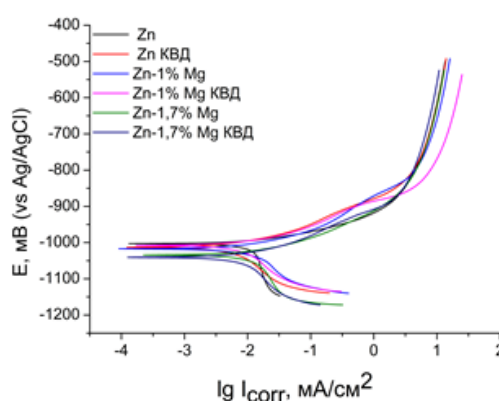


Рис. 2– Вольтамперограммы в тафельских координатах чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg в различных состояниях (электрод сравнения – Ag/AgCl)

Сплав		E_{corr} , мВ	I_{corr} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Zn	Отжиг	-1005 ± 14	$14,3 \pm 4,8$
	КВД	-1010 ± 41	$12,2 \pm 1,5$
Zn-1%Mg	Отжиг	-1023 ± 7	$15,6 \pm 7,9$
	КВД	-997 ± 24	$14,9 \pm 7,5$
Zn-1,7%Mg	Отжиг	-1037 ± 8	$18,6 \pm 5,1$
	КВД	-1042 ± 5	$16,7 \pm 10,5$

Табл. 2. – Результаты исследования коррозионной стойкости чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1,7%Mg до и после КВД

По результатам исследования было констатировано, что КВД не приводит к существенному снижению коррозионной стойкости исследуемых материалов. Во всех случаях после КВД не выявлено значимого изменения ни потенциала коррозии (E_{corr}), отвечающего за стойкость к электрохимической коррозии, ни плотности тока коррозии (I_{corr}), отвечающей за скорость электрохимической коррозии. Потенциал коррозии чистого Zn в исходном состоянии составлял -1005 ± 14 мВ, а плотность тока коррозии – $14,3 \pm 4,8$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. После КВД эти параметры составили, соответственно, -1010 ± 41 мВ и $12,2 \pm 1,5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. В случае сплава Zn-1%Mg наблюдается небольшое снижение (в пределах экспериментальной ошибки) потенциала коррозии и плотности тока коррозии: с -1023 ± 7 до -997 ± 24 мВ и с $15,6 \pm 7,9$ до $14,9 \pm 7,5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, соответственно. Для сплава Zn-1,7%Mg значения потенциала коррозии и плотности тока коррозии составили -1037 ± 8 и -1042 ± 5 мВ и $18,6 \pm 5,1$ и $16,7 \pm 10,5$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ до и после КВД, соответственно.

Автор выражает благодарность к.т.н. Н.С. Мартыненко, доценту, к.т.н. А.В. Колтыгину и профессору д.т.н. В.Д. Белову, а также руководителю лаборатории № 18 ИМЕТ РАН профессору д.т.н. С.В. Добаткину.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-00097.

Список литературы:

1. G. Li, H. Yang, Y. Zheng et al. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: Perspective from biomechanical compatibility // Acta Biomater. 2019, 97, 23–45.
2. B. Li, H. Cao, Y. Zhao et al. In vitro and in vivo responses of macrophages to magnesium-doped titanium // Sci. Rep. 2017, 7, 4270

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ И КАЛИЯ

Тимохина А.Е.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
deminaanna97@gmail.com

Регенерация и восстановление костной ткани является важной проблемой XXI века. На протяжении многих лет восстановление костно-хрящевых дефектов, полученных в результате травм и болезней, остаётся одной из главных задач медицинских исследований. В настоящее время перспективными считаются синтетические биоматериалы. Они являются биологически безопасными и не требуют дополнительного операционного вмешательства для изъятия трансплантата из донорского организма.

Одним из наиболее часто используемых синтетических материалов для костного замещения является гидроксипатит кальция (ГА), который является основной минеральной составляющей костной ткани, зубной эмали и дентина. ГА – это наиболее устойчивый к резорбции внеклеточными жидкостями организма фосфат кальция. Он используется для таргетной доставки лекарств, в качестве заполнителя костных и зубных дефектов, а также для протезирования [1].

По мере возрастания значения ГА для современной медицины появляется необходимость попыток улучшить его свойства, вследствие чего становятся актуальными исследования по замещению части ионов кальция в его структуре на другие катионы. В частности, введение в структуру ГА ионов церия (III) позволит наделять полученный материал характерными для этого элемента антибактериальными свойствами, необходимыми для противодействия воспалениям в послеоперационный период, противоопухолевыми и др. эффектами [2]. Помимо этого, способность церия к люминесценции позволит использовать ГА, допированный ионами церия, в качестве

биомаркера биологической визуализации для мониторинга процессов, связанных с восстановлением костных дефектов [3]. Однако получение такого материала затруднено переходной валентностью церия: Ce^{3+} на воздухе переходит в Ce^{4+} в технологических операциях получения конечного изделия, при этом теряются вышеописанные полезные свойства. Также встраивание Ce^{3+} на место Ca^{2+} в кристаллической структуре основного вещества (ГА) осложнено различием в зарядах ионов.

Для решения этих проблем можно допировать ГА совместно церием и щелочным элементом, которые заместят два иона кальция, что приведет к компенсации заряда [4]. В качестве щелочного металла можно использовать калий, так как он присутствует в костной ткани, является основным внутриклеточным ионом, поддерживает кислотно-щелочной баланс в организме, повышает биосовместимость материала имплантата [5].

В связи с вышесказанным, в настоящей работе обсуждаются результаты синтеза ГА, допированного Се (III) и К из прекурсоров, полученных осаждением из растворов, и последующей термообработки наноструктурированных порошков. Изучение состава синтезированных образцов проводилось методами РФА и ИК-спектроскопии. Также исследованы люминесцентные свойства синтезированных порошков.

Обнаружено, что для получения монофазных порошков ГА при синтезе необходимо использовать избыток кальций-содержащего компонента. Также выявлено, что после термообработки в воздушной среде порошков ГА, допированного Се (III) и К, наблюдалось образование примесной фазы CeO_2 . Устранить примесную фазу удалось обжигом заготовок в восстановительной среде.

Автор выражает благодарность за руководство работой к.т.н. Петраковой Н.В. (ИМЕТ РАН), д.т.н. Чижевской С.В. (РХТУ), к.х.н. Жукову А.В. (РХТУ) и сотрудникам лаборатории №20, №33 и №4 ИМЕТ РАН за помощь в выполнении работы и проведении исследований.

Список литературы:

1. Black J. Systemic effects of biomaterials // *Biomaterials*. 1984. Vol. 5. №1. P. 11-18.
2. М.А. Якупец, Р. Unfried, В.К. Keppler Pharmacological properties of cerium compounds // *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.* 2005. P. 101–111.
3. Bazin H. et al. Homogeneous time resolved fluorescence resonance energy transfer using rare earth cryptates as a tool for probing molecular interactions in biology // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2001. Vol. 57. № 11. P. 2197–2211.
4. С.М. Баринов, В.С. Комлев. Биокерамика на основе фосфатов кальция // М: Наука. 2014. 204 с.
5. А.В. Погожева, В.М. Коденцова. О рекомендуемом потреблении и обеспеченности населения калием и магнием // *РМЖ*. 2020. № 3. С. 8-12.

ИНТЕРНАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОЁМККИХ ЧАСТИЦ САСОЗ РАЗМЕРОМ 65-500 нм КЛЕТКАМИ АДЕНОКАРЦИНОМЫ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ ЧЕЛОВЕКА

Трушина Д.Б.

*Российская Федерация, Институт Молекулярной Тераностики Первого МГМУ им. И.М. Сеченова,
trushina.d@mail.ru*

В настоящее время проблема лечения злокачественных новообразований приобретает междисциплинарный характер, требующий тесного сотрудничества клиницистов, биологов и материаловедов совместно с биомедицинскими инженерами. Основным недостатком традиционной терапии является неспецифическое распределение химиотерапевтических агентов в организме, поражающее как нормальные, так и опухолевые клетки. С целью устранения недостатков традиционной терапии и уменьшения побочных эффектов особую привлекательность приобретает идея, основанная на использовании сосудистых аномалий опухолей для обеспечения доступа к ним лекарственных препаратов, избегая проникновения в нормальный тканевый интерстиций [1]. Сосуды опухоли характеризуются повышенной проницаемостью и возможностью удерживать введенные препараты и частицы, что широко эксплуатируется для разработки средств доставки противоопухолевых препаратов. Однако последние исследования в этой области показывают, что эффект повышенной проницаемости сосудов опухоли гораздо более выражен у грызунов, чем у людей [2]. Помимо этого, для опухолевого микроокружения и сосудов характерен слабнокислый рН (от 6,0 до 7,0), тогда как в нормальных тканях и крови внеклеточный рН составляет около 7,4 [1]. Это делает перспективным разработку рН-чувствительных систем доставки, которые высвобождают инкапсулированное содержимое при понижении рН среды. Среди чувствительных к рН высоко

пористых частиц выделяются частицы CaCO_3 в метастабильной кристаллической модификации ватерита. Частицы ватерита диаметром менее 1 мкм не очень распространены из-за сложности синтеза, и получению и исследованию таких частиц посвящена данная работа.

Частицы CaCO_3 диаметром 65 ± 15 нм получали с помощью темплатного синтеза [3], частицы CaCO_3 диаметром 249 ± 10 нм и 500 ± 80 нм синтезировали методом массовой кристаллизации в водной суспензии при добавлении ряда веществ, влияющих на процесс кристаллизации [4, 5]. Полученные частицы CaCO_3 охарактеризованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, динамического и электрофоретического рассеяния света. Полученные частицы продемонстрировали высокую загрузочную ёмкость для противоракового препарата доксорубинина – 25 вес.% для частиц диаметром 65 нм [3], 60 вес.% для частиц диаметром 249 нм [4] и 6 вес.% для частиц диаметром 500 нм.

Для изучения интернализации частиц клетками, проводили их мечение флуоресцентным красителем Cy7.5. Поверхность полученных частиц CaCO_3 была модифицирована за счет электростатической адсорбции конъюгатом плуроника и фолиевой кислоты F127-FA и показано, что модификация не влияет на распределение частиц по размерам для всех трех образцов. Изучена интернализация полученных флуоресцентно-меченных частиц клетками аденокарциномы молочной железы человека MCF-7, мембрана которых экспрессирует рецепторы фолиевой кислоты, и фибробластами без специфических рецепторов. Показано, что частицы $\text{CaCO}_3(65\text{нм})$, $\text{CaCO}_3(249\text{нм})$ и $\text{CaCO}_3(500\text{нм})$, содержащие на поверхности конъюгат плуроника с фолиевой кислотой F127-FA интенсивнее интернализуются клетками MCF-7 по сравнению с аналогичными частицами без покрытия. При сравнении интернализации частиц $\text{CaCO}_3(65\text{нм})$ -Cy7.5 и $\text{CaCO}_3(65\text{нм})$ -Cy7.5/F127-FA, а также $\text{CaCO}_3(249\text{нм})$ -Cy7.5 и $\text{CaCO}_3(249\text{нм})$ -Cy7.5/F127-FA, клеточными линиями с рецепторами к фолиевой кислоте и без них видно, что рецепторо опосредованный эндоцитоз в случае MCF-7 играет значительную роль. При этом интернализация выше для частиц размером 65 нм по сравнению с частицами 249 нм, как с адресным полимерным покрытием, так и без него.

Были получены кривые высвобождения инкапсулированного вещества из частиц CaCO_3 при их растворении в модельных условиях (PBS pH 4.0, 5.0, 7.0). При инкубировании частиц в pH 4.0 и pH 5.0 в течение 24 ч значение кислотности монотонно растет до pH 6.5–7, что связано с постепенным растворением частиц. Установлено, что в течение суток спонтанный релиз при pH 7 достигает 15%, а при растворении частиц при pH 4 за сутки высвобождается около 45% от включенного в частицы вещества.

Высокая ёмкость частиц для загрузки лекарственными веществами и их способность к быстрому контролируемому высвобождению инкапсулированных молекул благодаря биodeградации в условиях организма (в частности, в опухолевых сосудах с пониженным pH и ослабленным током крови) позволяют рассматривать их в качестве перспективных средств доставки тераностических препаратов в злокачественные опухоли.

Трушина Д.Б. выражает благодарность Акасову Р.А., Паллаевой Т.Н., Ермакову А.В., Еурову Д.А., Курдюкову Д.А., Поповой В. Дмитриенко Е. за участие в работе, подготовку и анализ образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 21-74-10058 «Высокоёмкие биodeградируемые субмикронные контейнеры как средства доставки тераностических препаратов в злокачественные опухоли».

Список литературы:

1. Danhier F., Feron O., Préat V. To exploit the tumor microenvironment: Passive and active tumor targeting of nanocarriers for anti-cancer drug delivery // *J. Control. Release.* – 2010. V. 148. – № 2. – Pp. 135–146.
2. Danhier F. To exploit the tumor microenvironment: Since the EPR effect fails in the clinic, what is the future of nanomedicine? // *J. Control. Release.* – 2016. V. 244. – Pp. 108–121.
3. Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Boitsov V.M., Kirilenko D.A. Shmakov S.V., Shvidchenko A.V., Smirnov A.N., Tomkovich M.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G. Biocompatible acid-degradable micro-mesoporous $\text{CaCO}_3\text{:Si:Fe}$ nanoparticles potential for drug delivery // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2022. – V. 333. – P. 111762.
4. Popova V., Poletaeva Yu., Pyshnaya I., Pyshnyi D., Dmitrienko E. Designing pH-dependent systems based on nanoscale calcium carbonate for the delivery of an antitumor drug // *Nanomaterials.* 2021. – V. 11. – №. 11. – P. 2794.

5. Trushina D.B., Bukreeva T.V., M.N. Antipina. Size-Controlled Synthesis of Vaterite Calcium Carbonate by the Mixing Method: Aiming for Nanosized Particles // *Crystal Growth & Design*. 2016. – V. 16. – №. 3. – Pp. 1311-1319.

СОЗДАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Тюбаева П.М.

*Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» Российской академии наук,
Россия, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
polina-tyubaeva@yandex.ru*

В данной работе проведено исследование характера биоразложения нового класса композиционных волокнистых материалов на основе биополимеров и модифицирующих добавок для регенеративной медицины. Предложен подход к модификации структуры и свойств композиционных материалов на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ), полученных методом электроформования, за счет использования молекулярных комплексов гемина.

Для получения образцов композиционных материалов использовали полукристаллический биоразлагаемый полимер поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) серии 16F (BIOMER®, Германия) с молекулярной массой 206 кДа, плотностью 1,248 г/см³ и степенью кристалличности 59% (рис. 1а). В качестве модифицирующей добавки был выбран тетрапиррольный комплекс из класса порфиринов природного происхождения – гемин. Гемин – это координационный комплекс железа (степень окисления: III)

Важно подчеркнуть, что введение гемина в раствор ПГБ оказало существенное влияние на его формообразующие свойства. Даже небольшие концентрации гемина (1–5% масс.) вносили значительный вклад в электропроводность раствора, повышая ее за счет атома железа в молекулах порфирина. В результате более высокой электропроводности струя в процессе ЭФ двигалась более упорядоченно. В результате волокна хорошо отверждались, размер пор уменьшался, а пористость материала увеличивалась. То есть при меньшей плотности материал характеризуется большим процентом воздушной прослойки между хорошо отвержденными волокнами без полос склеивания и утолщений по мере увеличения концентрации гемина. Характеристики нетканых материалов представлены в таблице 1.

Вид материала	Плотность, г/см ³ Δ ±0.01 г/см ³	Средний диаметр волокна, мкм Δ ±0.04 мкм	Размер пор, мкм	Пористость, % Δ ±2%
ПГБ с 0% масс. гемина	0.30	3.50	15±10	80
ПГБ с 1% масс. гемина	0.20	2.06	109±10	92
ПГБ с 3% масс. гемина	0.20	1.77	83±10	92
ПГБ с 5% масс. гемина	0.17	1.77	52±10	94

Табл. 1. – Средние значения характеристик нетканых материалов на основе ПГБ с различным содержанием гемина

Так же в ходе работы было установлено, что введение 1-5% мас. гемина оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру, морфологию и свойства волокон на основе ПГБ. Добавление гемина приводит к улучшению прочностных характеристик материала: относительное удлинение при разрыве увеличивается в 1,5 раза, а предел прочности при растяжении увеличивается в 3 раза. Подтверждена антимикробная активность геминсодержащих композиционных материалов в отношении *E. coli* и *S. Aureus*.

Благодарности: проф. д.х.н. Попову А.А.. Исследования проведены с привлечением оборудования ЦКП РЭУ им. Г. В. Плеханова и ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук. Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ МК 1651.2022.1.3.

РАЗРАБОТКА ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ДИАБЕТИЧЕСКИХ И ТРОФИЧЕСКИХ ПОРАЖЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ

Фетисова В.Э.

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

В современном мире большое количество людей страдает от повреждений кожных покровов, связанных с различными заболеваниями. При возникновении непосредственной угрозы жизни и здоровью человека требуется использование материалов, которые могли бы заместить повреждённую поверхность. Идеальным решением для регенерации кожных покровов является пересадка кожи. Однако, из-за ограниченной доступности и круга применения использование биологических эквивалентов уступает использованию функциональных материалов [1, 2], что и обуславливает актуальность данной работы.

Материалы для замещения кожных покровов должны соответствовать многим требованиям, основными из них являются: обладание высокой биосовместимостью и проангиогенными свойствами, то есть способностью обеспечивать активное прорастание сосудов, а также быть биоразлагаемыми и иметь возможность образовывать пористые каркасные структуры. Такие материалы могут быть созданы из растительного полисахарида альгината натрия, поскольку он обладает способностью образовывать прочные пористые матрицы различных форм, имеет высокую влагоудерживающую способность и хорошие ранозаживляющие свойства [3]. Важным преимуществом матриц на основе альгината натрия является отсутствие риска переноса различных заболеваний животных, что является главным недостатком коллагеновых матриц [4].

Зачастую в ходе лечения становится недостаточно использования только матриц на основе альгината натрия, поскольку требуется восстановление двух основных слоёв кожи – эпидермиса и дермы. В таком случае требуются двухслойные эквиваленты, которые могли бы заместить оба этих слоя: плёночный слой как эпидермис и пористый – как дерма. В таком случае каждый слой будет временно выполнять функции кожных покровов – плёночный слой будет выполнять защитную функцию и функцию поддержания температуры, пористый слой будет использован для прорастания сосудов и формирования соединительной ткани.

Также стоит отметить, что применение материалов в месте лечения часто сопровождается их отторжением или недостаточной антибактериальной активностью. В таком случае требуется использование антибактериальных препаратов и факторов роста. В данной работе были разработаны способы функционализации двухслойных матриц плазмой крови человека обеднённой и обогащённой плазмой крови (от 5 до 25% масс.), а также антибактериальными препаратами – ванкомицином, цефотаксимом, гентамицином и линкомицином (50 мг/мл). Функционализированные материалы были исследованы различными методами для изучения влияния препаратов на физико-химические, механические и биологические свойства материалов.

Автор выражает благодарность за руководство работой чл.-корр. РАН Комлеву В.С., к.т.н. Тетериной А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН: к.т.н. Егорову А.А., асп. Котякову А.А., асп. Смирновой П.В.

Работа выполнена в рамках реализации гранта Президента РФ МК-4573.2022.1.3.

Список литературы:

1. Barone A. A. L. et al. Genetically modified porcine split-thickness skin grafts as an alternative to allograft for provision of temporary wound coverage: preliminary characterization //Burns. – 2015. – Т. 41. – №. 3. – С. 565-574.
2. Хенч Л, Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. Litres. 2017.
3. Семенова Е.В., Чеботок, В.В., Борисовская, И.В. К вопросу об использовании альгинатов из бурых водорослей в медицине и фармации. // Современные проблемы науки и образования. – 2019. – № 6. – С.186.
4. Chiara O., Cimbanassi S., Bellanova G., Chiarugi M., Mingoli A., Olivero G., Miniello S. A systematic review on the use of topical hemostats in trauma and emergency surgery. //J. BMC Surgery – 2018. – Т.18. - №.1.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

Форысенкова А.А.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
aforysenkova@gmail.com

В рамках концепции регенеративной медицины актуальна проблема создания таких медицинских материалов, которые стимулировали бы восстановление поврежденных тканей, а также позволяли бороться с осложнениями лечения, в частности, бактериальными инфекциями. В представленной работе разработан композиционный материал для хирургии костной ткани. Полимерная матрица, состоящая из смеси поливинилпирролидона (ПВП) и альгината натрия (АЛГ), биосовместима и биорезорбируема. Она является матриксом для роста клеток нативной ткани, а также может служить депо для локальной доставки лекарственных препаратов в пораженную область [1]. Минеральный компонент композита – катион-замещенные трикальций фосфаты (ТКФ) – источник ионов кальция и фосфат-ионов для минеральной составляющей кости, а замещающие ионы (меди, марганца, железа, цинка) обладают противомикробной активностью [2].

Получены и исследованы композиционные материалы на основе смеси ПВП и АЛГ с Zn, Cu, Mn-замещенными ТКФ. Изучена биосовместимость *in vitro* и антибактериальная активность полученных материалов.

Предварительно *ex situ* по реакции (1) синтезированы порошки Zn, Cu, Mn-замещенных ТКФ со степенью замещения 0,1:



где М – Cu, Zn, Mn; X – NO₃ для Cu и Zn, X – CH₃COO для Mn.

Порошки Zn, Cu, Mn-замещенных ТКФ исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ. По данным рентгенограмм и ИК-спектров фазовый состав замещенных ТКФ представлен помимо фазы витлокита также фазой пирофосфата кальция, что согласуется с ранее полученными и литературными данными. СЭМ изображения продемонстрировали, что частицы замещенных ТКФ имеют меньший размер по сравнению с частицами незамещенного ТКФ.

Композиционные минерал-полимерные пленочные материалы получали следующим образом. Готовили 2,5 масс. % водный раствор ПВП и АЛГ в соотношении 1:1 перемешиванием верхнеприводной мешалкой со скоростью 700 об/мин до образования однородной массы. В полученный раствор при перемешивании вводили 5 масс. % замещенного ТКФ до полного распределения порошка по объему. Затем полученную смесь выливали на полипропиленовые подложки и сушили на воздухе при температуре 25 °С и относительной влажности воздуха 40 %. Сшивание пленок проводили путем погружения высушенной пленки на 5 мин в 5 масс. % раствор BaCl₂, BaCl₂ + Sr(NO₃)₂ (1:1), CaCl₂ + Sr(NO₃)₂ (1:1), а также Cu(NO₃)₂, Mn(CH₃COO)₂.

Исследованы термическая стабильность, механическая прочность и цитосовместимость композиционных пленок. Оценено влияние сшивки ионами металлов на термоокислительную деструкцию полимерной матрицы. Ионы Mn²⁺ практически не оказывают влияния на вид кривой ТГА, а сшивка ионами щелочноземельных металлов приводит к смещению начала второй стадии на 20 °С в высокотемпературную область. Наиболее сильное влияние на термостабильность смеси ПВП-АЛГ оказывает сшивка ионами Cu²⁺ – интенсивная потеря массы полимерным образцом начинается на 65 °С раньше, и к 200 °С образец теряет больше 60 масс. %.

Воздушно-сухие композиционные пленки, содержащие 9–12 масс. % воды, являются достаточно жесткими — с модулем упругости от 430 МПа (сшивка смесью катионов Ba²⁺/Sr²⁺) до 1,2 ГПа (сшивка смесью катионов Ca²⁺/Sr²⁺). При этом все они оказались очень хрупкими, и их разрывные удлинения не превышали 4 %. Важно отметить, что модуль упругости сшитых пленок композитов, по крайней мере, в 2 раза ниже, чем у несшитых образцов. Это может быть связано с образованием пор в процессе сшивания. Прочность изученных образцов в сухом состоянии в значительной степени зависит от типа использованного сшивающего агента – при сшивании смесью катионов Ca²⁺/Sr²⁺ получают наиболее прочные материалы, их разрушающее напряжение составляет более 50 МПа. Однако использование смеси Ba²⁺/Sr²⁺ приводит к получению материалов с низкой прочностью – около 7 МПа.

После набухания в воде (30–40 масс. % воды) композиционные пленки становятся менее жесткими (модуль упругости уменьшается в разы) и эластичными (разрывные удлинения возрастают до 15–40 %). Для влажных пленок, сшитых ионами Ba²⁺ и смесью катионов, их поверхности

становятся липкими, что может указывать на формирование не очень прочных и стабильных шшивок. Этот эффект не наблюдается при сшивании ионами Ba^{2+} .

$\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ сохраняется прочность на уровне порядка 20 МПа, при сшивании $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ образцы оказываются непрочными и легко разрушаются при напряжении 2 МПа. Важно отметить, что при увлажнении пленок композитов, сшитых смесями катионов их поверхности становятся липкими, что может указывать на формирование не очень прочных и стабильных шшивок. Этот эффект не наблюдается при сшивании ионами Ba^{2+} .

Исследование цитотоксических свойств вытяжек из исследуемых материалов проводили на культуре фибробластов человека L-929 (5-й пассаж) с использованием МТТ-теста. При контакте клеток с вытяжками из порошков замещенных ТКФ клетки распластаны, что говорит о благоприятных для них условиях. Количество мертвых клеток составляет <5 %. По результатам исследования цитотоксичности вытяжек из порошков также показана некоторая токсичность образцов, содержащих медь и марганец. На поверхности композиционных пленок наблюдали рост клеточной массы, однако клетки не распластаны; это говорит о влиянии АЛГ, входящим в состав полимерной матрицы. Количество мертвых клеток на поверхности образцов, содержащих медь и марганец, составляет 9 и 4 % соответственно.

Посевы контрольного образца со штаммом *E. coli* С600 показали последовательное снижение концентрации колониеобразующих единиц (КОЕ), с конечной величиной на порядок ниже первоначальной. Образцы Mn-ТКФ и ТКФ не показали существенного снижения численности КОЕ даже через 24 ч инкубирования. Образцы Zn-ТКФ и Cu-ТКФ показали снижение численности КОЕ до нуля уже через 4 ч инкубирования. Образцы Zn-ТКФ и Cu-ТКФ оказывают бактерицидное действие как на планктонные клетки штамма *E. coli* С600 уже через 4 ч инкубирования, так и на формирующиеся биопленки. Образцы Mn-ТКФ и ТКФ бактерицидного действия на планктонные клетки штамма *E. coli* С600 не оказывали.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы. Наибольшей механической прочностью обладают композиционные пленки на основе ПВП и АЛГ, содержащие 5% Zn/Mn/Cu-замещенные ТКФ, сшитые ионами $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$. Биосовместимыми являются все материалы из представленной группы. Антибактериальную активность против штамма *E. Coli* проявляют композиты, содержащие Zn/Cu-замещенные ТКФ. Таким образом, оптимальными характеристиками механической прочности, цитосовместимости и антибактериальной активности обладают композиты ПВП+АЛГ, сшитые ионами $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, содежращие Zn/Cu-замещенные ТКФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ, грант № 22-23-00278

Выражаю благодарность за помощь в работе:

Н.с. «Государственного Научного центра прикладной микробиологии и биотехнологии» Роспотребнадзора Слукину Павлу Владимировичу – за проведение исследований антибактериальной активности материалов; К.х.н., н.с. кафедры ВМС МГУ Трофимчук Е.С. – за исследование термической стабильности и механических свойств пленок; к.ф.-м.н, с.н.с. ИТЭБ РАН Давыдовой Г.А. – за проведение *in vitro* исследований; к.х.н. в.н.с. ИМЕТ РАН Фадеевой И.В. за общее руководство работой.

Список литературы:

1. Singh, R., & Singh, D. Radiation synthesis of PVP/alginate hydrogel containing nanosilver as wound dressing// J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2012. V.23. Iss. 11. P. 2649-2658.
2. Fadeeva, Inna V., et al. Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications// Mater. Sci. Eng.: C. 2021. V. 129. P. 112410.
- 3.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА ПРОРАСТАНИЕ ПШЕНИЦЫ

Хэ Яньни

Россия, Томский политехнический университет

1461474739@qq.com

Благодаря своим свойствам наночастицы (НЧ) никеля применяются для изготовления катализаторов [1], магнитных [2] и проводящих материалов [3] и покрытий [4]. С ростом спроса увеличиваются объемы производства НЧ, а, значит, увеличивается число источников их выброса в окружающую среду [5]. При попадании в почву в зависимости от концентрации НЧ Ni могут быть токсичны для растений [6–7]. Однако, до сих пор данных о влиянии концентрации НЧ на их

фитотоксичность недостаточно. В работе получены предварительные данные по влиянию концентрации НЧ Ni на морфометрические свойства проростков пшеницы.

В работе НЧ Ni со средним размером 70 нм (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия) добавляли в среду замачивания семян (раствор Хьюитта, pH=6,11±0,2, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) с концентрацией 0...1000 мг/л при 25±2°C. Взвешивание проводили на электронных весах ALC-110d4 (Acculab, Германия, ±0,0001). Суспензию для исследования использовали в течение 15 минут после приготовления.

В качестве тест-объекта использовали семена пшеницы сорта Ирень (ИП Орищенко, Томский район, Томская область). Семена замачивали в закрытых чашках Петри (диаметр 9 см) на фильтровальной бумаге, смоченной 7 мл среды в течение на 48 ч при 25±0,5°C. Затем проводили морфометрию выложенных проростков на черном фоне (программа ImageJ), рассчитывая среднюю длину проросшего корня. Также определяли всхожесть как долю взошедших семян. Проросшие семена проращивали в дистиллированной воде при фотопериоде 12/12 ч на 7 дней при комнатной температуре. Длину корней и побегов измеряли через 7 дней. Далее рассчитывали корневой индекс (RI), как отношение суммарной длины корней к суммарной длине побега. Исследования проводили однократно.

Результаты экспериментов показали, что добавление НЧ в среду замачивания при концентрации 30 мг/л слабо повлияло на длину корня (20% уменьшение по сравнению с контролем, и всхожесть (13% уменьшение) 2-суточного проростка (рис.1), но значительно изменило морфометрические показатели 9-суточного проростка: корневой индекс увеличился в 6,5 раз (рис.2). Корневой индекс (RI) – это показатель, который позволяет увидеть физиологическую реакцию растения на состав окружающей среды или его стрессоустойчивость. Чем больше величина RI, тем больше корневой массы образуется по сравнению с надземной. При RI<1 у проростка превалирует наземная часть. Из полученных данных видно, что растения в присутствии никеля развивается в сторону образования корня, что свидетельствует об увеличении стрессоустойчивости пшеницы.

Увеличении концентрации от 30 до 1000 мг/л явного концентрационного влияния на длину корня и всхожесть 2-суточных проростков не обнаружено: величина L и G колеблются в рамках ±20% (рис.1).

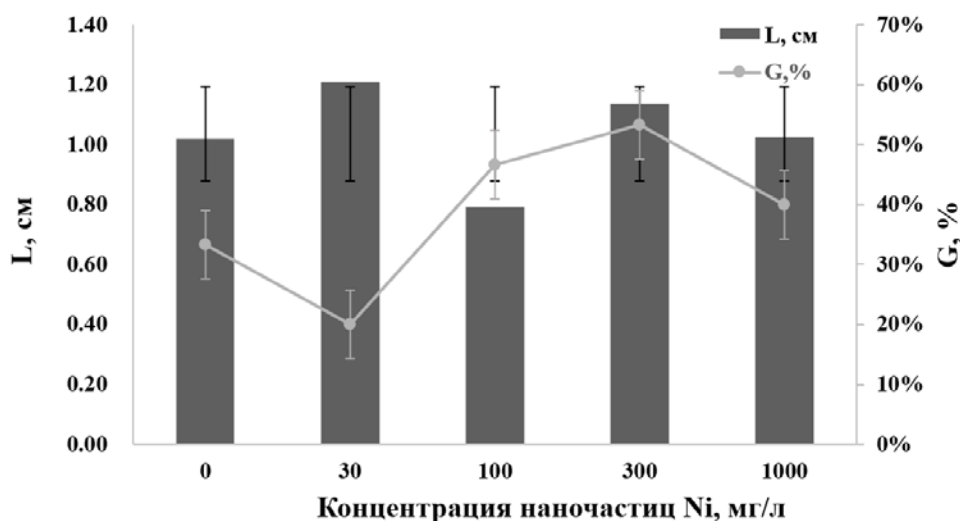


Рис. 1. – Влияние концентрации НЧ Ni на длину корня (L, см) и всхожесть (G, %) 2-суточных проростков

Согласно полученным данным, с увеличением концентрации НЧ развитие корня очевидно подавляется: так, в ряду концентраций НЧ 30...100...300 величина RI составила 2,06...1,14...0,64 уд.ед. При концентрации >300 мг/л RI уменьшается до величины, полученной для семян, замоченных без НЧ (контроль).



Рис. 2. – Влияние концентрации НЧ Ni на корневой индекс (RI, уд. ед.).

Таким образом, на примере наночастиц никеля со средним размером частиц 70 нм показано, что при замачивании семян пшеницы в водной среде с концентрацией наночастиц 30...300 мг/л длина корня и всхожесть 2-суточных проростков практически не меняется, но растение в течение 7 суток развивается в сторону образования корня, т.к. корневой индекс увеличивается в 6,5...1,9 раз.

Благодарность научному руководителю, доценту Томского политехнического университета Годымчук Анне Юрьевне. Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы:

1. Li W., Zhu J.-H., Qi J.-H. Application of nano-nickel catalyst in the viscosity reduction of Liaohe extra-heavy oil by aqua-thermolysis // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2007. – Vol.35. – P.176-180.
2. Kale V. N., Kumaraguru S., Saravanan G., Jalaluddeen A. S., Rajkumar P., Subadevi R., Sivakumar M., Gnanamuthu R. Influence of nickel strike as adhesive layer on electrodeposited Zn-Co-Ni alloy and their performance in metal-finishing // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol.40. – P.248-258.
3. Rana G., Dhiman P., Kumar A., Dai-Viet N. V., Sharma G., Sharmab S. Naushad M. Recent advances on nickel nano-ferrite: A review on processing techniques, properties and diverse applications // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2021. – Vol.175. – P.182-208.
4. Rezaga F.Y.B., Balela M.D.L. Synthesis and characterization of nickel-coated copper nanowires for flexible conductive thin film applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol.22. – P. 241-247.
5. Gomes S. I. L., Roca C.P., Scott-Fordsmand J.J., Amorim M.J.B. High-throughput transcriptomics: Insights into the pathways involved in (nano)nickel toxicity in a key invertebrate test species // *Environmental Pollution*. – 2019. – Vol. 254. – P. 131-140.
6. Elham Y., Sina F., Ali R., Lok R., Particle size and concentration dependent toxicity of copper oxide nanoparticles (CuONPs) on seed yield and antioxidant defense system in soil grown soybean // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol.715. – P. 136994.
7. Molas J., Baran S. Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants // *Geoderma*. – 2004. – Vol.122. – P. 247-255.

БИОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Шеремет Е.С.

Россия, Томский политехнический университет,

esheremet@tpu.ru

Носимая электроника — это устройства нового поколения, которые позволяют мониторировать показатели жизнедеятельности или стимулировать тело человека. В медицинских целях или в целях

повышения производительности может потребоваться мониторинг здоровья сердца, мышечной активности, скорости потоотделения и т. д. Многие доступные в настоящее время устройства имеют очень ограниченное применение из-за раздражения кожи, отсутствия удобства для пользователя и низкого качества сигнала. В этом докладе мы обсудим требования, которым должны соответствовать эти устройства, и проблемы, с которыми сталкивается материаловедение. Кроме того, мы представляем прогресс нашей группы в разработке лазерных подходов к производству материалов для носимых устройств. В частности, мы решаем некоторые ключевые вопросы создания биоэлектрода для длительного мониторинга электрических потенциалов. Электрод изготовлен на основе восстановленного лазером оксида графена (ВОГ) и обладает важными преимуществами [1]:

- не требует электролитического геля, который имеет тенденцию вызывать неблагоприятные кожные реакции и высыхать, что приводит к потере сигнала,
- подходит для длительного мониторинга без признаков воспаления, явно превосходя коммерческие аналоги,
- качество сигнала находится на одном уровне с электродами Ag/AgCl медицинского назначения.

Более того, последние результаты показывают, как применять этот метод для приложений «умной одежды», открывая новые перспективы с точки зрения удобства для пользователя.

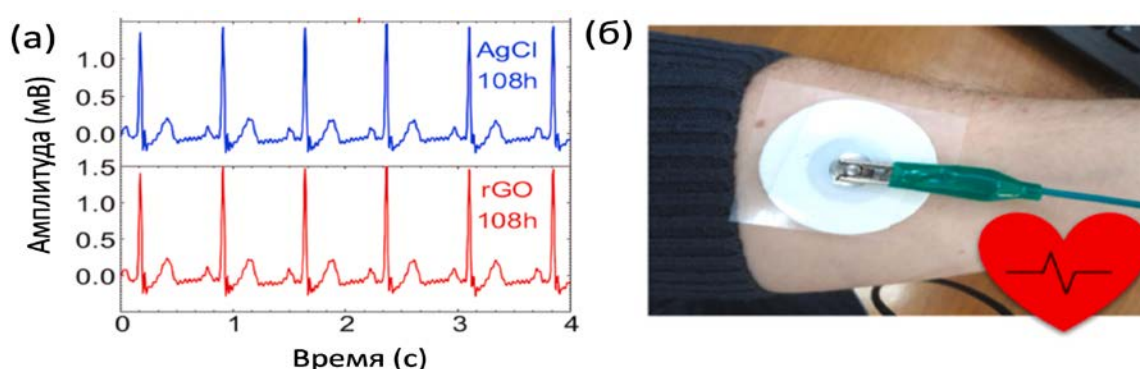


Рис. 1. – Обработанные данные ЭКГ [1]: а) сигналы ЭКГ с биоэлектрода ВОГ в сравнении с электродом Ag/AgCl после 108 часов эксперимента; б) Фотография ВОГ биоэлектрода, который носил доброволец.

Выражение благодарности

Автор благодарит всех, вовлеченных в выполнение работы: Г. Мурастова, Е.Г. Абызову, Е.М. Догадину, В.А. Мензелинцеву, М.И. Фаткуллину, К.С. Бразовского, Е.В. Плотникова, Р.Д. Родригеса. Работа выполнена при финансовой поддержке Приоритет-2030-НИП/ИЗ-007-0000-2022.

Список литературы:

1. Murastov, G., Bogatova, E., Brazovskiy, K., Amin, I., Lipovka, A., Dogadina, E., Cherepnyov, A., Ananyeva, A., Plotnikov, E., Ryabov, V., Rodriguez, R. D., Sheremet, E. Flexible and Water-Stable Graphene-Based Electrodes for Long-Term Use in Bioelectronics. // Biosens. Bioelectron. – 2020. – № 166. С. – 112426.

СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА С КОМПЗИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ МАГНЕТИТ/ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА

Шлапакова Л.Е.

Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
les2@tpu.ru

Скэффолды для тканевой инженерии выполняют функцию внеклеточного матрикса, обеспечивая временную поддержку клеток в процессе восстановления натурального внеклеточного матрикса [1]. Магнитоактивные имплантаты обеспечивают направленную и контролирующую стимуляцию клеток во внешнем магнитном поле (МП). Комбинация магнитных частиц и пьезоэлектрического полимера предлагает возможность генерировать локальный пьезоэлектрический потенциал на поверхности скэффолда во внешнем МП и, таким образом, стимулировать восстановление тканей [2]. Бактериальный поли-3-оксибутират (ПОБ) представляет собой пьезоэлектрический биосовместимый биоразлагаемый полимер, который нетоксичен и не вызывает

воспалительных реакций [3]. Пьезоотклик и физико-механические свойства полимерных скэффолдов могут быть усилены путем добавления наполнителей за счет изменения структуры полимера [4, 5]. Композит на основе магнетита (Fe_3O_4) и восстановленного оксида графена (ВОГ) используется в биомедицине благодаря комбинации высокой намагниченности Fe_3O_4 с проводимостью и большой удельной площадью ВОГ [6]. Таким образом, скэффолды на основе ПОБ и композитного наполнителя Fe_3O_4 -ВОГ являются перспективными магнитоактивными биоматериалами.

Целью данного исследования является изучение влияния филлера Fe_3O_4 -ВОГ и диаметра волокон на кристалличность, физико-механические и магнитные свойства скэффолдов на основе ПОБ, полученных методом электроформования. Обозначения образцов и диаметры волокон, рассчитанные по снимкам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведены в таблице 1.

Образец	Диаметр волокон, мкм	Удлинение при разрыве, %	Максимальная прочность на растяжение, МПа	Модуль Юнга, МПа	X_c , %
ПОБ _{G21}	2,4±0,5	10,0±1,5	1,35±0,10	145,6±16,3	58
ПОБ _{G27}	1,6±0,3	15,0±3,0	2,50±0,27	128,5±1,3	53
ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ _{G21}	3,0±0,5	7,8±2,6	0,49±0,15	46,3±6,1	51
ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ _{G27}	1,7±0,3	18,5±5,7	1,05±0,18	99,6±7,5	50

Табл. 1. – Свойства чистых и композитных скэффолдов, полученных с помощью игл разного диаметра

Значение удлинения при разрыве увеличивается с уменьшением диаметра волокон как для чистых, так и композитных скэффолдов. В случае чистых скэффолдов из ПОБ удлинение увеличивается от 10,0±1,5 до 15,0±3,0 %; в случае композитов наблюдается более резкое увеличение данного параметра от 7,8±2,6 до 18,5±5,7 %. Помимо этого, значения максимальной прочности на растяжение для волокон с меньшим диаметром составляют 2,50±0,27 и 1,05±0,18 МПа в случае чистых и композитных скэффолдов, соответственно, что в ~2 раза превышает этот параметр, полученный для волокон с большим диаметром. Максимальная прочность на растяжение композитных скэффолдов снижается с добавлением филлера Fe_3O_4 -ВОГ от 1,35±0,10 до 0,49±0,15 МПа и от 2,50±0,27 до 1,05±0,18 МПа для волокон, полученных с помощью игл диаметром 0,2 и 0,51 мм, соответственно. Аналогичное снижение зафиксировано для модуля Юнга композитов.

В случае чистых скэффолдов из ПОБ степень кристалличности (X_c) значительно уменьшается от 58 до 53 % с уменьшением диаметра волокон от 2,4±0,5 до 1,6±0,3 мкм. Снижение кристалличности также зафиксировано для композитных скэффолдов с уменьшением диаметра волокон. Добавление филлера Fe_3O_4 -ВОГ приводит к снижению X_c скэффолдов от 58 до 51 % и от 53 до 50 % для скэффолдов из толстых и тонких волокон, соответственно.

Магнитные свойства композитного наполнителя и разработанных скэффолдов представлены в табл. 2. Композитный наполнитель Fe_3O_4 -ВОГ обладает высоким значением намагниченности насыщения (σ_s), равным 96,27±1,42 эме/г. Низкие значения коэрцитивной силы ($H_c = 60 \pm 4$ Э) и остаточной намагниченности ($\sigma_r = 3,5 \pm 0,2$ эме/г) являются характеристиками мягкомагнитного материала. σ_s композитных скэффолдов составляют $6,50 \pm 0,39$ и $6,83 \pm 0,41$ эме/г для скэффолдов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27} и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21}, соответственно. Насколько нам известно, эти значения превышают намагниченность всех альтернативных материалов, описанных в литературе [1, 2, 5, 6]. H_c композитных скэффолдов значительно увеличивается по сравнению с наполнителем Fe_3O_4 -ВОГ от 60±4 до 160±10 и 113±7 Э для образцов ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G27} и ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ_{G21}, соответственно. Повышенная H_c композитных скэффолдов по сравнению с наполнителем свидетельствует о том, что волокна ПОБ препятствуют выравниванию магнитных моментов наполнителя. При сравнении композитных скэффолдов с различными диаметрами волокон стоит отметить значительное увеличение H_c от 113±6,78 до 160±9,60 Э при снижении диаметра волокон от 3,0±0,5 до 1,7±0,3 мкм.

Образец	σ_s , эме/г	σ_r , эме/г	H_c , Э
Fe_3O_4 -ВОГ	96,27±1,42	3,50±0,20	60±4,00
ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ _{G27}	6,50±0,39	0,50±0,03	160±9,60
ПОБ/ Fe_3O_4 -ВОГ _{G21}	6,83±0,41	0,46±0,03	113±6,78

Табл. 2. – Магнитные свойства композитного наполнителя и скэффолдов, полученных с помощью игл разного диаметра

Методом зонда Кельвина было измерено распределение поверхностного потенциала композитных скэффолдов. Установлено, что среднее значение поверхностного электрического потенциала значительно снижается от $0,89 \pm 0,034$ до $0,65 \pm 0,012$ эВ при снижении диаметра волокон от $3,0 \pm 0,5$ до $1,7 \pm 0,3$ мкм. Это объясняется увеличением числа полярных групп С=О на поверхности волокон после добавления ВОГ в полимерную матрицу. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено увеличение числа полярных групп С=О на поверхности композитных волокон с большим диаметром (ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21}) в сравнении с более тонкими волокнами (ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27}) вследствие большей площади поверхности. Соответственно, поверхностный электрический потенциал волокон ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G21} больше по сравнению с образцом ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ_{G27}.

В данном исследовании методом электроформования получены новые скэффолды на основе ПОБ с композитным магнитоактивным наполнителем Fe₃O₄-ВОГ. Проведено комплексное исследование влияния наполнителя и диаметра волокон на структуру, физико-механические, магнитные и пьезоэлектрические свойства скэффолдов. Добавление магнитного композита Fe₃O₄-ВОГ не влияет на пьезоотклик, но придает высокие значения намагниченности скэффолдов на основе ПОБ. Нами показано, что физико-механические свойства, кристалличность и поверхностный электрический потенциал скэффолдов можно контролировать, изменяя диаметр волокон. Разработанные скэффолды ПОБ/Fe₃O₄-ВОГ, способные обеспечивать внешнюю механоэлектрическую стимуляцию роста клеток, являются перспективным биоматериалом для инженерии костной ткани.

Благодарности

Автор выражает благодарность научным руководителям д.т.н., проф. Сурменеву Р.А. и к.ф.-м.н. Сурменевоу М.А. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №22-13-20043).

Список литературы:

1. Fernandes M. M. et al. Bioinspired three-dimensional magnetoactive scaffolds for bone tissue engineering //ACS applied materials & interfaces. – 2019. – Т. 11. – №. 48. – С. 45265-45275.
2. Ribeiro C. et al. Proving the suitability of magnetoelectric stimuli for tissue engineering applications //Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2016. – Т. 140. – С. 430-436.
3. Hazer D. B., Kılıçay E., Hazer B. Poly (3-hydroxyalkanoate) s: diversification and biomedical applications: a state of the art review //Materials Science and Engineering: C. – 2012. – Т. 32. – №. 4. – С. 637-647.
4. Chernozem R. V. et al. Enhanced piezoresponse and surface electric potential of hybrid biodegradable polyhydroxybutyrate scaffolds functionalized with reduced graphene oxide for tissue engineering //Nano Energy. – 2021. – Т. 89. – С. 106473.
5. Chen X. et al. Electrospinning multilayered scaffolds loaded with melatonin and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for peripheral nerve regeneration //Advanced Functional Materials. – 2020. – Т. 30. – №. 38. – С. 2004537.
6. Ahamed M., Akhtar M. J., Khan M. A. M. Investigation of cytotoxicity, apoptosis, and oxidative stress response of Fe₃O₄-RGO nanocomposites in human liver HepG2 cells //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 3. – С. 660.

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

ПОДХОДЫ К РЕГУЛИРОВАНИЮ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА И ИХ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Восканян Л.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, vosk_lys@mail.ru

Процесс сорбции широко применяется в нефтехимической, пищевой, фармацевтической и текстильной промышленности для самых разных целей. Неорганические сорбенты используются для очистки сточных вод предприятий, а также удаления с поверхности водоемов нефтяных пятен, для выделения целевых компонентов из смесей сложного состава, а также их разделения. При этом

важными требованиями к сорбентам являются их экологичность, стоимость, легкость утилизации и регенерации. Поиски сорбентов, которые отвечают вышеуказанным требованиям и не оказывают токсического воздействия на окружающую среду, до сих пор продолжаются.

Гидроксипатит ($\text{HAp Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) является безопасным и многофункциональным материалом, способным взаимодействовать с сорбатами различной природы – от ионов металлов до больших органических молекул. Высокая сорбционная способность HAp обусловлена возможностью замещения атомов кальция в кристаллической решетке на атомы других металлов, высоким значением удельной поверхности и значительным количеством поверхностных функциональных групп различного состава. Два последних фактора определяются морфологией частиц, которая в свою очередь, определяет сорбционные характеристики материала.

Формирование наночастиц по неклассическому механизму ориентационного присоединения позволяет в широких пределах регулировать их размер и форму. Он основан на получении исходных структурных блоков методом осаждения и инициировании их срастания с образованием более крупных частиц путем последующей гидротермальной обработки. В последние несколько лет количество работ в этой области резко возросло, однако, процессы формирования наночастиц HAp остаются до сих пор неизученными.

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение процесса формирования наночастиц HAp по механизму ориентационного присоединения и изучение управляющих им факторов, а также исследование сорбционных характеристик образцов против основных классов загрязнителей сточных вод. Первичные и конечные наночастицы охарактеризованы комплексом методов: РФА (фазовый состав, параметры решетки и размер кристаллитов), МРК - моделирование размеров кристаллитов – для определения размеров и формы кристаллитов, ПЭМ и БЭТ (форма и размер наночастиц), ИК-спектроскопии (состав поверхности). Влияние состава реакционной среды на процесс ориентационного присоединения был изучен с использованием квантово-химических расчетов для определения выгодности взаимодействия ионов Na^+ , OH^- , NH_4^+ , NO_3^- с поверхностными гранями частиц.

Показано, что путем изменения температуры синтеза исходных структурных блоков могут быть получены частицы с близкими размерами, но разными параметрами кристаллической решетки, что позволяет регулировать выраженность срастания и размер конечных частиц (толщина от 28 до 40 нм и соотношение осей 1 : 2 и 1: 3).

Методами химического и расчетного эксперимента установлено, что в случае одного типа исходных блоков контроль за процессом ориентационного присоединения может быть легко достигнут путем введения в реакционную среду иона аммония, обладающего высоким сродством к поверхностям взаимодействующих частиц. Определена оптимальная минимальная концентрация __, отвечающая получению частиц с наименьшими размерами, показана возможность получения частиц с различным соотношением осей (толщина от 30 до 36 нм и длина от 58 до 84 нм).

Полученные наночастицы были апробированы в качестве сорбентов на органические красители, ионы металлов и ПАВ, как в индивидуальном состоянии, так и в составе композитов с альгинатом натрия. В частности было показано, что структура композита зависит от размера и формы неорганического компонента и оказывает влияние на эффективность сорбции красителя РБЖ и иона хрома.

Автор работы выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту кафедры ОиНХ Института химии СПбГУ Осмоловской О.М. и магистру Главинской В.О., РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности».

ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА

Скрипкин Е.В.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, skripkin.053@gmail.com

Проблема экологического состояния поверхностных вод и загрязнения водных ресурсов циклическими органическими соединениями, такими как красители, представляющими угрозу для окружающей среды, актуальна на данный момент из-за активного развития промышленности. Энергоэффективные системы для очистки сточных вод должны отвечать требованиям дешевизны, нетоксичности материалов и простоты конструкции, что приводит к активному внедрению процессов

фотокатализа с применением полупроводниковых материалов в схемы удаления циклических органических соединений (ЦОС). Фотокатализ представляет собой ускоренную деградацию ЦОС, обусловленную совместным действием облучения и катализатора, в роли которого выступают широкозонные наночастицы.

В настоящее время существует много исследований по изучению процесса фотокатализа, но для его использования в технологической практике и для достижения наилучшей эффективности необходимо понимать, какие факторы и особенности материалов влияют на этот процесс. На данный момент работ, направленных на решение этого вопроса, в литературе представлено мало.

Особенностью полупроводниковых наночастиц является большой набор параметров, оказывающих влияние на их свойства. Для установления определяющих фотокаталитические характеристики фактора целесообразно начинать работу с изучения наночастиц схожей морфологии (одинакового размера и формы).

Одним из перспективных фотокатализаторов является SnO_2 (полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ), наночастицы которого могут быть получены методом осаждения. Настоящая работа посвящена разработке подходов к регулированию структурных параметров наночастиц и изучению их взаимосвязи с фотокаталитической активностью, в том числе против красителей разных классов.

Для регулировки параметров образцов синтез проводился при трех разных температурах и с использованием двух процедур добавления реагентов, исходя из предположения о влиянии этих факторов на количество дефектов и кислородных вакансий в структуре наночастиц. Согласно данным РФА, все полученные образцы представляли собой SnO_2 (ICDD 01-072-1147) без примесей. Данные ПЭМ высокого разрешения, SAED и значения удельной поверхности показали, что наночастицы являются поликристаллическими, обладают сферической формой, их размер не превышает 5 нм. Определение количества структурных дефектов и кислородных вакансий проводилось с использованием разработанного нами оригинального подхода [1] к обработке данных КР-спектроскопии и РФЭС, соответственно. Значение запрещенной зоны определяли из спектров поглощения; была зарегистрирована ИК спектры наночастиц, определены значения дзета-потенциала и гидродинамических размеров.

Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению параметров ячейки образцов. Помимо этого, для обеих процедур синтеза зафиксировано ожидаемое уменьшение количества кислородных вакансий и дефектов с ростом температуры, что позволило получить шесть образцов с различным соотношением этих параметров.

Проведено тестирование фотокаталитической активности образцов разложением красителя метиленового голубого (МВ) – определены проценты деградации, темной адсорбции, квантово-химическими методами изучено взаимодействие красителя с поверхностью наночастиц, исследован состав поверхности фотокатализатора до и после темной адсорбции. Проведенное комплексное исследование позволило заключить, что основным фактором, определяющим фотокаталитические характеристики образцов, является соотношение вакансий и дефектов.

Для образца с оптимальными характеристиками изучена деградация таких используемых в промышленности органических красителей, как метиленовый голубой (96%), метиленовый фиолетовый (86%), хромовый темно-синий (27%) и родамин В (98%) с концентрацией 2 мг/л с излучением в УФ-диапазоне в течении 7 минут. Обнаруженное различие в коэффициентах деградации обусловлено различием в структуре красителей и требует дальнейшего изучения [2].

Благодарности: Работа была поддержана грантом РФФИ (20-03-00762-а) «Разработка подходов к компьютерному моделированию процессов роста наночастиц из растворов: теоретическое и экспериментальное исследование на примере диоксида олова – материала с фотокаталитической активностью». Автор выражает благодарности Осмоловской О.М. и Вознесенскому М.А., а также ресурсным центрам «Оптические и Лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества» «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Список литературы:

1. Kolesnikov I.E., Kolokolov D.S., Kurochkin M.A., Voznesenskiy M.A., Osmolowsky M.G., Lähderanta E., Osmolovskaya O.M. Morphology and doping concentration effect on the luminescence properties of $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles // *J. Alloys Compd.* – Volume 822 (2020) 153640.
2. Kolokolov D.S., Podurets A.A., Nikonova V.D., Vorontsov-Velyaminov P.N., Bobrysheva N.P., Osmolowsky M.G., Osmolovskaya O.M., Voznesenskiy M.A., SnO_2 nanoparticles with different aspect

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКА ГИДРИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС

Черезов Н.П.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, ncherezov@ism.ac.ru

Титан является одним из металлов, способных активно поглощать водород и образовывать гидриды. Известно, что гидрид титана (TiH_2) представляет собой химическое соединение титана с водородом, где атомы водорода случайным образом распределены в пустотах тетраэдрической решетки титана. Гидрид титана имеет довольно широкое практическое применение в космической, авиационной, химической сферах и в ядерной энергетике. Гидрид титана используется для получения пористого титана, титановых фильтров и в качестве пенообразователя для производства пеноалюминия [1, 2].

Перспективным методом получения гидрида титана является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Синтез протекает без внешних энергозатрат, только за счет тепла химической реакции $Ti + H_2 \rightarrow TiH_2 + Q$ (39 ккал/моль) [3]. Таким образом, в работе представлены результаты исследования процесса горения титановой губки, структуры, фазового и химического состава и некоторых свойств гидрида титана, полученного методом СВС.

Гидрирование губки проводили в герметичном реакторе объемом 2 л, для фиксирования температуры использовали W-Re термпары. Перед синтезом реактор герметизировали и продували водородом для удаления воздуха. Далее, реактор заполняли водородом до давления 20 атм. В процессе горения, давление поддерживали путем периодической подачи водорода во встречном направлении распространения фронта горения. Гидрированную губку титана механически измельчали в стальной барабанно-шаровой мельнице со стальными мелющими телами.

В результате СВС-гидрирования титановой губки был получен гидрид титана с содержанием водорода 4 масс. %. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) продукт СВС-гидрирования представляет собой однофазный δ -гидрид титана с тетрагональной решеткой. Из теоретического расчета зависимости начального давления водорода в реакторе на адиабатическую температуру горения (рис. 2), можно отметить, что вначале, при повышении давления температура растет, но после достижения давления водорода приблизительно 23 атмосферы и мольного соотношения титана к водороду 1 к 5, температура начинает падать. На рис. 3 представлена термограмма, полученная в ходе эксперимента, где была зафиксирована температура экзотермической реакции взаимодействия титана с водородом, которая коррелирует с расчетными данными. Также зафиксирована скорость горения системы, которая составляет $\sim 1,75$ мм/с, что соответствует режимам низких скоростей. Было отмечено, что после достижения максимальной температуры происходит плавный спад температуры и в течении пары минут, температура сохраняется на уровне 800 °С, (на графике образуется плато) предполагается, что в это время происходит догорание, и молекулы водорода проникая вглубь частицы титана взаимодействуют с ним, тем самым поддерживая температуру.

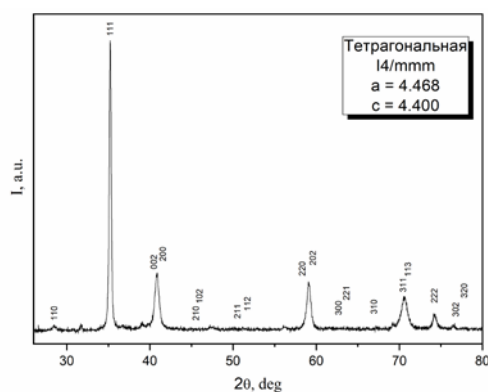


Рис. 1. – РФА измельченного гидрида титана, полученного СВС

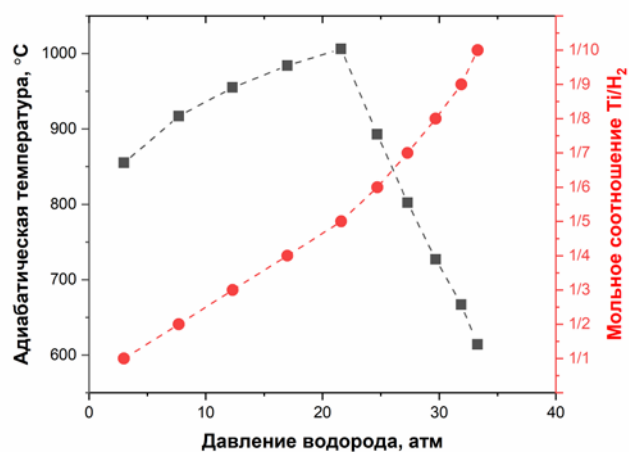


Рис. 2. – Зависимость адиабатической температуры горения от начального давления в реакторе

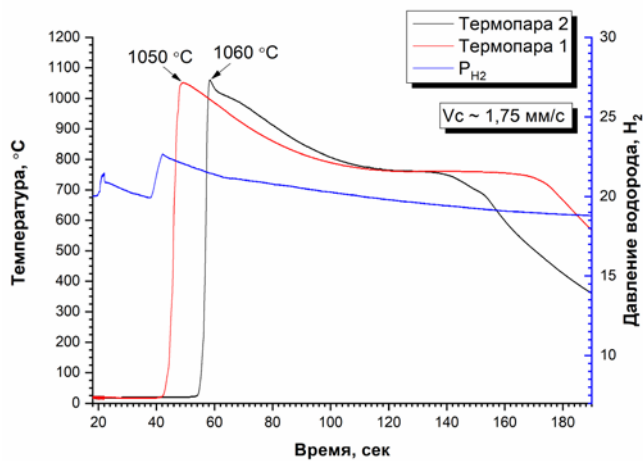


Рис. 3. – Термограмма горения титановой губки в водороде при давлении 20 атм.

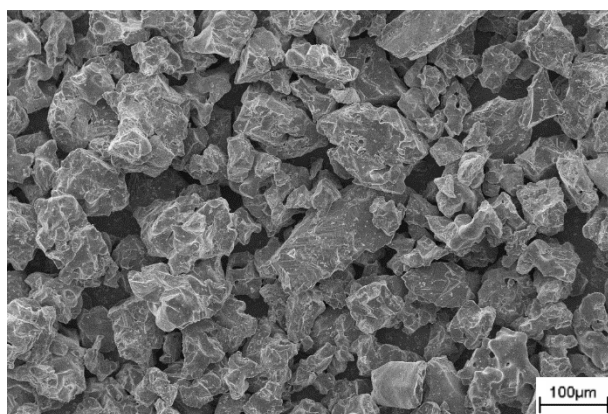


Рис. 4. – Структура частиц измельченного гидрида титана

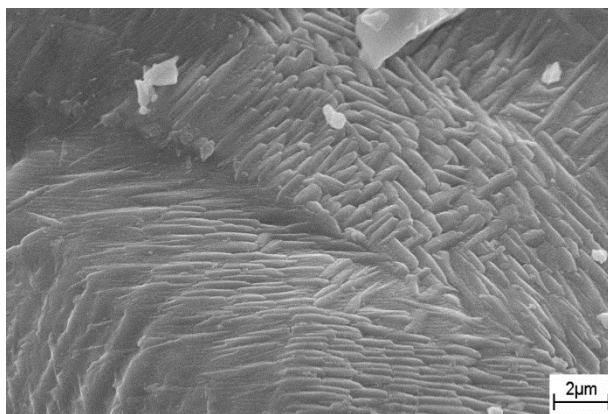


Рис. 5. – Микроструктура порошка гидрида титана

На полученных СЭМ-изображениях, хорошо видно, что частицы гидрида после измельчения имеют неправильную полигональную, осколочную форму (рис. 4). Данная морфология характерна для порошков, полученных по данной технологии. Микроструктура поверхности гидрида титана (рис. 5) частично сохранила пластинчатую структуру титановой губки, как видно, структура поверхности схожа со структурой после отжига и состоит из крупных вытянутых ориентированных зерен.

Проведенные экспериментальные исследования позволили определить температурные параметры горения, фазовый состав, структуру и свойства гидрида титана, которые необходимы в порошковой металлургии титана.

Автор выражает благодарность за помощь в работе научному руководителю чл.-корр. РАН Алымову М.И. и сотрудникам ИСМАН к.т.н. Акопджаняну Т.Г. и Сенковенко М.Ю.

Список литературы:

1. Xu J.J., Cheung H.Y., Shi S.Q. Mechanical properties of titanium hydride // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Т. 436. – №. 1-2. – С. 82-85. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.107.
2. Левинский Ю.В., Патрикеев Ю.Б., Филянд Ю.М. Водород в металлах и интерметаллидах. М.: Научный мир. – 2017. – 546 с.
3. Ma M., Liang L., Wang L., Wang Y., Cheng Y., Tang B., Xiang W., Tan X. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Т. 40. – № 29. – С. 8926-8934. DOI: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.083.

РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Фадеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, fadeev@imet.ac.ru

Важнейшим фактором, который определяет экономическую эффективность реализации технологий аддитивного производства металлических деталей, является возможность вторичного использования порошков-прекурсоров [1-2]. При этом эти порошки должны обладать совокупностью физико-химических свойств, которые включают функцию распределения частиц по размеру, форму частиц, содержание газовых примесей [3]. По мере увеличения числа циклов использования порошков-прекурсоров происходит изменение их свойств, а именно: возрастает содержание примесей кислорода и азота; увеличивается содержание частиц с формой, отличающейся от сферической, при этом также возрастает содержание частиц, имеющих сателлиты, а также появляются агрегаты частиц; ухудшается текучесть и снижается насыпная плотность [4].

Эффективным решением регенерации отработанных в технологиях аддитивного производства металлических порошков может служить их обработка в потоках термической плазмы [5-6].

На установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН выполнены экспериментальные исследования процесса регенерации металлических порошков в термической

плазме электродугового разряда с целью восстановления их качества после многократного использования в аддитивных технологиях.

Объектами исследования являлись порошки сплавов различных размерных фракций в диапазоне от 10 до 150 мкм на основе металлов группы Fe, Ni, Co, W, Mo, Re.

В результате экспериментальных исследований определено влияние конструктивно-технологических параметров процесса плазменной регенерации порошков-прекурсоров на степень восстановления морфологии их частиц и содержания газовых примесей (кислорода, азота).

Установлено, что в процессе плазменной регенерации достигается полное восстановление морфологии частиц обрабатываемых порошков, их текучести и насыпной плотности (Рис. 1).

При обработке в водородсодержащей термической плазме порошков-прекурсоров достигнуто снижение содержания кислорода в 1,5-6,3 раза и азота в 1,5-10,7 раза в зависимости от значений энтальпии плазмы и содержания водорода, а также элементного состава и дисперсности обрабатываемого порошка.

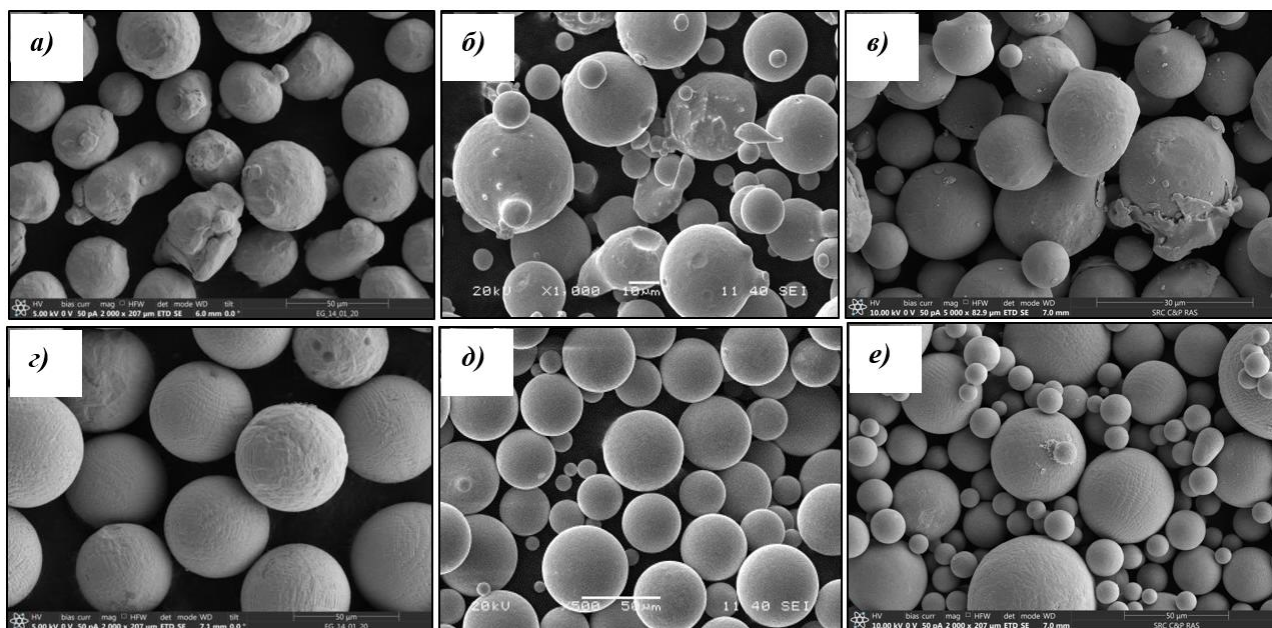


Рис. 1. – РЭМ-изображение порошков-прекурсоров до (а-в) и после (г-е) плазменной регенерации: (а, г) IN-718; (б, д) ВЛК-1; (в, е) ВЖ-159

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Список литературы:

1. Daniel Powell, Allan E.W. Rennie, Louise Geekie, Neil Burns. Understanding powder degradation in metal additive manufacturing to allow the upcycling of recycled powders. *Journal of Cleaner Production*. 268, (2020), 122077. S.F. Clark, 787 propulsion system, *Aero Quart.* 3 (2012) 5–13.
2. Gowtham Soundarapandiyan, Carol Johnston, Raja H.U. Khan, et al. A technical review of the challenges of powder recycling in the laser powder bed fusion additive manufacturing process. *The Journal of Engineering*, 2021, 1-7, 12013.
3. Silvia Vock, Burghardt Klöden, Alexander Kirchner, et al. Powders for powder bed fusion: a review. *Prog Addit Manuf.* 4, 383–397, (2019).
4. Yu Sun, Mark Aindow, Rainer J. Hebert. The effect of recycling on the oxygen distribution in Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing. *Materials at High Temperatures*, 2018, 35 (1-3), 217-224.
5. M. Boulos. Plasma power can make better powders. *Metal Powder Report*. 2004, 59, 5, 16-21.
6. Plasma spheroidization of additive manufacturing metal powders. <https://www.todaysmedicaldevelopments.com/article/plasma-spheroidization-metal-powder-21916> (дата обращения 13.08.22).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОТРАБОТАННЫХ В 3D ПРИНТЕРЕ

Завертяев И.Д.

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

В настоящее время обработка порошковых материалов с помощью термической плазмы электрических разрядов является универсальным методом получения сферических порошков металлов и неорганических соединений. Диапазон размеров получаемых порошков с помощью термической электродуговой плазмы является от 1 до 150 мкм.

Для изготовления металлических деталей методом селективного лазерного сплавления (SLM технология) используются металлические сферические порошки микронного диапазона размеров с гранулометрическим составом от 20 до 60 мкм. Такие порошки должны иметь, преимущественно, сферическую форму частиц, что обеспечивает высокую текучесть и насыпную плотность порошка, необходимых для равномерной подачи и распределения порошка в 3D-принтерах.

Процесс изготовления детали в 3D-принтере происходит путем наращивания слоев детали за счет плавления области печати направленным лазерным лучом. Сферический порошок слой за слоем насыпается на поверхность подложки после каждого цикла обработки слоя лазерным лучом. В конце работы 3D-принтера деталь снимается с подложки, а неиспользованный порошок собирается. Собранный порошок после 3D-принтера обычно не подходит для повторного использования из-за изменения морфологии частиц порошка, а также присутствия газовых примесей на поверхности частиц.

Для того, чтобы использовать повторно порошок после 3D-принтера была отработана технология регенерации (очистки поверхности и сфероидизации частиц порошка) с помощью потока термической плазмы электрического разряда. Регенерация частиц в потоке термической электродуговой плазмы осуществляется следующим образом: порошковый материал, состоящий из частиц неправильной формы микронного размера, вводится в струю плазмы транспортирующим газом. Частицы нагреваются и плавятся. Капли расплава приобретают сферическую форму за счет сил поверхностного натяжения и оседают на стенках реактора. Этот же метод при добавлении в плазмообразующий газ водорода позволяет удалять с поверхности обрабатываемого порошка примеси кислорода за счет реакций высокотемпературного водородного восстановления. В данном процессе необходимо обеспечить одинаковые условия нагрева для всех частиц, вводимых в плазменный поток для достижения максимальной степени сфероидизации. При этом важно не допускать перегрев частиц до температур, превышающих температуру кипения, поскольку это способствует образованию паров металла с последующим образованием наночастиц, которые являются нежелательной примесью в порошках, используемых в аддитивных технологиях [1].

Целью проведенных исследований являлось определение возможности очистки поверхности и сфероидизации частиц порошков 12X18H10T, ВЖ159 и БрХЦр в термической плазме электродугового разряда для двух фракций (25-45 и 45-63 мкм)

Для генерации термической плазмы использовался электродуговой плазмотрон постоянного тока с межэлектродными вставками номинальной мощностью 50 кВт. В работе использовалась радиально-кольцевая схема ввода сырья в сопло плазмотрона. Исследовалось влияние технологических параметров: энтальпии плазменной струи (от 1 до 6 кВтч/м³), состава плазмообразующего газа (Ar, Ar+H₂), расхода сырья (2 до 10 кг/ч).

Экспериментально установлено, что с помощью потока термической электродуговой плазмы возможна регенерация частиц порошка, отработанных в 3D-принтере. В результате выполненных работ были определены режимы, позволяющие получить порошковый продукт с высокой степенью обработки материала. Удалось получить продукт с высокой степенью сфероидизации (до 99%) и низким содержанием нанодисперсии (до 1,5%), а также добиться снижения содержания кислорода на поверхности частиц в 1,3-1,5 раза.

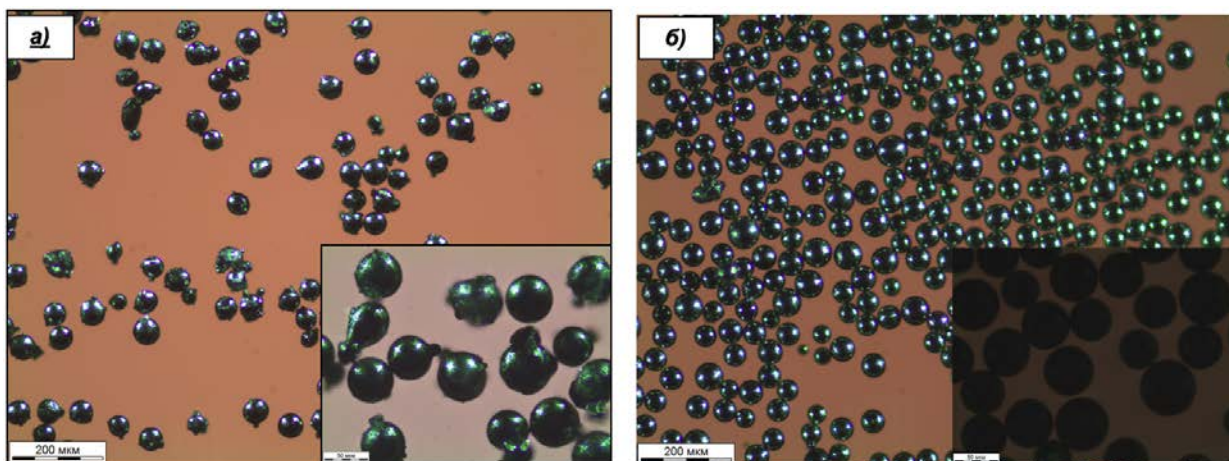


Рис. 1. – Микрофотографии порошка ВЖ159 до и после плазменной регенерации

а) порошок после 3D-принтера (содержание $[O]$ – 0,022%); б) порошок после плазменной регенерации (содержание $[O]$ – 0,014%);

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Самохину А.В., Фадееву А.А. и Терентьеву А. за помощь и содействие в работе. Работа выполнена в рамках договора №774/387-Д.

Список литературы:

1. Цветков Ю.В., Самохин А.В., Фадеев А.А., Алексеев Н.В., Котляров В.И. Сфероидизация металлических порошков в термической плазме электродугового разряда // Технология легких сплавов. 2016. № 2. С. 19-24.

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО МИКРОПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ЗАДАЧ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Дорофеев А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, adorofeev@imet.ac.ru

В настоящее время для изготовления деталей сложной формы интенсивно развивающимся технологиям аддитивного производства необходимы высококачественные микропорошки металлов со сферической формой частиц [1]. К настоящему времени реализовано промышленное производство микропорошков металлов и сплавов со сферической формой частиц, в том числе и с использованием плазменной сфероидизации. Материалы на основе вольфрама представляют значительный интерес для развития передовых наукоемких отраслей производства и прежде всего таких как оборонная, ракетно- космическая, термоядерная энергетика, электротехника. К тому же доказано, что уменьшение размера зерна вольфрама в структуре псевдосплава улучшает физико-механические свойства соответствующих материалов и эксплуатационные характеристики изготовленных из них деталей [2]. В частности, вольфрам и псевдосплавы на его основе рассматриваются сейчас как наиболее перспективные материалы передней стенки термоядерных реакторов будущего, а аддитивные технологии как эффективные способы их производства. Однако, основной проблемой, возникающей в процессе лазерного сплавления порошка вольфрамовых псевдосплавов, является повышенное трещинообразование из-за высоких термических напряжений и повышенная пористость, в том числе из-за эффекта комкования [3]. Создание нового класса порошковых материалов – микропорошков на основе вольфрама со сферической формой частиц, имеющих нано- и субмикронную структуру, а также создание новых технологических подходов к применению их в аддитивной 3D-печати обеспечит возможность производства методами аддитивных технологий геометрически сложных изделий объектов новой техники, работающих в условиях воздействия

экстремально высоких тепловых и радиационных потоков, а также статических и динамически нагрузок.

Целью данной работы являлось получение микропорошка вольфрама со сферической формой частиц в диапазоне размеров от 10 до 50 мкм, имеющих субмикронную внутреннюю структуру, для дальнейшего использования в технологии послойного лазерного сплавления. Достижение поставленной цели реализовывалось за счет гранулирования нанопорошка методом распылительной сушки для формирования однородных нанопорошковых микрогранул и их последующей обработки в струе термической плазмы [4]. Экспериментальные исследования процесса распылительной сушки реализовывались на установке Buchi Mini Spray Dryer B-290, оснащенной инертным контуром Buchi B-295. Для приготовления суспензии был использован нанопорошок вольфрама со средним размером частиц порядка 50 нм, полученный на установке плазмохимического синтеза нанопорошков ИМЕТ РАН (Рис. 1). Обработка опытной партии нанопорошковых микрогранул в термической плазме проводилась на установке сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН [5].

Физико-химический анализ получаемых порошковых материалов включал в себя исследование гранулометрического состава методом лазерной дифракции, определение морфологии частиц порошка с использованием оптической и электронной микроскопии и анализ содержания примесей (O, N, H, C).

Для получения механически прочных микрогранул с однородной внутренней структурой были проведены исследования процесса гранулирования с использованием ультразвуковой форсунки при изменении концентрации дисперсной фазы и связующего вещества в суспензии и её расхода. В результате выполненных экспериментов была установлена возможность получения микрогранул преимущественно округлой формы с выходом фракции частиц с размером менее 50 мкм до 70 % (Рис. 2). Установлено, что увеличение расхода суспензии с 360 до 540 г/ч способствует повышению как производительности сушки с 190 до 370 г/ч, так и выхода целевой фракции нанопорошковых микрогранул с 50 до 70 % соответственно.

Обработка опытной партии нанопорошковых микрогранул в термической электродуговой плазме показала возможность получения микропорошка системы W-Cu со сферической формой частиц с размером менее 45 мкм со степенью сфероидизации не менее 93 % (Рис. 3).

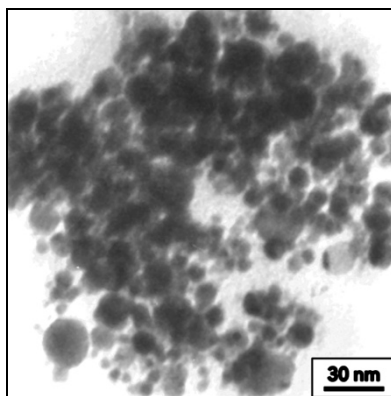


Рис. 1. – ПЭМ-изображение нанопорошка W, полученного методом плазмохимического синтеза

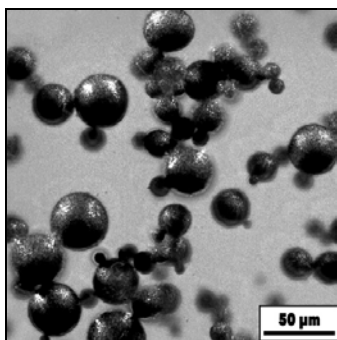


Рис. 2. – ОМ-изображение микрогранул из W, полученных на установке распылительной сушки

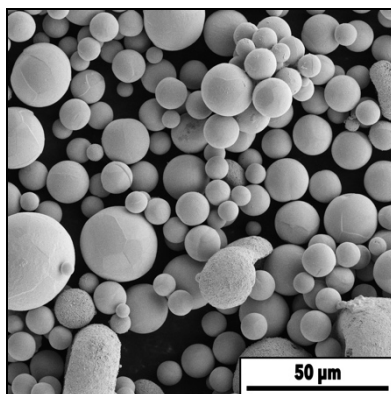


Рис. 3. – РЭМ-изображение микропорошка W, полученного после обработки в термической плазме

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н. Самохину А.В., сотрудникам лаборатории ИМЕТ РАН №16 Фадееву А.А., Синайскому М.А. за помощь в постановке задачи и проведении исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00112, <https://rscf.ru/project/22-19-00112/>.

Список литературы:

1. Dianzheng Wang, Zhimin Wang, Kailun Li, Jing Ma, Wei Liua, Zhijian Shena. Cracking in laser additively manufactured W: Initiation mechanism and a suppression approach by alloying. *Materials and Design*, 162 (2019) pp. 384–393.
2. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Баранов Г.В. и др. Исследование структуры и механических свойств нано- и ультрадисперсных механоактивированных тяжелых вольфрамовых сплавов. *Российские нанотехнологии*, 2013, том 8, № 1-2, с. 94-104.
3. Zhenping Guoa, Lei Wanga, Xian-Zong Wang. Additive manufacturing of W-12Ta(wt%) alloy: Processing and resulting mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 868 (2021) 159193.
4. Грязнов М.Ю., Самохин А.В., Чувильдеев В.Н. и др. Получение композитного порошка системы W–Ni–Fe со сферической формой частиц и исследование возможности его использования в технологии послойного лазерного сплавления. *Физика и химия обработки материалов*, 2022, № 3, с. 54-66.
5. Патент РФ № 2756327. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы. 2021 г.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКАХ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

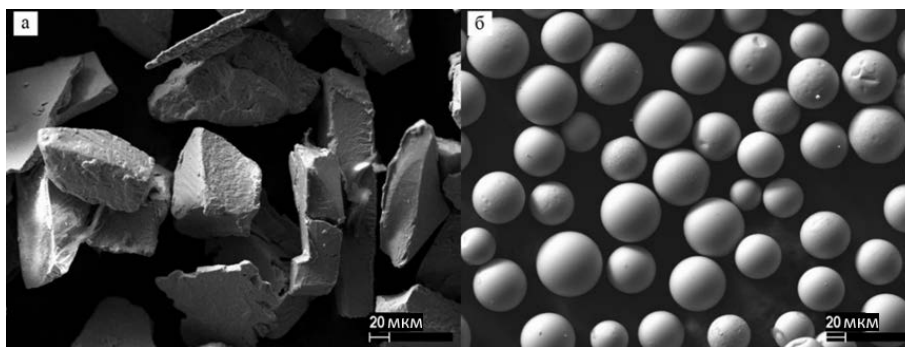
Баздникина Е.А.

Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», eabazdnikina@mail.ru

Аморфные металлические сплавы обладают сочетанием уникальных свойств: высоким сопротивлением усталости, высокой прочностью и твердостью, высокой вязкостью разрушения, хорошей износо-, коррозионной и радиационной стойкостью [1], что делает их перспективными для использования в различных отраслях промышленности. В последние годы наблюдается стабильный рост числа публикаций на тему создания объемных изделий с аморфной и аморфно-кристаллической структурой методами. В качестве сырья, используемого для печати и спекания, рассматриваются металлические порошки. Наиболее важными для получения однородного беспористого изделия требованиями к порошковым материалам являются текучесть, стабильный гранулометрический состав, отсутствие пористости в частицах порошка, однородность химического состава. Однако промышленные методы их производства не всегда могут обеспечить выполнение перечисленных требований.

В настоящей работе на примере аморфизирующегося сплава $Zr_{35}Ti_{30}Ve_{27,5}Cu_{7,5}$ продемонстрирована возможность получения порошка с аморфной структурой и высокой степенью сферичности частиц фракцией 40 – 100 мкм. Для этого использовался метод сфероидизации в плазме аргона осколочных порошков, полученных размолот термообработанной аморфной или аморфно-кристаллической быстрозакаленной ленты. [2,3].

Осколочные порошки в процессе плазменной обработки приобретают сферическую форму. Степень сферичности порошка, полученного после плазменной сфероидизации оценена в 97%. На рисунке 1 приведены РЭМ снимки осколочного (а) и сферического (б) порошка.



а) осколочный порошок, б) сферический порошок

Рис. 1. – Снимки порошков из сплава $Zr_{35}Ti_{30}Ve_{27,5}Cu_{7,5}$, полученные на РЭМ

С использованием синхротронного источника рентгеновского излучения был проведен структурно-фазовый анализ. Исследования показали, что сфероидизированный порошок демонстрирует характерное для аморфных материалов широкое гало с рассеянной интенсивностью. Однако на дифрактограмме есть пики, свидетельствующие о наличии оксида VeO .

Установлено, что в процессе изготовления аморфного порошка концентрация кислорода и азота увеличивается в 3 раза: для ленты содержание кислорода (C_O) составляет 0,127 мас.%, азота (C_N) – 0,037 мас.%; для осколочных порошков $C_O=0,313$, $C_N=0,048$, для сферических – $C_O=0,363$, $C_N=0,097$.

Увеличение содержания примесей связано в первую очередь с высокой химической активностью элементов, входящих в состав сплава. Поэтому в условиях размолта и сфероидизации происходит увеличение концентрации кислорода и азота.

Основные технологические свойства полученного порошка определялись с помощью стандартных методов. Насыпная плотность порошков составила $3,35 \text{ г/см}^2$, текучесть – 25 с/50 г.

Порошок фракцией 63 – 100 мкм был использован для получения объемных образцов методом искрового плазменного спекания. Варьирование параметров консолидации позволили получить плотный образец с рентгеноаморфной структурой. При изучении микроструктуры образцов обнаружено, что после спекания остаётся большое количество границ между исходными частицами порошка, вероятно окислением их поверхности при размолте и сфероидизации.

Для изучения этого явления была проведена спектроскопия характеристических потерь энергии электронов на границах между частицами. На рисунке 2 представлены результаты. Съемка проводилась вдоль оранжевой линии.

Граница располагается между координатами 20–50 нм. В этом диапазоне спектр показывает высокое содержание кислорода. Вероятно, на границе между частицами спекленного порошка обнаруживаются кристаллические фазы оксидов бериллия, титана и циркония. Рядом с темной полоской на координатах 0–20 нм наблюдается эквимольное количество бериллия и кислорода, что соответствует фазе VeO . Также в этом диапазоне спектр показывает высокие концентрации циркония и титана. Следовательно, можно предположить о наличии вблизи границ твердого раствора $Zr-Ti$, оксидов бериллия VeO , циркония ZrO_2 и титана TiO_2 .

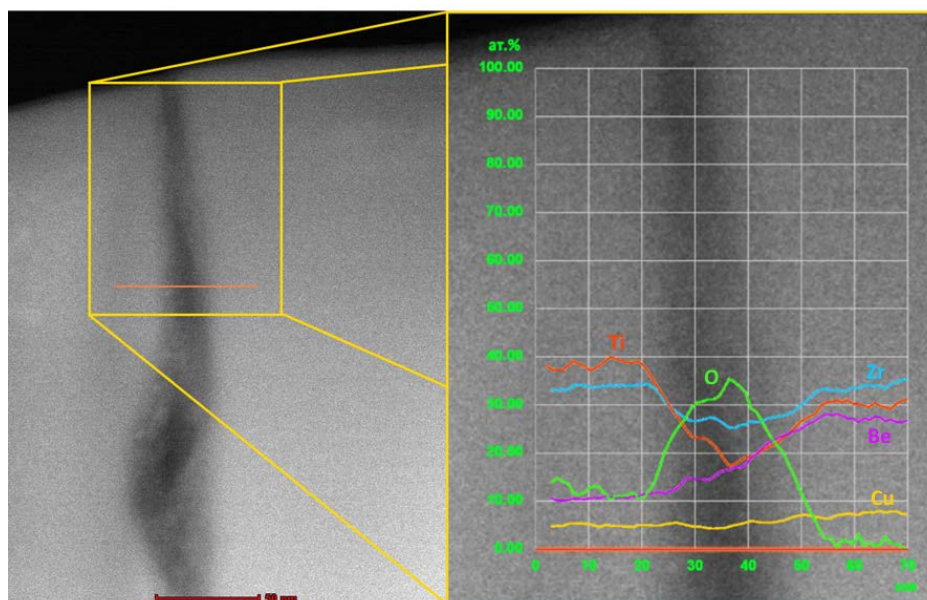


Рис. 2. – СХПЭЭ анализ границ между частицами спеченного ИПС порошка

Для некоторых ИПС-образцов были измерены значения микротвёрдости по Виккерсу. Отмечается, что при попадании индентора в границу между частицами происходит растрескивание материала. Кроме того, испытания на сжатие показали, что разрушение образцов происходит по границам частиц.

Для уменьшения азотирования порошка в процессе сфероидизации предлагается проводить процесс в аргоно-водородной смеси. Рост кислорода замечен после размол кристаллической ленты, что может быть связано с окислением поверхности частиц в спирте в результате размол материала.

Таким образом, образование оксидов на поверхности порошковых частиц отрицательно влияет на микроструктуру и прочностные свойства образцов, изготовленных методом искрового плазменного спекания. Однако данные порошки могут быть применены для технологий аддитивного производства, так как частицы порошка полностью расплавляются.

Автор выражает благодарность научному руководителю Сучкову Алексею Николаевичу, канд.техн.наук., доценту НИЯУ МИФИ, научным консультантам Самохину Андрею Владимировичу и Севрюкову Олегу Николаевичу за помощь и поддержку при проведении исследований.

Список литературы:

1. Greer A.L., Ma E. Bulk Metallic Glasses: at the cutting edge of metals research // MRS BULLETIN. – 2007. – Vol. 32. – P. 611–619.
2. Самохин А. В., Фадеев А. А., Алексеев Н. В. и др. Сфероидизация порошков на основе железа в потоке плазмы электродугового плазмотрона и их применение в селективном лазерном плавлении // Физика и химия обработки материалов. – 2019. – Вып. 4. – С. 12–20.
3. Е.А. Баздникина, А.Н. Сучков, О. Н. Севрюков и др. Сравнительное исследование сферических порошков припоев ВПр27 и ВПр50, полученных методами газовой атомизации и плазменной сфероидизации быстрозакаленных частиц осколочного типа // Технология машиностроения. – 2022. – Вып. 4. – С. 12–20.

УДАРНО-ВОЛНОВОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ W-ПТФЭ-AL В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АМПУЛАХ СОХРАНЕНИЯ

Серопян С.А.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, stepan.seropyan@yandex.ru

Реакционные материалы (РМ) представляют собой порошковую смесь, состоящую из двух и более компонентов, – как правило, металлических или неметаллических порошков. РМ инертны при нормальных условиях, но при высокоскоростном ударе или нагреве способны выделять большое количество тепловой энергии [1]. Ввиду своих уникальных свойств РМ могут применяться в технике

специального назначения. Поиск РМ с достаточной чувствительностью к ударно-волновому нагружению и определение факторов, влияющих на неё, является важной задачей. Целью работы было исследование ударно-волнового инициирования в порошковой системе W-ПТФЭ-А1 и образующихся продуктов реакции.

Исходными компонентами для изготовления РМ были порошки с размером частиц не более 50 мкм: вольфрама марки ПВ-2, политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки Ф4-НТД-2 и алюминия марки АСД-1. На основе термодинамических расчетов [2] выбраны 4 состава (таблица 1). Образцы представляли собой таблетки диаметром и высотой 10 мм, которые помещались в ампулы сохранения (стальные трубки 16x3 мм высотой 100 мм с верхней и нижней крышками). Ударно-волновое нагружение ампул сохранения проводилось скользящей детонационной волной по осесимметричной схеме. Продукты синтеза подвергались РФА.

№	Массовое содержание, %			Адиабатическая температура, $T_{ад}$ °С	Плотность, г/см ³	
	W	ПТФЭ	Al		Фактическая	Теоретическая
1	76	19	5	2776	6,58	6,93
2	72	18	10	2866	6,08	6,4
3	64	16	20	1710	5,28	5,55
4	56	14	30	1382	4,66	4,91

Табл. 1. – Выбранные составы и их характеристики

Визуальным осмотром установлено, что после ударно-волнового нагружения произошло нарушение целостности ампул № 1-3, что связано с протеканием экзотермической реакции в РМ. В ампуле № 1 продукты синтеза (AlF_3 , W_2C , WC) выбили верхнюю крышку, а в ампуле № 2 – привели к разрыву стальной трубы. В ампуле № 3 продукты синтеза создали достаточные давление и температуру в нижней части для прожигания отверстия диаметром 5 мм и увеличения диаметра на 20%. У ампулы № 4 не было внешних повреждений, но после вскрытия обнаружен прореагировавший участок в нижней осевой части ампулы. Характер деформации ампул сохранения свидетельствует, что реакция ударно-волнового синтеза в РМ зарождается в их нижней осевой части.

Таким образом, экспериментально определено влияние содержания алюминия в РМ на чувствительность к ударно-волновому инициированию и полноту прохождения экзотермической реакции.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.т.н. Сайкову И.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00640-А «Исследование реакционных материалов на основе порошков металлов, неметаллов и фторполимеров»

Список литературы:

1. Ge C., Maimaitituersun W., Dong Y., Tian C. A Study on the Mechanical Properties and Impact-Induced Initiation Characteristics of Brittle PTFE/Al/W Reactive Materials // Materials. – 2017. – V. 10. – P. 452.
2. Saikov I.V., Seropyan S.A., Malakhov A.Yu., Saikova G.R., Denisov I.V., Petrov E.V. Energetic Materials Based on W/PTFE/Al: Thermal and Shock-Wave Initiation of Exothermic Reactions // Metals. – 2021. – V. 11. – no. 9. – P. 1355.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА Ti-Cr-C С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ

Абзалов Н.И.

РФ, Черногловка, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, abzalov396@mail.ru

Карбиды переходных металлов широко применяются в промышленности благодаря высокой твердости и износоустойчивости, хорошей термостойкости, теплопроводности и устойчивости к окислению. Композиты на основе двойных карбидов могут быть получены методами порошковой металлургии, горячего изостатического прессования, искрового плазменного спекания, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. Среди этих методов СВС отличается сочетанием низкого энергопотребления, высокой скорости процесса, чистоте и

однородности продукта. Ранее авторы изучали получение двойного карбида титана-хрома со связкой из нихрома из гранулированной шихты методом СВС [2]. При гранулировании шихты использовался 4% спиртовой раствор поливинилбутирала (ПВБ), который одновременно выступает в качестве органической газифицирующей связки. Продукты синтеза представляли собой слабо спеченные гранулы того же размера, что и исходные. В данном исследовании основное внимание уделено влиянию увеличения содержания органической газифицирующей связки на закономерности и режимы горения, а также фазовый состав продуктов синтеза. Можно ожидать, что увеличение содержания ПВБ в смеси повысит пористость продуктов синтеза и, тем самым, упростит размол до порошкообразного состояния.

В работе исследовано влияние содержания органической связки (поливинилбутирала) в диапазоне $x = 0 \div 1.8\%$ (масс.) на скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза гранулированных смесей Ti-Cr-C разного состава, в том числе при добавлении никельсодержащей связки NiCr.

	Состав	$T_{ад}, K$	$c_s, Дж/(кг \cdot K)$	$\rho_s, кг/м^3$
1	80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C) + 20% NiCr	2582	531	990
2	70%(Ti+C)/30%(3Cr+2C)	2704	541	977
3	80%(Ti+C)/20%(3Cr+2C)	2960	550	1030

Табл. 1. – Характеристики использованных смесей

№	0% ПВБ	А (4% р-р ПВБ)		В (10% р-р ПВБ)		0% ПВБ Порошок
	$U_0, мм/с$	$x, \%$	$U, мм/с$	$x, \%$	$U, мм/с$	$U_2, мм/с$
1	18	0,7	14,5	1,6	14	12
2	24,5	0,7	22	1,8	26,5	17
3	40,5	0,8	38	1,8	68	28

Табл. 2. – Скорости горения гранулированных (U, U_0) и порошковых (U_1) смесей, содержащих (U) и не содержащих (U_0, U_1) ПВБ

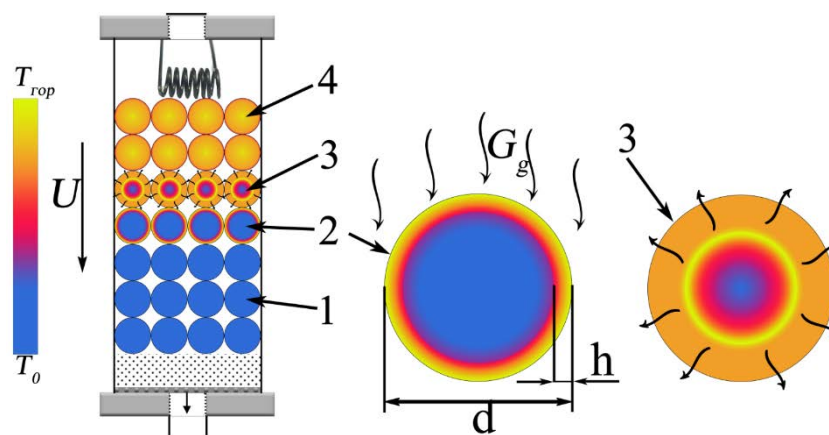


Рис. 1. – Схематическое представление осевого сечения образца в процессе горения в конвективном режиме: 1 – исходные гранулы; 2 – гранулы во фронте воспламенения; 3 – горящие гранулы; 4 – сгоревшие гранулы. Стрелками показано направления движения ПР ПВБ, h – толщина прогретого слоя

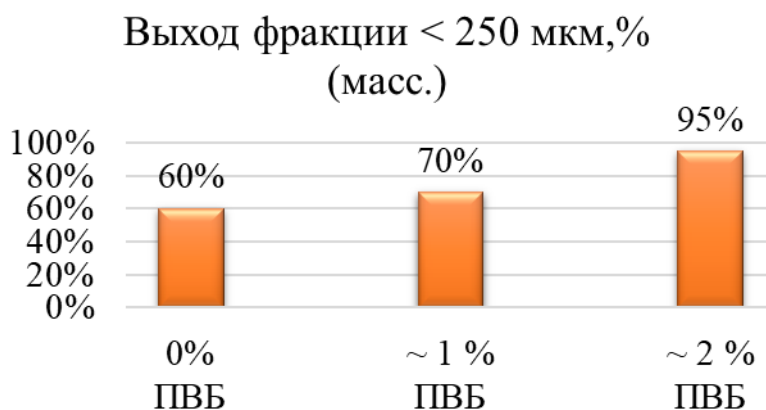


Рис. 2. – Размол продуктов синтеза гранулированных смесей $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C) + 20\% NiCr$ (масс.)

Повышение количества поливинилбутираля в смеси 1 до 1.8 % привело при размоле продуктов горения в шаровой мельнице к увеличению содержания фракции с характерными размерами частиц < 250 мкм до 91%, что свидетельствует о перспективности использования смеси 1В для получения тугоплавких порошков.

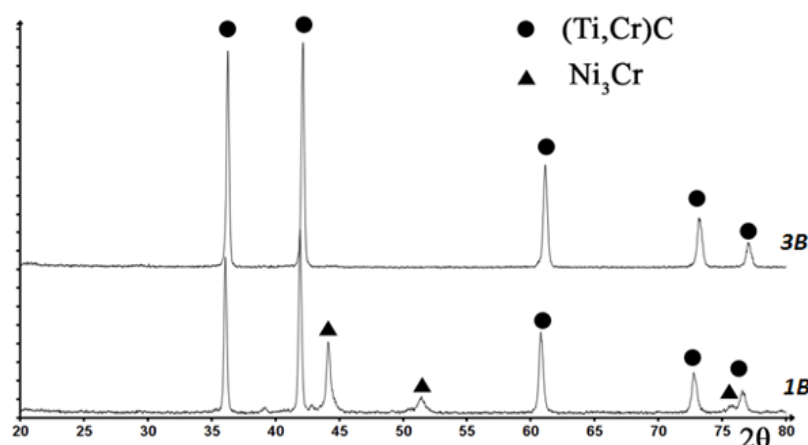


Рис. 3. – Рентгенограммы продуктов синтеза гранулированных смесей 3В - $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$ и 1В - $(80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C) + 20\% NiCr$

Показано, что для всех используемых в экспериментах смесей переход от порошковой к гранулированной смеси приводит к увеличению скорости горения.

Установлено, что при разном содержании поливинилбутираля в исходных смесях продукты синтеза гранулированных составов, в отличие от порошковых смесей, представляют собой хрупкий спек из гранул исходного размера.

Для гранулированной смеси $80\%(Ti+C)/20\%(3Cr+2C)$ при содержании поливинилбутираля 1.8%. обнаружен экстремальный рост скорости горения, не объяснимый с помощью теории фильтрационного горения.

Сравнение характерных времен тепловой релаксации и воспламенения гранулы позволило объяснить механизм попадания за фронт воспламенения ПВБ и формирование горячего потока газообразных продуктов его разложения, необходимого для реализации конвективного режима горения.

Автор выражает благодарность Б.С. Сеплярскому, Р.А. Кочеткову и Т.Г. Лисиной за активное участие в проведенных исследованиях и обсуждении полученных результатов.

Список литературы:

1. Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А. Получение методом СВС сверхтугоплавких

карбидов. В сб. Технологическое горение. Под ред. С.М. Алдошина, М.И. Алымова, Москва, 2018. С.258.

2. Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Seplyarskii B.S., et al. // Crystals. 2020. V.10. P. 412.

СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Возняковский А.А.

РФ, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, alexey_inform@mail.ru

Углеродные наноматериалы, в частности, малослойный графен (МГ, в зарубежной литературе few-layer graphene) вызывают большой интерес со стороны исследователей и промышленности за счет своего огромного потенциала при создании различной продукции от композиционных материалов до защитных покрытий и смазывающе-охлаждающих жидкостей.

Однако, применение МГ на практике до сих пор не произошло из-за его огромной себестоимости, обусловленной несовершенством методик его синтеза, как по подходу “сверху-вниз” (например, из графита с помощью ПАВ и ультразвуковой обработки), так и по подходу “снизу-вверх” (например, методики химического осаждения из газовой фазы). Кроме того, наблюдается сильная невоспроизводимость результатов, при использовании МГ, полученных по различным методикам.

Для решения вышеописанных проблем была разработана методика синтеза МГ из циклических биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. Данная методика позволяет синтезировать большие объемы материала (на данный момент развернуто производство до 10 кг/мес.) с высоким качеством (количество слоев не более 5, отсутствие дефектов Стоуна-Уэльса) и отпускной ценой на уровне одностенных углеродных нанотрубок. На рисунке 1 представлены типичное изображение синтезированного МГ.

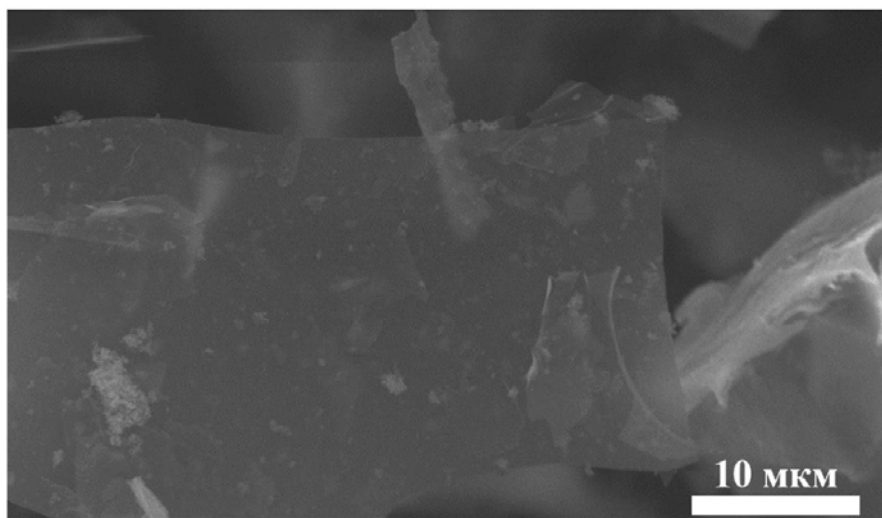


Рис. 1. – изображение частицы МГ синтезированного в условиях СВС процесса

Также для контроля качества синтезированного продукта была разработана химическая методика детектирования дефектов Стоуна-Уэльса на основе реакции Дильса-Альдера, которая позволяет детектировать концентрацию дефектов с точностью до 10^{-6} моль/м² [2]. В ходе исследования образцов МГ, синтезированных в условиях СВС процесса, не удалось обнаружить дефекты Стоуна-Уэльса в пределах указанной точности метода.

В ходе поиска применений синтезированного МГ, была показана его высокая эффективность в качестве добавки при создании полимерных и металлокомпозитов, в качестве эффективного сорбента радионуклидов, в качестве основы для создания биооператоров для ликвидации загрязнений окружающей среды нефтепродуктами, в качестве основы для создания катодов с низкороговой полевой эмиссией.

На основе полученных экспериментальных данных, нами был сделан вывод, что при применении МГ в виде порошка, его эффективность применения зависит от усредненных параметров

всего ансамбля частиц, а не от свойств отдельных частиц, что позволило нам предложить полимероподобную модель графеновых наноструктур.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ №20-53-04026 Бел_мол_а “Фотополимерные смолы, модифицированные графеновыми наноструктурами, как основа для создания полимерных композиционных материалов методом 3D печати”

Список литературы:

1. Voznyakovskii A, Vozniakovskii A, Kidalov S. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – № 4. – С. 657.
2. Voznyakovskii A, Neverovskaya A, Vozniakovskii A, Kidalov S. A Quantitative Chemical Method for Determining the Surface Concentration of Stone–Wales Defects for 1D and 2D Carbon Nanomaterials. – 2022. – Т. 12. – № 5. – С. 883.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ ОКСИДНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

Кузнецов А.С.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Керамика на основе карбида кремния обладает рядом уникальных механических и теплофизических свойств, таких как низкая высокая модуль упругости и твердость, хорошая термостойкость и жаропрочность, высокая теплопроводность, низкий КТР и др. Экспериментальные исследования в области изучения уплотнения материалов показали, что наиболее перспективным методом для получения высокопрочной керамики является жидкофазное спекание с применением различных оксидных добавок, которые способствуют уменьшению пористости материала путём массопереноса и уплотнения карбидокремниевое материала в оксидном расплаве.

В настоящее время основной спекающей добавкой является алюмоиттриевый гранат (YAG). Данная добавка позволяет получать керамику с высокими физико-механическими характеристиками. Однако получение высокоплотных материалов осложнено температурой плавления YAG (1950 °С).

Основной целью нашей работы является получение материалов на основе SiC с добавкой MnTiO₃, имеющей меньшую температуру плавления 1360 °С. Добавление данной спекающей добавки должно понизить температуру спекания карбидокремниевых материалов примерно на 200-300 °С. Это позволит получать материалы на основе карбида кремния не уступающие по параметрам материалам спечённым с YAG, но при этом технологически упростить получение высокотвёрдых материалов для задач конструкционного использования, не требующих высокотемпературного применения изделий.

Методики эксперимента.

Исходные порошки SiC и MnTiO₃ смешивали и измельчали в необходимых соотношениях в среде изопропилового спирта с применением мельящих тел из высокоплотного карбида кремния в течение 12 ч. Помол мельящих тел составил не более 0,12 %, что учитывалось в исходных расчётах. Из полученных смесей на установке горячего прессования (HP) при температуре 1600 °С и 1700 °С течение 15 мин при давлении 30 МПа в среде аргона получали образцы диаметром 15 мм. Образцы SiC-YAG спекали горячим прессованием при температуре 1850 °С в среде аргона при давлении 30 МПа в течение 15 мин. Методом гидростатического взвешивания определяли плотность и пористость полученных образцов. Часть полученных образцов измельчали, порошки исследовали методом РФА. На оставшихся образцах изучали механические характеристики (скорость звука в материале, модуль упругости) для сравнения с керамикой на основе SiC и 10 мас. % YAG.

Результаты эксперимента.

В таблице 1 представлены физико-механические характеристики образцов. Заметно, что с увеличением концентрации спекающей добавки возрастает плотность полученных материалов. Это объясняется большим массопереносом мелких зёрен SiC, а также большей заполняемостью пор. Однако физико-механические параметры низки в сравнение с системой в которой в качестве добавки используется YAG.

№ образца	Оксидная добавка	Содержание добавки, мас. %	Температура спекания, °С	ρ , г/см ³	P , %	$v_{зв}$, м/с	$E_{упр}$, МПа
1	MnTiO ₃	5	1600	2,148	8,1	6646	191,2
2		10		2,285	6,8	7149	231,0
3		15		2,721	3,1	7622	258,0
4	MnTiO ₃	5	1700	2,328	4,6	6969	216,7
5		10		2,266	4,4	6461	192,3
6		15		2,680	3,6	7896	291,8
7	YAG	10	1850	3,240	1,1	7986	430,0

Табл. 1. – Физико-механические свойства полученных образцов

ρ – плотность, P – пористость, $v_{зв}$ – скорость звука в материале, $E_{упр}$ – модуль упругости

На рисунке 1 представлены дифрактограммы некоторых полученных образцов. Видно, что взаимодействие исходных компонентов практически полностью отсутствует. Разложение титаната марганца и реакция оксида титана с SiC приводит к небольшому (≈ 2 об. %) образованию смеси TiC и SiO₂, что не оказывает существенного влияния на свойства полученных материалов.

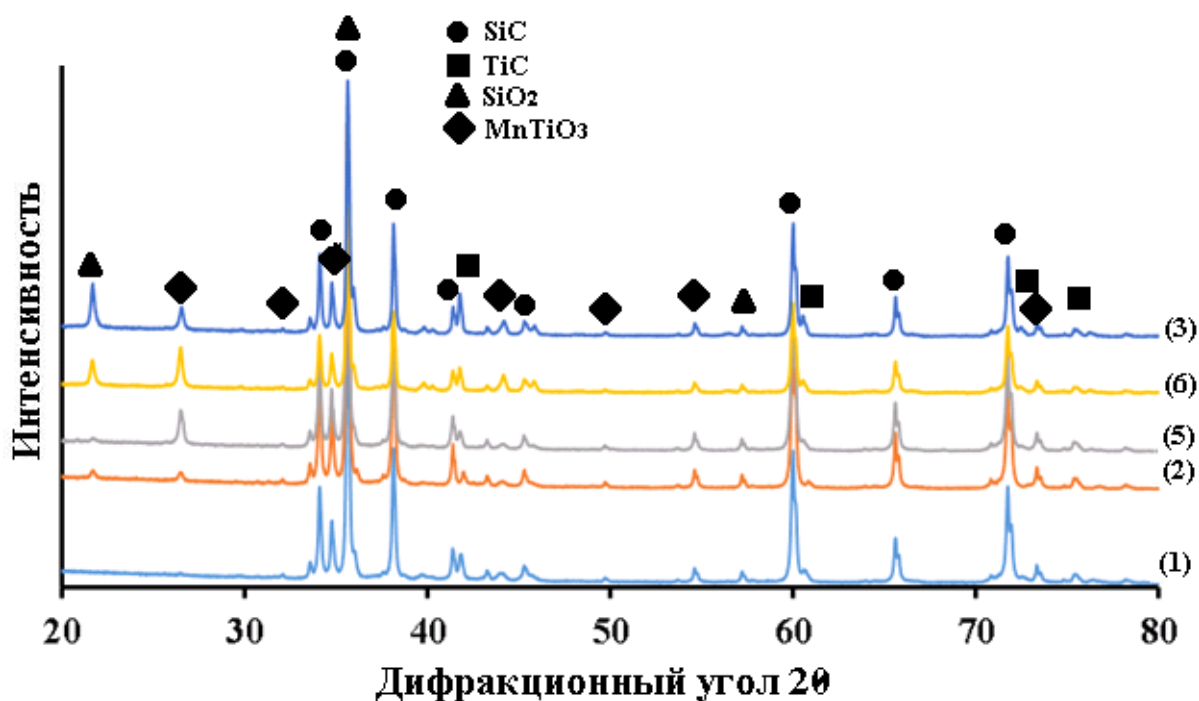


Рис. 1. – Дифрактограммы полученных образцов

Выводы

Образец, представляющий собой смесь SiC и 15 мас. % MnTiO₃ показал наименьшую пористость (3,1 %) и наибольшую плотность (2,721 г/см³).

Несмотря на то, что полученные материалы не удовлетворяют заданным характеристикам результаты эксперимента позволяют предположить, что понижение температуры синтеза в сочетании с большим количеством MnTiO₃ может привести к получению необходимых механических характеристик.

Благодарности:

Автор выражает благодарность Перевислову С. Н. (ИХС РАН) за помощь в обработке полученных в ходе эксперимента данных, Арлашкину И.Е. (СПбГТИ(ГУ)) за помощь в подготовке порошков необходимых для эксперимента и Лысенкову А.С.(ИМЕТ РАН) за помощь с проведением горячего прессования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФ № 21-73-30019 «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками».

ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ВОЗДУХЕ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 600-1100 °С

Золочевская В.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Алмаз – это уникальный материал, превосходящий по своим свойствам все существующие материалы. Он обладает высокой твёрдостью и теплопроводностью, в следствие чего алмаз используется в атомной, электронной промышленности и машиностроении при обработке металлов и сплавов.

Целью работы является изучение момента перехода алмазного порошка в графит при термообработке на воздухе, выявление закономерностей графитизации и разрушения алмаза для возможности использования конструкционных материалов на основе алмазных частиц при высокой температуре (более 1000 °С).

Эксперимент можно разделить на 5 этапов. Первый этап – формирование образцов из необработанного алмазного порошка размером 215/250 мкм. Второй этап — прокаливание образцов помещенных в корундовые тигли на воздухе в интервале температур 600-1100 °С с шагом 100 °С и выдержкой в течение 1 ч. На третьем этапе часть образцов силицировали при температуре 1500 °С в течении 15 минут, а другую их часть измельчали для определения фазового состава методом РФА. На четвертом этапе спечённые образцы поступили на пескоструйную обработку, для удаления излишков кремния с поверхности материалов. На 5 этапе определяли плотность и пористость образцов.

Результаты эксперимента

Во время эксперимента установлено, что при термической обработке алмазного порошка на воздухе в температурном диапазоне 600-1100 °С наибольшее количество графита образуется при температуре начиная с 700-750 °С. Графит растет на поверхности алмаза в виде треугольников графитизации и практически полностью покрывает поверхность алмазной частицы при температуре выше 700 °С на толщину 5-7 мкм. Основными центрами графитизации являются дефекты в местах плоскости алмазной частицы. При температуре 800 °С скорость взаимодействия графита с кислородом и, как следствие, его испарение, начинает превышать скорость графитизации, соответственно, начинается разрушение структуры алмаза. (Рис. 1)

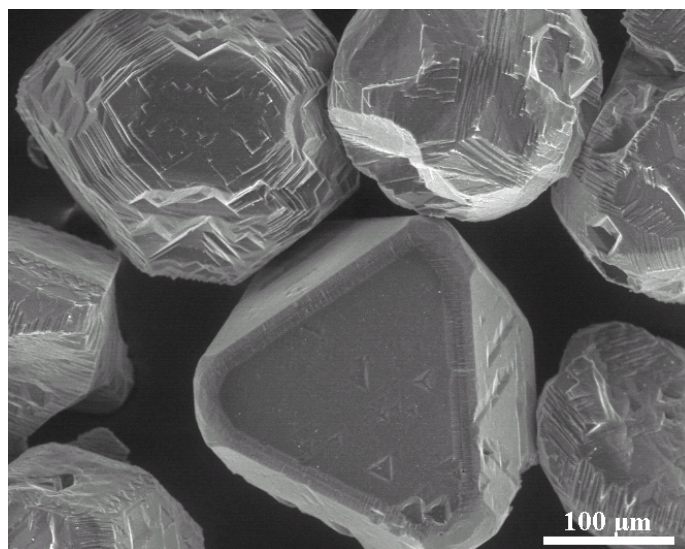


Рис. 1. – Фрактограмма порошка прокаливаемого при 800°C

Основными гранями алмазной частицы, на которых происходит процесс графитизации являются (111) (более подверженные процессу графитизации). Графитизация на поверхности граней

(100), (010) и (001) начинается при более высоких температурах (700-900 °С). При температурах, превышающих 800 °С идёт постепенное уменьшение массы алмазных частиц, сопровождающееся практически полным разрушением исходной структуры.

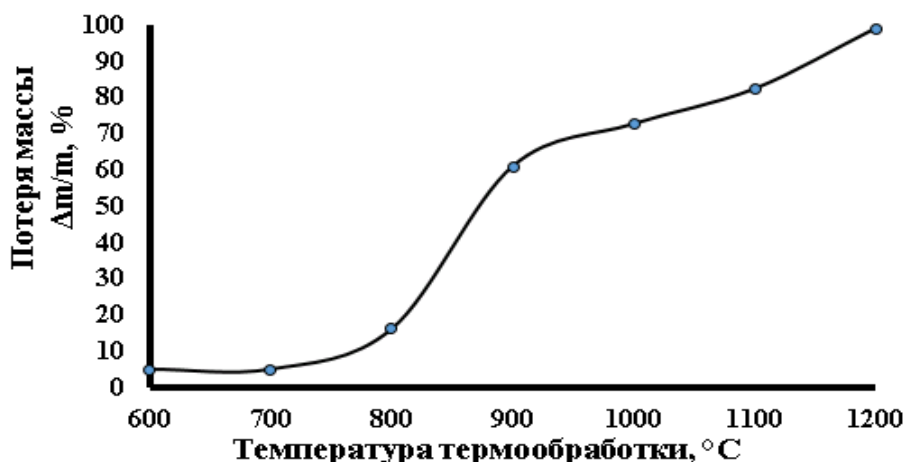


Рис. 2. – Зависимость потери массы от температуры обработки исходного порошка

Данные, полученные экспериментальным путём, совпадают с результатами ДСК и ТГ (Рис.2). В процессе термообработки при температуре 1000 °С испарение алмаза более 60 %, поэтому при стандартном количестве исходного кремния (в процессе силицирования) возникает его недостаток, что приводит к значительной пористости образцов (43,6 %) и, как следствие, к низким механическим свойствам материала. В свою очередь, при меньших температурах пористость образцов практически соответствует исходной. РФА показывает, что интенсивность пиков карбида кремния в силицированных образцах возрастает с повышением температуры обработки алмазных частиц, это объясняется большей реакционной поверхностью, полученных в ходе термообработки алмазов.

Выводы

Выявлены основные закономерности аллотропного перехода алмаз-графит в атмосфере воздуха.

Показана зависимость интенсивности образования графита от дефектов структуры алмазных частиц. Найдены температуры частичного и практически полного разрушения структуры алмаза. Определены основные грани алмазных частиц, наиболее подверженные графитизации.

Автор выражает благодарность за опыт и помощь во всех аспектах эксперимента Шевченко В.Я., Перевислову С.Н., Арлашкину И.Е.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-73-30019

СВС-ЭКСТРУЗИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Al_2O_3 -SiC-TiB₂

Чижиков А.П.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, chij@ism.ac.ru

В современной промышленности существует большая потребность во внедрении новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. К ним относятся высокая твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, химическая инертность, жаростойкость, способность сопротивляться термическому удару и т.д. Приведенными свойствами обладают керамические композиционные материалы [1]. Одним из перспективных видов керамических композитов являются материалы с матрицей на основе оксида алюминия [2]. Оксид алюминия получил большое распространение благодаря сочетанию высокой твердости, химической стойкости и доступности [3]. Композиционные материалы на основе оксида алюминия применяются в различных областях промышленности для изготовления режущей керамики, огнеупорных материалов, высокотемпературных тиглей, чехлов для термопар и др. В качестве упрочняющих компонентов,

которые вводятся в оксидную матрицу, используются различные высокотвердые фазы боридов, карбидов, нитридов и др. [4].

На сегодняшний день существуют различные технологии получения компактных заготовок из керамических композиционных материалов. К ним можно отнести различные виды горячего прессования, спекание, искровое плазменное спекание, формование литьем, высокоэнергетические и импульсные методы консолидации и др. Общей чертой перечисленных методов является необходимость в большом количестве технологических операций и использовании внешних источников энергии. В связи с этим перспективными являются методы получения компактных керамических изделий в одну технологическую стадию. К таким методам относятся СВС-экструзия [5] и СВС-сжатие [6]. Ключевой особенностью данных методов является сочетание процессов самораспространяющейся высокотемпературного синтеза (СВС) и сдвигового пластического деформирования. Благодаря тому, что СВС протекает при высоких температурах (более 2000 °С) и за короткое время (несколько секунд), продукты синтеза находятся в разогретом состоянии. В этом состоянии они обладают повышенной способностью к пластическому деформированию. Таким образом, прикладывая к горячим продуктам синтеза давление возможно формование материала и получение готового изделия в одну технологическую стадию в определенном температурно-временном интервале.

Целью настоящей работы являлось получение керамических стержней на основе композиционного материала $Al_2O_3-SiC-TiB_2$ методом СВС-экструзии, а также изучение влияния высоких температур и технологических параметров процесса на длину выдавленных стержней, их структуру и фазовый состав.

В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран керамический композиционный материал $Al_2O_3-SiC-TiB_2$. Как показано в работе [7], композиционная керамика Al_2O_3-SiC обладает превосходными механическими и физическими свойствами (твердость и трещиностойкость) и является перспективной для применения в качестве режущей керамики. Однако такая композиция является изолятором, что делает ее непригодной для электроискровой обработки, в частности для электроискрового легирования. Для решения этой проблемы в систему были введены проводящие частицы третьей фазы диборида титана, который является проводником и обладает высокой твердостью.

В качестве исходных материалов для получения изделий использовались порошки оксида кремния, алюминия, углерода, титана и бора. Реакция протекала за счет аллотермического восстановления оксида кремния и реакции образования диборида титана.

Получение изделий осуществлялось методом СВС-экструзии. Указанные выше исходные порошки предварительно просушивались, затем смешивались в шаровой мельнице в стехиометрическом соотношении. Далее из полученной смеси прессовались цилиндрические заготовки массой 50 г и относительной плотностью 0,7. Для инициирования процесса СВС исходные заготовки предварительно нагревались до температуры 300 °С.

Методом СВС-экструзии получены керамические стержни на основе композиционного материала $Al_2O_3-TiB_2-SiC$ длиной до 465 мм и диаметром 5 мм. Изучено влияние технологических параметров СВС-экструзии на процесс выдавливания указанного материала. Получены оптимальные значения технологических параметров процесса СВС-экструзии (время задержки, давление прессования) материала $Al_2O_3-TiB_2-SiC$. Установлено оптимальное значение времени задержки - 8,5 секунд, и оптимальное значение давление прессования – 95-100 МПа.

Установлено, что структура материала и фазовый состав не изменяются при высокотемпературном отжиге в среде воздуха при температурах 1000-1300 °С. Показано что высокотемпературная обработка приводит к ухудшению кристалличности изучаемых материалов, которая проявляется в снижении интенсивности дифракционных пиков.

Представленные экспериментальные результаты по применению метода СВС-экструзии подтверждают способность композиционных материалов на основе $Al_2O_3-SiC-TiB_2$ к формованию и получению длинномерных компактных изделий. Эта способность проявляется в определенном температурно-временном интервале при нагрузках, когда внутренняя структура материала изменяется под действием сдвиговых деформаций. Приложение внешнего давления позволяет придать ему необходимую форму и размеры.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, д.т.н. П.М. Бажину и заведующему лабораторией, д.ф.-м.н., профессору А.М. Столину за научное консультирование и помощь в постановке и решении задач исследования.

Список литературы:

1. Tontisakis A., Simpson W., Lincoln J. Evaluation of surface finish technology in the manufacture of oxide-oxide ceramic matrix composites // *Ceramic International*. – 2021. – Vol. 47. – Is. 4. – P. 5347–5363.
2. Zyguntowicz J., Tomaszewska J., Zurowski R. Zirconia-alumina composites obtained by centrifugal slip casting as attractive sustainable material for application in construction // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – Is. 2. – 250.
3. Abyzov A. M. Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and commercial production of dispersed Al₂O₃ // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2019. – Vol. 60. – № 1. – P. 24–32.
4. Valenzuela-Gutiérrez A., López-Cuevas J., González-Ángeles A. Addition of ceramics materials to improve the corrosion resistance of alumina refractories // *SN Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 1. – № 7. – 784.
5. Bazhin P. M., Kostitsyna E. V., Stolin A. M. Nanostructured ceramic composite rods: synthesis, properties and application // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – Is. 7. – P. 9297–9301.
6. Stolin A. M., Bazhin P. M., Konstantinov A. S. Production of large compact plates from ceramic powder materials by free SHS-compaction // *Doklady Chemistry*. – 2018. – Vol. 480. – P. 136–138.
7. Pozhidaev S. S., Seleznev A. E., Pinargote N. W. S. Spark plasma sintering of electro conductive nanocomposite Al₂O₃-SiCw-TiC // *Mechanics and Industry*. – 2015. – Vol. 16. – № 7. – 710.

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА КОБАЛЬТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ L-ТРЕОНИНОМ

Блинова А.А.

Россия, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», nastya_bogdanova_88@mail.ru

За последние 10 лет, область регенеративной медицины сделала огромный шаг в развитии [1]. Так возникло множество методов восстановления поврежденных участков костных тканей [2]. Одним из таких методов является замещение костей имплантатами [3]. Известно, что имплантация сопровождается длительным послеоперационным периодом, а также существует риск отторжения имплантата организмом. Для решения данных проблем исследователями предлагаются модификации имплантатов: изменение состава, инкрустация. Поверхностная модификация представляет собой нанесение на поверхность имплантата, дополнительного слоя, на основе биологически активных веществ [4,5]. Так, в качестве таких веществ могут использовать биополимеры, оксидные материалы, а также наноматериалы, стабилизированных полифункциональными органическими молекулами. Примером такого материала являются наноразмерные формы эссенциальных макро- и микроэлементов, стабилизированные аминокислотами. В свою очередь, модификация поверхности различными элементами (Mg, Si, Zn и др.) сопровождается ускоренной биоинтеграцией имплантата, а также обогащением организма жизненно необходимыми нутриентами [6].

Таким образом, актуальным является проведение синхронный термический анализ наночастиц силиката кобальта, стабилизированных L-треонином.

Синтез наночастиц силиката кобальта (CoSiO₃) осуществляли химическим методом в водных растворах. В качестве прекурсора цинка использовали ацетат кобальта (Co(CH₃COO)₂), а в качестве источника силикат-анионов (SiO₃²⁻) – силикат натрия (Na₂SiO₃). Стабилизатором выступал L-треонин. На первом этапе с помощью метода точной навески готовили растворы силиката натрия и ацетата кобальта с концентрацией 0,8 М. Далее, в раствор силиката натрия добавляли 0,27% масс. стабилизатора. На следующем этапе в систему добавляли раствор прекурсора кобальта. Полученные золи отмывали методом центрифугирования. Далее, отмытые осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C.

Синхронный термический анализ (СТА) образцов силиката меди осуществляли методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. В качестве программного обеспечения использовался пакет программ NETZSCH Proteous-Thermal Analysis v. 6.1.0 [7,8]. Результаты представлены на рисунке 1. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного обеспечения Origin 2018.

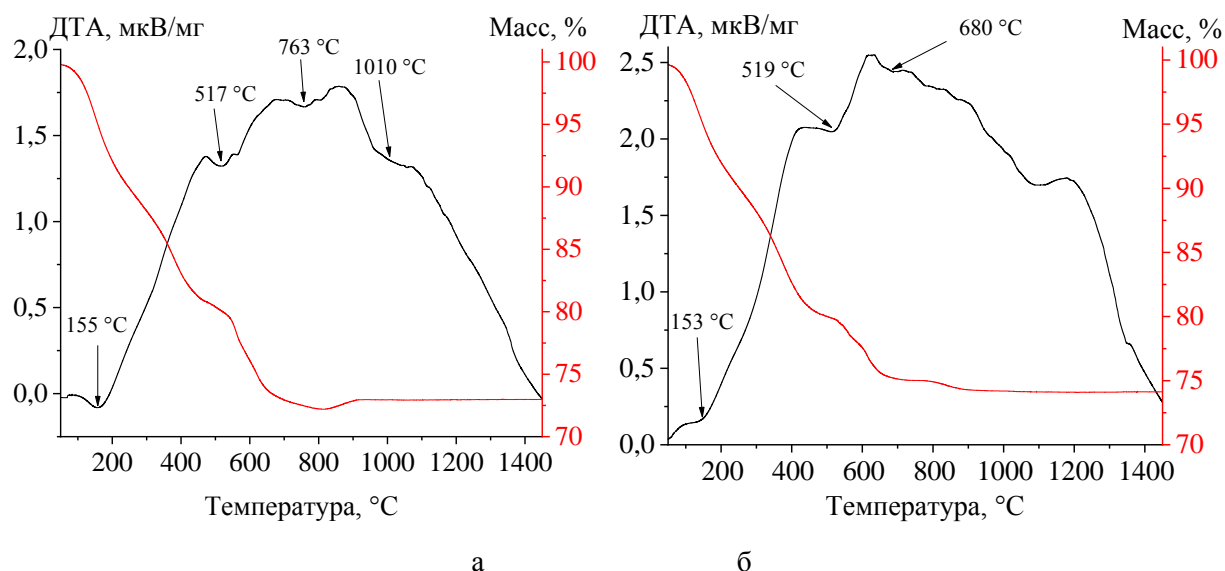


Рис. 1. – Дериватограммы образцов наноразмерного силиката кобальта: а – стабилизированного L-треонином, б – без стабилизатора

Анализ полученных результатов показал, что дериватограммы образцов наноразмерного силиката кобальта, стабилизированного L-треонином и без стабилизатора, носят схожий характер. На зависимостях дифференциального термического анализа обеих образцов можно выделить две области. На первом участке от 25 до 800 °С наблюдаются три характерных полосы на 155 (153), 517 (519) и 763(680) °С, соответствующие эндотермическим тепловым эффектам. Также данная область сопровождается резким изменением массы, которая составила 26-28%.

При нагревании от 800 до 1500 °С в образце силиката кобальта, стабилизированного L-треонином, наблюдается экзотермический эффект на 1010 °С, сопровождающийся изменением кристаллической структуры образца. Таким образом, можно сделать вывод, что добавление L-треонина в силикат кобальта оказывает значительное влияние на кристаллическую структуру образцов.

В дальнейшем планируется исследование физико-химических свойств, фазового состава и медико-биологических свойств наночастиц силиката кобальта, стабилизированного аминокислотами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-476.2022.4).

Список литературы:

1. Atala A. Regenerative medicine strategies //Journal of pediatric surgery. – 2012. – V. 47. – N. 1. – P. 17-28.
2. Moroder P. et al. Restoration of anterior glenoid bone defects in posttraumatic recurrent anterior shoulder instability using the J-bone graft shows anatomic graft remodeling //The American Journal of Sports Medicine. – 2012. – Т. 40. – №. 7. – С. 1544-1550.
3. Guzeloglu-Kayisli O., Basar M., Arici A. Basic aspects of implantation //Reproductive biomedicine online. – 2007. – Т. 15. – №. 6. – С. 728-739.
4. Browne M., Gregson P. J. Surface modification of titanium alloy implants //Biomaterials. – 1994. – Т. 15. – №. 11. – С. 894-898.
5. Förster Y. et al. Surface modification of implants in long bone //Biomatter. – 2012. – Т. 2. – №. 3. – С. 149-157.
6. Блинов А. В. и др. Наночастицы эссенциальных микроэлементов: синтез, свойства, применение //ГиМБО: ППИ. – 2016. – Т. 56. – №. 12. – С. 229.
7. Ясная М. А. и др. Термический анализ оксидов алюминия и оксида хрома (III), полученных золь-гель методом //Актуальные проблемы инженерных наук. – 2019. – С. 463-465.
8. Yasnaya M.A. et al. Influence of the polyethylene glycol molecular mass on thermal transitions of nanosized copper oxide // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2021. – N. 13. – P. 937-946.

КОМПЬЮТЕРНОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА С НЕЗАМЕНИМЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Маглакелидзе Д.Г.

Россия, ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», *ogoniock2015@mail.ru*

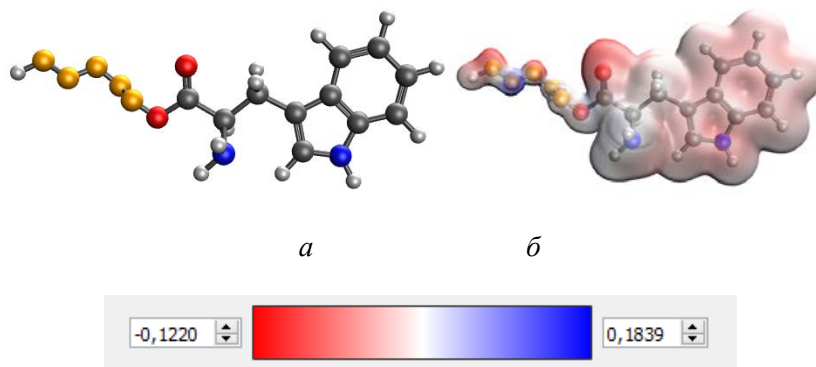
Известно, что селен является эссенциальным микроэлементом, который выполняет важную роль в организме человека [1,2]. Он участвует в процессах иммуномодуляции, функционировании щитовидной железы, а также необходим в борьбе с различными инфекционными заболеваниями [3,4]. Кроме того, селен является антагонистом тяжелых металлов, который способен предотвращать их накопление в организме человека [5]. В свою очередь, существуют различные методы синтеза наночастиц селена [6]. В большинстве случаев, наноразмерный Se получают химическими методами с использованием различных стабилизаторов [7]. В качестве таковых могут выступать биологически активные вещества, аминокислоты, полисахариды, различные полимеры, катионоактивные, анионоактивные и неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [8]. Для исследования процесса взаимодействия стабилизатора с поверхностью частицы используют различные методы, в том числе и компьютерное моделирование. Таким образом целью данной работы является проведение компьютерного квантово-химического моделирования взаимодействия наночастиц селена с незаменимыми аминокислотами.

Квантово-химическое моделирование проводилось с помощью программного обеспечения QChem с использованием молекулярного редактора IQmol с использованием следующих параметров построения: расчет: Energy, метод: M06, базис: 6-31G**, convergence – 5, силовое поле – Gchemical.

В рамках квантово-химического моделирования рассматривалось взаимодействие цепочки из 5 атомов селена с аминокислотами через карбоксильные и аминогруппы. У полученных молекул проводился расчёт полной энергии системы (E), разницы полной энергии аминокислоты молекулярной системы «Селен – аминокислота» (ΔE), энергии высшей заселенной молекулярной орбитали ($E_{НОМО}$) и энергии низшей свободной молекулярной орбитали ($E_{ЛУМО}$). Результаты моделирования взаимодействия селена с триптофаном представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Молекулярная система	E, ккал/моль	ΔE , ккал/моль	$E_{НОМО}$, эВ	$E_{ЛУМО}$, эВ
Триптофан	-685,684	–	-0,195	-0,035
Взаимодействие селена с триптофаном через аминогруппу, присоединённую к C ₂ атому триптофана	-12674,841	11989,157	-0,149	-0,059
Взаимодействие селена с триптофаном через карбоксильную группу, присоединённую к C ₁ атому триптофана	-12675,179	11989,495	-0,100	-0,024
Взаимодействие селена с триптофаном через вторичную аминогруппу в индольном кольце триптофана	-12674,986	11989,302	-0,118	-0,047

Табл. 1. – Результаты квантово-химического моделирования взаимодействия селена с триптофаном



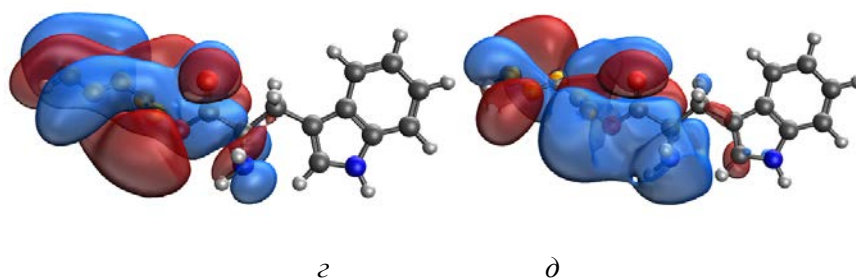


Рис. 1. – Результаты моделирования взаимодействия молекулы триптофана и селена через карбоксильную группу, присоединённую к C_1 атому триптофана: а – модель молекулярного комплекса; б – распределение электронной плотности; в – градиент распределения электронной плотности; г – высшая заселённая молекулярная орбиталь (НОМО); д – самая низкая свободная молекулярная орбиталь (LUMO)

В результате анализа полученных данных установлено, что все рассматриваемые взаимодействия обладают высокой разницей полной энергии в сравнение с энергией аминокислоты ($\Delta E = 11968,833 \pm 20$ ккал/моль), что свидетельствует о энергетически выгодных конфигурациях. Таким образом установлено, что наиболее энергетически выгодным является взаимодействие с триптофаном, проходящее через карбоксильную группу, присоединённую к C_1 атому триптофана.

В дальнейшем планируется разработка препарата наночастиц селена, стабилизированных аминокислотами. Исследование структуры, физико-химических и медико-биологических свойств, с последующим применением этого материала в пищевой промышленности.

Список литературы:

1. Kielczykowska M. et al. Selenium-a fascinating antioxidant of protective properties //Adv Clin Exp Med. – 2018. – V. 27. – N. 2. – P. 245-255.
2. Zoidis E. et al. Selenium-dependent antioxidant enzymes: Actions and properties of selenoproteins //Antioxidants. – 2018. – V. 7. – N. 5. – P. 66.
3. Блинов А. В. и др. Синтез наночастиц селена, стабилизированных четвертичными аммонийными соединениями //Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92. – №. 3. – С. 477-483.
4. Brigelius-Flohé R., Banning A., Schnurr K. Selenium-dependent enzymes in endothelial cell function //Antioxidants and Redox Signaling. – 2003. – V. 5. – N. 2. – P. 205-215.
5. Spiller H. A. Rethinking mercury: the role of selenium in the pathophysiology of mercury toxicity //Clinical toxicology. – 2018. – V. 56. – N. 5. – P. 313-326.
6. Blinov A. V. et al. Study of stabilization of selenium nanoparticles by polysaccharides //J. Hygienic Eng. – 2021. – P. 209-216.
7. Nancharaiah Y. V., Lens P. N. L. Selenium biomineralization for biotechnological applications //Trends in biotechnology. – 2015. – V. 33. – N. 6. – P. 323-330.
8. Блинов А. В. и др. Оптимизация методики получения наночастиц селена, стабилизированных кокаמידопропилбетаином //Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66. – №. 1. – С. 86-92.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШОВОЙ СМЕСИ ИЗ ЭЛЕМЕНТНЫХ ПОРОШКОВ FE-CR-NI-MO-W

Михайлова А.В.

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

Высокоэнтропийные сплавы является новым классом металлических материалов, характеризующиеся отсутствием главного компонента. Такие сплавы состоят из 5 и более элементов с содержанием от 5 до 35 ат.%. Наличие высокой энтропии смешения препятствует выделению минорных фаз, поэтому такие сплавы являются однофазными. Особое внимание к таким сплавам связано с высокими механическими свойствами и особенно высокой вязкостью при отрицательных температурах. В последнее время, в направлении высокоэнтропийных сплавов выделяют сплавы

второго поколения, которые не являются однофазными, но отличаются повышенными механическими свойствами и особенно высокой износостойкостью. Высокоэнтропийные сплавы второго поколения содержат в своем составе тугоплавкие элементы, что существенно расширяет практические сферы разрабатываемых составов [1, 2]. Для получения высокоэнтропийных сплавов используют различные методы производства, которые можно разделить на три группы: газофазный, жидкофазный и твердофазный. К твердофазным способам относятся методы порошковой металлургии, основанные на получении порошков нужного химического состава и последующей их консолидации с производством изделий, требующих минимальной последующей механической обработки, что в свою очередь, является существенным экономическим преимуществом порошковой металлургии в целом.

Целью данной работы является анализ влияния времени механического легирования в планетарной мельнице на морфологию, химический состав порошков высокоэнтропийного сплава Fe-Cr-Ni-Mo-W из элементных металлов порошков.

Для получения порошковых смесей были использованы элементные порошки с чистотой более 99.9%. Порошок железа и никеля имел фракционный состав менее 160 мкм. Порошок хрома, молибдена и вольфрама имел фракционный состав менее 15 мкм.

Для подготовки сплава выбрали состав: 30мас.%Fe-30мас.%Cr-20 мас.%Ni-10 мас.%Mo-10 мас.%W.

Получение порошковой смеси выполнили в планетарной мельнице Retsch PM400 в стальных стаканах. Для размолва использовали шары диаметром 5.5 мм из стали ШХ15. Загрузку шаров и элементных порошков в размольный стакан выполняли в аргоновом боксе. Отношение массы шаров к массе порошков 5:1. Для мехлегирования использовали режим 300 об/мин. Механическое легирование выполняли в течении 1, 2.5, 5, 10 часов.

Фазовый состав порошков определили на дифрактометре ДРОН 4. Анализ химического состава и морфологии частиц выполнили на электронном микроскопе Hitachi-4700 с энергодисперсионным анализатором (ЭДС).

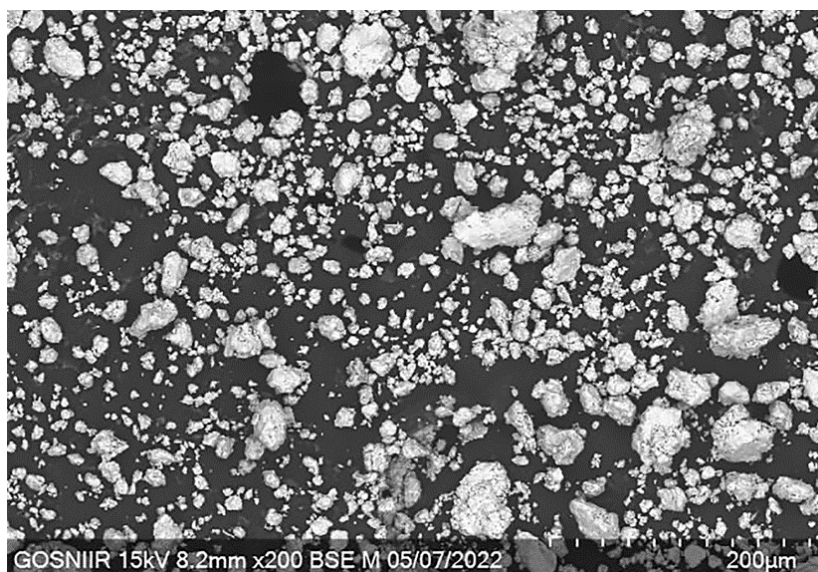


Рис. 1. – Морфология порошковой смеси после 5 часов механического легирования

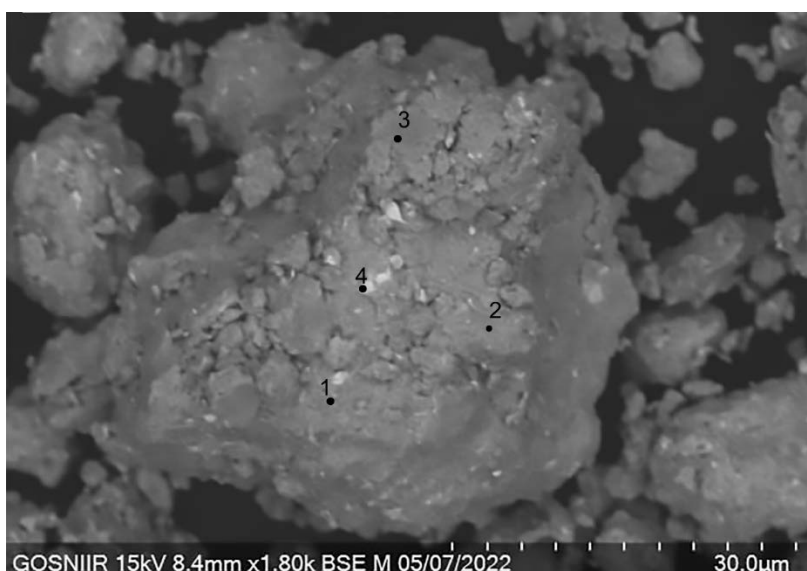


Рис. 2. – Области определения химического состава (таблица 1)

Химический состав,	Fe, mass norm. %	Cr, mass norm. %	Ni, mass norm. %	Mo, mass norm. %	W, mass norm. %
1	31,2	31,1	16,4	9,4	11,9
2	35,7	35,3	13,0	8,7	7,3
3	36,4	35,3	13,5	8,2	6,6
4	33,4	34,1	13,6	8,8	10,1

Табл. 1. – Элементный состав на поверхности агломератов по данным ЭДС анализа

На рисунке 1 представлена морфология порошков, полученных после механического легирования 5 часов. Более 90% частиц имеет фракционный размер менее 10 мкм. Также в порошковой смеси обнаружены агломераты.

На рисунке 2 показана морфология агломерата, а в таблице 1 представлен анализ распределения химических элементов в различных областях поверхности.

Проведенные эксперименты по получению порошковой смеси из элементарных порошков металлов с использованием метода механического легирования позволили получить агломераты с близким к заложенному номинальному составу.

Основная масса порошков имеет фракцию мене 10 мкм, но в составе порошковой смеси пристыбают агломераты с фракционным составом 20-40 мкм.

Полученные порошковые смеси после механического легирования пригодны для последующей консолидации и спекания.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 22-29-00851, выражаю благодарность к.т.н. А. Ю. Иванникову.

Список литературы:

1. Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299–303.
2. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода / З.Б. Батаева, А.А. Руктуев, И.В. Иванов, А.Б. Юргин, И.А. Батаев // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2021. – Т. 23, № 2. – С. 116–146.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА VT1-00, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ АТОМИЗАЦИИ

Лукьянов А.С.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, alexsandr.lukyjanov99@mail.ru

Титан и титановые сплавы благодаря комплексу свойств традиционно применяются в данных областях. Для более широкого применения современных аддитивных технологий необходимо развитие методов производства основного сырья – сферического металлического порошка. Для применения в аддитивном производстве порошок должен соответствовать определенным требованиям по фракционному составу, химическому составу и технологическим характеристикам [1].

Порошок титана был получен методом плазменной атомизации проволоки из технического титана VT1-00. Суть метода заключается в расплавлении и распылении металлической проволоки в плазменной струе [2]. В результате распыления получаются жидкие капли металла, которые за счет действия сил поверхностного натяжения принимают сферическую или околосферическую форму, а затем остывают и кристаллизуются за время полета по камере в охлаждающей защитной атмосфере [3].

Для исследования морфологии частиц и определения элементного состава частиц порошка использовался сканирующей электронной микроскоп Thermo Scientific Phenom. Химический состав частиц порошка контролировался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Определение параметра формы частиц порошка проводилось по ГОСТ 25849-83. Суть оценки заключается в том, что для частиц рассчитывается параметр формы П:

$$P = P/S^{\sqrt{2}},$$

где P – периметр проекции частицы на изображении, S – площадь проекции частицы на изображении. Найденный параметр сравнивался с параметром для идеального круга 3,54.

Основные технологические свойства полученного порошка определялись с помощью стандартных методов:

- текучесть методом воронки Холла по ГОСТ 20899-98
- насыпная плотность по ГОСТ 19440-94
- плотность утряски по ГОСТ 25279-93.

Полученные результаты позволяют установить, что с методом плазменной атомизации проволоки можно получать сферический порошок титанового сплава VT1-00, морфология которого удовлетворяет требованиям SLM и DMP методам

Автор искренне благодарен за мудрые советы и наставления при проведении исследования к.ф.м.н. А.А. Кирсанкину.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-00259).

Список литературы:

1. Колмаков А. Г. и др. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве //Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2021. – Т. 64. – №. 9. – С. 619-650.
2. Kalayda T. A. et al. The plasma atomization process for the Ti-Al-V powder production //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1942. – №. 1. – С. 012046.
3. Smirnov S. A., Kirsankin A. A., Kalaida T. A. Properties of the Spherical Titanium VT1-00 Powder Fabricated by Plasma Atomization of a Wire //Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Т. 2022. – №. 7. – С. 741-745.

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

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Zr_3AlC_2-ZrO_2$

Арлашкин И.Е.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), iarlashkin@mail.ru

В последние годы большую актуальность приобрели МАХ-фазы и материалы на их основе. Данные материалы обладают уникальными свойствами характерными как для керамики, так и для металлов: высокие температуры плавления, малая пористость и высокая плотность, превосходные коррозионная и температурная стойкость, а также лёгкость механической обработки делают их перспективными кандидатами для решения различных задач современного машиностроения. Керамика на основе диоксида циркония уже давно занимает ведущие позиции на рынке современных материалов. Свойства этого оксида (температура плавления, твёрдость, практически полная инертность в кислотных и щелочных средах) находят ему огромный спектр применений от медицины до абразивных материалов. Одной из самых перспективных МАХ-фазных композиций является Zr_3AlC_2 . Рассчитанные параметры решетки МАХ-фазы Zr_3AlC_2 показали, что она обладает одной из самых больших элементарных ячеек среди соединений МЗАХ2. Целью работы являлось получение композитного материала в системе $Zr_3AlC_2-ZrO_2$ методами твердофазного спекания и горячего прессования, изучение свойств полученного материала.

Материалы и методы исследования

Синтез композитов глобально можно разделить на две стадии. В ходе первой стадии исходные порошки Zr, Al и углерода смешивали в среде изопропилового спирта в течение 12 часов. В качестве мелящих тел использовали шары из высокоплотного корунда. Намол мелящих тел составил не более 0,1%. Затем суспензии сушили до влажности 5-7% и гранулировали, просеивая через сито. Полученные порошки прессовали в форме диаметром 15мм. Полученные образцы подвергли высокотемпературному спеканию при температуре 1575°C в среде аргона в течение 2,5 часов. Испарение алюминия из исходной смеси минимизировали путём увеличения его содержание в исходной смеси на 5мас.%. Затем полученные образцы измельчали в сухую в шаровой мельнице (в качестве мелящих тел использовали шары из высокоплотного карбида кремния). В смесь добавляли избыток алюминия (необходимый для повышения выхода Zr_3AlC_2). И повторно спекали методом горячего прессования. По итогам двух температурных обработок удалось получить продукт с содержанием 64,8 об.%. На второй стадии полученные образцы с высоким содержанием МАХ-фазы измельчали и в сухую смешивали с порошком диоксида циркония в соотношениях, указанных в таблице 1. Из полученной смеси методами высокотемпературного спекания (1500°C и 1800°C, аргон час выдержки) и горячего прессования (1500°C, 30 МПа, аргон, час выдержки) получали образцы диаметром 15мм. Плотность и пористость полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Скорость звука и модуль упругости определяли на установке “Звук-310”. Фазовый состав определяли методом РФА.

№ состава	Мольная доля ZrO_2 , %	Мольная доля Zr_3AlC_2 %
1	10	90
2	50	50
3	80	20

Табл.1. - Соотношения компонентов в исходной смеси.

Результаты эксперимента.

На рисунке 1(а) представлены результаты РФА образцов синтезированных при температуре 1800°C методом высокотемпературного твердофазного спекания. Полученные данные говорят о практически полном разложении МАХ-фазы в ходе температурной обработки. На рисунке 1(б) результаты синтеза при температуре 1500°C. Видно, что исходная смесь практически не претерпевает изменений. Эти результаты позволяют предположить, что оптимальной температурой синтеза композита в системе $Zr_3AlC_2-ZrO_2$ является 1500°C.

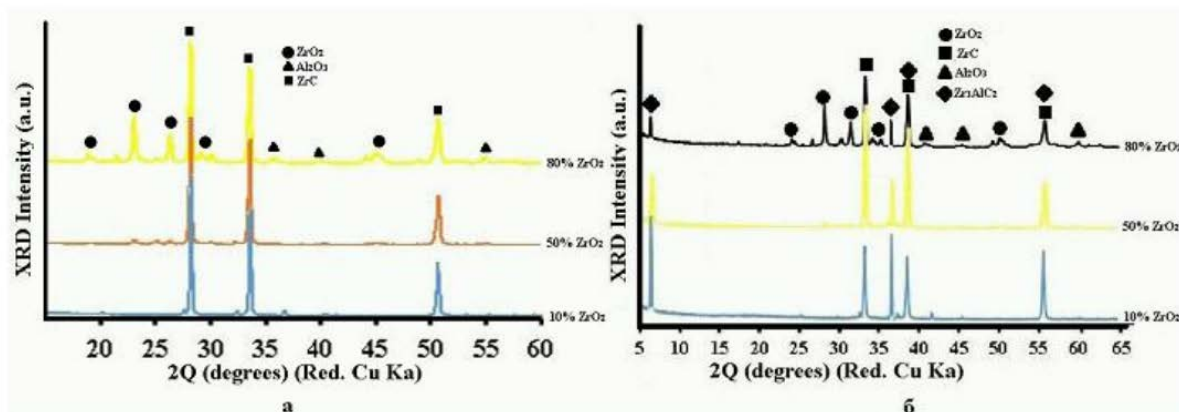


Рис. 1. - Дифрактограммы образцов полученных при 1800°C(а) и 1500°C(б).

В таблице 2 представлены плотность и пористость полученных образцов. Высокая пористость и низкая пористость образцов полученных методов высокотемпературного твёрдофазного спекания объясняется способом синтеза, который не позволяет получить высокоплотные образцы. Однако методом горячего прессования удалось получить практически без пористые образцы, что в сочетании со свойствами исходных компонентов позволяет говорить о перспективности полученных композитов.

Состав	Метод синтеза	Температура синтеза, °С	ρ , г/см ³	Π , %
Zr ₃ AlC ₂ + 50мол% ZrO ₂	Спекание	1500	2,78	12,7
		1800	2,87	15,4
	Горячее прессования	1500	4,923	0,8

Табл. 2. - Плотность и пористость полученных образцов.

Выводы

В ходе серии экспериментов были получены образцы с высоким содержанием Zr₃AlC₂, выявлена оптимальная температура спекания композиционных материалов в системе Zr₃AlC₂-ZrO₂ - 1500°C. При этой температуре взаимодействие исходных компонентов смеси практически полностью отсутствует. Методом горячего прессования удалось получить высокоплотные образцы композита Zr₃AlC₂-ZrO₂. Сочетание физико-механических свойств исходных компонентов позволяет прогнозировать похожие свойства в полученных материалах.

Автор выражает благодарность Перевислову С. Н. (ИХС РАН) за помощь в обработке полученных в ходе эксперимента данных и Лысенкову А.С. (ИМЕТ РАН) за помощь в проведение горячего прессования.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ Ti-Al-X (X=Y, Dy), ПОЛУЧЕННЫХ «ГИДРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ»

Артеменко А.Д.

*Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет,
alina_artemenko@inbox.ru*

Современные методы производства бинарных и многокомпонентных сплавов основываются на технологиях плавки или порошковой металлургии. Оба метода имеют и достоинства, и недостатки. Актуальным является поиск новых эффективных методов получения сплавов с заданными физико-техническими свойствами. Одним из таких методов порошковой металлургии является «Гидридная технология» [1]. В качестве исходных веществ можно использовать металлы или гидриды металлов. Из металлов получают соответствующие гидриды в токе водорода. Гидриды металлов смешивают между собой в нужном соотношении согласно фазовой диаграмме, из полученной смеси формируют заготовки и отжигают их вакуумной системе при нагреве до необходимой температуры. Важным является достижение в процессе спекания максимально полного дегидрирования образцов для достижения улучшенных механических свойств [2].

В современном мире практически не существует конструкций, где бы не применялись сплавы на основе титана: авиационная, космическая, ракетная техника, машиностроение и т.д. Сплавы Ti-Al обладают рядом свойств, в частности повышенными прочностными характеристиками в сочетании с низкой плотностью, а также высокой жаростойкостью и склонностью к пассивации. Ключевой проблемой освоения γ -TiAl сплавов остаются их низкие технологические свойства, прежде всего, низкая пластичность и вязкость разрушения в широком интервале температур и недостаточная механообрабатываемость. Улучшение пластичности может быть обеспечено за счет микро- и макролегирования, а также за счет получения определенной структуры сплава и оптимизации химического состава [3].

Для улучшения механических свойств γ -TiAl сплавов представляет интерес их легирование редкоземельными элементами. Известно [4-6], что введение редкоземельных элементов в интерметаллидные γ -TiAl сплавы, может приводить к улучшению механической обрабатываемости в литом состоянии благодаря измельчению структуры, к повышению жаростойкости и жаропрочности, а в γ -TiAl сплавах в некоторых случаях — к повышению технологической пластичности при повышенных температурах. Одним из перспективных РЗЭ является иттрий [7]. Добавка более 0,5 ат.% Y заметно повышает прочность титана при комнатной температуре. Добавление иттрия [8] может значительно уменьшить размеры зерна и пластинчатые промежутки TiAl сплавов. При введении в псевдо- β титановый сплав BT15 0,1 мас.% Dy относительное удлинение листов в отожженном состоянии повышается с 12 до 22%. Легирование иттрием и диспрозием также приводит к уменьшению окисляемости сплава [9]. Установлено [10], что сплавы, легированные диспрозием, в термически обработанном состоянии демонстрируют при комнатной температуре повышенные прочностные и пластические свойства на сжатие по сравнению со сплавом, не содержащим диспрозий.

В связи с выше сказанным, проведение исследований по изучению структурно-фазового состояния титан-алюминиевых сплавов при введении легирующих элементов является актуальной задачей. В качестве исследования были выбраны системы 49Ti-49Al-2Y и 49Ti-49Al-2Dy (ат.%), полученные по методу «Гидридной технологии». На рисунке 1а и 1б представлены ПЭМ-изображения выделений Y и Dy частиц различной формы внутри зерна алюминид титана. Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис.1а), Y образует с Al интерметаллид YAl_2 , который располагается в основном на границах зерен. Также установлено, что включения Y не распределяются хаотически в объеме зерна, а упорядоченно располагаются на дислокациях или на границах зерен в виде тугоплавкого соединения. Из рисунка 1б видно, что в составе данного сплава присутствуют отдельные частицы. Согласно элементному анализу локальных участков объеме образцов (рис. 2б) на поверхности сформировались зерна на основе системы Ti-Al-Dy.

При проведении локального анализа микроструктуры с помощью энергодисперсионного микроанализа обнаружено (рис. 1а), что пластинчатые зерна содержат титан и алюминий, массовые содержания которых соответствуют фазе α_2 -Ti₃Al. Темные области соответствуют иттриевым включениям. Частицы иттрия в образце составляют наибольшую фазу, примерно от 12,77 ат.% до 72,58 ат.% (рис. 2а). На границах зерен отдельные круглые скопления соответствуют отдельным фазам состава DyAl₂ (рис. 1б). Введение диспрозия в сплав приводит к изменению фазового состава материала: кроме основных γ , α_2 фаз в сплаве была обнаружена фаза DyAl₂.

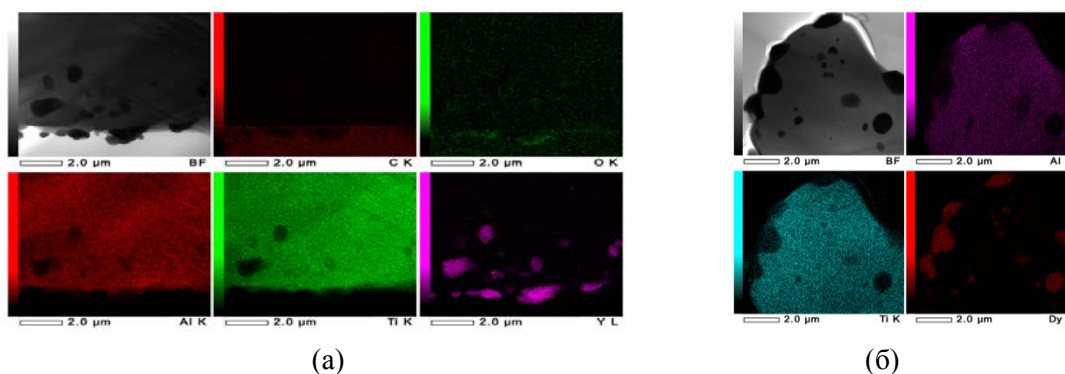


Рис. 1 - Электронно-микроскопическое изображение 49Ti-49Al-2Y (а), 49Ti-49Al-2Dy (б), (ат.%)

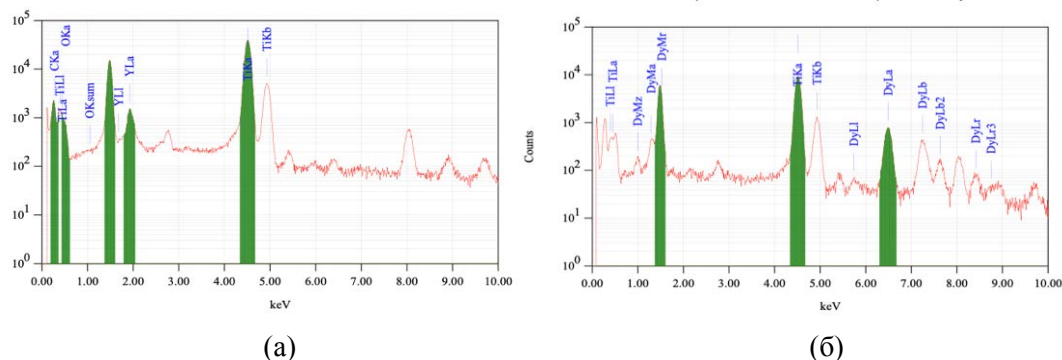


Рис. 2 – Спектры локальных участков образцов 49Ti-49Al-2Y(а), 49Ti-49Al-2Dy (б), (ат.%)

Автор выражает благодарность научному руководителю Сачкову В.И., д-ру хим. наук, заведующему Лабораторией химических технологий Томского государственного университета (ЛХТ ТГУ), Курзиной И.А., д-ру физ.-мат. наук, директору центра исследований в области материалов и технологий ТГУ, а также Каракчиевой Н.И., канд. хим. наук, старшему научному сотруднику ЛХТ ТГУ.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030)

Список литературы:

1. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. – М., Металлургия, 1986, - С. 94-107.
2. Алефельд Г.Е., Фелькель И. Водород в металлах (в 2 т.). – М.: Наука, 1981. – 181 с.
3. Vecchio K.S. Synthetic Multifunctional Metallic Intermetallic Laminate Composites / K.S. Vecchio // Journal of the Minerals, Metals and Materials. – 2005. – № 57 (3). – P. 25–31
4. Vecchio K.S. Synthetic Multifunctional Metallic Intermetallic Laminate Composites / K.S. Vecchio // Journal of the Minerals, Metals and Materials. – 2005. – № 57 (3). – P. 25–31.
5. Гуревич Л.М. Структурообразование в титано-алюминиевых композитах в присутствии жидкой фазы / Л.М. Гуревич, Ю.П. Трыков, А.Н. Жоров, Д.Н. Гурулев, В.А. Локтюшин // Журнал функциональных материалов. – 2008. – Т. 2, № 4. – С. 153–157.
6. Карнилов И.И., Глазова В.В. Исследование некоторых характеристик прочности химической связи соединений Ti_6O и Ti_3O , образующихся из α -твердых растворов системы титан-кислород // Доклады АН СССР. 1964. Т. 154, №3. С. 638-641.
7. Ри Х., Ри Э.Х., Химухин С.Н., Калугин М.Е. Влияние температурных режимов плавки и легирования сплавов алюминия на свойства отливок // Литейное производство. - 2010. № 8. - С. 7-8.
8. Карнилов И.И., Глазова В.В. Исследование некоторых характеристик прочности химической связи соединений Ti_6O и Ti_3O , образующихся из α -твердых растворов системы титан-кислород // Доклады АН СССР. 1964. Т. 154, №3. С. 638-641.
9. Хорев А.И., Мухина Г.П., Жегина И.П. Влияние редкоземельных элементов на свойства титановых сплавов. В сб.: Легирование и термическая обработка титановых сплавов. – М.: ВИАМ. 1977. – С.106-113.
10. Nazarova T. I., Nazarov K. S., Sergeev S. N., Imayev V. M., Imayev R. M. Microstructure and mechanical properties of intermetallic γ -TiAl alloy alloyed with dysprosium // Letters on materials. – 2017. – Vol.7. – P.307-311

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ НИТРИДА КРЕМНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОНОСИЛАНА С АММИАКОМ В ПОТОКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Асташов А. Г.

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

Ультрадисперсные порошки нитрида кремния представляют интерес для создания новых композиционных материалов, обладающих повышенной жаростойкостью, востребованных в авиастроительной и космической областях.

Целью проведённых работы являлись экспериментальные исследования по получению ультрадисперсных порошков нитрида кремния при взаимодействии моносилана с аммиаком по технологии плазмохимического синтеза для получения керамики на основе нитрида кремния при использовании различных конструктивно-технологических схем процесса, определение влияния параметров технологических параметров процесса и его конструктивного исполнения на свойства полученных порошков.

Экспериментальное исследование процессов плазмохимического синтеза нанопорошков нитрида кремния при взаимодействии моносилана с аммиаком в потоке термической плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне номинальной мощностью 25 кВт, проводилось в плазменном реакторе с ограниченным струйным течением/

В результате проведенных работ получены нанопорошки, подавляющее большинство частиц в которых имеет размер не более 50 нм. Однако, присутствуют частицы размером до 100–200 нм (рис. 1)

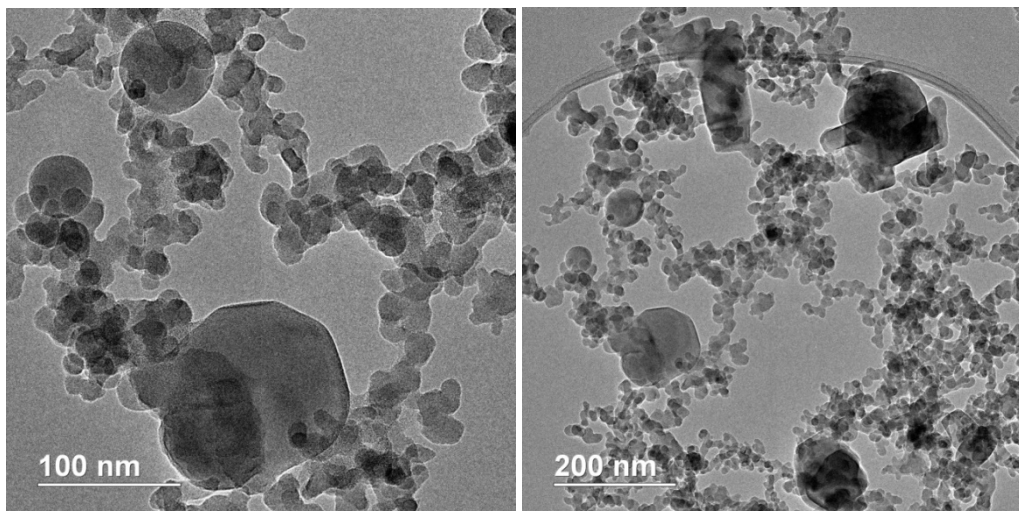


Рисунок 1 — ТЭМ изображение наночастиц, полученных в процессе взаимодействия моносилана с аммиаком в термической плазме

Удельная поверхность полученных нанопорошков увеличивалась от 50 до 180 м²/г с уменьшением энтальпии плазменной струи с 6,5 до 2,5 кВт·ч/м³. Количество микронной фракции (частиц размером более 1–5 мкм) не превышает 0,5 масс. %, что объясняется использованием газообразных реагентов, исключая основной источник микронной фракции — неиспарившиеся частицы исходного сырья

Полученные порошки состоят преимущественно из аморфных фаз нитрида кремния и свободного кремния.

ВЛИЯНИЕ ЛИСТОВ ГРАФЕНА НА СПЕКАЕМОСТЬ НАНО-ZrO₂

Афзал А.М.

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

В последнее десятилетие растущий интерес разработчиков новых материалов обращен к графен-керамическим гибридам, в частности, на основе ZrO₂, поскольку они обладают уникальными физико-химическими свойствами [1]. Спектр областей техники, заинтересованных в таких

материалах, включает в себя: двойные технологии, фотонику, разработку малоразмерных электронных устройств, миниатюрных источников энергии и солнечных батарей, медицинских препаратов для векторной доставки лекарств в организме и ранней диагностики заболеваний, имплантов и антимикробных реагентов, наноструктурированных (фото)катализаторов для нефтехимических процессов и защиты окружающей среды [2-7]. Несмотря на все возрастающий интерес к подобным материалам, публикаций, касающихся влияния графена на режимы компактирования и спекания графен-содержащих порошковых систем, немного; механизмы формирования керамических зерен в присутствии листов графена практически не рассматриваются. Отчасти это связано с трудностями получения бескислородного графена и работы с ним.

В ИМЕТ РАН разработан способ, позволяющий получать гибридные наноструктуры на основе бескислородного графена и нанокристаллических порошков оксидов металлов путем сочетания золь-гель синтеза и ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности графита в органических и водно-органических средах [8].

Представленная работа посвящена исследованию влияния графена на реологические свойства и спекаемость нано-ZrO₂, она также охватывает получение графен-содержащего композита, его характеризацию с использованием комплекса инструментальных методов. Процесс получения наноструктурированных порошков графен-ZrO₂ композитов включает 3 этапа: получение стабильной суспензии бескислородного графена сонохимическим методом в смеси изопропанола и воды, синтез нанопорошка ZrO₂ золь-гель методом, получение гибридных наноструктур путём нанесения бескислородного графена на прокаленный нанокристаллический порошок ZrO₂.

По данным ПЭМ и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, полученный бескислородный графен был представлен блоками субмикронных размеров, толщиной 3-4 нм, состоящими преимущественно из одно-двухслойных листов.

Морфология полученного золь-гель синтезом нанопорошка ZrO₂ исследована с использованием РФА, ПЭМ, дифракции электронов и адсорбции-десорбции азота. По данным РФА, кристаллический оксид циркония был представлен тетрагональной и моноклинной модификациями (46:54 мас.%). Средний размер кристаллитов ZrO₂, рассчитанный методом Ритвельда, составлял 9 нм. По данным ПЭМ, порошок состоял из агломератов с размерами 100-300 нм, образованных кристаллитами с размерами 7-13 нм, что согласуется с результатами расчета по данным РФА. Агломераты, состоящие из нанокристаллов, имели мезопористую структуру с размерами пор 3-4 нм. Удельная поверхность нанопорошка, рассчитанная методом БЭТ, составляла 53 м²/г. По данным диффузионной аэрозольной спектроскопии, средний размер частиц в полученных порошках составлял 30 нм, что свидетельствует о наличии в порошке агломератов, состоящих из 2-3 кристаллитов.

Результаты ПЭМ для гибридного порошка графен-ZrO₂ (с содержанием углерода 0,635 мас.%) свидетельствуют о том, что композит состоит из 2-х видов частиц: полупрозрачных листов графена, плоских или скрученных, и прикрепленных к ним агломератов с размерами менее 100 нм, состоящих из нанокристаллов ZrO₂, с размерами менее 15 нм.

Для разработки оптимальных режимов компактирования и спекания композитных порошков были проведены реологическое и дилатометрическое исследования. Сравнение реологических данных для графен-содержащего композита и исходного чистого нано-ZrO₂ показывает, что модуль сжимаемости последнего значительно ниже; для достижения одной и той же степени деформации для чистого нанопорошка ZrO₂ требуется более высокое давление.

На основании анализа дилатометрических данных, а также по результатам кинетического расчета показано влияние добавки графена на динамику спекания нано-ZrO₂ и механизм массопереноса при спекании. Величина энергии активации спекания чистого нанопорошка ZrO₂ составляла 176 кДж и превышала этот показатель для композита более, чем в 2 раза (382 кДж). На Рис. 1 представлены схематично механизмы спекания чистого нано-ZrO₂ и наноструктурированного композита на его основе с добавкой 0,635 мас.% графена. По-видимому, графен частично стабилизирует структуру ZrO₂ и препятствует разупорядочению поверхностных монослоев нанокристаллов ZrO₂ и их оплавлению, предшествующим спеканию. В результате, это приводит к повышению энергии активации спекания для композита. Как показывает анализ полученных данных, в присутствии листов графена в структуре гибрида его спекание происходит через стадию зернограничной диффузии в отличие от спекания чистого нано-ZrO₂, протекающего через вязкое течение.

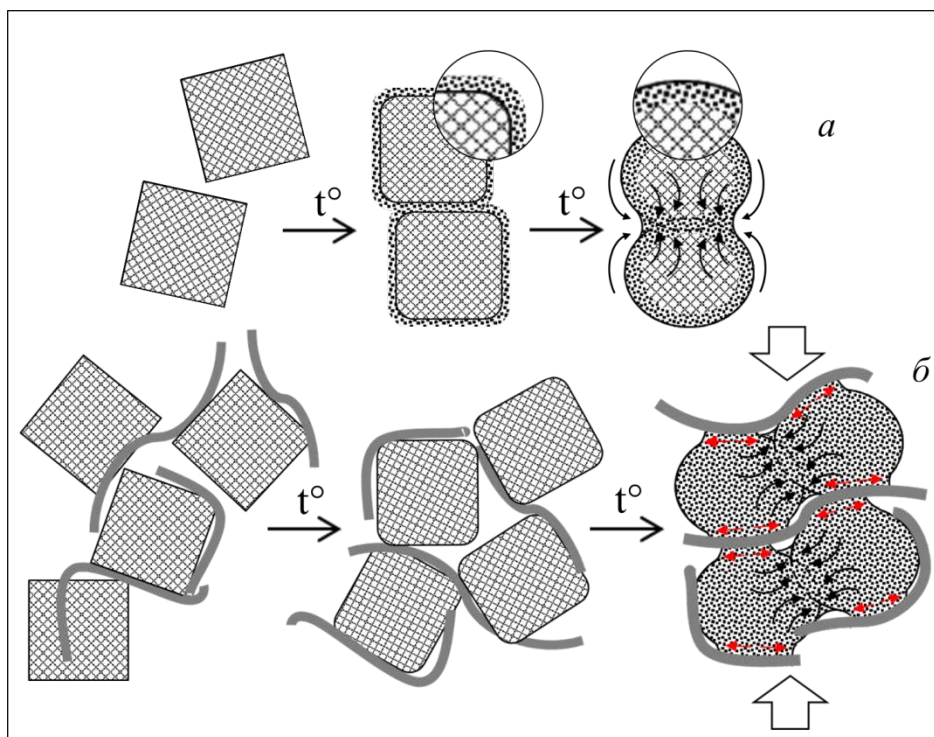


Рис. 1. – Возможные механизмы спекания чистого нано-ZrO₂ (а) и композита графен-ZrO₂ (б).

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-00715-22-00.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н. Трусовой Е.А. и зав. лаб. № 33 д.х.н. Каргину Ю.Ф. за помощь в проведении физико-химических исследований синтезированных порошков.

Список литературы:

1. Morales-Flórez V., Domínguez-Rodríguez A. Mechanical properties of ceramics reinforced with allotropic forms of carbon // Prog. Mater. Sci. – 2022. – Vol. 128. – 100966. – 78P. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2022.100966.
2. Graphene-based Energy Devices, Ed. by A. Rashid bin Mohd Yusoff. Wiley-VCH. – 2015. – 440P.
3. Porval H., Grasso S., Reece M. J. Review of graphene-ceramic matrix composites // Adv. Appl. Ceram. – 2013. – № 11. – P. 443-454. DOI: 10.1179/174367613X13764308970581.
4. Glukharev A. G., Konakov V. G., Kurapova O. Yu. Electrical and Mechanical Properties of Zirconia-Graphene Composites // Rev. Adv. Mater. Technol. – 2020. – Vol. 2. – № 4. – P. 27-41. DOI: 10.17586/2687-0568-2020-2-4-27-41.
5. Glukharev A. G., Konakov V. G. Synthesis and properties of zirconia-graphene composite ceramics: A brief review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2018. – № 56. – P. 124-138. DOI: 10.1515/rams-2018-0041.
6. Novik N. N., Konako V. G., Archakov I. Yu. Zirconia and ceria based ceramics and nanoceramics – a review on electrochemical and mechanical properties // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2015. – № 40. – P. 188-207.
7. Khan M., Shaik M. R., Khan S. T., Adil S. F., Kuniyil M., Khan M., Al-Warthan A. A., Siddiqui M. R. H., Tahir M. N. Enhanced Antimicrobial Activity of Biofunctionalized Zirconia Nanoparticles // ACS Omega – 2020. – № 5. – P. 1987-1996. DOI: 10.1021/acsomega.9b03840.
8. Трусова Е. А., Афзал А. М. Способ получения наноструктурированного композита на основе бескислородного графена и ZrO₂. Заявка на патент РФ № 2022104503 от 21.02.2022.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ СО-ФЕ-ТВ

Баженова И.А.

Российская Федерация, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС",
i.risk.a91@mail.ru

Соединения редкоземельных (РЗМ) и переходных (ПМ) металлов образуют множество соединений, обладающих выдающимися магнитными свойствами, такими как высокие температуры Кюри, намагниченность насыщения, анизотропия. Также данные сплавы находят применения в области создания материалов с магнитострикционными свойствами [1]. Однако информация о фазовых равновесиях в данных системах крайне ограничена и это ограничивает создание и совершенствование свойств на основе систем ПМ-РЗМ.

Фазовые равновесия в системах Co-Tb и Co-Fe-Tb были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), рентгено-фазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА). На основе полученных экспериментальных данных были получены описания для систем Co-Tb и Co-Fe-Tb. Впервые была экспериментально построена диаграмма состояния системы Co-Tb. Для системы Co-Fe-Tb были предложены экспериментальная диаграмма плавкости, изотермические сечения при 1200 и 1000 °С, вертикальные сечения и схема реакций. В системе Co-Fe-Tb не было обнаружено тройных соединений, однако фазы $R_2(\text{Co,Fe})_{17}$, $R(\text{Co,Fe})_3$ и $R(\text{Co,Fe})_2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов в системе, а фазы $R\text{Co}_5$ и $R_2\text{Co}_7$ демонстрируют значительные растворимости при температурах, близких к солидусу.

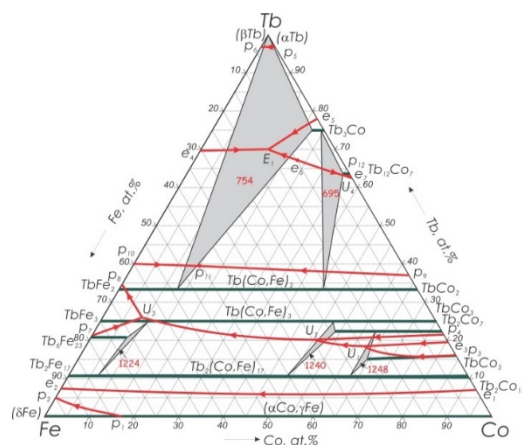


Рис. 1. – Фазовая диаграмма системы Co-Fe-Tb

Автор выражает благодарность А.В. Хван, В.В. Чевекину, Ю.Д. Шакировой, Э.Н. Занаевой за помощь в подготовке данного исследования.

Исследование было проведено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект "Экспериментальное исследование фазовых превращений и свойств сплавов систем Fe-РЗМ-ПМ с целью поиска перспективных составов для создания постоянных магнитов" №18-7310219Р)

Список литературы:

1. Buschow K. H. J. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals //Reports on Progress in Physics. – 1977. – Т. 40. – №. 10. – С. 1179.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И ПРОПАНА. Быстрова И.М.

Институт структурной макрокинетики и материаловедения им. А. Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, Россия, *inna2019@ism.ac.ru*

Каталитические реакции глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов лежат в основе процессов нейтрализации выхлопных газов транспортных средств и газовых выбросов различных предприятий. Также эти реакции используются для удаления горючих компонентов из газовой среды пожаро- и взрывоопасных производств, в беспламенных источниках тепла, топливных элементах и т.д. [1].

Синтез катализаторов заключается в пропитке носителя калиброванной смесью растворов нитратов металлов и мочевины с последующей сушкой, сжиганием в инертной атмосфере и стабилизацией раствором перекиси водорода. В качестве носителя был выбран силикагель (ГОСТ 8984-75). Носитель модифицировали путем введения Al_2O_3 по вышеописанной методике. Полученный носитель (10% Al_2O_3 /силикагель) прокалили в муфельной печи при температурах 500, 600 и 700⁰С, а затем на модифицированные носители тем же способом наносили активную фазу, содержащую 10% Со в пересчете на металл [2].

Полученные образцы были испытаны в процессе глубокого окисления СО и пропана на установке с проточным кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (1 см³, фракция 100-300 мкм). Состав газовой смеси (об. %) 0.02 C₃H₈, 0.6 СО и 1.69 O₂, остальное – азот. Объемная скорость подачи газа составляла 2 л/мин. Исходная газовая смесь и продукты реакции были исследованы на компьютеризованном хроматографе 3700 (Россия) с двумя колонками (наполнители цеолит 5А и Porapak Q). Был применен также пятикомпонентный газоанализатор Автотест 02.03П (“Мета”, Россия) нулевого класса точности.

Образцы также были исследованы методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопией с элементным составом. Удельную площадь поверхности измеряли методом ВЕТ по азоту. Наиболее активными оказались образцы на основе непрокаленного носителя и прокаленные при температуре 600⁰С, где 100% конверсия СО была достигнута при температуре 300⁰С. Конверсия пропана более 70% была достигнута при температуре 450⁰С. Полученные таким образом катализаторы являются перспективными для дальнейших исследований.

Список литературы:

1. V.N.Borshch, I.M.Dement'eva, and N.Yu.Khomenko. Supported Polymetallic Catalysts by Self-Propagating Surface Synthesis / Int. J. SHS, 2019, v.28, No.1, pp.45-49, doi: 10.3103/S1061386219010059
2. V. N. Borshch, E. V. Pugacheva, S. Ya. Zhuk, I. M. Dementeva, V. N. Sanin, D. E. Andreev, and V. I. Yukhvid. Synthesis and investigation of highly dispersed active phases of intermetallic and supported SHS-catalysts. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 558 (2019) 012007, doi: 10.1086/1757-899x/559/1/012007.

ПРИЧИНА УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti+C ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ МЕДЬЮ

Васильев Д.С.,

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
Россия, Черноголовка
d.s.vasilyev@mail.ru

В работе проведено сравнительное исследование горения порошковых и гранулированных смесей Ti+C, (Ti+C)+20%Cu (масс.) с гранулами разного размера при варьировании размеров частиц Ti от 31 до 142 мкм.

Обнаружено, что скорость горения порошковой смеси (Ti+C) + 20%Cu выше, чем смеси Ti+C, несмотря на более низкую температуру горения (экспериментальная температура горения 2550±50 К и 2950±50 К, соответственно). Использование теории «безгазового» горения» [0,0] для определения кинетических параметров процесса по скорости горения порошковой смеси приводит к отрицательному значению кажущейся энергии активации, что показывает неприменимость традиционного подхода. Результаты объяснены в рамках конвективно-кондуктивной модели горения [0,0] тормозящим влиянием примесных газов, выделяющихся при прогреве частиц компонентов перед фронтом горения. Используя значения скорости горения гранулированных смесей с гранулами размером от 0.6 до 1.7 мм, рассчитаны значения скорости горения вещества гранул, то есть скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов (рисунок 1).

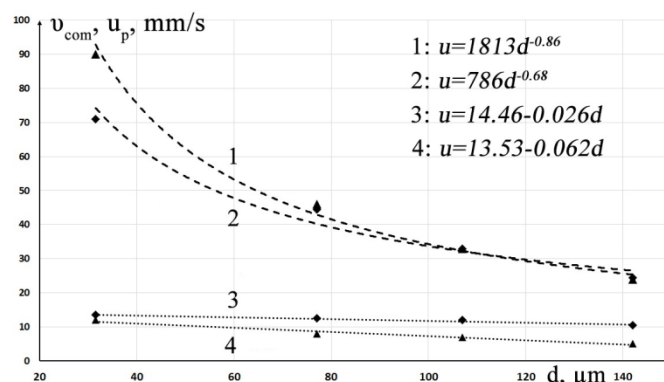


Рис. 1. – Зависимость скорости горения вещества гранул v_{com} (1,2) и скорости горения порошковых смесей u_p (3,4) составов Ti+C (1,4) и Ti+C+20%Cu (2,3) от характерного размера d частиц титана

Сделан вывод о невозможности достоверного определения эффективных кинетических характеристик высокотемпературного взаимодействия по экспериментальным зависимостям скорости горения порошковых смесей от максимальной температуры и размеров частиц по двум причинам: 1) из-за сильного влияния примесного газовыделения на скорость горения; 2) вследствие неприменимости кондуктивной модели «безгазового горения», связывающей скорость горения со скоростью химической реакции взаимодействия исходных реагентов

Выражаю благодарность научному руководителю Сеплярскому Б.С., а также коллегам Кочеткову Р.А. и Лисиной Т.Г.

Список литературы:

1. Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г., Хайкин Б.И., Шкадинский К.Г. Распространение фронта экзотермической реакции в конденсированных смесях при взаимодействии компонент через слой тугоплавкого продукта // Физика горения и взрыва. – 1972. – Т. 8, №2. – С. 202–212.
2. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. – New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
3. Сеплярский Б. С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра // Докл. АН. – 2004. – Т. 396, № 5. – С. 640–643.
4. Сеплярский Б.С., Тарасов А.Г., Кочетков Р.А., Ковалев И.Д. Закономерности горения смеси Ti + TiC в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. – 2014. – Vol. 50, № 3. – С. 61–67.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОЭМУЛЬСИИ ТИПА "ВОДА В МАСЛЕ"

Веселова В.О.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, ibvarvara@yandex.ru

Большинство сцинтилляторов, используемых на практике, представляют собой объемные монокристаллы. Однако благодаря прогрессу в области технологий формирования прозрачной керамики, появилась возможность использовать в качестве сцинтиллятора полидисперсные материалы. Керамические сцинтилляторы проще и дешевле в изготовлении по сравнению с монокристаллами, а также позволяют создавать детекторы сложной формы.

Для создания качественных керамических материалов необходимо получить порошки с размером частиц менее длины волны видимого света. Для ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), одного из самых распространенных сцинтилляционных материалов, эта задача до сих пор не была решена. Метод соосаждения позволяет получить однофазный порошок BGO при комнатной температуре и не требует дорогостоящего оборудования [1]. Однако размер полученных частиц составляет около 1-2 мкм, поэтому этот метод нуждается в дальнейшей оптимизации для получения более дисперсного продукта. При проведении соосаждения в микроэмульсии типа «вода в масле» рост частицы происходит в ограниченном объеме капли воды, что обеспечивает одинаковый размер частиц и позволяет тонко контролировать его [2]. В данной работе была разработана методика

синтеза высокодисперсного однофазного порошка ВГО с использованием микроэмульсии типа “вода в масле”.

Для приготовления микроэмульсии был выбран неионогенный ПАВ Тритон X-100, так как он позволяет сформировать устойчивую микроэмульсию в широком диапазоне pH. Для приготовления микроэмульсии смешивали циклогексан, ТХ-100 в качестве ПАВ и н-бутанол в качестве ко-сурфактанта. К полученной смеси прибавляли фиксированный объем раствора с pH<2, содержащего соединения висмута и германия (Табл.1) и затем добавляли водный раствор осадителя. Так как соединения германия экстрагируются из водной фазы циклогексаном, были предложены различные методы введения избытка оксида германия в систему: использование циклогексана, предварительно насыщенного германием или же двукратный избыток германия в водном растворе.

№	Метод введения избытка германия	Метод введения осадителя	Объем водной фазы	ОКР, нм
1	x2 избыток в водной фазе	В растворе	900 мкл	90
2	x2 избыток в водной фазе	В растворе	650 мкл	85
3	x2 избыток в водной фазе	В растворе	475 мкл	80
4	Насыщение циклогексана	В растворе	450 мкл	60
5	Насыщение циклогексана	В растворе	225 мкл	50
6	Насыщение циклогексана	В микроэмульсии	225 мкл	80

Табл. 1. – ОКР частиц в зависимости от условий получения

Во всех опытах полученный ВГО являлся однофазным (см. Рис. 1), частицы имели сферическую форму. При этом было показано, что объем водной фазы влияет на ОКР частиц (Табл.1). Метод введения избытка германия не влиял на морфологию частиц, однако предварительное насыщение циклогексана позволяет таким образом косвенно уменьшить объем водной фазы и получить частицы с меньшим ОКР.

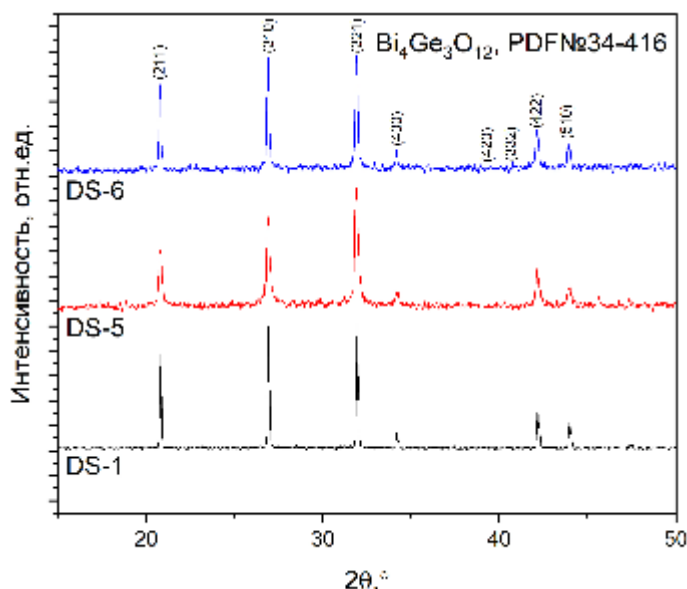


Рис. 1. – Рентгенограммы образцов 1, 5 и 6 (условия синтеза даны в Табл. 1).

В литературных источниках встречаются разные методы введения осадителя при проведении синтеза в микроэмульсиях типа “вода в масле” [3]. Опытным путем было показано, что при введении аммиака в виде предварительно приготовленной микроэмульсии, частицы имеют больший размер и ОКР, т.е. использование такого подхода нежелательно, а проще и эффективнее вводить аммиак напрямую.

Таким образом, был предложен и реализован новый подход к синтезу высокодисперсного ортогерманата висмута, позволяющий эффективно контролировать морфологию формируемых частиц.

Автор выражает благодарность Анне Владимировне Егорышевой и Ольге Максимовне Гайтко за научное руководство, терпение и поддержку в ходе работы, помощь в подготовке текста тезисов.

Список литературы:

1. Kobayashi K. et al. Room-temperature synthesis of Bi₄Ge₃O₁₂ from aqueous solution //Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – Т. 54. – №. 6S1. – С. 06FJ03.
2. Bayrak Y. Interfacial composition and formation of w/o microemulsion with different amphiphiles and oils //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Т. 247. – №. 1-3. – С. 99-103.
3. Kumar A. et al. Controlled synthesis of size-tunable nickel and nickel oxide nanoparticles using water-in-oil microemulsions //Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Т. 4. – №. 2. – С. 025009.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НИТРИДОВ (Sm_{1-x}R_x)₂Fe₁₇N_y (R = Ho, Er) ДО И ПОСЛЕ ИХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Веселова С.В.

Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, sv_veselova@mail.ru

Соединения Sm₂Fe₁₇N_y демонстрируют высокие магнитные параметры среди всех соединений R₂Fe₁₇N_x. Многочисленные исследования показали, что они могут рассматриваться в качестве потенциальных кандидатов в производстве постоянных магнитов, которые находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Ранее сообщалось о влиянии введения атомов легких элементов, таких как водород, углерод, азот, в кристаллическую решетку Nd₂Fe₁₄B, Sm₂Fe₁₇ на функциональные свойства этих соединений. Кроме того, известны работы по исследованию структуры и магнитных свойств (Sm,R)₂Fe₁₇(N,C,H)_x на предмет выяснения влияния различных замещений как в подрешетке редкоземельного металла, так и в подрешетке железа. В результате чего была установлена кардинальная модификация внутренних магнитных свойств R₂Fe₁₇ [1,2]. Формирование фундаментальных характеристик в этом случае обусловлено как действием кристаллического поля на редкоземельные ионы, так и сильными внутри- и межподрешеточными обменными взаимодействиями. Установлено, что использование базовых многокомпонентных систем открывает возможность создания новых магнитных материалов с необходимым комплексом магнитных свойств в заданной области температур и полей, что крайне важно для их дальнейшего прикладного применения. Однако на сегодняшний день в литературе полностью отсутствовали сведения о нитридах на основе (Sm,Ho)₂Fe₁₇, а также о структуре и магнитных свойствах измельченных порошков Sm-R-Fe-N, где R = Ho, Er. Цель настоящей работы - изучение влияния частичного замещения атомов самария более тяжелыми атомами гольмия, эрбия в кристаллическую структуру (Sm_{1-x}R_x)₂Fe₁₇ с одновременным эффектом внедрения атомов азота, а также исследование влияния режимов измельчения порошков (Sm_{1-x}R)₂Fe₁₇N_y (R = Ho, Er) на их структуру и магнитные свойства.

Сплавы (Sm_{1-x}R_x)₂Fe₁₇, где R = Ho, Er (x = 0.4) были приготовлены методом индукционной плавки из исходных металлов высокой чистоты (Sm, Ho - 99.5 %, Fe - 99.9 %) в атмосфере аргона, которые затем подвергали гомогенизирующему отжигу при температуре 1273 К до 10 суток в вакууме. Микроструктуру и химический состав фаз до и после гомогенизации исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «LEO EVO 50 XVP» в режиме вторичных электронов. Аггестацию образцов осуществляли с использованием метода РФА на дифрактометре ДРОН-4-07 (CoK α -излучение) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки определены методом полнопрофильного анализа Ритвельда с помощью программы RIETAN-2000. Синтез нитридов проводили абсорбцией азота образцом после предварительного цикла гидрирования-дегидрирования: на не окисленную поверхность образца воздействовали газом N₂ высокой чистоты под давлением до 35 атмосфер и температуре 450 \pm 5 $^{\circ}$ C. Количество поглощенного азота определяли уравнением Ван-дер-Ваальса. Механоактивационная обработка нитрида была выполнена в высокоэнергетической планетарной мономельнице «Пульверизетте 6» в течение 15, 30, 45 и 60 минут. Ультразвуковые устройства были применены к измельченным порошкам для их диспергирования и деагломерации. Магнитные измерения проводились на вибрационном

магнитометре VSM-250 с помощью установки измерения физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design) в широком диапазоне температур.

По данным РФА и СЭМ, в результате проведения высокотемпературной гомогенизации образцы являлись двухфазными: основной фаза 2:17 составляет до 92-95 масс. %, а магнитомягкая фаза α -Fe – 5-8 масс. %. Основная фаза $(\text{Sm,R})_2\text{Fe}_{17}$ в исходных образцах кристаллизуется в ромбоэдрической структуре типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ (пр. гр. $R\bar{3}m$). В образцах $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{17}$, где $x = 0.4$ по законам лантаноидного сжатия отмечается линейная зависимость уменьшения значений параметров ячейки по сравнению с $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. В результате азотирования исходных образцов были получены стабильные нитриды без изменения структурного типа решетки. Азотирование образцов привело к увеличению параметров и объемов элементарных ячеек исходных соединений: при азотировании наблюдали максимальное увеличение объема элементарной ячейки более, чем на 6%.

Анализ дифракционного спектра нитридной фазы показал, что внедрение азота в кристаллическую решетку $\text{Sm}_{1.2}\text{R}_{0.8}\text{Fe}_{17}$ привело к сдвигу дифракционных линий основной фазы типа 2-17 на низких углах, а также к увеличению параметров и объема кристаллической решетки интерметаллического соединения (до 6.5 %) Частичное замещение в совокупности с внедрением атомов азота слабо повлияли на абсорбционную способность исследуемого сплава относительно стехиометрического $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Увеличение длительности измельчения порошков Sm-R-Fe-N с помощью высокоэнергетического помола способствует повышению основных магнитных характеристик (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, температура Кюри) и формированию агломератов. Функциональные характеристики, полученные для порошков Sm-R-Fe-N до и после их измельчения, являются важными для разработки на их основе новых высококоэрцитивных магнитов.

Автор выражает благодарность за помощь в исследовании научным консультантам: профессору, д.х.н. Вербецкому В.Н. и ведущему научному сотруднику, д.ф.-м.н. Терешинной И.С. Исследование было выполнено при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00135).

Список литературы:

1. Isnard O., Miraglia S., Fruchart D. Interstitial insertion in R_2Fe_{17} , volume effects and their correlation with the magnetic properties // J. Magn. Magn. Mat. – 1995. – V. 140-144. – P. 981-982.
2. Soubeyroux J.L., Fruchart D., Isnard O., Miraglia S., Tomey E. Role of the (H,C,N) interstitial elements on the magnetic properties of iron-rare earth permanent magnet alloys // J. Alloy Compd. – 1995. – T. 219. –С. 16-24.

ФОРМИРОВАНИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ

Гаврилова М.А.

Российская Федерация, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), amonrud@yandex.ru

В настоящее время использование фотокаталитических технологий позволяет решать различные экологические проблемы, в частности проблему очистки природных и сточных вод от органических загрязнителей посредством их полного разложения под действием видимого излучения. Благодаря уникальным магнитным и полупроводниковым свойствам наноразмерный феррит состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ может выступать в качестве эффективного магнитоуправляемого фотокатализатора, активного в видимой части солнечного спектра [1]. Однако фотокаталитическая способность материала зависит не только от удельной поверхности, но и от ее дефектности, размера кристаллитов и их морфологии, которые формируются еще на этапе синтеза. Поэтому в качестве способа получения $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был использован метод растворного горения, позволяющий контролировать указанные характеристики за счет выбора органического «топлива», которое отвечает за продолжительность и теплоту окислительно-восстановительной реакции [2].

Нанокристаллический феррит состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был получен в условиях растворного горения с использованием различных видов «топлива»: аскорбиновой, лимонной, винной, янтарной, аминокислот и мочевины с последующим прокаливанием продукта на воздухе при 500 °С в течение 2-х часов. Результаты РСМА показали, что элементный состав всех образцов соответствует стехиометрически заложенному по синтезу в пределах погрешности метода определения. Согласно РФА получен однофазный продукт структуры шпинели с использованием всех видов «топлива», а

средние размеры частиц образцов лежат в пределах $(12-21)\pm 3$ нм. Микрофотографии СЭМ показали, что морфология образцов меняется от выбора «топлива», а наиболее пористая структура формируется с глицином, что связано с интенсивностью процесса горения и количеством выделяющихся газообразных веществ. Наибольшая удельная поверхность $39.1 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренная методом жидкофазной адсорбции из раствора метиленового синего (МС) на спектрофотометре и рассчитанная на основании изотерм адсорбции Ленгмюра, получена в реакции с янтарной кислотой, а наименьшая ($20.2 \text{ м}^2/\text{г}$) – в реакции с глицином. Величина удельной поверхности находится в обратной зависимости от среднего размера частиц, что демонстрируют полученные результаты. Фотокаталитические свойства образцов исследовали в их суспензиях с раствором МС, выбранным в качестве модельного загрязнителя, при постоянном перемешивании. После достижения адсорбционно-десорбционного равновесия без доступа света, была спектрофотометрически оценена степень фотокаталитического разложения красителя, путем измерения его концентрации в отфильтрованной пробе раствора через каждые 15 минут облучения источником видимого света в течение часа. Константы скорости разложения МС рассчитаны с использованием кинетического уравнения первого порядка, наибольшие из которых ($0.0689, 0.0469 \text{ мин}^{-1}$) соответствуют образцам, полученным в реакциях с глицином и лимонной кислотой. Фотокаталитическая способность других образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ значительно ниже, что связано с высокой скоростью адсорбции МС и экранированием полупроводникового катализатора молекулами красителя.

В условиях растворного горения получен однофазный нанокристаллический $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различными видами органического «топлива», выбор которого позволяет получать порошки со средним размером частиц от 11 ± 1 до 23 ± 1 нм и удельной поверхностью от 20.2 до $39.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Было установлено, что морфология оказывает больший эффект на скорость фотокаталитической деградации МС, чем удельная поверхность, а образцы, полученные с аминокислотами могут быть использованы в качестве фотокатализаторов.

Автор выражает благодарность научным руководителям к.х.н., доценту И.А. Черепковой, И.С. Кондрашковой и соавтору Д.А. Гавриловой за поддержку в исследовании.

Список литературы:

1. Tsvetkov M.P. et al. Catalytic and photocatalytic properties of zinc-nickel ferrites // Journal of Chemical Sciences. – 2021. – Vol. 133. – № 1. – P. 1-15.
2. Новиков В.А., Фирсова И.А. Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов // Современные материалы, техника и технологии. – 2017. – Т. 6. – № 14. – С. 93-99.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ
НОВЫХ 1D-КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИ(II)
С ЛИГАНДАМИ 1,4-ДИАЗА-1,3-БУТАДИЕНОвого РЯДА
Гавронова А.С.^{1,2}**

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, any.gav@yandex.ru*

Многоядерные комплексы переходных металлов с карбоксилатными мостиковыми лигандами имеют необычную структуру и обладают интересными магнитными свойствами [1].

Лиганды 1,4-диаза-1,3-бутадиенового ряда могут обратимо принимать до двух электронов [2], восстанавливаясь до моно- и дианионного состояния. Обладая гибким скелетом $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, дииминовые лиганды выступают в роли хелатирующего, мостикового или хелатно-мостикового линкера [3–5]. То есть, используя дииминовые лиганды, можно контролировать состав и геометрию металлоостова координационных соединений.

Целью работы был синтез новых координационных полимеров меди(II) с лигандами 1,4-диаза-1,3-бутадиенового ряда, а также изучение их строения (рисунок 1). Результаты работы и синтез комплексов будут обсуждены в рамках доклада.

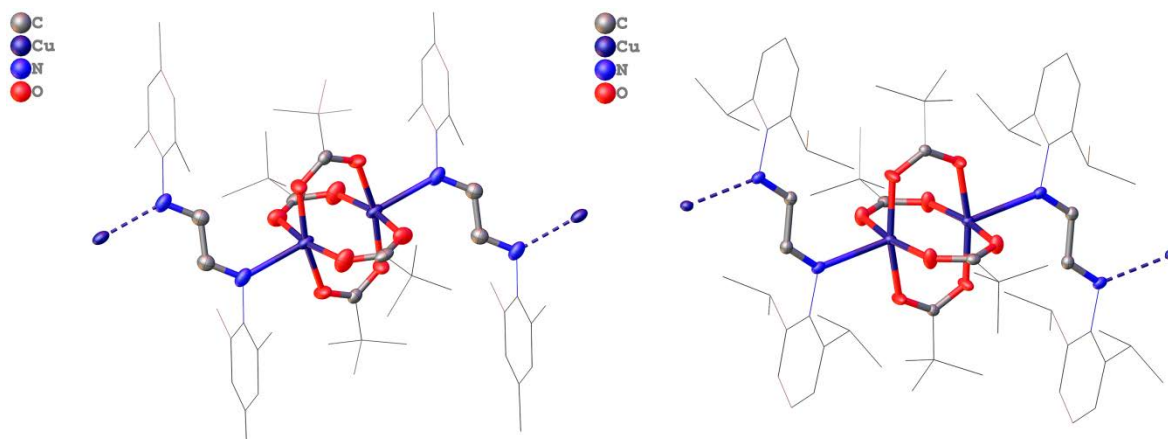


Рис. 1. — Структуры полученных соединений, атомы водорода не показаны для ясности

Выражение благодарности:

1. Ямбулатов Дмитрий Сергеевич, н.с., к.х.н.
2. Воронина Юлия Константиновна, с.н.с., к.х.н.

Список литературы:

1. Голубничая М.А. и др. Новые полядерные триметилацетатные комплексы кобальта: синтез и строение // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 9. С. 1773–1778.
2. van Koten G., Vrieze K. 1,4-Diaza-1,3-butadiene (α -diimine) ligands: their coordination modes and the reactivity of their metal complexes // *Adv. Organomet. Chem.* 1982. Vol. 21. P. 151–239.
3. Ямбулатов Д.С. и др. Синтез, строение и магнитные свойства комплекса иодида кобальта(II) с 1,4-диазобута-1,3-диеновым лигандом // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 12. С. 2390–2396.
4. Dieck H.T., Klaus J. Diazadien-rhodium-komplexe: III. Konformationsstabilität durch rhodium(I)···H–C-wechselwirkungen. Festkörper- und lösungsstruktur von [(1,5-cod)RhCl]₂(μ -dad) // *J. Organomet. Chem.* 1983. Vol. 246, № 3. P. 301–308.
5. Shen L. *et al.* Cyclotrimerization of alkynes catalyzed by a self-supported cyclic tri-nuclear nickel(0) complex with α -diimine ligands // *Dalton Trans.* 2019. Vol. 48, № 14. P. 4643–4649.

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТО-ГАФНАТОВ ЛАНТАНА И САМАРИЯ

Гагарин П.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
gagarin@igic.ras.ru

Главными требованиями к высокотемпературным материалам являются отсутствие фазовых переходов, химическая стойкость по отношению к агрессивным средам и контактными материалами [1,2]. Цирконато-гафнаты лантаноидов могут быть хорошими заменителями диоксида циркония, стабилизированного иттрием. При использовании материалов в качестве термобарьерных и коррозионнозащитных (ТВС и ЕВС) важное значение имеют величины термических коэффициентов расширения, которые определяют практические способы совмещения защитного покрытия с конструкционными материалами [3,4]. Особое внимание уделяется теплопроводности керамики, которая определяется обратной величиной длины пробега фононов. Ее уменьшение может быть достигнуто увеличением дефектности за счет введения дополнительных вакансий, замещения, искажения и увеличения сложности структуры [5].

Цель настоящего исследования – измерение высокотемпературной теплоемкости, температуропроводности и изучение температурной зависимости параметра кубической кристаллической решетки.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температурная зависимость теплоемкости Ln₂ZrHfO₇ (Ln = La, Sm) в интервале температур 300–1273 К (рис. 1). На основе сглаженных значений рассчитаны термодинамические функции изучаемых веществ и проведено их сравнение с оценкой по Нейману-Коппу.

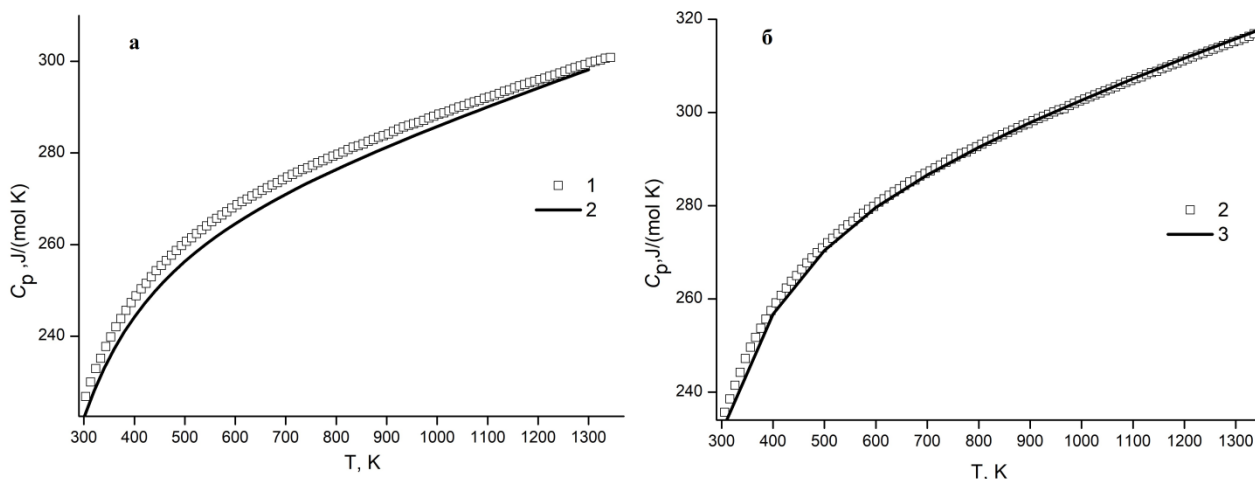


Рис. 1. – Высокотемпературная теплоемкость а) $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$: 1 – экспериментальная теплоемкость, 2 – рассчитанная теплоемкость по правилу Неймана-Коппа; б) $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$: 2 – экспериментальная теплоемкость, 3 – рассчитанная теплоемкость по правилу Неймана-Коппа

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определено изменение параметров кубической кристаллической решетки $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$) в диапазоне температур 298 – 1273 К (рис. 2), рассчитаны коэффициенты термического расширения и величина относительного расширения. Показано, что термическое расширение носит положительный характер, рис.2.

Методом лазерной вспышки измерена температуропроводность в интервале 298-1273 К с шагом 100 К с помощью прибора Netzsch LFA 457 MicroFlash.

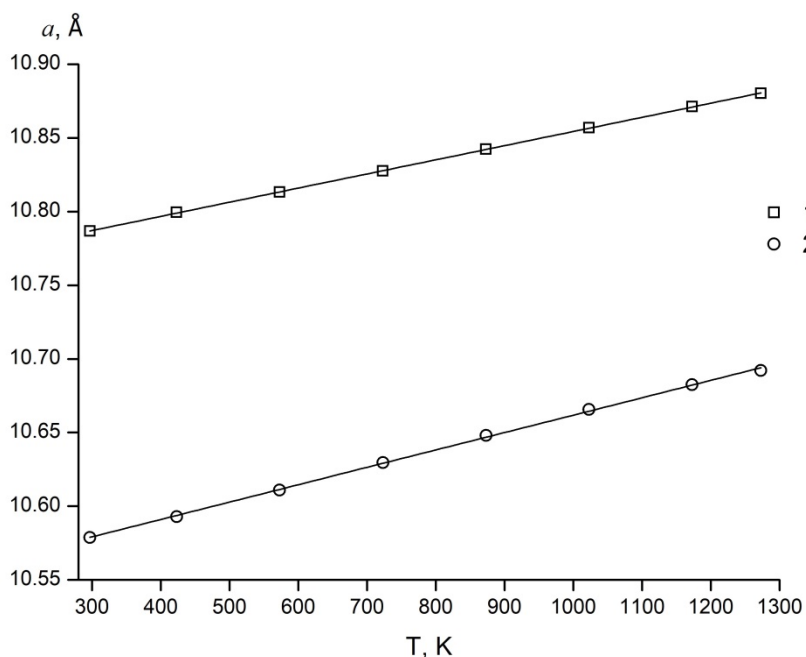


Рис. 2. – Температурная зависимость параметров решетки 1- $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$, 2- $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ при 297-1273 К.

Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования фазовых равновесий в сложных системах с участием цирконато-гафнтаов лантана и самария

Автор выражает благодарность Гуськову В.Н., Гуськову А.В., Хорошилову А.В., Тюрину А.В., Гавричеву К.С.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-2479.2022.1.3

Список литературы:

1. Thakare J. G. et al. Thermal barrier coatings—a state of the art review //Metals and Materials International. – 2021. – Т. 27. – №. 7. – С. 1947-1968.
2. Vaßen R. et al. Overview on advanced thermal barrier coatings //Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 205. – №. 4. – С. 938-942.
3. Zhao M., Pan W. Effect of lattice defects on thermal conductivity of Ti-doped, Y₂O₃-stabilized ZrO₂ //Acta materialia. – 2013. – Т. 61. – №. 14. – С. 5496-5503.
4. Mohan P. et al. Degradation of thermal barrier coatings by fuel impurities and CMAS: thermochemical interactions and mitigation approaches //Journal of Thermal Spray Technology. – 2010. – Т. 19. – №. 1. – С. 156-167.
5. Poerschke D. L., Jackson R., Levi C. G. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions //Annual Review of Materials Research. – 2017. – С. 297-330.

СА, ГЕ- СОДЕРЖАЩИЕ ЛИОГЕЛИ.

Гайтко О.М.

*Россия, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
olenka-gajtko@yandex.ru*

Кристаллы германатов являются одним из основных материалов, используемых в современной электронике, оптике, акустической электронике и лазерной физике. Ортогерманаты с кристаллической структурой типа оливина выгодно выделяются среди многих других соединений германия. К их преимуществам относятся лучшая проводимость, чем у силикатов и алюминатов, превосходная химическая, механическая и термическая стабильность, отсутствие чувствительности к влаге [1]. Ортогерманат кальция Са₂GeO₄ является перспективной матрицей для различных оптических и лазерных приложений. Благодаря близости ионных радиусов, Са²⁺ относительно легко заменяется на соответствующие двухвалентные и трехвалентные ионы лантаноидов (Lp^{2+/3+}). Люминесцентные характеристики активированных фаз напрямую зависят от типа лантаноида, легирующего оптическую матрицу: созданы люминофоры зеленого, красного, розового, голубого и фиолетового цветов [2–4]. Са₂GeO₄, легированный Cr⁴⁺, является одним из наиболее перспективных среди целой группы хромсодержащих материалов, интерес к которым обусловлен возможностью генерации лазерного излучения в диапазоне длин волн 1200 – 1500 нм. Являясь изоструктурным аналогом форстерита (Mg₂SiO₄:Cr) - коммерчески доступного лазера, Са₂GeO₄:Cr⁴⁺ обладает гораздо более высокой эмиссионной интенсивностью [5]. Соединения, люминесцирующие в инфракрасном диапазоне длин волн, находят широкое применение в медицине, а также при разработке систем контроля, обнаружения и сопровождения целей. Создание лазерных источников, излучающих в инфракрасной области спектра, особенно важно для дистанционного зондирования атмосферы и прямой оптической связи.

Несмотря на то, что выбор метода синтеза зачастую определяет в дальнейшем функциональные свойства оптического материала, круг методов, предложенных для синтеза Са₂GeO₄ очень ограничен: либо классический твердофазный синтез [6], либо синтез в расплаве солей [7]. Оба метода требуют высоких температур и продолжительное время отжига, увеличивающих вероятность образования примесных фаз вследствие высокой летучести соединений германия. Таким образом, несмотря на большую востребованность ортогерманата кальция в качестве матрицы для различных оптических применений, на сегодняшний день не предложено простого в исполнении метода синтеза, позволяющего эффективно контролировать морфологию образцов и получать порошки, пригодные для создания керамики и композитов. Поэтому данная работа была посвящена изучению процессов согелирования водных растворов гидроксида кальция и оксида германия и получению высокодисперсных порошков за счёт высушивания лиогелей с использованием термической обработки, сублимационной и сверхкритической сушки.

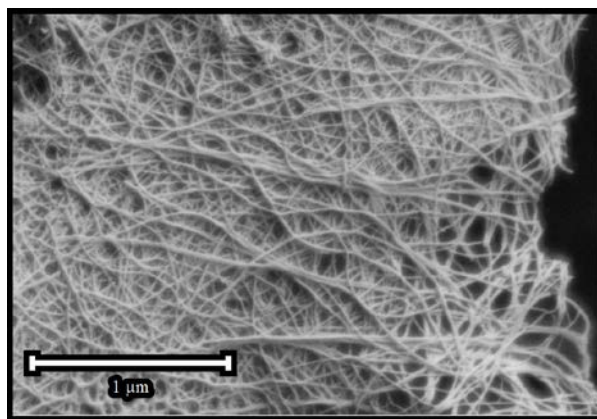


Рис.1. – Морфология неоттоженного криогеля

Несмотря на то, что растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ эксперимент проводится с сильно разбавленными растворами, смешивание двух растворов приводило к моментальному образованию геля в месте вливания и невозможности получить однородный по объему образец. Разбавление насыщенных растворов в 2 и 5 раз не оказало никакого влияния на скорость гелирования, при этом значительно уменьшается масса порошка, получающегося в итоге последующей сушки. Однако, было показано, что использование растворов, предварительно охлажденных при температуре -15°C , позволяет увеличить время гелирования с нескольких секунд до нескольких минут, достаточных для гомогенизации смеси по объему. Полученный таким образом гель высушивали двумя способами: в сушильном шкафу при 70°C (ксерогель) и с использованием лиофильной сушки (криогель). В обоих случаях образцы представляли собой наноленты диаметром 10-20 нм и длиной больше десятка мкм. Данные РФА свидетельствуют, что в ксерогеле, в отличие от криогеля, помимо рентгеноаморфной фазы присутствует кристаллическая фаза $\text{Ca}_5\text{Ge}_2\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Отжиг при 300°C в течение 10 часов привёл к полной аморфизации продуктов, что может быть следствием процессов дегидратации. Для преодоления энергетического барьера и начала процессов кристаллизации требуется отжиг выше 600°C в течение не менее 15 часов. Заменить растворитель в лиогеле для проведения последующей сверхкритической сушки без потери монолитности не удалось.

Также была изучена возможность использовать CaCl_2 в качестве исходных Ca -содержащих реагентов. Увеличение концентрации исходных растворов могло бы привести к образованию большего количества первичных связей и как следствие увеличению прочности скелета геля, необходимой для замены растворителя без потери монолитности. Однако в обоих случаях при смешении с водным раствором GeO_2 образование истинных растворов, вязкость которых лишь незначительно увеличивалась во времени.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Работа поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации (стипендия СП-3092.2022.1.).

Список литературы:

1. Koseva I., Nikolov V., Petrova N., Tzvetkov P., Marychev M. Thermal behavior of germanates with olivine structure // *Thermochim. Acta.*– 2016.– Vol. 646.– P. 1–7.
2. Koseva I., Tzvetkov P., Ivanov P., Petrova P., Tomova R., Nikolov V. Photoluminescent properties of europium doped calcium orthogermanate (Ca_2GeO_4) as a candidate for Red phosphor // *Optik*– 2020.– Vol. 205, № December 2019.– P. 164269.
3. Ermakova L. V., Leonidov I.I. Towards a new group of olivine-type afterglow phosphors: the case of $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Dy}^{3+}$ // *Mater. Lett.*– 2018.– Vol. 233, № 62.– P. 39–41.
4. Yang H.M., Shi J.X., Liang H. Bin, Gong M.L. A novel green emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Tb}^{3+}$ // *Mater. Res. Bull.*– 2006.– Vol. 41, № 4.– P. 867–872.
5. Li C., Xu J., Liu W., Zheng D., Zhang S., Zhang Y., Lin H., Liu L., Liu J., Zeng F. Synthesis and characterization of Cr^{4+} -doped Ca_2GeO_4 tunable crystal // *J. Alloys Compd.*– 2015.– Vol. 636.– P. 211–215.
6. Yang H., Shi J., Gong M., Liang H. A novel red phosphor: $\text{Ca}_2\text{GeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ // *J. Rare Earths.*– 2010.– Vol. 28, № 4.– P. 519–522.
7. Ivanov V.A., Marychev M.O., Andreev P. V., Koseva I., Tzvetkov P., Nikolov V. Novel solvents for

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ CU-SM И CU-CO-SM

Гвоздева Е.В.

*Российская Федерация, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",
gvozdeva.01@mail.ru*

Сплавы системы Co-Sm являются основой для разработки постоянных магнитов с высокой плотностью энергии и магнитными полями, стабильными в различных условиях окружающей среды и широком диапазоне температур [1]. Соединения Co_5Sm и $Co_{17}Sm_2$ обладают достаточно высокой анизотропией и намагниченностью насыщения, но недостаточно высокой коэрцитивной силой. Из литературных источников известно, что в этих сплавах при легировании Cu образуются немагнитные частицы $(Cu,Co)_5Sm$. Среди экспериментальных исследований информация о фазе Cu_5Sm , а также температурах и характерах фазовых равновесий в системе Cu-Sm довольно противоречива. Система Co-Cu-Sm была изучена в ограниченном интервале температур (частичные изотермические сечения при 800 и 1200°C[2], 850°C[3] и 850°C[4]) и концентраций: до 20% Sm. При этом, описанные ранее варианты сечений противоречат друг другу в части стабильности фаз Cu_6Sm и $(Cu,Co)_5Sm$.

Целью данной работы было исследование фазовых равновесий в системах Co-Cu-Sm и Cu-Sm во всем диапазоне концентраций, построение диаграммы состояния для системы Cu-Sm и построение диаграммы плавкости для Cu-Co-Sm.

Для описания характера фазовых равновесий при кристаллизации были получены сплавы методом электро-дуговой плавки в атмосфере аргона. Сплавы исследовали методами ДТА, СЭМ/МРСА, РФА в литом и отожженном состояниях. В двойной системе были уточнены температуры и составы фазовых превращений $L \rightarrow (Cu) + Cu_6Sm$ (881 °C, Cu-9.9 ат.%Sm), $L \rightarrow Cu_2Sm + Cu_4Sm$ (822±3 °C, Cu-22.7 ат.%Sm), $L \rightarrow CuSm + (\alpha Sm)$ (605 ± 1 °C, Cu-60.9 ат.%Sm), соединение CuSm образуется в результате перитектической реакции $L + Cu_2Sm \rightarrow CuSm$ при 721 ± 4°C; фазы Cu_4Sm и Cu_5Sm образуются также в результате перитектических реакций $L + Cu_5Sm \rightarrow Cu_4Sm$ при 881°C и $L + Cu_6Sm \rightarrow Cu_5Sm$ при 927°C соответственно. Впервые, были определены растворимости третьих компонентов в двойных соединениях систем Cu-Sm и Co-Sm вблизи температур солидуса: для соединений CuSm и Cu_2Sm растворимость кобальта составляет по 20, ат.% , для Cu_4Sm и Cu_6Sm растворимость кобальта составляет 40 и 0,5 ат.% соответственно; предельная растворимость меди для соединений $Co_{19}Sm_5$, Co_3Sm , Co_2Sm , Co_7Sm_2 и $Co_{17}Sm_2$ равна 3-4, 7, 9, 12 и 15% (ат.), соответственно. Определены области гомогенности для фаз Cu_6Sm и Cu_5Sm , они составляют от 14.9 до 16.4 ат.% Sm и от 18.8 до 19.4 ат.%Sm соответственно, в тройной системе область гомогенности для Cu_5Sm становится больше и составляет от 13.3 до 19.2 ат.%Sm. Также было определено новое тройное соединение t_2 (Co-(5-10)ат.%Cu-67ат.%Sm), предположительно со структурным типом Co_7RE_{12} (P21/c, a=8.4536, b=11.4539, c=14.0281). Соединения типа Co_7RE_{12} обладают хорошими магнитными и магнитокалорическими свойствами, что позволяет использовать их в качестве более энергоэффективной и экономичной альтернативы газокompрессионной технологии охлаждения.

В результате проведенных исследований были предложены новые версии диаграмм состояния Co-Cu-Sm и Cu-Sm, благодаря которым можно будет создавать новые композиции сплавов с уникальным комплексом свойств.

Благодарности

Автор выражает благодарность А.В. Хван, В.В. Чеверикину, И.А. Баженовой за помощь в подготовке данного исследования.

Исследование было проведено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект "Экспериментальное исследование фазовых превращений и свойств сплавов систем Fe-РЗМ-ПМ с целью поиска перспективных составов для создания постоянных магнитов" №18-sdfd7310219P/7310219P)

Список литературы:

1. O'handley, R. C. Modern magnetic materials: principles and applications (1999).
2. Perry, A. J. "The constitution of copper-hardened samarium-cobalt permanent magnets." Journal of the Less Common Metals 51.1 (1977) 153-162.

3. Glardon, Remy, and Wilfried Kurz. "The cobalt-samarium-copper phase diagram." *International Journal of Materials Research* 70.6 (1979): 386-391.
4. Derkaoui, S., and C. H. Allibert. "Redetermination of the phase equilibria in the system Sm-Co-Cu for Sm content 0–20 at.% at 850° C." *Journal of the Less Common Metals* 154.2 (1989): 309-315.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОКИ ИЗ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 03X18N10M2

Горбенко А.Д.

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

Аустенитные стали являются широко используемыми материалами в различных хозяйственных областях, таких как пищевая, нефтехимическая и тому подобным. Это связано с комплексом требований, включающих коррозионную стойкость и относительно низкую стоимость. Они получили распространение также благодаря биотолерантности и достаточно высокой пластичности, делающими возможным применение в медицине или аддитивном производстве [1, 2].

При создании некоторых имплантатов вроде креплений для костей чаще всего применяют именно коррозионностойкие медицинские стали, так как они обладают устойчивостью к воздействию агрессивной среды человеческого тела и не воспринимаются иммунитетом в качестве угрозы. При этом свойства этих сталей можно менять в широких пределах в зависимости от назначения имплантата [3-5].

Применение же этой группы сталей для производства более сложных и ответственных изделий на данный момент набирает обороты и рассматривается зачастую через порошковую металлургию и аддитивные технологии. В этом направлении одним из видов заготовок является проволока, из которой диспергированием создается порошок. Поэтому имеют место исследования, направленные на установление влияния термической обработки на проволоку, созданную из наиболее востребованных марок [1], с целью получения данных, на основе которых возможен выбор наиболее подходящего к аддитивному процессу комплекса свойств.

Для исследования влияния термической обработки на свойства стали была использована проволока 03X18N10M2 диаметром 1мм, близкая по составу к медицинским маркам, применяющимся в создании протезов. Проволока подвергалась нормализации при температурах 900°С, 950°С, 1000°С и 1050°С с выдержкой 2 минуты. Исследование прочности при растяжении проводили на испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Определяли значения относительного удлинения, условного предела текучести и предела прочности. Результаты механических испытаний представлены в таблице 1.

Термическая обработка	Отн. удл. (%)	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)
03X18N10 (исходная)	0,8 ± 0,2	1353 ± 10	1588 ± 10
900°С, 2мин, воздух	50,5 ± 1,3	394 ± 5	793 ± 7
950°С, 2мин, воздух	51,7 ± 1,4	365 ± 4	769 ± 7
1000°С, 2мин, воздух	55,4 ± 1,5	328 ± 3	731 ± 6
1050°С, 2мин, воздух	61,0 ± 1,9	300 ± 3	715 ± 6

Табл.1. – Механические свойства промышленной проволоки диаметром 1 мм в зависимости от термической обработки.

Было установлено, что с увеличением температуры термической обработки уменьшаются прочностные свойства проволоки. Минимальная прочность оказалась у материала, нагретого до 1050°С и составила 715 МПа. При этом максимальная прочность после термической обработки не превышала 793 МПа. Минимальный предел текучести, составивший 300 МПа, также пришелся на

термическую обработку с наибольшей температурой. На ней же достигнута лучшая пластичность, превысившая 61%.

В ходе исследований получены результаты механических испытаний, указывающие, что термическая обработка стальной проволоки при 1050°C и двухминутном охлаждении на воздухе достаточна для получения высоких значений пластичности.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов д. т. н. Фахуртдинову Р.С. и Каплан М.А.

Список литературы:

1. Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Каплан М.А., Кирсанкин А.А., Севостьянов М.А. Коррозионностойкие стали в аддитивном производстве // Известия вузов. Черная металлургия., 2021. Том 64. № 9. С. 619-650. DOI 10.17073/0368-0797-2021-9-619-650.
2. Каплан М. А., Иванников А. Ю., Конушкин С. В., Насакина Е. О., Баикин А. С., Картабаева Б. Б., Горбенко А. Д., Колмаков А. Г., Севостьянов М. А. Исследование структуры, механических и антибактериальных свойств коррозионностойкой стали, легированной серебром и титаном // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022, Том 502, с. 41–49. DOI: 10.31857/S268695352201006X
3. Каплан М.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Картабаева Б.Б., Горбенко А.Д., Колмаков А.Г., Иванников А.Ю., Севостьянов М.А. Влияние термической обработки на свойства коррозионностойкой стали легированной серебром и титаном // Физика и химия обработки материалов, 2022, №3 с. 67-73 DOI: 10.30791/0015-3214-2022-3-67-73
4. М.А. Kaplan, A.Yu. Ivannikov, A.D. Gorbenko, A.V. Mikhailova, A.A. Kirsankin, T.A. Kalaida, S.V. Konushkin, M.A. Sevostyanov Investigation of the structure and mechanical properties of stainless steel alloyed with silver // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012101, p. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012101
5. М.А. Kaplan, A.Yu. Ivannikov, A.D. Gorbenko, A.V. Mikhailova, A.A. Kirsankin, T.A. Kalaida, S.V. Konushkin, M.A. Sevostyanov Effect of heat treatment on the mechanical properties of stainless steel wire // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Volume 1942, 012102, p. 1-5 doi: 10.1088/1742-6596/1942/1/012102

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНАТОВ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ Гречишников Н.В.

*Россия, Москва, РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
nklgrchshnk@yandex.ru*

Для увеличения производительности и изоляции горячих частей газовых турбин и двигателей внутреннего сгорания применяются термобарьерные покрытия [1]. Цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов (РЗЭ) положительно зарекомендовали себя в этой области применения. Соединения с составом $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$) демонстрируют хорошую фазовую стабильность, высокую температуру плавления, устойчивость к окислительным средам. Так же одним из основных технологических параметров, влияющих на механические свойства, является пористость покрытия, что в свою очередь зависит от дисперсности порошка цирконатов и гафнатов РЗЭ [2].

Гетерофазный метод синтеза основан на сорбционных свойствах маловодного гидроксида (МВГ) циркония, который выступает в качестве сорбента, а в качестве сорбата используются ацетатные растворы РЗЭ.

В настоящей работе исследовано влияние параметров синтеза на свойства получаемых порошков.

Установлено оптимальное время контактирования фаз МВГ циркония и раствора ацетата европия (рис. 1), при котором происходит полное поглощение сорбентом катионов Eu^{3+} . После термической обработки ($T=1200$ °С, $t=30$ часов) продуктов сорбции были получены однофазные образцы с составом $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Рентгенофазовый анализ образца цирконата европия (рис. 2) показал пики, характерные для структуры пирохлора, а в образцах с гадолинием (рис. 3) помимо пиков целевой фазы присутствуют пики оксида гадолия и диоксида циркония, что свидетельствует о недостаточной продолжительности температурной обработки. Дифференциально-термический анализ показал ярко выраженные экзотермические эффекты без потери массы для обоих образцов при ~ 560 °С и 1100 °С, что объясняется образованием кристаллической структуры и переходе в структуру

пирохлора, соответственно. Гранулометрический анализ показал, что объемное распределение частиц лежит в диапазоне от 1 до 4 мкм.

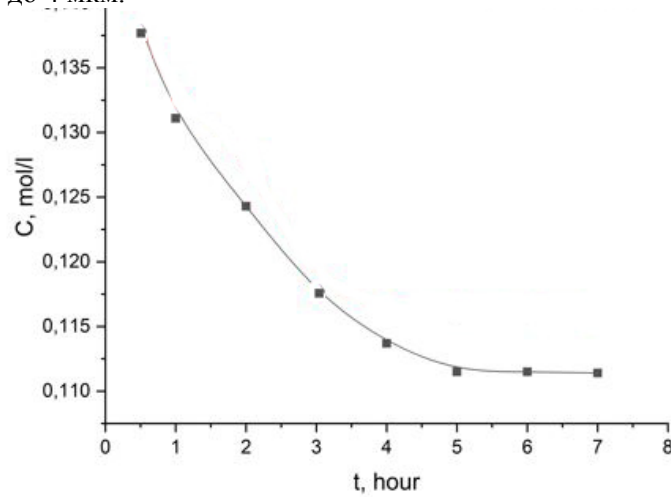


Рис. 1. – Сорбционная кривая системы Zr-Eu.

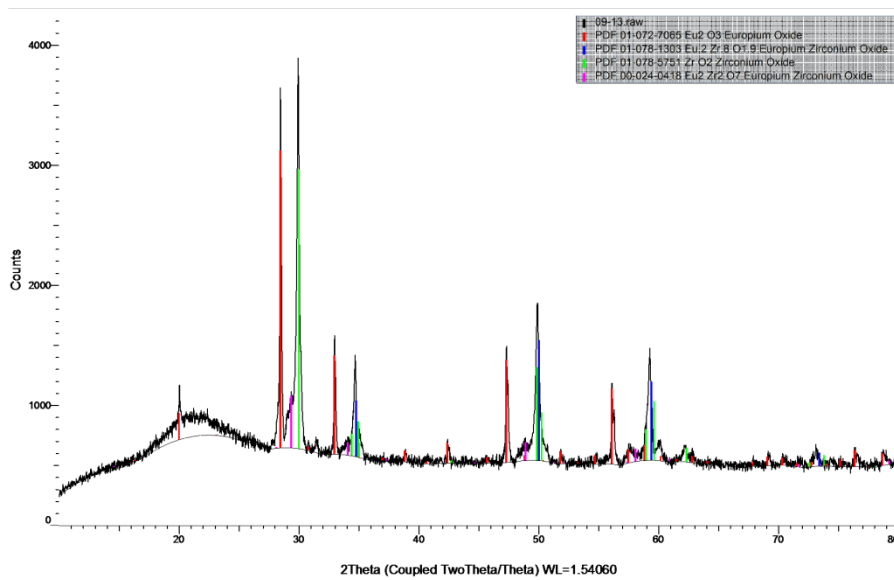


Рис. 2. – Рентгенофазовый анализ цирконата европия после термической обработки при 1200°C в течении 30 часов.

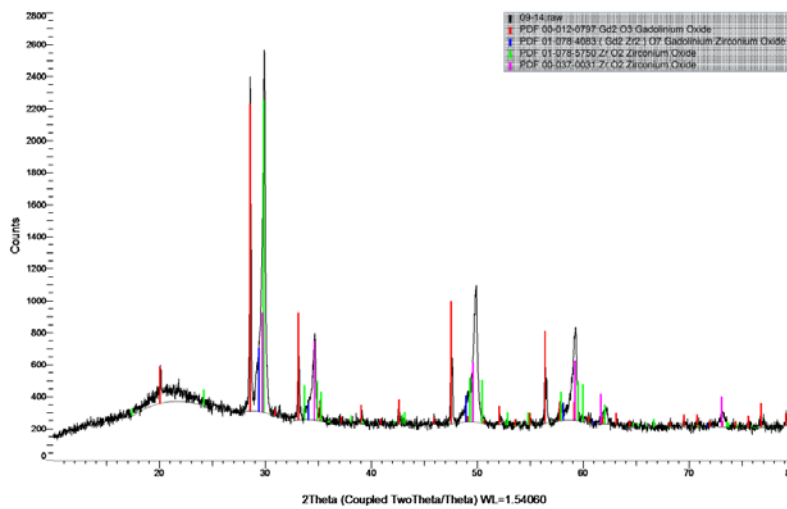


Рис. 3. – Рентгенофазовый анализ цирконата гадолиния после термической обработки при 1200°C в течении 30 часов.

Выражаю благодарность за помощь в работе:

К.х.н., доценту кафедры ХТРЭ Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Никишиной Елене Евгеньевне за руководство над научной работой.

Список литературы:

1. Erdogan, G. Influence of longtime post annealing on thermal stability and thermophysical properties of plasma sprayed La₂Zr₂O₇ coatings / G. Erdogan, F. Ustel, K. Bobzin, M. Öte, T.F. Linke, L. Zhao // J. Alloys Compd. – 2017. – V. 695. – P. 2549-2555
2. Xhou Y. The thermophysical properties and defect chemistry of HfO₂-Sm₃TaO₇ ceramics/ Xhou Y., Gan G., Ge Z., Feng J., Song P. // Journal of Materials Research. -2020.- V.35.- P. 2230-2238

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ V₂O₅-WO₃ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ «УМНЫХ» ОКОН

Григорьева М.К.^{1,2}

1) Россия, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН

2) Россия, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
mkgrigoreva@edu.hse.ru

Электрохромные материалы способны обратимо изменять свою окраску и прозрачность для электромагнитного излучения при воздействии на них электрического тока. Благодаря своим уникальным характеристикам их активно внедряют во многие научные и технологические сферы [1]. Например, возможность контролировать коэффициент пропускания света в ближнем ИК-диапазоне позволяет применять данные материалы в качестве компонентов «умных» окон, контролирующих пропускание света и теплообмен между помещением и окружающей средой для повышения энергоэффективности. Основными электрохромными материалами на сегодняшний день являются оксиды переходных металлов.

Оксид вольфрама(VI) является наиболее изученным и востребованным материалом для практического использования в электрохромных устройствах из-за его быстрого отклика и высокой эффективности окрашивания [2]. Пентаоксид ванадия V₂O₅ является одним из немногих материалов, которые демонстрируют как анодную, так и катодную окраску в результате возникновения различных степеней окисления в электрохромных процессах, тем самым являясь перспективным компонентом для многоцветных дисплеев. Проводилось множество исследований, доказывающих, что при добавлении в состав индивидуальных V₂O₅ и WO₃ некоторых других переходных металлов улучшаются их электрохимические и электрохромные характеристики [3].

Во многих работах также сообщалось, что характеристики оксидных пленок напрямую связаны с их кристаллической структурой, морфологией, степенью разупорядоченности, стехиометрией и другими параметрами, связанными с методами и условиями синтеза. При этом перспективными методами являются золь-гель технология и гидротермальный синтез, обладающие рядом преимуществ [4,5], которые можно сочетать при их комбинации. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза нанодispersных оксидов в системе V₂O₅-WO₃ с применением гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов ванадия и вольфрама в качестве прекурсоров при комбинации золь-гель технологии и гидротермальной обработки, а также исследование электрохромных свойств оксидных плёнок на их основе.

На первом этапе исследования путём частичного замещения лигандов были синтезированы алкоксоацетилацетонаты ванадила и вольфрама. Данный процесс контролировался с помощью ИК- и УФ-спектрофотометрии. Затем проводилось смешивание растворов прекурсоров в соотношениях, необходимых для получения оксидов заданного состава. На следующем этапе с помощью ротационной вискозиметрии были изучены процессы гидролиза и поликонденсации прекурсоров. Полученные в результате дисперсные системы далее подвергались гидротермальной обработке для получения нанодispersных оксидных порошков с различным соотношением металлов. Сформированные нанопорошки были охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов анализа (ИК-спектроскопия, РФА, РЭМ, синхронный ТГА/ДСК). Также методом микроплоттерной печати с использованием функциональных чернил на основе соответствующих нанопорошков были получены оксидные пленки, исследованные методом АСМ. Для данных пленок также были изучены их электрохромные свойства с помощью спектроскопии в видимом диапазоне, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследования следующим коллегам: Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-33-90136.

Список литературы:

1. Granqvist C.G., Lansaker P.S., Mlyuka N.R., Niklasson G.A., Avendano E. Progress in chromogenics: New results for electrochromic and thermochromic materials and devices // *Solar Energy Materials & Solar Cells* – 2009. – Т. 93 – № 12. – С. 2032–2039.
2. Eren E., Alver C., Karaca G.Y., Uygun E., Oksuz L., Oksuz A.U. High-performance Flexible Complementary Electrochromic Device Based on Plasma Modified WO₃ Nano Hybrids and V₂O₅ Nanofilm with Low Operation Voltages // *Electroanalysis*. – 2018. – Т. 30 – № 9. – С. 2099–2109.
3. Yu H., Rui X., Tan H., Chen J., Huang X., Xu Ch., Liu W., Yu D., Hng H.H., Hosterb H.E., Yan Q. Cu doped V₂O₅ flowers as cathode material for high-performance lithium ion batteries // *Nanoscale*. – 2013. – Т. 5 – № 11. – С. 4937–4943.
4. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko N.P., Muradova A.G., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al₂O₃ Substrates under Hydrothermal Conditions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* – 2020. – Т. 65 – № 9 – С. 1661-1667
5. Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Bukunov K.A., Gorobtsov Ph.Yu., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Gas-sensing properties of nanostructured TiO₂-xZrO₂ thin films obtained by the sol-gel method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2019. – Т. 92 – № 2. – С. 415-426

РАЗРАБОТКА АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Гришин И.С.

*Россия, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
grish.in.03.97@gmail.com*

Диоксид углерода является парниковым газом, выбросы которого вносят значительный вклад в глобальное потепление, приводящее к изменению климата. В связи с ростом спроса на энергию снижение уровня выбросов углекислого газа является актуальной задачей [1]. Для удаления CO₂ могут быть использованы абсорбция, адсорбция, мембранные и криогенные технологии [2]. В настоящее время в промышленности активно применяется абсорбция углекислого газа различными аминами, однако этот способ имеет ряд существенных недостатков, поэтому ведется активное изучение возможности применения других методов для поглощения двуокиси углерода.

Перспективной технологией для улавливания CO₂ является адсорбция. Этот метод обладает высоким потенциалом в связи с высокой энергетической эффективностью вкпе с относительно невысокими затратами на оборудование. На эффективность адсорбции CO₂ оказывает влияние ряд факторов: выбор адсорбента, способ его регенерации, а также конфигурация адсорбционной установки. К выбору адсорбента предъявляются особые требования, среди которых селективность и адсорбционная емкость по отношению к CO₂, скорость адсорбции/десорбции и т.д. Так, для поглощения CO₂ могут применяться, например, активированные угли, цеолиты, диоксид кремния, модифицированный аминами [3]. Тем не менее, разрабатываются и новые адсорбционные системы, которые имеют специфическую пористую структуру и химию поверхности, обеспечивающие эффективное удаление диоксида углерода.

Новым классом адсорбентов для улавливания CO₂ могут стать кремнийоксиуглеродные композиты (SiOC). Эти материалы, основным компонентом которых являются оксикарбиды кремния, представляют собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. В этой сетевой структуре атомы кремния тетраэдрически связаны с атомами кислорода и углерода, формируя тем самым трехмерные ковалентные структуры с общей формулой SiO_xC_{4-x}, где x может принимать значения от 1 до 4. В соответствии с этой формулой в структуре кремнийоксиуглеродных композитов могут присутствовать SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiO₃C и SiC₄. Так как лишь часть атомов углерода связана в

указанных структурных единицах, присутствует также фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода, который диспергирован в матрице SiOC. Благодаря такой структуре кремнийоксиуглеродные композиты обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру [5].

Цель работы заключалась в исследовании адсорбционной эффективности пористых кремнийоксиуглеродных композитов в процессе удаления диоксида углерода из газовых смесей.

Кремнийоксиуглеродные композиты получены посредством механохимического синтеза: несколько смесей исходных материалов – активированного угля и белой сажи – с различным массовым соотношением подвергались механической обработке в течение 15 минут в роликокольцевой вибромельнице. Образцы были проанализированы с использованием различных экспериментальных методов, среди которых рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция/десорбция азота, потенциометрическое титрование и синхронный термический анализ. Адсорбционную емкость по отношению к CO_2 оценивали посредством термопрограммируемой десорбции.

В работе подтверждено, что механохимический синтез является перспективным способом получения различных материалов с уникальными свойствами. Подобный процесс – синтез пористых кремнийоксиуглеродных композитов – может быть осуществлен при невысокой температуре, используя активированный уголь и белую сажу в качестве сырья. Получаемые таким образом материалы обладают однородной аморфной структурой, что связано с особенностями твердофазного взаимодействия в условиях механического нагружения. При этом вследствие наслоения частиц белой сажи на частицы активированного угля формируется сетевая архитектура Si–O, благодаря чему возможно дальнейшее образование связей Si–O–C, характерных для оксикарбидов кремния. Эти соединения выступают связующим звеном между активированным углем и белой сажой, формируют композитную структуру. Как показали результаты исследования химии поверхности полученных материалов, образование оксикарбидов кремния может быть результатом взаимодействия функциональных группировок активированного угля и белой сажи, в первую очередь фенольных, карбоксильных и силанольных.

Кремнийоксиуглеродные композиты, синтезированные механохимически, обладают микро-мезопористой структурой, параметры которой можно регулировать, изменяя состав исходной смеси, подвергаемой механической обработке. Так, было показано, что при небольших концентрациях белой сажи, существенную долю в объеме пор занимают микропоры. При дальнейшем увеличении концентрации белой сажи получаемые композиты становятся в значительной степени мезопористыми. Исследования адсорбционной эффективности кремнийоксиуглеродных композитов при поглощении диоксида углерода показали, что с ростом массовой доли белой сажи в исходной смеси имеется тенденция к увеличению их адсорбционной емкости. Ключевым фактором в данном случае является химия поверхности композитных материалов, которая при высоком содержании белой сажи представлена в основном различными силанолами. Между этими группами и молекулами диоксида углерода возможно формирование слабой связи, что подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Автор выражает благодарность научному руководителю, д.т.н., проф. Смирнову Н.Н. Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы:

1. Jacobson M. Z. Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – Т. 2. – С. 148-173.
2. Li B., Duan Y., Luebke D., Morreale B. Advances in CO_2 capture technology: a patent review // *Applied Energy*. – 2013. – Т. 102. – С. 1439-1447.
3. Siegelman R. L., Kim E. J., Long J. R. Porous materials for carbon dioxide separations // *Nature Materials*. – 2021. – Т. 20. – С. 1060-1072.
4. Raganati F., Chirone R., Ammendola P. CO_2 capture by temperature swing adsorption: working capacity as affected by temperature and CO_2 partial pressure // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2020. – Т. 59. – С. 3593-3605.

5. Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Т. 101. – С. 4817-4856.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ГАФНАТА ГАДОЛИНИЯ.

А.В. Гуськов

Россия, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
a.gus@igic.ras.ru

Гафнат гадолия, $Gd_2Hf_2O_7$, высокотемпературный двойной оксид структурного типа пироксид $Fd3m$. Это соединение не имеет структурных превращений до 2800 К. Материалы на основе $Gd_2Hf_2O_7$ представляют интерес в качестве теплозащитных (ТВС), коррозионностойких (ЕДС) покрытий газотурбинных установок, материалов атомной промышленности, а также диэлектриков, твердых электролитов, сцинтилляторов. Целью данной работы стало измерение молярной теплоемкости гафната гадолия в интервале температур 315-1345 К для дальнейшего термодинамического моделирования высокотемпературных равновесий с его участием, изучение термического расширения и теплопроводности $Gd_2Hf_2O_7$.

Гафнат гадолия синтезировали обратным осаждением, идентифицировали методами химического, рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов. Теплоемкость $Gd_2Hf_2O_7$ измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и может быть представлена в виде уравнения Майера-Келли:

$$(1) \quad C_{p,m}, \text{ Дж}/(\text{моль К}) = 254.64 + 0.034306 T - 3470633/T^2, \quad R^2 = 0.9993$$

Из температурной зависимости молярной теплоемкости рассчитаны приращение энтальпии $H_T - H_{298}$, энтропия ($S_T - S_{298}$) и приведенная энергия Гиббса $\Phi_T - \Phi_{298}$.

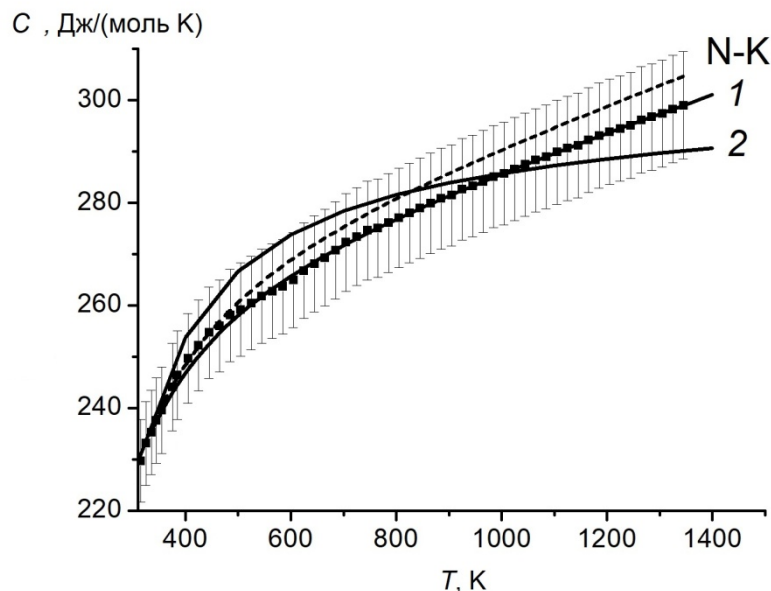


Рис.1 1-Теплоемкость $Gd_2Hf_2O_7$ 315-1345 К; N-K – расчет теплоемкости $Gd_2Hf_2O_7$ по Нейману-Коппу; 2 – [1].

Зависимость теплоемкости гафната гадолия на рис.1 (кривая 1), полученная нами, представлена с максимальным доверительным интервалом для метода DSC. Для сравнения пунктирной линией показана оценка теплоемкости, рассчитанная по Нейману-Коппу из температурных зависимостей теплоемкостей простых оксидов. Различие между расчетной и экспериментальной кривыми находится в пределах экспериментальной неопределенности и может

быть обусловлено разными типами кристаллических решеток гафната гадолиния и исходных оксидов. Кривая 2 соответствует данным, полученным в [1] методом *drop*-калориметрии в интервале температур 996 - 1738 К дифференцированием экспериментальной температурной зависимости $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ с экстраполяцией к значению теплоемкости при 298.15 К. Значение $C_p(298.15 \text{ К})$ рассчитано по Нейману-Коппу и, таким образом, интервал температур 298.15 -996 К не перекрыт экспериментальными данными. Хотя кривая 2 располагается целиком в области неопределенности DSC, ее общий вид существенно отличается от полученной нами зависимости (кривая 1) и рассчитанной по правилу Неймана-Коппа (кривая N-К). Интегрирование ур. 1 для расчета значений $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ К})$ показало, что температурные зависимости приращения энтальпии, полученные нами и в работе [1], отличаются не более чем на 2%, т.е. фактически совпадают в пределах экспериментальных погрешностей. Это означает, что дифференцирование температурной зависимости приращения энтальпии, полученной методом *drop*-калориметрии, может привести к существенным искажениям реального температурного хода теплоемкости. Теплоемкость гафната гадолиния в числе других физических характеристик в интервале 373 – 1073 К измерена в работе [2] методом DSC, однако использование гелия, имеющего высокую теплопроводность, в качестве защитной атмосферы привело к завышению теплоемкости в 1.5 – 2 раза.

Термическое расширение изучали методом дилатометрии на установке NETZSCH DIL 402C (ИМЕТ РАН) в интервале температур 294 – 1468 К. Показано, что температурная зависимость термического расширения $\Delta L/L_{298}(T)$ на участке температур 473-1468 К носит линейный характер, а относительный коэффициент линейного расширения $\alpha_{298} = (dL_T/dT)/L_{298}$ остается постоянным и равен $13.87 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Температуропроводность (α , m^2/sec) определяли методом лазерной вспышки в интервале 300-1000 К с шагом 100 К. Плотность образца составила $\rho = 6.67 \text{ g/sm}^3$.

Теплопроводность (k , $\text{W} \times \text{m}^{-1} \times \text{K}^{-1}$), рис.2, рассчитана по уравнению [3]:

$$k = \alpha \times \rho \times C_{p,m} / [M \times (1 - 4/3 \times \rho / \rho_R)], \quad (2)$$

где M - молекулярная масса, ρ_R – рентгеновская плотность.

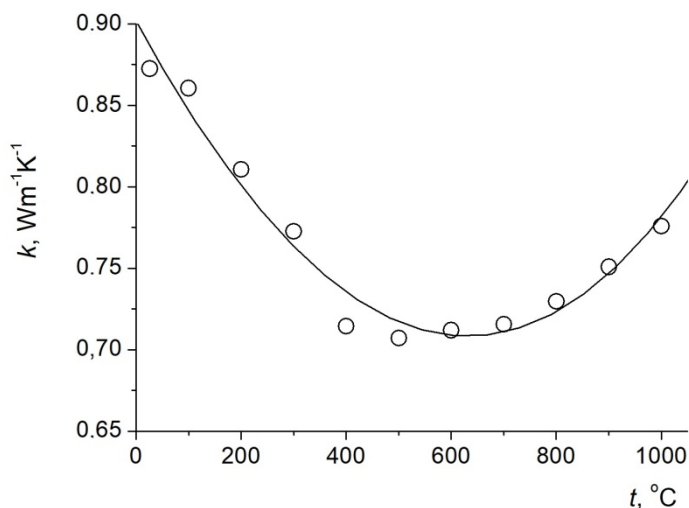


Рис.2 Теплопроводность $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Полученные результаты могут быть использованы для моделирования как высокотемпературных равновесий, так и разработки технологий высокотемпературных материалов на основе двойного оксида $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Автор выражает признательность научному руководителю д.х.н. К.С. Гавричеву, д.х.н. Ю.Ф. Каргину, к.х.н. А.В. Хорошилову и к.х.н. П.Г. Гагарину.

Список литературы:

1. Babu R., et al. // J. Alloys Compd. 1998. V.265. P.137.
2. López-Cota F.A., et al. // J. Am. Ceram. Soc. (2017). V.100. P. 1994–2004.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМЫ НА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННУЮ ОКСИДАМИ ФЕРРИТНУЮ СТАЛЬ.

Демин А.С.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, cash@bk.ru

Введение

Разработка материалов для активной зоны реакторов является важной проблемой при создании новых реакторов деления и синтеза. Эксплуатационные свойства новых материалов должны быть существенно лучше по сравнению с имеющимися. Ферритные дисперсно - упрочненные оксидами стали представляют интерес для использования в термоядерных реакторах (ТЯР). Эти стали получают методом механического легирования порошков сплавов добавлением ультрадисперсного порошка оксида Y_2O_3 с последующей экструзией или горячим изостатическим прессованием, при которых протекают сложные процессы, включающие фрагментацию, растворение и распад исходных частиц Y_2O_3 и выделение новых сложных оксидов.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния импульсного радиационного воздействия на структуру ДУО сталей состава 16Cr-4Al-2W-0,3Ti-0,3Y₂O₃ (КЗ), в связи с предполагаемым использованием этих сталей для задач ТЯР.

Для проведения данной работы использовалась установка Плазменный фокус (ПФ) «Вихрь», среднего энергозапаса с энергией конденсаторных батарей в интервале 0,5-6 кДж. В установке используется камера мейзеровского типа, модернизированная для проведения материаловедческих работ. В экспериментах в качестве рабочего газа использовался гелий; плотность мощности пучка быстрых ионов гелия составляла $q \sim 10^8$ Вт/см², для плазмы $q \sim 10^7$ Вт/см², время воздействия импульса энергии на образец-мишень $\tau \sim 50-100$ нс. В процессе экспериментов образцы облучали различным числом импульсных воздействий: $N = 10$, $N = 20$ и $N = 30$.

Эрозия ДУО стали при облучении

Взвешивание облученных образцов показало среднюю убыль массы за импульс (скорость эрозии) в пределах $\Delta m \approx (0,8 - 1,5) \cdot 10^{-5}$ г при числе импульсных воздействий: $N = 20$ и $N = 30$. Пересчет на толщину слоя, испаренного за 1 импульс, по формуле $h = 4\Delta m / (\rho \pi d^2 N)$ (ρ – плотность материала, d – диаметр зоны облучения) дает оценочную величину $h_{DUO} \approx (0,01 - 0,02)$ мкм/имп. Это несколько меньше, чем скорость эрозии ниобия ($h_{Nb} \approx 0,05$ мкм/имп), облученного в ПФ потоками ионов гелия (ИГ) и гелиевой плазмы (ГП) примерно в таком же режиме [1], и ниже скорости эрозии W ($h_W \approx 0,03$ мкм/имп) после воздействия в ПФ ионов дейтерия и дейтериевой плазмы в близких условиях облучения – при $q_i \approx 10^8$ Вт/см², $t_{имп} \approx 1$ мкс, $N = 10$.

Таким образом, эрозионные свойства исследуемой ДУО стали в условиях реализованного режима пучково-плазменных импульсных воздействий в установке ПФ оказались, по крайней мере, не хуже, чем у облученных примерно в таком же режиме тугоплавких металлов – вольфрама и ниобия.

Поверхностный рельеф и микроструктура

На рис. 1 представлены микрофотографии участков поверхности образцов ДУО стали, облученных импульсными потоками ИГ и ГП в установке ПФ, сделанные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

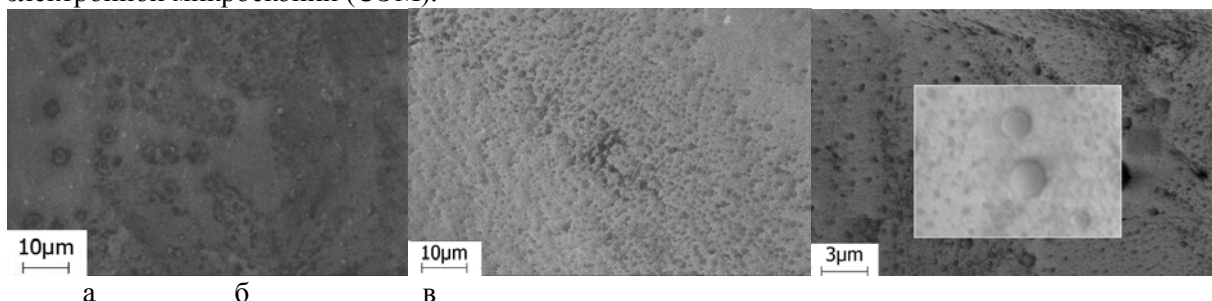


Рис. 1. - Микрофотографии участков облученной поверхности образцов ДУО стали после пучково-плазменных воздействий в установке ПФ при $q = 10^7 - 10^8$ Вт/см², $\tau \sim 50-100$ нс с различным числом импульсов: а – обр. №4, $N = 10$ имп.; б – обр. №3, $N = 20$; в – обр. №1, $N = 30$. СЭМ

В реализованном режиме облучения образцов ДУО стали, пучково-плазменное воздействие на материал мощных радиационных потоков привело к оплавлению поверхностного слоя (ПС) с

образованием волнообразного рельефа поверхности и наличием на ней типичных для подобной радиационно-термической обработки дугообразных гребней волн. Интересно, что при минимальном числе импульсных воздействий ($N = 10$) на облученной поверхности образца-мишени появилось небольшое число дисперсных микрочастиц сферообразного вида. С увеличением же числа импульсных воздействий число таких микрочастиц и их размеры несколько возросли. Наиболее отчетливо они наблюдаются на рис. 1в.

Исследование элементного состава облученной поверхности, выполненное методом рентгеноспектрального анализа (РСА), показало, что наблюдаемые микрочастицы сферического вида, вероятнее всего, представляют собой оксид иттрия.

Число импульсов	Параметр решетки, А	D, А	\square , %
Исходный образец	2,885	1757	0,139
20 импульсов	2,880	960	0,196
30 импульсов	2,879	933	0,262

Табл. 1. - Параметры решетки, размер кристаллитов (D), внутреннее напряжение (\square) кристаллографической решетки в поверхностном слое

Из таблицы 1 следует, что периоды решётки после облучения уменьшаются по сравнению с периодом решетки исходного образца. Это может быть связано с возникновением напряжений I рода (макронапряжений) в ПС образцов после многократного нагрева под действием энергии импульсов плазмы с последующим плавлением и кристаллизацией. При этом предположительно образуются локальные области с различной степенью облучения и как следствие различной степенью деформации по отношению к поверхности исходного образца (в центре пятна более интенсивные изменения в результате более высокой мощности воздействия), а по краям, где интенсивность воздействия снижается, более слабые. Также уменьшение параметра решётки может быть связано с изменением состава твердого раствора за счет перераспределения элементов в поверхностном слое при проплавлении.

Выводы:

1) С использованием установки ПФ “Вихрь” исследовано воздействие мощных импульсных потоков ионов гелия и гелиевой плазмы на образцы ДУО стали. Испытания, проведенные с варьированием числа импульсной нагрузки в интервале от 10 до 30 воздействий, показали достаточно высокую термическую и радиационную стойкость стали и отсутствие микро- и макротрещин на облученной поверхности. При этом скорость испарения и радиационного распыления слабо изменяется с увеличением числа импульсных воздействий потоков энергии на материал и составила величину $h_{ДУО} \approx (0,01 - 0,02)$ мкм/имп (убыль массы при 20 и 30 импульсных разрядах составляет соответственно $\sim 0,02\%$ и $\sim 0,07\%$).

2) Облученная поверхность после многократного расплавления под действием импульсной радиационно-термической нагрузки мощными пучками ионов гелия и гелиевой плазмы приобрела волнообразный характер с включениями сферообразных дисперсных микрочастиц второй фазы, содержащих, в основном, иттрий, кислород, алюминий, железо, титан. Размер видимых частиц второй фазы лежит в пределах микронного и субмикронного масштабов.

3) Величина микродеформации, характеризующая степень искажения кристаллической решетки, увеличивается по сравнению с исходным образцом с ростом числа импульсных воздействий.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00 и при финансовой поддержке МАГАТЭ (контракт IAEA CRP No. 24080).

Список литературы

1. Пименов В.Н., Масляев С.А., Дёмина Е.В., Ковтун А.В., Сасиновская И.П., Грибков В.А., Дубровский А.В. Взаимодействие мощных импульсных потоков энергии с поверхностью вольфрама в установке Плазменный Фокус // Физика и химия обработки материалов. – 2008. - №3. - С.5-14.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОРФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Cu-Zn) ПОКРЫТИЙ

Денисова А.Г.

Россия, ФГБОУ ВО «Тольяттинский государственный университет», *aliona.denisova.tlt@gmail.com*

Группы исследователей отмечают перспективность каталитического метода, как одного из этапов, при очистке сточных вод и газовых выбросов [1-3]. Для проведения каталитических процессов необходимы катализаторы с определенным набором характеристик и свойств. На сегодняшний день большинство катализаторов имеют в качестве основы – носителя пористый оксид алюминия или оксид кремния в виде сферических гранул, колец, цилиндров и других форм, на которые впоследствии наносят активный материал, содержащий различные металлы, в том числе благородные [4, 5]. Однако у данных носителей присутствуют недостатки [6], поэтому среди нанесенных катализаторов интерес вызывают цельнометаллические, в которых в качестве основы – носителя используется металлическая сетка [4, 5].

Известно, что наиболее эффективными катализаторами являются те, которые содержат в своем составе два компонента и более [2]. Однако наличие благородных металлов в составе катализатора ведет к увеличению его стоимости. Поэтому актуальной задачей является создание таких материалов на металлических носителях, содержащих в своем составе только неблагородные металлы и их оксиды, которые впоследствии могли быть использованы в качестве эффективных цельнометаллических катализаторов.

В настоящей работе представлены результаты исследования морфологии и химического состава биметаллических (Cu-Zn) покрытий, полученных методом электроосаждения из раствора электролита с различной концентрацией одного из компонентов в нем.

Покрытия получали методом электроосаждения. Использовали три типа водных растворов электролитов, содержащих нитрат меди – 10 г/л и нитрат цинка – 50 г/л, или 100 г/л, или 200 г/л для электролитов №1, №2 и №3 соответственно. Электроосаждение проводили при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке при гальваностатическом режиме в течение 15 минут с использованием потенциостата-гальваностата Elins ПИ-50PRO3. В качестве анода использовалась медная пластина, в качестве катода – сетка из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т. Отношение площади анода к площади катода составляло 2:1. Исследовали морфологию и элементный состав полученных электролитических покрытий, а также оценивали выход по току каждого элемента в покрытии.

Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности образцов покрытий, полученных при электроосаждении в электролитах №1 – №3 представлены на Рис.1 а – в. Покрытия, полученные в электролите №1 (Рис.1а) представляют собой кристаллиты меди, которые объединены в более крупные образования микронных размеров, между которыми находятся нанопластины цинка, однако визуально их практически не заметно из-за интенсивного роста меди. Исследование химического состава таких покрытий показало наличие около 47,7 масс.% – Zn и 52,3 масс.% – Cu (Рис.1г). Однако покрытия рыхлые и сильно осыпаются.

Микрофотографии поверхности образцов, полученных при электроосаждении в электролите №2 показали, что образцы представляют собой равномерные покрытия толщиной до 15 – 20 мкм. На рис.1б представлена морфология полученных покрытий, где можно различить медные кристаллиты размером около 1 мкм и наличие цинковых пластин. Содержание цинка в покрытии по сравнению с образцами, полученными из электролита №1, увеличилось на 4 - 5 масс.% (Рис.1г). По значениям массы конечного электролитического осадка и результатам элементного состава покрытия, была произведена оценка выхода по току каждого элемента (медь и цинк) отдельно. Для покрытия, полученного в электролите №2, выход по току меди составляет приблизительно 17,4 %, а для цинка – 18,5 %.

Морфология поверхности покрытий, полученных в электролите №3 (Рис.1в), существенно отличается от морфологии покрытий, полученных в электролитах №1 и №2. Поверхность покрытий толщиной около 20 мкм представлена кристаллитами меди размером до 1 мкм, которые образуют более крупные микронные агломераты, окруженные и покрытые нанопластинами цинка. Химический состав покрытий, полученных в электролите №3, изменился в сторону увеличения количества цинка до 57,6 масс.% (Рис.1г). Выход по току цинка составил больше 30%, а меди больше 20%.

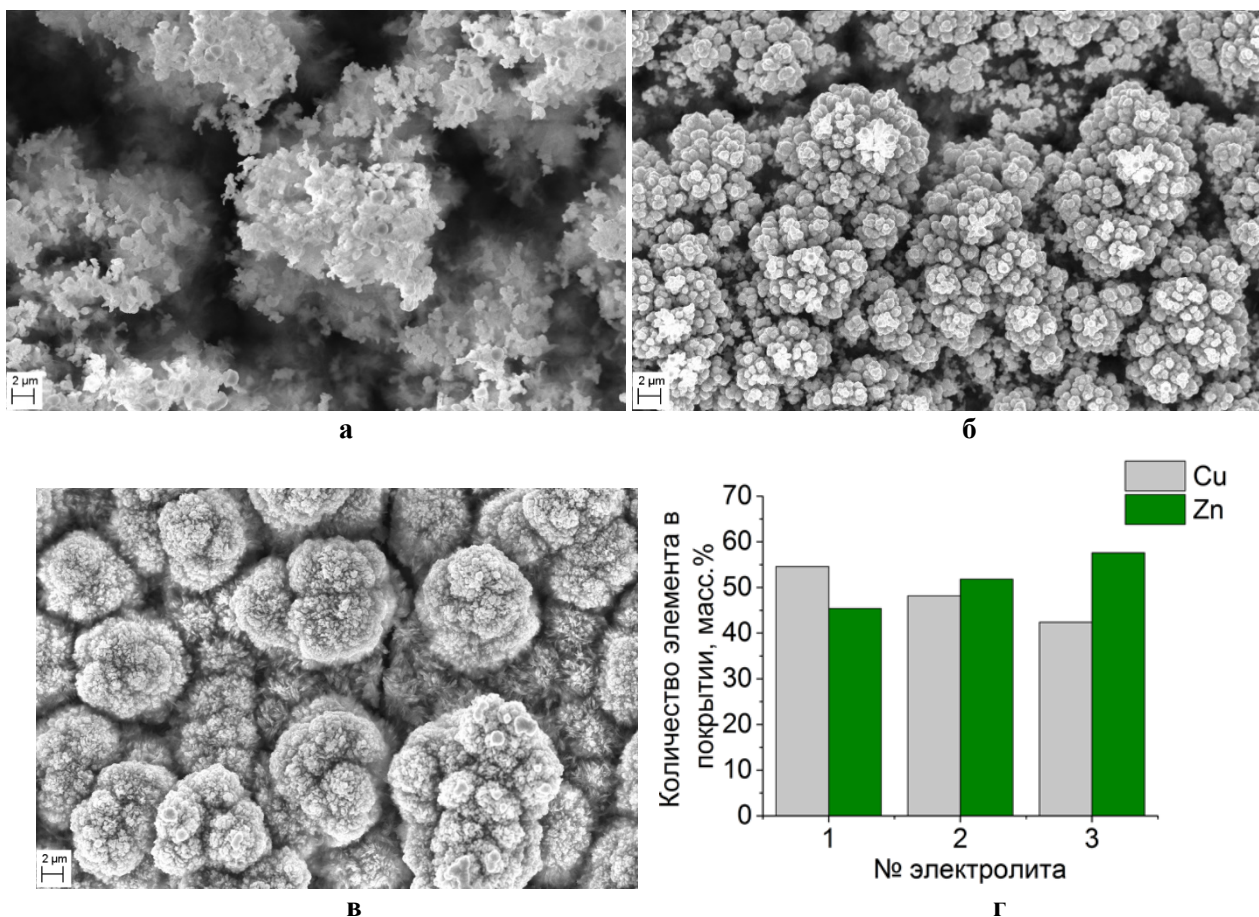


Рис. 1. – СЭМ изображения морфологии поверхности биметаллических (Cu-Zn) покрытий, полученных при электроосаждении в электролитах №1 (а), №2 (б), №3 (в) с различной концентрацией нитрата цинка и их химический состав (г)

Таким образом, с увеличением азотнокислого цинка в электролите увеличилось содержание цинка в покрытии. Однако при увеличении добавки нитрата цинка в электролит в два раза (с 100 г/л до 200 г/л) количество цинка в покрытии увеличивается только на 6 - 7 масс.%, морфология поверхности при этом существенно меняется. Можно предположить, что образцы покрытий, полученные в электролите №3, имеют более развитую поверхность благодаря наличию микрокристаллов меди, окруженных и покрытых нанопластинами цинка.

Список литературы:

1. Mehmet A. Oturan Electrochemical advanced oxidation technologies for removal of organic pollutants from water / Mehmet A. Oturan // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. – Vol.21 (14). – pp. 8333–8335.
2. Фаттахова А.М., Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А. Совершенствование способов очистки трудноокисляемых сточных вод // Вестник СГАСУ. Градостроительство и архитектура. – 2013. – № 4 (12). – С. 37-42.
3. Yao, J., Choi, J. S., Yang, K. S., Sun, D., Chung, J. S. Wire-mesh honeycomb catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃ // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2006. – Vol. 23(6). – pp 888–895.
4. Zhang, T., Chen, M., Gao, Y., Zheng, X. Preparation process and characterization of new Pt/stainless steel wire mesh catalyst designed for volatile organic compounds elimination // Journal of Central South University. – 2012. – Vol.19 (2) - pp. 319 – 323.
5. Платиновые катализаторы на теплопроводящей металлической подложке в реакции окисления СО / А.Н. Субботин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2005. – № 3. – С. 52-56.
6. Стайлз Э. Носители и нанесенные катализаторы / Э. Стайлз. – М. : Химия, 1991. – 230 с.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВОВ CU-GA И CU-GA-NI ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ ПОТОКОВ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ

Епифанов Н.А.

Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, tophix94@gmail.com

Введение

Сплавы на основе меди находят широкое применение в различных областях техники благодаря удачному сочетанию физико-механических, электрических свойств, коррозионной стойкости. Эти уникальные характеристики медных сплавов могут быть использованы и в установках термоядерного синтеза (ТЯР), где материалы будут подвергаться импульсным ударно-волновым и радиационно-термическим нагрузкам [1]. Так, например, сплавы Cu-Cr-Zr используются в малых установках ТЯР в системах активного охлаждения компонентов, обращенных к плазме. С этой же целью сплав CuCrZr был выбран в качестве материала для элементов теплоотвода в международном термоядерном экспериментальном реакторе (ITER) и является основным материалом-кандидатом в ряде проектов реактора ДЕМО [2 - 4]. Рассматривается также применение медных сплавов на основе других систем легирования. Инструментом для оценки стойкости материала в жестких условиях ТЯР служат установки типа Плазменный фокус (ПФ), которые позволяют моделировать происходящие там процессы. Возможность генерации одновременно мощных потоков высокоскоростной плотной плазмы (скорость $\sim(2-3) \cdot 10^7$ см/с) и быстрых ионов с энергиями в диапазоне сотен килоэлектронвольт, малые времена воздействия импульсных потоков энергии (50-100 нс) и большие плотности мощности излучений (до 10^{12} Вт/см²) выгодно отличают установки ПФ, обладающие при этом относительной простотой и дешевизной по сравнению с классическими ускорителями частиц и плазмы.

Методика эксперимента

Исследуемые сплавы состава Cu - 10at%Ga и Cu - 10 at%Ga - 4 at%Ni были получены выплавкой в вакуумной печи СШВЛ-16 в графитовых тиглях и представляли собой твердые растворы галлия и никеля в меди. Образцы имели форму таблеток диаметром $\square = 9$ мм и толщиной 2 мм. Облучение проводилось в установке ПФ "PF- 1000" (Польша) с энергетическим запасом 600 кДж; в качестве рабочего газа использовали дейтерий при давлении в камере $P = 470$ Па. Было проведено две серии экспериментов. В первом случае (Эксперимент №1) образцы были закреплены вблизи переднего или заднего торца шестигранной трубы, изготовленной из стали марки 10X12Г20В (рис. 1а), таким образом, что находились соответственно на 15 или на 40 см от анода установки. Во втором случае (Эксперимент №2) их помещали на обращенной к пучково-плазменному потоку стенке барабана-держателя, изготовленного из стали X18Н9Т и отстоящего от анода на расстоянии 12 см (рис. 1б). Во всех экспериментах облучаемые образцы-мишени располагались в катодной области камеры ПФ. В результате такого расположения на образец №1 воздействовала только дейтериевая плазма (ДП), так как стенка трубы экранировала образец от потока быстрых ионов дейтерия (ИД), на остальные же образцы действовали совместно оба потока - ИД и ДП. Параметры облучения образцов сплавов в установке PF-1000 приведены в табл. 1. Энергетическое воздействие на сплавы варьировалось не только за счет изменения их расстояния от анода, но и за счет смещения образцов сплавов от оси камеры ПФ, поскольку угол конуса разлета генерируемых в ПФ быстрых ионов составляет $\sim 40^\circ$, а телесный угол расходимости самой мощной компоненты ионного пучка - лишь $\sim 7-10^\circ$.

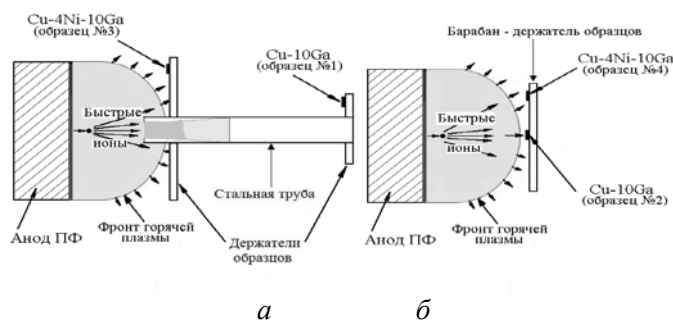


Рис. 1. - Схема расположения образцов при облучении в камере ПФ. а – эксперимент №1, б – эксперимент №2

После эксперимента образцы исследовали на растровом электронном микроскопе EVO 40 фирмы Zeiss, оснащенный приставкой для рентгеноспектрального анализа, на оптическом металлографическом микроскопе Neophot и оптическом микроскопе МБС-10.

Регистрация рентгенодифракционных спектров исходных образцов и образцов после радиационного воздействия проведена в $\text{CuK}\alpha$ – излучении на рентгеновском дифрактометре “Ultima IV” фирмы “Rigaku” (Япония), оборудованным вертикальным гониометром и высокоскоростным полупроводниковым детектором “D/teX”. Интервал углов съёмки $2\theta = (38,0 - 110,0)$ град., шаг 0,02 град., скорость 2 град/мин. Исследования фазового состава и определение периодов решетки образцов выполнены с использованием базы данных ICDD в программном комплексе PDXL.

Микротвердость определяли методом инструментального индентирования (параметры H_{it} , HV^*) и методом восстановленного отпечатка (HV) на микротвердомере Shimadzu DUH-211S (Япония) с использованием алмазного индентора Виккерса с квадратным основанием (угол между гранями 136°) по стандартам при нагрузке $F_{max} = 50$ мН (5,01 г) и времени выдержки 5 с.

Выводы

1. В установке Плазменный фокус PF-1000 проведено облучение образцов сплавов Cu-10%Ga и Cu-10%Ga-4%Ni импульсными потоками высокотемпературной дейтериевой плазмы с плотностью мощности в диапазоне $q_{пл} = 10^7 - 10^9$ Вт/см² при длительности каждого импульса $\tau_{пл} = 10^{-7}$ с и ионов дейтерия с $q_{и} = 10^8 - 10^{11}$ Вт/см² при $\tau_{и} = 5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ с.

2. При проведении рентгеноструктурных исследований обнаружено, что ионно-плазменная обработка исследуемых сплавов в установке ПФ несколько снижает период решетки в облученных поверхностных слоях, причем с увеличением мощности импульсных потоков энергии этот эффект становится заметнее. Предположительно, это связано с действием остаточных макронапряжений, поскольку существенного изменения состава поверхностных слоев не выявлено.

3. Зафиксировано изменение текстуры в приповерхностных слоях облученных образцов до глубины несколько микрон, вызванное, по-видимому, направленной кристаллизацией в условиях высокого градиента температуры, ориентированного перпендикулярно облучаемой поверхности образца. Отмечена корреляция между типом возникшей текстуры и характером распространения линий скольжения с формированием «блочной» структуры.

4. Обнаружена общая тенденция снижения микротвердости по Виккерсу (как кинетической, так и определяемой по восстановленному отпечатку) исследуемых образцов медных сплавов в результате облучения в установке ПФ по указанным режимам. Вероятной причиной является термическое воздействие, приводящее к плавлению и кристаллизации поверхностного слоя, поскольку концентрация в нем легирующих элементов после облучения снижается незначительно.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00328-21-00 и поддержана Международным Агентством по Атомной Энергии, Контракт No. 23664

Список литературы:

1. М.Л. Субботин, Д.К. Курбатов, Е.А. Филимонова. Обзор состояний исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире. ВАНТ, сер Термоядерный синтез. 2010. Вып.3. с. 55 – 74.
2. A. Hernández-Pérez, M. Eddahbi, M.A. Monge, A. Muñoz, B. Savoini. Microstructure and mechanical properties of an ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy processed by equal channel angular pressing. Fusion Engineering and Design Volumes 98–99, 2015, pp. 1978-1981
3. J.Y. Park, Y. Il Jung, B.-K. Choi, J.-S. Lee, Y.H. Jeong, B.G. Hong. Investigation on the microstructure and mechanical properties of CuCrZr after manufacturing thermal cycle for plasma facing component, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 916e919, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.157>
4. Alexandra J. Cackett, Joven J.H. Lim, Przemysław Klups, Andy J. Bushby, Christopher D. Hardie. Using spherical indentation to measure the strength of copper-chromium-zirconium. Journal of Nuclear Materials. 511 (2018) 610-616.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Катаев В.С.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова Российской академии наук, fun.hekax3@gmail.com

Метод импульсной лазерной абляции твердой мишени в жидкой среде является перспективным физическим методом получения коллоидных нанодисперсных систем, основными особенностями которых является: химическая чистота получаемых продуктов, относительная простота реализации и контроля процесса абляции, получение наночастиц из многокомпонентных мишеней и др. При облучении металлических мишеней с использованием метода лазерной абляции происходит образование наночастиц оксидов металлов.

Получаемые, таким образом, коллоидные растворы, имеют потенциальное применение в таких областях, как медицина (применение наночастиц в качестве антибактериальных и дезинфицирующих средств), сельское хозяйство (использование наночастиц в качестве биоактивных стимулирующих добавок, позволяющих повысить урожайность агрокультуры) [1-3].

Схема процесса лазерной абляции представлена на рисунке 1.



Рис. 1 - Схема процесса лазерной абляции металлической мишени в жидкой среде для получения коллоидных наносистем [4]

С использованием метода импульсной лазерной абляции были получены и исследованы водные коллоидные растворы на основе наночастиц Fe, Zn, Co, Mn, Ag и Co. Для исследования склонности к коагуляции и седиментации наночастиц, образуемых в водной среде, проводилось исследование стабильности коллоидных наносистем посредством измерения величины дзета-потенциала. Распределение по размерам агрегатов частиц определялось методом динамического рассеяния света. Концентрацию исследуемого элемента в растворе определялась с использованием атомно-адсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии. Исследование морфологии и размеров наночастиц проводилось с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

На рисунке 2 представлен снимок ПЭМ исследованного коллоидного раствора на основе наночастиц оксида железа.

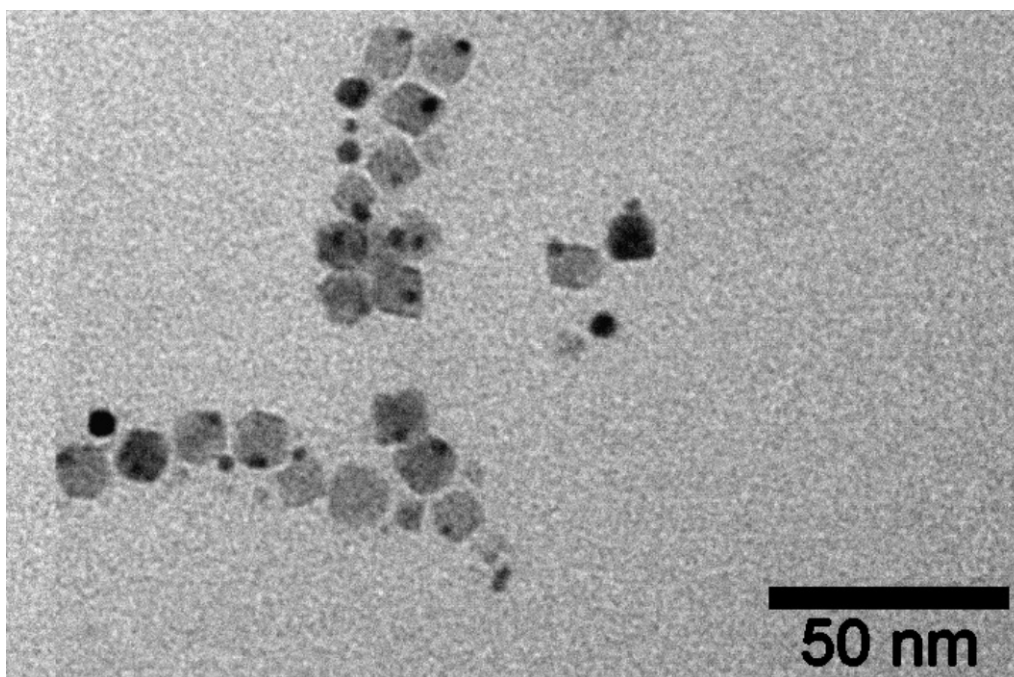


Рис. 2 – ПЭМ-снимок исследуемого гидрозоля на основе наночастиц оксида железа

В результате исследования полученного гидрозоля оксида железа было установлено, что образуемые наночастицы имеют средний размер около 10 нм. При анализе стабильности раствора были получены значения дзета-потенциала в диапазоне от 20 до 41 мВ, что свидетельствует о устойчивости гидрозоля к коагуляции и агрегации. В случае исследования концентрации железа в растворе с использованием спектроскопических методов, значения могут варьироваться от 20 до 50 мг/л, в зависимости от длительности облучения.

Выражаю благодарность своему научному руководителю, к.т.н, с.н.с лаборатории №24 Федотову Михаилу Александровичу, в проведении данной исследовательской работы.

Список литературы:

1. Xu, L., Wang, Y. Y., Huang, J., Chen, C. Y., Wang, Z. X., & Xie, H. (2020). Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. *Theranostics*, 10(20)
2. Mittal Deepti, Kaur Gurjeet, Singh Parul, Yadav Karmveer, Ali Syed Azmal (2020). Nanoparticle-Based Sustainable Agriculture and Food Science: Recent Advances and Future Outlook. *Frontiers in Nanotechnology*. Vol.2
3. Singh, Vijeta & Singh, Sunishtha & Chauhan, Vandana & Shukla, Shikha & Vishnolia, Krishan. (2020). *Applications of Nanoparticles in Various Fields*
4. Herbani, Yuliati & Irmaniar, Irmaniar & Nasution, R & Masse, S. (2018). Pulse laser ablation of Au, Ag, and Cu metal targets in liquid for nanoparticle production. *Journal of Physics: Conference Series*.

НАНОЧАСТИЦЫ ТЬ-SnO₂ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТИБИОТИКОВ: СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Колоколов Д.С.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, kolokolov.d@gmail.com

Загрязнение вод фармацевтическими субстанциями в последние десятилетия становится экологической проблемой глобального масштаба. Существующие в настоящее время технологии очистки не позволяют избежать попадания антибиотиков в сточные воды и блоки очистных сооружений, где есть вероятность их контакта с микроорганизмами различной природы, что может привести к появлению лекарственно-устойчивых штаммов бактерий. Для решения этой проблемы предложено удалять загрязнители из сточных вод путем их фотодеградации под действием видимого излучения в присутствии допированных наночастиц широкозонных полупроводников. К настоящему моменту в литературе отсутствует однозначное мнение о том, какой параметр наночастиц является

определяющим для улучшения фотокаталитических свойств. В ряде работ обсуждается, что на них влияет не только природа допанта и его концентрация, но также наличие кислородных вакансий и дефектов в кристаллической структуре матрицы, а также форма наночастиц.

Одной из наиболее перспективных матриц для допирования является дешевый и легко получаемый диоксид олова с тетрагональной структурой типа рутила, толерантной к замещению в кристаллической решетке. Среди широкого круга 4f-элементов (использование которых в качестве допантов позволяет оценить степень загрязнения фотокатализатора путем измерения его фотолюминесценции), Tb³⁺ выделяется за счет наличия интенсивного зеленого свечения в видимой области спектра, высокой квантовой эффективности, коммерческой доступности, простоте работы с исходными солями и меньшей степени концентрационного тушения люминесценции в сравнении с другими ионами ряда лантаноидов. Структурные параметры допированного SnO₂ могут быть изменены путем получения наночастиц различной формы с использованием широко распространенных, недорогих и легко масштабируемых «мокрых» методов. В связи с этим, данная работа посвящена синтезу наночастиц различной формы на основе допированного тербием диоксида олова и управлению их фотокаталитической активностью.

Были получены 2 концентрационные серии наночастиц Tb-SnO₂ различной морфологии: сферическая с размерами менее 5 нм при помощи метода соосаждения и кубическая с размерами менее 10 нм с использованием гидротермальной обработки. Концентрация тербия составила 5, 15 и 25 мол.%. Полученные образцы были комплексно охарактеризованы методами РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, КР-спектроскопии и РФЭС, определены дзета-потенциал и гидродинамические размеры. По данным РФА дополнительных фаз не обнаружено. Тербий полностью вошел в структуру матрицы, о чем свидетельствует отсутствие его следов в надосадочных жидкостях. Квантово-химическими методами определено положение допанта в структуре матрицы, рассчитаны зонная структура и плотность состояний, показано наличие в запрещенной зоне уровней с низкой интенсивностью.

Изучение фотокаталитических свойств образцов проводилось путем фотодеградации модельного красителя метиленового голубого и широко распространенного в животноводстве антибиотика окситетрациклина с использованием коммерчески доступной лампы Onlight, положение максимумов излучения которой близко к обнаруженным в зонной структуре энергетическим переходам. Это объясняет наличие фотокаталитической активности в видимом свете у образцов со значением запрещенной зоны около 3.8 эВ.

Проведенный комплексный анализ факторов, определяющих эффективность фотокатализа для обоих загрязнителей, продемонстрировал наличие экспоненциальной зависимости процента фотодеградации загрязнителя от соотношения вакансий и дефектов в фотокатализаторе.

Обнаруженный факт позволяет регулировать фотокаталитическое поведение наночастиц за счет направленного изменения их структурных параметров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-03-00762 А «Разработка подходов к компьютерному моделированию процессов роста наночастиц из растворов: теоретическое и экспериментальное исследование на примере диоксида олова – материала с фотокаталитической активностью»). Исследования были проведены на базе ресурсных центров: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава и вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”» Научного парка СПбГУ. Автор выражает благодарность научным руководителям к.ф.-м.н., доценту Вознесенскому М.А. и к.х.н, доценту Осмоловской О.М.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Колоколова Н.Д.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, dmdv.natalie@gmail.com

Гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ является основным компонентом костной ткани человека, что определяет широкое использование его синтетического аналога в различных областях медицины и биотехнологии. При этом новой и активно развивающейся областью применения НАр является косметическая промышленность. Известно, что НАр проявляет антивозрастной эффект за счет стимулирования образования коллагена, что позволяет использовать его в качестве филлеров для морщин. По нашему мнению, не менее перспективным является использование данного свойства НАр в уходовой и декоративной косметике. Современной тенденцией ее развития является разработка

мультифункциональных агентов, которые сочетают в себе два и более свойства, например, крем-корректор с антивозрастным эффектом. В связи с тем, что возрастные изменения кожи часто сопровождаются куперозом и локальным покраснением, данная работа сфокусирована на получении и апробации в качестве косметологической формы наночастиц НАр зеленого цвета.

Получение наночастиц проводили методом осаждения (О), методом гидротермального синтеза (ГТС) и методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой (ГТО). Для придания образцам зеленого оттенка проводили допирование НАр Cr^{3+} . Морфология полученных образцов была изучена методами РФА, ПЭМ, БЭТ, ИК-спектроскопии, РФЭС; был измерен дзета-потенциал и гидродинамический размер полученных наночастиц; количество допанта определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; влияние допирования на цвет наночастиц изучали путем регистрации сняты спектров поглощения и отражения.

Предварительная оценка продуктов синтеза проводилась с позиции чистоты фазового состава и монодисперсности. Было установлено, что образцы, полученные методом ГТС, не удовлетворяют этим требованиям, что, по всей вероятности, связано с формированием большого количества фаз при смешении исходных реагентов, структура которых сохраняется даже в гидротермальных условиях. Образцы, полученные методами осаждения и ГТО, напротив, представляют собой гидроксипатит и демонстрируют однородность размеров частиц, дальнейшая работа проводилась именно с ними.

Для всех образцов показано, что процент вхождения допанта в структуру отвечает заложенному и составляет около 10 мол.%, степень окисления допанта не меняется в ходе синтеза. Успешность допирования подтверждается как изменением параметров элементарной ячейки образцов относительно недопированных аналогов, так и изменением спектров поглощения и отражения (в том числе, по визуальной оценке, образцы имеют зеленый цвет различной насыщенности). Показано, что размеры частиц зависят от условий синтеза и находятся в пределах 20-70 нм на 100-500 нм. Дзета-потенциал имеет отрицательное значение и изменяется при изменении формы и размера частиц.

Комплекс полученных данных о влиянии температуры, длительности и источника гидроксил-ионов на морфологию полученных продуктов, позволил нам сделать вывод о реализации при ГТО неклассического механизма формирования наночастиц – ориентационного присоединения. В методе осаждения при использовании как гидроксида натрия, так и гидроксида аммония в качестве исходных реагентов образуются частицы с размерами около 10 на 20 нм, которые затем срастаются с образованием более крупных частиц, причем эффективность срастания определяется в первую очередь составом реакционной среды. Обнаруженное нами явление открывает широкие перспективы направленного регулирования размеры и формы наночастиц допированного НАр для получения материалов с заданными параметрами.

Для апробации полученных материалов как стабилизаторов эмульсий Пикеринга (эмульсии являются одной из наиболее распространенных форм косметологических средств) были выбраны образцы с минимальными размерами и различным соотношением осей. Установлено оптимальное соотношение неорганического компонента, масла и воды, приводящее к получению стабильных эмульсий с размерами капель около 3 мкм. Показано, что введение в состав фазы масла витамина А, который широко применяется в косметологии для устранения возрастных изменений и гиперпигментации кожи, не приводит к ухудшению стабильности эмульсий, что подтверждает перспективность предложенного нами подхода.

Автор работы выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту кафедры общей и неорганической химии Института химии Осмоловской О.М.; а также Ресурсным центрам СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности», «Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования».

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРО- И ФАЗОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ ТI-В, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Константинов А.С.

Россия, Черноголовка, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, konstanta@ism.ac.ru

Все более растущие требования со стороны промышленности к физико-механическим свойствам традиционных металлов, сплавов и керамик, привели к развитию слоистых композиционных материалов (СКМ) [1-4]. Материалы с характерно выраженной слоистой структурой позволяют сочетать преимущества свойств вязких и упругих слоев. В результате чего удается достигать высоких значений твердости при сохранении требуемых уровней пластичности для материалов деталей самого различного промышленного применения. К процессу получения СКМ в общем виде можно подойти двумя путями: *ex situ* технологии и *in situ* технологии. При получении материалов и изделий по схеме *ex situ* технологий потребуется произвести две и больше технологических операций: получение макрослоев, и их последующая консолидация. В результате процесса производства стоимость конечного изделия возрастает в разы, в соответствии с расходом трудо- и энергозатрат. При этом, в макрослоях возможны нежелательные фазовые переходы, а адгезионная прочность между макрослоями ниже чем при использовании технологий *in situ* [5]. Технологии *in situ* лишены этих недостатков, поскольку формирование макрослоев происходит непосредственно в процессе фазо- и структурообразования. Ярким представителем *in situ* технологий является, разработанная на базе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), технология СВС-сжатия, сочетает в себе процесс горения с совместным воздействием высокотемпературного деформирования, что в свою очередь позволяет за десятки секунд получать СКМ с заданной структурой и свойствами.

В настоящей работе методом свободного СВС-сжатия были получены СКМ на основе боридов титана на титановом сплаве ВТ6 (Ti6Al4V) и изучены особенности их строения (рис.1). В качестве объекта исследования были выбраны материалы на основе борида титана, широко используемого в автомобильной, авиационной, металлургической промышленности, медицине и др. В качестве подложки использовалась пластина из сплава ВТ6 (Ti6Al4V) размерами 90x40 мм и толщиной 2 мм. Для образования соединения TiB и металлической связки титана в количестве 40 масс. % использовались исходные порошки титана марки ПТМ (<150 мкм, 89 масс. %) и аморфного чёрного бора марки Б-99А (1 мкм, 11 масс. %). Такое соотношение позволяет придать пластичность синтезированному материалу при свободном СВС-сжатии.



Рис. 1. Фото образца из материала TiB-40 масс.%Ti, полученного при времени задержки 25 с

В полученных материалах выявлены зоны, обогащенные диборидом титана, и зоны с ориентацией вискероов борида титана вдоль направления течения материала. Установлено, что за счет образования в материале диборидной фазы титана, повышается микротвердость поверхности СКМ до 11 ГПа, которая по мере приближения к подложке снижается до 2,4 ГПа. Текстурированность подтверждается также результатами СЭМ и измеренным комплексом физико-механических свойств.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Бажину П.М., зав. лабу. д.ф.-м.н. Столину А.М.

Список литературы:

1. Зелепугин С. А., Шкода О.А., Лепаква О.К. и др. Синтез металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала системы Ti-TiAl₃ различными методами. - М.: ВИАМ. – 2016. – С. 9.
2. Enginsoy H.M., Bayraktar E., Miskioglu I., Katundi D. Manufacturing of “Ni-Ti” Based Composites from Fresh Scrap Thin Sheets Reinforced with Nb and TiB₂ Through Hot-Forged Bonding: Sandwich Structures // Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series. –2020. –V. 1. –N. –P. 53-59.
3. Jinghuia Z, Caiminga J, Tuo K. A sandwich-structured TiN/BN-C composite interlayer with enhanced performance for Li[*sbn*]S batteries // Journal of Electroanalytical Chemistry. –2020. –V. 862. –№ 113963
4. Серёгин А.В., Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А. Коррозионные исследования слоистых композиционных материалов медицинского назначения // Металлургия машиностроения. –2017. –№ 6. –С. 8-10.
5. Muhammad D. H., Harshpreet S., Zhen H., Peng C. Titanium metal matrix composites: An overview // Composites Part A. –2019. –№121. –P. 418-438.

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ И ГРАНУЛИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ 5Ti+3Si

Кочетков Р.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, numenor@list.ru

В процессах СВС даже незначительное изменение содержания примесных газов может привести к изменению режима горения и характеристик целевых продуктов. В работе исследовалось влияние примесного газовыделения и размера частиц исходных компонентов на скорость горения порошковых и гранулированных смесей 5Ti+3Si и Ti+C. Полученные экспериментальные результаты анализировались с применением конвективно-кондуктивной модели горения, объясняющей сильное влияние примесного газовыделения на скорость фронта. Использование кристаллического кремния с незначительным вкладом в примесное газовыделение впервые позволило изучить тормозящее влияние газов, выделяющихся при прогреве именно частиц титана разных размеров на скорость распространения волны горения. Сформулированные в работе условия прогрева исходных компонентов в зоне прогрева волны горения порошковой смеси позволили предсказать, увеличится или уменьшится скорость горения смесей 5Ti+3Si при переходе от порошковых к гранулированным шихтам. В отличие от порошковых смесей, скорость горения гранулированных смесей монотонно снижается с увеличением размера частиц титана, что связано с эффектом нивелирования влияния примесного газовыделения. Значения скоростей горения гранулированных шихт аппроксимируются одинаковой степенной зависимостью от суммарного размера частиц исходных компонентов, которая в теории распространения фронта пламени в конденсированной гетерогенной среде соответствует линейному закону взаимодействия исходных компонентов. При этом, согласно данным РФА, что кардинально разные зависимости скорости горения от размеров титана для порошковых и гранулированных смесей не связаны с различием в фазовом составе и полноты превращения исходных реагентов.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА СВОЙСТВА Y₂Zr₂O₇, ПОЛУЧАЕМОГО МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ

Кузьменков О.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский НЦ РАН», Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок мкр., 26а, oleg.kuzmenkov@list.ru

Благодаря особенностям структуры и уникальным физико-химическим характеристикам цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) рассматриваются как перспективные материалы для получения термобарьерных покрытий, катализаторов, сенсоров, ионных проводников, а также как матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов. В последнее время большое внимание уделяется совершенствованию способов получения наноразмерной керамики на основе цирконатов

РЗЭ. Такая керамика обладает рядом преимуществ по сравнению с микрокристаллической керамикой: пониженной теплопроводностью, повышенной устойчивостью к радиации и более высокой кислород-ионной проводимостью [1–4]. В данной работе изучено влияние механоактивации (МА) прекурсора на синтез нанокристаллического цирконата иттрия $Y_2Zr_2O_7$, синтезируемого методом соосаждения гидроксидов с последующим прокаливанием.

Соосаждение гидроксидов проводилось 5 % раствором аммиака «хч» из объединенного раствора оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ «хч» и нитрата иттрия $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «хч» с мольным отношением $Y_2O_3 : ZrO_2 = 1 : 2$. МА смеси оксидов и соосажденных гидроксидов проводилась в лабораторной планетарно-шаровой мельнице АГО–2 при центробежном факторе 20 g в течение 30 мин, в барабанах, футерованных диоксидом циркония, с использованием шаров из ZrO_2 диаметром 8 мм. Прокаливание прекурсоров, полученных с применением МА и без МА, проводилось на воздухе в электропечи SNOL 6,7/1300 в диапазоне температур от 600 до 1300 °С в течение 3 часов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK α -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась с шагом 0.02°(2 θ), время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

Результаты РФА цирконатов иттрия, полученных прокаливанием прекурсоров при различных температурах, представлены на рис. 1. На рентгенограммах пики, отвечающие $Y_2Zr_2O_7$ куб. (PDF № 01-081-8080), обозначены «v». Из результатов анализа можно сделать вывод, что кристаллизация $Y_2Zr_2O_7$ при термообработке прекурсоров без МА и с МА интенсифицируется при температуре прокаливания выше 1000 °С.

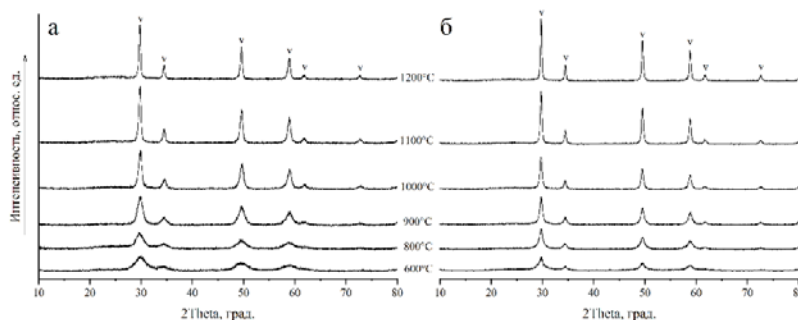


Рис. 3 – Рентгенограммы образцов $Y_2Zr_2O_7$, полученных прокаливанием гидроксидных прекурсоров при различных температурах: а – без МА; б – с проведением МА.

Несмотря на схожесть рентгенограмм образцов, полученных из гидроксидного прекурсора без и с применением МА, предварительная механоактивация служит благоприятным фактором для улучшения физических характеристик синтезируемых порошков. На рисунке 2 представлены данные по удельной поверхности по БЭТ ($S_{уд}$) для образцов $Y_2Zr_2O_7$, полученных с применением и без применения МА, после прокаливании при различных температурах. Порошки цирконатов, полученные на основе МА-прекурсора, характеризуются в 3–5 раз большей $S_{уд}$ по сравнению с порошками, полученными из прекурсора без МА. Это объясняется повышенной гомогенностью прекурсора вследствие механической активации и, следовательно, равномерной кристаллизацией образцов во время прокаливании. Повышенная удельная поверхность в свою очередь необходима для улучшения спекаемости порошков цирконатов РЗЭ и изготовления более плотной и эффективной керамики с однородной микроструктурой.

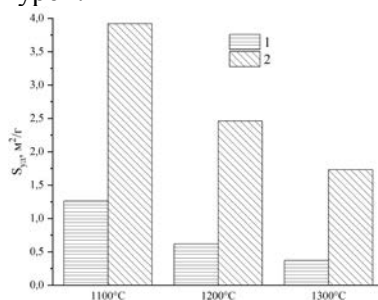


Рис. 4 – Удельная поверхность порошков $Y_2Zr_2O_7$, полученных прокаливанием исходного (1) и механоактивированного (2) гидроксидных прекурсоров при различных температурах.

По уширению дифракционных пиков (рис. 1) с использованием формулы Шеррера [5] были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов $Y_2Zr_2O_7$. Установлено, что ОКР всех образцов, рентгенограммы которых приведены на рис. 1, увеличиваются с ростом температуры синтеза и лежат в наноразмерном диапазоне, не превышая 55 нм (рис. 3).

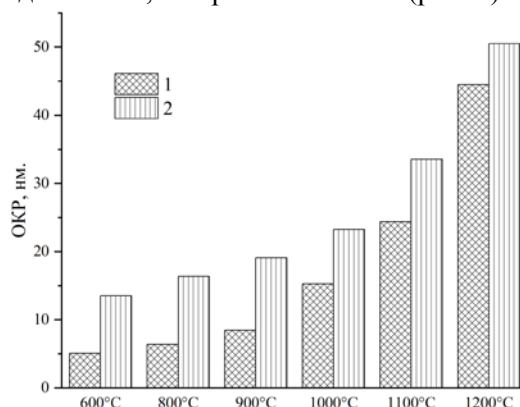


Рис. 5 – Размеры ОКР порошков $Y_2Zr_2O_7$, полученных прокаливанием исходного (1) и механоактивированного (2) гидроксидных прекурсоров при различных температурах.

Таким образом, в данной работе синтезирован нанокристаллический $Y_2Zr_2O_7$ термообработкой прекурсоров, полученных методом соосаждения гидроксидов без и с применением МА. Показано, что удельная поверхность порошков $Y_2Zr_2O_7$, полученных из МА гидроксидного прекурсора, в несколько раз больше, чем в случае синтеза без применения МА при аналогичных условиях. По методу Шеррера определен размер кристаллитов синтезированного цирконата иттербия.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, главному научному сотруднику ИХТРЕМС КНЦ РАН, д.х.н. Калинкину А.М. за помощь в обработке и интерпретации данных.

Список литературы:

1. Kong S.L., Karatchevtseva I., Gregg D.J., Blackford M.G., Holmes R., Triani G. $Gd_2Zr_2O_7$ and $Nd_2Zr_2O_7$ Pyrochlore Prepared by Aqueous Chemical Synthesis // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – P. 3273–3285.
2. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. Grain Size Effect on the Electrical Properties of Nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 813. – P. 152221.
3. Li W., Zhang K., Xie D., Deng T., Luo B., Zhang H., Huang X. Characterizations of Vacuum Sintered $Gd_2Zr_2O_7$ Transparent Ceramics Using Combustion Synthesized Nanopowder // J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. – V. 40. – P. 1665–1670.
4. Yang Y., Huang Z., Shi C., Duan J. Cheng G., Wang H., Wu D., Qi J., Lu T. Liquid–solid–solution Synthesis of Ultrafine $Gd_2Zr_2O_7$ Nanoparticles with Yield Enhancement // Ceram. Int. – 2020. – V. 46. – P. 1216–1219.
5. Дорофеев Г.А. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // Коллоидный журнал Т. 74, № 6 / Г.А. Дорофеев, А.Н. Стрелецкий, И.В. Повстугар и др. – 2012 С. – 710–720.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ НИТРИДОВ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ, ОСНОВАННЫЙ НА ПОДХОДЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

Львов Л.О.

Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, lvov-lo@yandex.ru

Тройные слоистые карбиды и нитриды переходных металлов, также известные как МАХ-фазы, благодаря составу и структуре обладают уникальным набором физико-химических свойств [1]. В слоистой структуре этих соединений сочетаются связи между двумя разными металлами, а также связи между переходным металлом и углеродом или азотом. Это приводит к тому, что МАХ-фазы сочетают в себе хорошую податливость к механической обработке, характерную для металлов и сплавов, а также высокую стойкость к действию концентрированных кислот и устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе, типичные для керамических материалов. Поэтому

MAX-фазы могут находить применение во множестве различных областей науки и техники. К примеру, сопло для горелки, изготовленное из MAX-фазы, может заметно повысить температуру пламени, при этом благодаря хорошей обрабатываемости этих материалов создание подобного изделия из MAX-фаз намного проще, чем его изготовление из классических керамических материалов.

Важным применением MAX-фаз также является синтез максенов, двумерных материалов на основе карбидов и нитридов переходных металлов. Материалы данного класса по некоторым свойствам превосходят графен, к примеру, подвижность электронов в отдельных максенах выше, чем в графене. Поэтому максены также представляют интерес для науки в качестве материала для мембран, для ионисторов или для электродов различных химических источников тока.

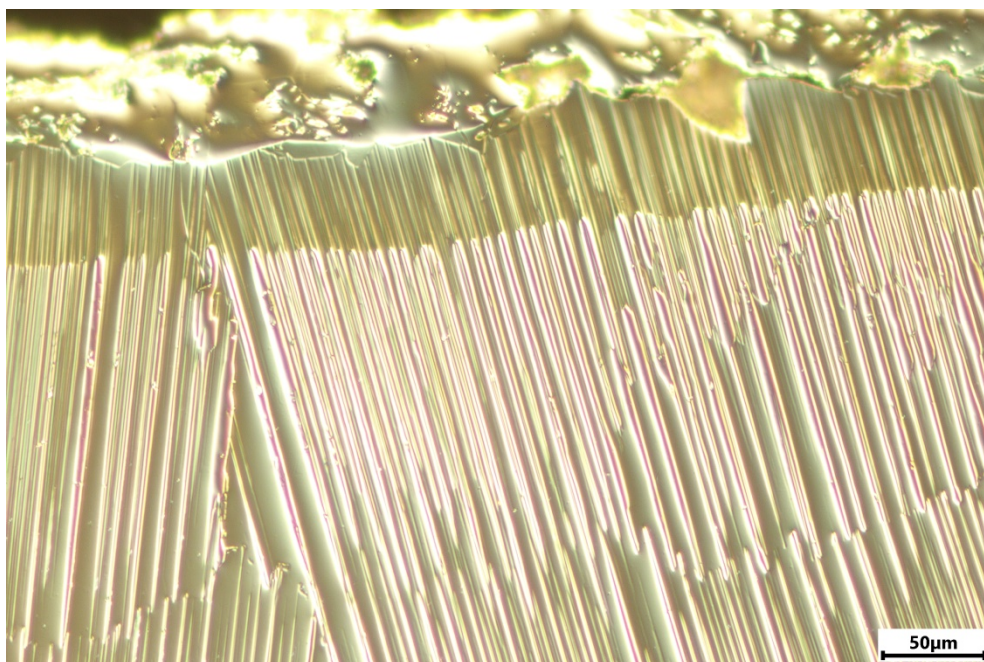


Рис. 1. - Микрофотография шлифа поперечного скола образца, полученная с помощью дифференциальной интерференционно-контрастной микроскопии

Выражение благодарности: Ковалеву И.А., Кочанову Г.П., Чернявскому А.С., Гудилину Е.А., Солнцеву К.А.

Список литературы:

1. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. - 436 с.
2. Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., and Barsoum, M.W. Two dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.*, 2011, 23, 4248–4253.

ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И ВЫБРОС МИКРОЧАСТИЦ ПРИ ПУЧКОВО - ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ – МАГНИЙ.

Морозов Е.В.

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

Загрязнение вакуумных камер установок термоядерного синтеза (УТС) различными химическими элементами и микрочастицами (так называемыми “пылевыми частицами”) при распылении и испарении конструкционных и функциональных материалов в процессе работы становится одной из важных проблем, влияющих на осуществление реакций синтеза с полезным выходом энергии [1]. При срывах плазмы в термоядерных установках на энергонагруженных узлах по оценочным расчетам [2,3] может выделяться энергия до 30 – 60 МДж/м², что неизбежно приводит к

оплавлению материала и образованию металлической пыли в вакуумной камере установок. Существенное значение эти процессы могут иметь для установок импульсного термоядерного синтеза с инерциальным удержанием плазмы, вакуумные камеры которых изготовлены из алюминиевых сплавов.

Целью данной работы было изучение процессов формирования микротрещин в оксиде Al на поверхности сплава системы Al – Mg (типа АМГ) и выброса частиц в вакуум при воздействии потоков ионов гелия и гелиевой плазмы с плотностью мощности излучения $q \sim (10^6 - 5 \cdot 10^7)$ Вт/см², генерируемых в установке плазменный фокус (ПФ).

Исследования проведены на установке ПФ «Вихрь» (ИМЕТ РАН). Максимальный энергетический запас установки при разряде конденсаторной батареи емкостью 28 мкФ составляет $\sim 3,2$ кДж. В проведенных экспериментах энергетический запас изменяли от 0,9 до 1,4 кДж. Плотность мощности, падающей при пучково - плазменном воздействии на образец, регулировали в диапазоне $q \sim (10^6 - 5 \cdot 10^7)$ Вт/см² путем изменения расстояния от мишени до анода установки и варьируя напряжение на конденсаторной батарее. В качестве рабочего газа использовали гелий при давлении в камере ~ 3 Торр. Длительность плазменного импульса составляла ~ 100 нс, ионного импульса ~ 50 нс. Момент начала воздействия импульса быстрых ионов на поверхность образца примерно совпадал с началом действия высокотемпературной плазмы. Образец располагали в катодной части установки и подвергали последовательному воздействию десяти импульсов. Температура поверхностного слоя (ПС) при каждом импульсном воздействии достигала порога плавления сплава. Интервал времени между импульсами плазменно - пучкового облучения составлял порядка 1,5 – 2 мин. Температура образца за это время выравнивалась по объёму металла и понижалась до 40 – 60 °С. Для исследований был выбран модельный сплав алюминия системы Al – Mg типа АМГ (Mg < 5 масс. %, легирующие добавки, масс. %: Cr < 1, Ti < 1, Si < 1). Образцы изготавливали из пластин исследуемого сплава толщиной 0,5 мм размером $\sim 17 \times 17$ мм².

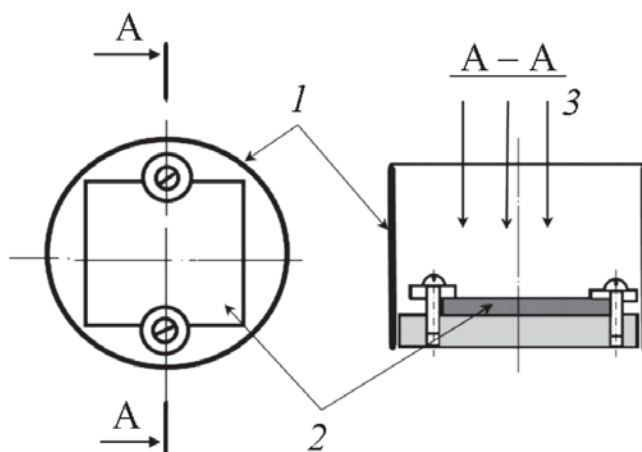


Рис. 1. - Приспособление для облучения образцов из алюминиевого сплава в установке ПФ «Вихрь»: 1 — цилиндрический экран из медной фольги толщиной 0,2 мм, 2 — образец, 3 — поток ионов гелия и гелиевой плазмы.

Полученные результаты показали, что в случае исследуемого алюминиевого сплава типа АМГ выброс частиц Al и сопутствующих элементов сплава имеет место при плотности мощности $q > 10^7$ Вт/см². Можно полагать, что основным источником выбрасываемых частиц является расплавленный поверхностный слой, под давлением которого жидкие микрокапли сплава в моменты импульсных энергетических воздействий и резкого увеличения объема расплавленного ПС вылетают в рабочую камеру через микротрещины, образовавшиеся в оксидной пленке.

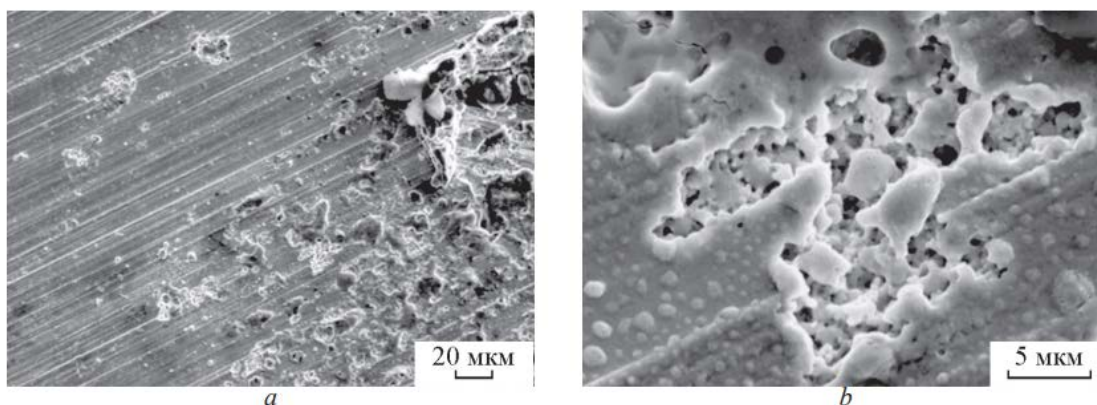


Рис. 2. - Оплавленные частицы Al сплава, осажденные на поверхность фольги медного экрана, после пучково - плазменного воздействия при $q \sim 2 \cdot 10^7$ Вт/см². Число импульсов $N = 10$. Сканирующая электронная микроскопия.

Установлено, что при импульсных воздействиях пучково - плазменных потоков в установке ПФ на модельный алюминиевый сплав системы Al – Mg (типа АМГ) с плотностью мощности $q = (10^6 - 5 \cdot 10^7$ Вт/см²) и длительностью импульса $\sim 50 - 100$ нс, на поверхности облучаемого сплава в тонкой пленке оксида Al₂O₃ образуются микротрещины. При достижении плотностью мощности величины $q \geq 2 \cdot 10^7$ Вт/см² происходит плавление сплава под более тугоплавкой пленкой оксида и наблюдается выброс жидких микрочастиц сплава в рабочую камеру установки. Предполагается, что выброс частиц расплава происходит через микротрещины в оксидной пленке, которые при многократных импульсных воздействиях образуются под действием возникающих при охлаждении ПС термических напряжений и сопутствующих процессов распыления и механического воздействия на сплав импульсных потоков энергии.

Автор доклада выражает благодарность к.ф.м.н. Колокольцеву Вячеславу Николаевичу за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00 и при финансовой поддержке МАГАТЭ (контракт IAEA CRP No. 23664).

Список литературы

1. Колбасов Б.Н. 3-е техническое совещание МАГАТЭ по первому поколению термоядерных энергетических установок: проекты и технология (Вена, 13 – 15 июля 2009 г.) и 9-е техническое совещание МАГАТЭ по безопасности термоядерных энергетических установок (Вена, 15 – 17 июля 2009 г.). Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2009, вып. 3, с. 70 – 78.
2. Мартыненко Ю.В., Нагель М.Ю. Образование пыли в токамаке. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2009, вып. 3, с. 43 – 48.
3. Сергиенко Г.В., Недоспасов А.В., Зыкова Н.М. Исследование тугоплавких металлов в токамаке TEXTOR. Вопросы атомной науки и техники. Сер.

СИНТЕЗ CU_{2-x}SE МЕТОДОМ СВС

Нигматуллина Г.Р.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, enigma@ism.ac.ru

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и созданию новых материалов для создания эффективных термоэлектрических генераторов. Преимуществом использования данных устройств является то, что они собирают отработанное тепло в широком диапазоне температур без шума, вибрации или выброса газа, и не нуждаются в заправке или обслуживании. Однако их практическое применение затруднено из-за низкой эффективности преобразования энергии и использования редких, токсичных и дорогих материалов [1].

В качестве объекта исследования был выбран Cu_{2-x}Se , перспективный термоэлектрический материал, работающий в диапазоне температур 300–700К [2]. Для получения был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяющий упростить и удешевить технологию, значительно снизить энергетические затраты, длительность технологического цикла, что является существенным преимуществом данного способа.

Методом СВС в режиме горения из порошковой смеси Cu и Se получено соединение Cu_{2-x}Se . Проведен термодинамический анализ реакции образования Cu_{2-x}Se из элементов и рассчитана адиабатическая температура горения. Установлен фазовый состав продукта в зависимости от исходного соотношения компонентов.

Для определения оптимальных условий синтеза Cu_{2-x}Se была проведена серия экспериментов. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали порошок меди марки ПМС-1 и селен марки ОЧ. Гранулы селена измельчали в агатовой ступке до фракции менее 63 мкм. Состав смесей задавался $2\text{Cu} + \text{Se}$. Смешение порошков проводили в шаровой мельнице в течение 4 часов. Образцы помещали в цилиндрическую форму из кварцевого стекла и поджигали с верхнего торца вольфрамовой спиралью. Варьировались условия синтеза: давление прессования (без прессования, 450 МПа и 900 МПа) и давление аргона (от 0.2 до 1.5 МПа).

Синтезированный материал после горения исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен методом Ритвельда. Взвешенный (R_{wp}) фактор расхождения для всех образцов находился в интервале: $R_{wp}=2\div 4\%$. Уточненные параметры элементарной ячейки, фазовый состав приведены в таблице 1.

№	Фазовый состав		Пространственная группа	a (V), Å
	Фаза	Содержание фазы, мас. %		
1	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	95.9	C2/c (15)	2402.3
	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	4.1	Fm-3m (225)	5.7651
2	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	86.0	C2/c (15)	2396.3
	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	14.0	Fm-3m (225)	5.7638
3	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	95.3	C2/c (15)	2403.2
	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	4.7	Fm-3m (225)	5.7684
4	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	82.5	C2/c (15)	2398.3
	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	17.5	Fm-3m (225)	5.7669
5	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	65.8	C2/c (15)	2400.7
	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	34.2	Fm-3m (225)	5.7663
6	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	93.5	C2/c (15)	2398.4
	$\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	6.5	Fm-3m (225)	5.7666
7	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	95.1	C2/c (15)	2406.8
	Cu	4.9	Fm-3m (225)	3.6128
8	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	100	C2/c (15)	2409.6
9	$\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$	100	C2/c (15)	2406.5

Табл. 1. – Параметры элементарной ячейки, фазовый состав материала после синтеза

Проведенные исследования показали, что при синтезе без предварительного прессования образца при давлениях аргона 0,5 и 1,0 МПа образуется однофазный материал моноклинной модификации α - Cu_{2-x}Se (рис.1). При более низком давлении аргона 0,2 МПа, продукт содержит до 5 масс.% Cu, что свидетельствует о частичном испарении Se.

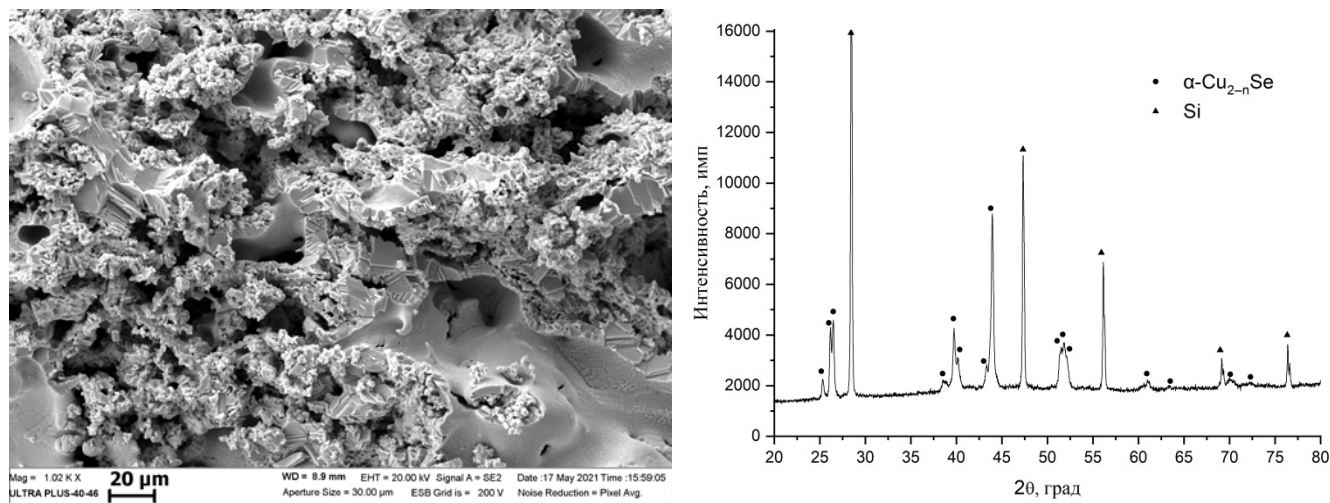


Рис. 1. - Микроструктура и рентгенограмма продукта горения смеси 2Cu-Se (образец без прессования, горение проводили в среде аргона при давлении $P = 0.5\text{МПа}$)

В остальных образцах образуется фаза Cu_{2-x}Se , которая присутствует в составе вещества в двух модификациях – моноклинной α - Cu_{2-x}Se и кубической β - Cu_{2-x}Se .

Автор выражает глубокую благодарность за руководство работой д.ф.-м.н. Ковалеву Д.Ю. Работа выполнена при поддержке конкурса УМНИК-21 Договор 17415ГУ/2022.

Список литературы:

1. Farzad T., Shahriyar G. H., Ata C. Thermoelectric Generators: A comprehensive review of characteristics and applications // Applied Thermal Engineering. – 2022. – V. 201. – 117793. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117793>
2. Liu W. D., Yang, L., Chen Z. G. Cu_2Se thermoelectrics: property, methodology, and device // Nano Today. – 2020. – V. 35. – 100938. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100938>

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ СО СТРУКТУРОЙ ВЕЙЛЕНДИТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

Никифорова К.О.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ksenia28112001@bk.ru

Изучение процессов синтеза соединения со структурой вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$, принадлежащего к группе крандаллита [1], вызывает интерес с точки зрения разработки научных основ получения сложных оксигидроксидных фаз с перспективными функциональными свойствами.

Сведения о синтезе вейлендита в лабораторных условиях практически отсутствуют, а все исследования проводились с вейлендитом природного происхождения, содержащим примеси [2]. Недавно были начаты исследования по получению соединения со структурой вейлендита $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ в гидротермальных условиях [3], однако, в данной работе был рассмотрен синтез только в нейтральной и щелочной средах при $\text{pH}=7, 9, 11$. Целью настоящей работы является изучение формирования соединения со структурой вейлендита в гидротермальных условиях в кислой среде.

Для получения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ использовались водные растворы нитратов алюминия и висмута, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и HNO_3 , препятствующая выпадению в осадок гидроксидов висмута и алюминия. Полученная суспензия после достижения заданного pH подвергалась гидротермальной обработке (ГТО) в стальных автоклавах при $T=200$ °С, $p=7$ МПа в течение разного времени изотермической выдержки (1, 2, 3 и 6 сут. для серии образцов с pH=5 и 1, 2, 4 сут. для серии образцов с pH=3). Полученные осадки промывались с помощью центрифугирования и высушивались 10 ч при $T=60$ °С.

По данным рентгеноспектрального микроанализа можно сделать вывод, что состав образцов, синтезированных при pH=5, соответствует номинальному составу $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$; состав образцов, синтезированных при pH=3, сильно отличается от требуемого, с большим избытком висмута.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что при pH=5 первые рефлексы соединения со структурой вейлендита заметны уже после 1 суток ГТО, фазообразование практически прекращается после 3 суток ГТО. На дифрактограммах образцов, полученных при pH=3, рефлексы вейлендита не обнаружены даже после 4 суток ГТО.

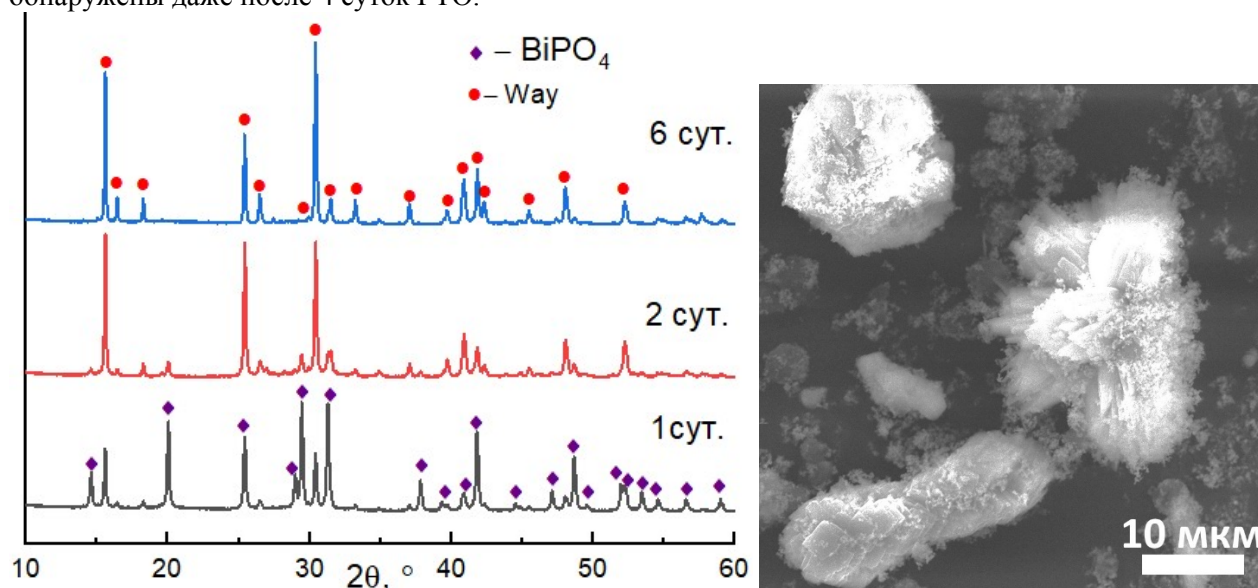


Рис. 1 – Дифрактограммы образцов (pH=5) и микрофотография образца (1 сутки ГТО, pH=5)

Выражаю благодарность Д.П. Еловикову, О.В. Проскуриной за помощь в трактовке результатов.

Список литературы:

1. Clark A.M., Couper A. G., Embrey P. G., Fejer E. E. Waylandite: new data, from an occurrence in Cornwall, with a note on 'Agnesite' // Mineral. Mag. – 1986. – Т. 50. – С. 731.
2. Mills S.J. The crystal structure of waylandite from Wheal Remfry, Cornwall, United Kingdom. // Mineral. Petrol. – 2010. – Т. 100. – № 3. – С. 249-253.
3. Еловиков Д.П., Томкович М.В., Левин А.А., Проскурина О.В. Формирование соединения $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ со структурой вейлендита в гидротермальных условиях // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 782–793.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОРИСТЫХ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОТЕЛЬНЫХ ШЛАКОВ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Новиков Ю.В.

Российская Федерация, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск, novikovtnv@yandex.ru

Геополимеры – новый класс неорганических материалов, получаемых путем щелочной активации алюмосиликатного сырья природного (полевошпатные горные породы, каолины и т.д.) или техногенного (золы, котельные и металлургические шлаки, золошлаковые смеси, отходы стеклопроизводства и т.д.) происхождения. Геополимеры представляют собой алюмосиликаты, состоящие из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, соединенных между собой кислородными мостиками, при

этом связи Si-O-Al замкнуты в кольца и цепи [1]. Суть процесса геополимеризации состоит во взаимодействии оксидов кремния и алюминия с NaOH с образованием силикатов и алюминатов, разрушении природных полимерных структур в алюмосиликатном сырье с образованием мономеров, их дальнейшей полимеризации и как следствие - схватывании и уплотнении реакционной смеси [2].

Перспективной является разработка способов получения пористых геополимерных материалов на основе отходов угольной генерации, таких как зола уноса, котельные шлаки, золошлаковые смеси. Кроме того, в мире объектами угольной энергетики ежегодно производится свыше 1 млрд тонн отходов сжигания угля, в связи с чем поиск новых способов их утилизации – актуальная задача. Пористая структура геополимерного материала достигается путем введения в реакционную смесь пенообразующих добавок, вступающих либо в реакцию с сырьевыми компонентами геополимера, либо разлагающиеся при контакте с ними с выделением газов, вспенивающих реакционную смесь, обладающую пастообразной консистенцией. Пористые геополимеры, обладающие плотностью менее 1000 кг/м³ и низкой теплопроводностью, могут найти применение в качестве теплоизоляционного материала широкого назначения (строительство дорог, зданий, сооружений и т.д.)

Для исследования процессов пенообразования при синтезе пористых геополимерных материалов был выбран котельный шлак Новочеркасской ГРЭС (пос. Донской, Ростовская область). Котельный шлак представляет собой аморфный стекловидный материал, образующийся при сгорании угля в котлоагрегатах электростанции на колосниковых решетках. Химический состав котельного шлака представлен в таблице 1.

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	ППП
Содержание, % масс.	54,56	19,21	1,64	0,98	11,92	3,72	3,35	0,98	0,08	0,12	3,44

Табл. 1. – Химический состав котельного шлака Новочеркасской ГРЭС

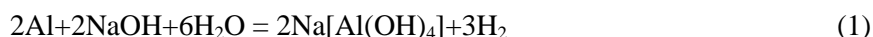
Кусковой котельный шлак подвергался дроблению и помолу до размера частиц менее 250 мкм. Синтез пористых геополимеров осуществлялся следующим образом: навеску шлака вводили в реакцию с щелочным активатором, предварительно приготовленным в отдельной емкости путем смешения 50 % водного раствора гидроксида натрия и 50 % водного раствора жидкого стекла, представляющего собой раствор гидросиликатов натрия. В смесь шлака и щелочного активатора вводили необходимое количество дистиллированной воды, для достижения однородной пастообразной консистенции реакционной смеси. Полученную пасту перемешивали в течение 10 минут. В последнюю очередь в геополимерную пасту вводили пенообразователи – алюминиевую пудру марки ПАП-1 и 30 % водный раствор пероксида водорода. Также был приготовлен состав, не содержащий пенообразователя. 3 полученных состава заливали в кубические формы, с размером граней 30 мм. Состав серии №1 (пенообразователь – алюминиевая пудра марки ПАП-1) и состав серии №2 (пенообразователь – 30 % водный раствор пероксида водорода) помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 80 °С в течение 24 часов, состав серии №3 (не содержащий пенообразователя) помещали в сушильный шкаф предварительно нагретый до 120 °С, с целью изучения порообразующей активности испаряющейся из образца воды.

Сырьевые составы 3 серий геополимеров приведены в таблице 2.

Содержание компонентов, % масс					
№ серии	Котельный шлак	Щелочной активатор		Пенообразователь Al пудра	Пенообразователь 30 % р-р H ₂ O ₂
1	75	Жидкое стекло 50 % водный раствор	NaOH (в пересчете на сухое вещество)	2,5	—
		22,5	2,5		
2	75	22,5	2,5	—	2,5
3	75	22,5	2,5	—	—

Табл. 2. – Сырьевые составы 3 серий геополимерных материалов

При использовании в качестве пенообразователя алюминиевой пудры марки ПАП-1 происходит взаимодействие металла с раствором гидроксида натрия – компонентом щелочного активатора, в результате которого образуются гидроксоалюминаты натрия и газообразный водород, вспенивающий реакционную смесь. Данный процесс можно описать реакцией 1:



При использовании в качестве пенообразователя 30 % раствора пероксида водорода, происходит его разложение по реакции 2:



Главным образом, данная реакция протекает благодаря каталитическому воздействию компонентов шлака, а также термическому воздействию, при помещении образцов в сушильный шкаф, нагретый до 80 °С, так как при температуре свыше 70 °С происходит разложение пероксида водорода на воду и кислород.

Макроструктура полученных образцов приведена на рисунке 1.

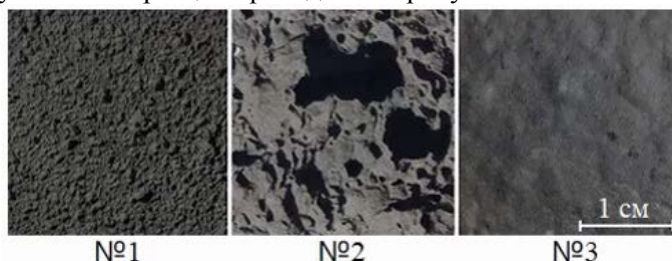


Рис. 1. – Макроструктура синтезированных образцов геополимеров

Средняя плотность образцов серии №1 составляет 579 кг/м³, серии №2 – 534 кг/м³, серии №3 – 1408 кг/м³. Как видно, наилучшей пенообразующей активностью обладает 30 % раствор пероксида водорода, но не смотря на это, при его применении, наблюдается частичное оседание пены, ввиду слишком жидкой консистенции реакционной смеси. Предотвратить это можно путем уменьшения количества добавочной воды, а также введением добавок – стабилизаторов пены. Пористая структура неравномерна, главным образом, за счет активного газовыделения. Данный фактор снижает эксплуатационные свойства пористого геополимерного материала. Пористая структура полученная на основе пенообразователя алюминиевой пудры наиболее равномерна, в связи с чем применение алюминиевой пудры рационально. Испарение воды при нагревании реакционной смеси практически не дает пенообразующего эффекта, ввиду чего образцы не обладают развитой пористой структурой.

Таким образом установлено, что оптимальным пенообразователем для получения пористых геополимеров является алюминиевая пудра.

Работа выполнена в рамках реализации проекта по соглашению о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетного кодекса Российской Федерации «Углеродно-нейтральные технологии рециклинга крупнотоннажных отходов топливной энергетики с получением функциональных геополимерных материалов» от «29» июня 2022 г., № 075-15-2022-1111.

Список литературы:

1. Mucsi, G.; Ambrus, M. Raw materials for geopolymerisation. Multi Science - XXXI. micro-CAD International Multidisciplinary Scientific Conference University of Miskolc, Hungary. 2017, 21–
2. Davidovits J. years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs //Geopolymer 2002 conference. – Saint Quentin, F
Australia: Geopolymer Institute, 2002. – Т. 28. – С. 29.

АММОНИЙНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Пересунько Ю.Д.

*Россия, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
yperesunko@mail.ru*

В мировой практике, не смотря на высокий технический уровень в области утилизации промышленных отходов производств, данная проблема является актуальной по сей день и для ее решения задействуются различные научные и правительственные институты.

Одной из острых и нерешенных проблем в настоящее время является проблема переработки, а именно отсутствие внедренной технологии переработки крупнотоннажных отходов фосфогипса (основной компонент: CaSO₄·2H₂O или CaSO₄·0,5H₂O), образующегося в процессе получения минеральных фосфорсодержащих продуктов, в частности, удобрений. Так, при получении 1 т товарного фосфорсодержащего удобрения образуется до 6-7 т фосфогипса [1].

Для решения проблемы накопленного экологического ущерба в результате хранения отвалов фосфогипса встает необходимость в создании или внедрении ресурсо- и энергосберегающих технологий его переработки, что впоследствии позволит снизить антропогенное воздействие на окружающую среду и получить вторичные товарные продукты. Для уменьшения количества отходов на действующих предприятиях возможным является полная или частичная утилизация отходов путем химической переработки [1-2].

К сожалению, применение фосфогипса в качестве вспомогательного компонента, например, в строительстве дорожных покрытий или строительной индустрии не реализовалось по ряду причин, среди которых:

- непостоянство состава фосфогипса, так как процесс хранения осуществляется в отвалах в условиях отсутствия постоянства внешних факторов (влажность, температура);

- наличие примесей, таких как свободная серная и фосфорная кислоты, редкоземельные элементы (РЗЭ), изотопы радиоактивных элементов, наличие которых должно быть сведено к минимально разрешенному в соответствии с техническими условиями для соответствующих добавок [3-4].

На сегодняшний день известна лишь одна технология переработки фосфогипса, заключающаяся в жидкофазном процессе взаимодействия фосфогипса (в частности сульфата кальция CaSO_4) с раствором карбоната аммония по реакции 1 с получением ценного аммонийного удобрения [5]:



В качестве образующегося отхода по такой технологии является фосфомел, где основным компонентом выступает карбонат кальция. Подобная технология все же имеет один существенный недостаток – продолжительное время реакции (до 4 часов), требующая использование каскада последовательных реакторов с целью достижения максимальной конверсии исходных компонентов.

Однако наряду с необходимостью применения ряда каскадных реакторов, рассматриваемая технология переработки фосфогипса приводит к образованию отхода – фосфомела, который потенциально может стать сырьем, например, для цементной промышленности или для получения традиционного обеззараживающего средства – гипохлорита кальция [6].

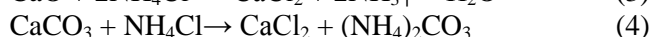
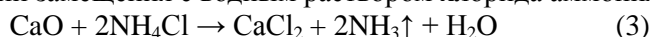
Экспериментальная часть.

Одним из традиционных способов переработки фосфомела является его термическое разложение при температуре от 900 до 1200 °С с получением оксида кальция – основного компонента цементной промышленности [7]:



На практике реализация температурного режима разложения карбоната кальция сопровождается значительными затратами на электроэнергию. Ввиду этого в рамках данной работы важно было оценить возможность применения как исходного фосфомела, так и термически обработанного в процессе получения хлорида кальция, и сравнить эффективность конверсии исходных компонентов в зависимости от исходного кальцийсодержащего сырья (CaCO_3 или продукта термического разложения - CaO).

Реакции, протекающие в процессе получения хлорида кальция из оксида или карбоната кальция, являются реакции замещения с водным раствором хлорида аммония:



Предварительные исследования в данном направлении продемонстрировали возможность растворения оксида кальция (5,26 г/л) в водном растворе хлорида аммония при 150%-ом избытке хлористого аммония от необходимого стехиометрического количества для образования хлорида кальция по реакции 3.

Однако, эффективность растворения хлорида кальция все еще достаточно низкая и в связи с этим были изменены условия технологии растворения оксида кальция в растворе хлорида аммония, а именно проводили порционное внесение оксида кальция в 5%-ый раствор NH_4Cl и выдерживали реакционную смесь до полного растворения CaO . Результаты показали, что изменение концепции технологии позволили добиться увеличения эффективности растворения CaO до 10,77 г/л (87,4% от общей внесенной массы оксида).

Таким образом, выявлено, что порционное введение оксида кальция в раствор хлорида аммония способствует повышению эффективности растворения CaO в 2 раза по сравнению с предыдущими исследованиями.

Аналогичные исследования проведены с использованием карбоната кальция по измененной технологии растворения в 5%-ом растворе NH_4Cl . Результаты показали, что 47,9 % карбоната кальция в данном случае растворяется и таким образом технология переработки фосфомела без предварительного термического разложения возможна и требует дальнейших детальны́х доработок.

Заключение.

Разработка технических решений, направленных на переработку фосфомела, ориентирована на рациональное использование всех компонентов сырья и энергии, с использованием вторичных энергоресурсов.

Установлено, что модернизированная технология получения хлористого кальция, заключающаяся в порционном введении навески CaO позволила увеличить эффективность процесса в 2 раза по сравнению с предыдущими исследованиями.

Впервые исследована возможность осуществления переработки карбоната кальция и хлорида аммония с получением раствора хлористого кальция.

Доказано, что термически не обработанный фосфомел может быть использован для получения хлористого кальция по реакции замещения с хлоридом аммония в водной фазе. Выход хлорида кальция по такой технологии составляет до 50%.

Не смотря на полученные результаты по выходу хлористого кальция, эффективность конверсии все еще невелика и требует дальнейшей доработки с целью повышения степени конверсии карбоната кальция.

Полученные результаты об эффективностях растворения карбоната кальция и продукта его термического разложения в растворе хлорида аммония позволяют сформировать дальнейшие исследования по разработке технологии получения товарного раствора гипохлорита кальция из фосфомела.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Азопкову Сергею Валерьевичу за советы и ценные замечания при работе над данной статьей.

Список литературы:

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)., 1974.
2. Чистяков Б.З., Леликов А.Н. Использование минеральных отходов промышленности. Л.: Стройиздат. 1984.
3. Сакович А. А., Мечай А. А., Новик М.В. Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфоалюминиевую добавку к цементу // Химия и технология неорганических веществ., 2008.
4. Ломовцева СБ., Савинкова Е.И., Вальнянский Я.Е., Денисова М.З. Вяжущие свойства полугидрата сульфата кальция отхода производства экстракционной фосфорной кислоты. // Химическая промышленность. 1971.
5. Сизяков В. М., Нутрихина С. В., Левин Б. В. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и новых продуктов., 2012.
6. Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. М.:Химия, 1984.
7. Монастырев А. Производство цемента, извести. Москва, 2007.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ BaTiO_3 , СОДЕРЖАЩЕГО НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ВКЛЮЧАЮЩИХ ИОНЫ Fe^{3+} И Fe^{2+}

Плотвина А.В.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново
Иваново, e-mail: ivk@isc-ras.ru*

Среди проводимых исследований в последнее время большое внимание уделяется перовскитным материалам, в частности, титанату бария (BaTiO_3), который является сегнетоэлектриком. Прежде всего, такой интерес обусловлен его высокой диэлектрической

проницаемостью ~ 10000 , а также низкими диэлектрическими потерями. BaTiO_3 является перспективным материалом для микроэлектроники при изготовлении многослойных керамических конденсаторов, термисторов, пьезоэлектрических преобразователей, устройств памяти, используемых в компьютерной технике, СВЧ-устройств, радиотехники и т.д. Титанат бария также перспективен в качестве фотокатализатора, применяемого для очистки водных и воздушных сред от органических молекул (красителей, фармацевтических соединений) и бактерий как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра.

Расширение спектральной области фотокаталитической активности BaTiO_3 возможно через создание композиционных материалов и гетероструктур, содержащих наночастицы оксидов d-металлов в сегнетоэлектрической матрице. Целью данной работы являлся синтез композиционного материала на основе BaTiO_3 , содержащего наночастицы оксидов железа, включающие ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} , и исследование его физико-химических и фотокаталитических свойств. В работе представлена методика золь-гель синтеза предшественника титаната бария с введением в него на стадии золь свежеприготовленного порошка магнетита. Таким образом, были получены образцы, содержащие 1% и 10% массовой доли оксида железа (II, III). Затем они высушивались при 85°C до постоянной массы и отжигались на воздухе при температуре 800°C . Синтезированные материалы исследовали с помощью ряда физико-химических методов анализа: сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа. Были определены структурные особенности, фазовый состав, удельная площадь поверхности и количественные характеристики пористой структуры отожженных образцов синтезированного порошка. Изучено влияние вводимого оксида на фотокаталитическую активность композиционного материала по сравнению с чистым BaTiO_3 .

Автор выражает благодарность к.х.н. Иванову К.В. и д.х.н. проф., зав. лаб., Агафонову А.В.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ, С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Рахимова З.И.^{1,2}

1) Россия, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

*2) Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
zar1406@mail.ru*

На сегодняшний день диоксид титана вызывает очень большой интерес со стороны исследователей благодаря широкому спектру областей, в которых он может быть применен. Так, материалы на основе диоксида титана перспективны в фотокатализе, солнечных элементах, газовой сенсорике, электрохромных устройствах. Перспективными также являются и материалы, представляющие собой диоксид титана, допированный другими элементами – например, оксид титана(IV), допированный лантаноидами (в частности, европием), перспективен в качестве люминесцентного материала. Однако помимо элементного состава, для многих применений важны такие параметры, как дисперсность, морфология поверхности, кристаллическая структура и количество дефектов в ней для получаемого материала. На эти параметры влияют метод и условия синтеза оксида. Востребованными методами получения оксидных наноматериалов являются золь-гель технология и гидротермальный синтез [1–3]. Комбинация обоих методов – гидротермальная обработка систем, образующихся в результате поликонденсации в золь-гель процессе – способствует расширению возможностей по трансформации различных параметров получаемого материала. При золь-гель синтезе оксидных наноматериалов в качестве прекурсоров представляются перспективными алкоксоацетилацетонатные комплексы металлов. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса синтеза наноразмерного диоксида титана, допированного европием, при сочетании золь-гель технологии и гидротермальной обработки с применением алкоксоацетилацетонатов титана и европия в качестве гидротермически активных прекурсоров.

На первом этапе были приготовлены растворы прекурсоров, для чего тетрабутоксид титана и ацетилацетонат европия(III) смешивались и растворялись в спирте в соотношениях, необходимых для получения оксидов заданного состава. Полученные растворы прекурсоров с различным соотношением металлов были аттестованы методами ИК-спектроскопии и УФ-спектрофотометрии. Затем были инициированы процессы гидролиза и поликонденсации, изученные при помощи ротационной вискозиметрии. Полученные коллоидные системы подвергались гидротермальной

обработке. Сформировавшиеся в результате оксидные нанопорошки были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, РФА, РЭМ, синхронного термического анализа.

Автор работы выражает благодарность своим научным руководителям и коллегам из лаборатории химии лёгких элементов и кластеров ИОНХ РАН, а именно Ф.Ю. Горобцову, Т.Л. Симоненко, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко и Н.Т. Кузнецову за помощь в проведении экспериментов, описании и анализе полученных результатов.

Список литературы:

1. Gorobtsov P.Y., Fisenko N.A., Solovey V.R., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Volkov I.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Microstructure and local electrophysical properties of sol-gel derived $(\text{In}_2\text{O}_3\text{-}10\%\text{SnO}_2)/\text{V}_2\text{O}_5$ films // *Colloids and Interface Science Communications* – 2021. – Т. 43. – № Март – С. 100452.
2. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov P.Y., Pozharnitskaya V.M., Simonenko E.P., Glumov O.V., Melnikova N.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Pen Plotter Printing of MnO_x Thin Films Using Manganese Alkoxyacetate // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* – 2021. – V. 66. – № 9. – С. 1416-1424.
3. Simonenko T.L., Bocharova V.A., Gorobtsov P.Y., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Features of Hydrothermal Growth of Hierarchical Co_3O_4 Coatings on Al_2O_3 Substrates // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* – 2020. – Т. 65. – № 9. – С. 1304-1311.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СО-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО SiO_2

Светлакова К.И.

Россия, УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, svetlakova.99@mail.ru

В настоящее время пристальное внимание исследователей направлено на материалы с улучшенными фотокаталитическими свойствами, развитой поверхностью и сорбционной способностью. Благодаря образованию на поверхности гидроксильных групп, которые остаются стабильными при обычных условиях хранения, силикаты металлов часто обладают высокой гидрофильностью [1]. В частности, в силикате кобальта, полученном гидрохимическим путем, появляется большое количество способных к обмену ионов и поверхностных функциональных групп [2]. Это является неотъемлемым преимуществом для использования его в процессах сорбции и окисления органических загрязнителей.

Целью нашей работы является изучение фотокаталитических свойств гидроксисиликата кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в матрице высокодисперсного кремнезема при изменении мольного соотношения (М.О.) $\text{Co}:\text{Si}$ в интервале (0,1-1):100, а также оценка влияния состава и метода получения. Фотокаталитическое окисление *n*-дигидроксбензола (гидрохинона, ГХ) в водном растворе проводили под воздействием ультрафиолетового излучения (253нм). Гидрохинон был выбран в качестве «органического загрязнителя» благодаря его высокой устойчивости по сравнению с используемыми окрашенными индикаторами, такими как метиленовый синий. Образцы для испытаний были получены гидрохимическими методами при температуре 95-100°C путем пропитки (обозначение – ГХ) кремнегеля раствором формиата кобальта $(\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ на воздухе и в гидротермальных условиях (ГТ) [2]. Высокодисперсный SiO_2 осажден аммиаком из раствора гексафторсиликата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. После синтеза образцы отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали водой до pH 5-6, сушили на воздухе и исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ. На рис. 1а приведены обозначения образцов, методы получения и составы.

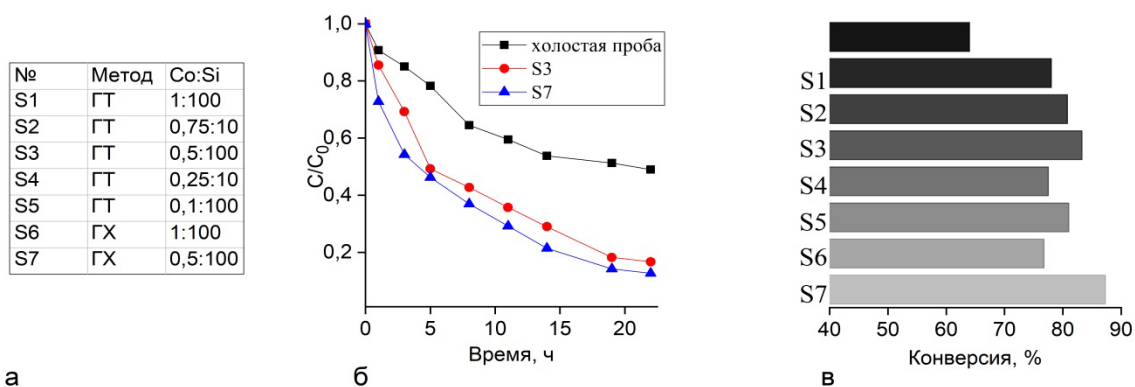


Рис. 1 – Обозначения, методы получения и составы образцов (а), типичные кривые окисления ГХ (б), конверсия ГХ за 22 часа.

Согласно данным РФА были получены рентгеноаморфные материалы, не содержащие никаких кристаллических фаз. По результатам ИК-спектроскопии показало присутствие мод колебаний оксида кремния и сорбированной и структурной воды. Однако при более высоком содержании в продукте фазы гидросиликата кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ может быть зафиксировано появление колебаний Co-O и смещение валентных колебаний тетраэдра SiO_4 вследствие образования связей Co-O-Si в области 1020 cm^{-1} . По данным СЭМ все образцы представляют собой высокодисперсные порошки с размером частиц менее 100 нм, которые образуют более крупные агломераты. Равномерное распределение кобальта и его соответствующее содержание по всему объему матрицы кремнезема подтверждено результатами энерго-дисперсионного анализа с участка поверхности СЭМ-изображения.

Типичный вид кривых окисления ГХ в присутствии полученных материалов представлен на рис. 1б в сравнении с холостым опытом – в отсутствие катализатора. Как можно заметить, при введении образцов, полученных при М.О. $\text{Co:Si}=0,5$ двумя методами, наблюдается практически равнозначное резкое снижение остаточной концентрации органического вещества за первые 5 часов, а затем более плавное изменение в течение 20 часов. При этом полного окисления ГХ не происходит.

Влияние состава и метода синтеза можно оценить по результатам разложения ГХ за 22 часа, которые представлены на рис. 1в. Как можно заметить уменьшение концентрации кобальта при синтезе и, соответственно в продукте, положительно сказывается на увеличении фотокаталитической активности, что проявляется в большей величине разложения гидрохинона в растворе.

Таким образом, выявлено, что образовавшееся в условия гидротермального синтеза соединение $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ в матрице высокодисперсного кремнезема SiO_2 приводит к высокой окислительной способности материала и разложению гидрохинона со степенью конверсии до 78-88%. Кроме того, показано, что в выбранном диапазоне мольного отношения Co:Si при получении образцов повышение количества вводимого кобальта не оказывает существенного влияния на каталитическую активность. Изменение условий получения материалов показывает успешную возможность формирования гидросиликата кобальта $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ на поверхности аморфного кремнезема без использования специального оборудования, а полученные образцы обладают сопоставимыми каталитическими и другими физико-химическими характеристиками. При этом снижение количества без ухудшения каталитических свойств благоприятно скажется на экономических и экологических характеристиках метода.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТ УрО РАН: в.н.с., к.х.н. Пасечник Л.А. и н.с. Медянкиной И.С. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов. Работа выполнена в рамках ГЗ ИХТТ УРО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

Список литературы:

1. Zhong-Shuai Zhu, Xiao-Jie Yu, Jin Qu, Ya-Qiong Jing, Yasmine Abdelkrim, Zhong-Zhen Yu. Preforming abundant surface cobalt hydroxyl groups on low crystalline flowerlike $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ for enhancing catalytic degradation performances with a critical nonradical reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*. – V. 261. – 2020. – 118238.
2. Shu-Meng Hao, Ming-Yuan Yu, Yu-Jiao Zhang, Yasmine Abdelkrim, Jin Qu// *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 545. – P. 128–137.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЕРМИКУЛИТОВЫХ СИСТЕМ В СОВМЕЩЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Севергина Е.С.

*Россия, федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
katya.severgina@mail.ru*

На данный момент эффективность множества технологических процессов, выбора оптимальной схемы и оборудования, напрямую зависят от свойств применяемого катализатора [1]. Определяющим фактором при выборе каталитической системы являются специфические требования, связанные с условиями процессов и типом перерабатываемого сырья, а также качеством получаемой готовой продукции. Направленный синтез катализаторов, который может позволить прогнозировать и регулировать свойства получаемых материалов (активность, селективность), а также оптимизировать стадии подготовки и переработки исходного сырья, не достаточно изучены. К неорганическим материалам природного происхождения, обладающим достаточным каталитическим потенциалом относится слоистый гидросиликат – вермикулит, пакетная структура обуславливает его специфические свойства, при этом наблюдается прямая зависимость от изменения площади поверхности и структуры минерала, которая определяются напрямую способом модификации [2].

К наиболее перспективным способам модификации относятся механохимическая активация (МХА) и плазмохимическая обработка (ПХО). Качественно новым направлением в плазмохимических системах защиты окружающей среды, позволяющим существенно интенсифицировать процессы разложения органических соединений и снизить энергозатраты является применение совмещенных плазменных процессов с традиционными [3]. В совмещенных плазменно-каталитических процессах (СПКП) при поступлении модельного раствора в реактор, где в зоне разряда расположен катализатор, происходит воздействие активных компонентов плазмы, как на катализатор, так и на раствор, что приводит к ускорению деструкции органических соединений, растворенных в воде, а также к изменению состава образующихся продуктов деструкции. Синтезированные системы могут быть использованы для деструкции токсичных и устойчивых к окислению органических соединений, которые представляют серьезную угрозу для окружающей среды и здоровья населения. Одними из таких веществ являются хлорированные фенолы (ХФ) относящиеся к группе приоритетных органических загрязнителей, повсеместно распространенных в окружающей среде. Они высокотоксичны, обладают канцерогенными свойствами и устойчивы к биодegradации. Одним из наиболее токсичных ХФ является 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) [4]. Таким образом, актуальность данного исследования заключается в создании новых видов высокоактивных каталитических систем, используемых для очистки водных растворов и газовых выбросов от органических и неорганических загрязнителей, на основе вермикулита и оксихлорида циркония в совмещенных плазменно-каталитических процессах.

В работе исследуется синтез высокоэффективных адсорбционно-каталитических систем на основе модифицированного вермикулита с целью получения адсорбционно-каталитической системы, участвующей в окислительно-восстановительных реакциях. Образцы синтезированы из природного вермикулита Ковдорского вермикулитового месторождения, с размером зерен до 0,6 мм механохимическим способом в вибрационной ролико-кольцевой мельнице (VM-4) в течение 5÷10 мин. На стадии механохимической активации вводили оксихлорид циркония в качестве катализатора окислительно-восстановительных реакций. Из приготовленного раствора затворяли формовочную массу (влажностью до 25 мас.%), полученную пасту экструдировали в гранулы диаметром 3 мм, которые подвергались сушке при температуре 70°C до постоянной массы и прокаливанию при температуре 650°C в течении 4 часов. Впоследствии производили плазмохимическую обработку катализатора с использованием установки диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в среде технического кислорода. В работе использовали следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ (РФА), ИК-спектromетрия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), определение удельной поверхности образцов по методу БЭТ, термопрограммируемая десорбция (ТПД).

Синтезированная адсорбционно-каталитическая система является эффективной в процессах деструкции органических загрязнителей, присутствующих в сточных водах, что подтверждается результатами исследований процесса деструкции 2,4-ДХФ. Скорости процесса разложения составили $11,64 \cdot 10^{17}$ и $8,16 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ при обработке модельных растворов с катализатором в разрядной зоне и без него соответственно, а энергетические затраты – 0,017 и 0,012 молекул/100 эВ. Таким образом, использование синтезированной адсорбционно-каталитической системы увеличивает как степень

разложения (с 60 до 79 % при заданных параметрах обработки), так и скорости, и энергетические вклады в процесс деструкции, а сам катализатор более эффективен в совмещённых плазменно-каталитических процессах (СПКП) разложения 2,4-ДХФ, чем Pt/Al₂O₃. Эффективность деструкции подтверждается увеличением степени минерализации исходного соединения, которое в максимуме составляет 80 % (что в 1,3 раза выше, чем при обработке в ДБР). Этот факт подтверждается как снижением в системе после обработки содержания общего органического углерода, так и увеличением концентрации диоксида и монооксида углерода на выходе из реактора в газовой фазе.

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., доценту Гординой Н.Е., м.н.с. Мельникову А.А.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы:

1. Prokof'ev V.Yu., Borisova T.N., Shamanaeva N.V., Gordina N.E. Study of the kinetics of water desorption on binder-free pellets of SOD and LTA zeolites using model-free isoconversion analyzes, *Micropor. Mesopor. Mater.* - 2019. - V. 280. - P. 116–123.
2. Melnikov, A.A. Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents / A.A. Melnikov, N.E. Gordina, A.P. Sinitsyn, G. Gusev, A. Gushchin, R.N. Romyantsev, // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2021. – Vol. 306. – P. 122795.
3. Мешалкин, В.П. Методы химии высоких энергий в защите окружающей природной среды / В.П. Мешалкин, И.О. Койфман, В.И. Гриневич и др.// М.: Химия. –2008. –244 с.
4. Gushchin A.A. Removal of oil products from water using a combined process of sorption and plasma exposure to DBD / A.A. Gushchin, V.I. Grinevich, G.I. Gusev, E.Y. Kvitkova, V.V. Rybkin // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2018. – Vol. 38. - №5. – P. 1021-1033.

СИНТЕЗ LuFeO₃(MgO) МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

Смирнова М.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, smirnova_macha1989@mail.ru

В последнее время интерес к получению и исследованию слоистых оксидов ABO₃(MO)_m (m – натуральное число; A = PЗМ; B = Al, Fe, Ga; M = Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd) стремительно возрос [1]. Характерная отличительная особенность кристаллического строения этих соединений заключается в том, что в случае нечетных значений m они кристаллизуются в ромбоэдрической структуре (пр. гр. R-3m, No. 166), а в случае четных m – в гексагональной структуре (пр. гр. R6₃/mmc, No. 194). По предварительным оценкам данные сложные оксиды обладают высокой практической значимостью, в частности, перспективны для создания на их основе новых наноструктурированных керамических и композиционных материалов и покрытий с особыми термическими свойствами, востребованными в авиакосмической технике, приборах и специальной техники, а также при производстве оборудования для добывающей и обрабатывающей промышленности. Несмотря на это, свойства большинства соединений ABO₃(MO)_m не изучены.

Объектом исследования настоящей работы является оксид LuFeO₃(MgO), на примере которого рассмотрены особенности синтеза высокодисперсного порошка и проведена его характеристика. При этом особое внимание уделялось изучению фазового состава и морфологии конечного продукта (с помощью РФА и РЭМ), так как именно эти характеристики во многом определяют возможность их практического применения в дальнейшем.

Для получения LuFeO₃(MgO) применялся метод сжигания геля, который в отличие от твердофазного метода – наиболее распространенного для синтеза сложнооксидных порошковых материалов, обладает рядом важных преимуществ, обусловленных удачным сочетанием химической гомогенизации исходных компонентов на молекулярном уровне и высокотемпературной стадии горения гелеобразного металлоорганического прекурсора в самоподдерживающемся режиме. В тоже время данный метод не требует использования сложного аппаратного оформления и специальных условий (например, очень высоких температур, давлений, специальной атмосферы – восстановительной или окислительной и т.д.).

В качестве прекурсоров применялись металлический магний (Mg), карбонильное железо (Fe), оксид лютеция (III) (Lu_2O_3), растворенные в разбавленной (1:4) азотной кислоте. С целью выявления оптимального «органического топлива» для получения материала с заданными характеристиками экспериментально были проанализированы глицин, поливиниловый спирт и лимонная кислота.

В результате было выявлено, что глицин-нитратная вариация метода сжигания геля с последующим отжигом конечного продукта при 1300°C (не более 3 часов) позволяет получить высокодисперсный гомогенный порошок $\text{LuFeO}_3(\text{MgO})$. Применение поливинилового спирта и лимонной кислоты в качестве «органического топлива» приводило к появлению примеси феррита лютеция со структурой перовскита, что исключает возможность практического применения материала. Согласно данным ИК-спектрального анализа прекурсоров (нитратного раствора и металлоорганического геля), полученный результат обусловлен тем, что глицин обеспечивает гомогенизацию исходных компонентов в основном за счет образования аквакомплексов, системы водородных и «слабых» ионных связей. В силу отсутствия в системе устойчивых комплексов, такой гель одновременно разрушается в процессе горения с образованием гомогенного высокодисперсного порошка заданной стехиометрии.

Полученные сведения о механизмах структурирования глицин-нитратных металлосодержащих гелей расширяют представления о возможностях осуществления целенаправленного синтеза сложных оксидов металлов с заданным набором характеристик.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов Никифоровой Г.Е. и к.х.н. Кондратьевой О.Н.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00185.

Список литературы

1. N. Kimizuka, S. Yamazaki, Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO: Fundamentals (Wiley Series in Display Technology), first ed., John Wiley & Sons, Ltd., 2017.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВОЛЬФРАМ-ТИТАНОВЫХ КЕРАМИК ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОПОРОШКОВ

Терентьев А.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва, Россия, aterentev@imet.ac.ru

Исследованиям получения материалов на основе карбидов вольфрама и титана посвящено большое количество работ. Благодаря высоким значениям температуры плавления, твердости, тепло- и электропроводности и относительно высокой химической стабильности эти карбиды находят применение прежде всего в производстве режущего инструмента. Традиционные твёрдые сплавы содержат кобальт в качестве связующего, но коррозия и окисление начинаются в первую очередь в металлической фазе, уступающей карбидной по химическим характеристикам [1]. Разработка керамик на основе WC-TiC, не содержащих связующего вещества, находит применение в ответственных узлах, где необходима повышенная коррозионная стойкость.

В качестве объектов исследования выступают спеченные высокоэнергетическим методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошковые композиции 1) 25%вес.TiC-75%вес.WC, 2) 75%вес.TiC-25%вес.WC и 3) 50%вес.TiC-50%вес.WC. Исходные порошки карбида вольфрама и карбида титана получены методом плазмохимического синтеза и гидридно-кальциевого метода, соответственно, имеют средний размер частиц 40 нм для WC и 150 нм для TiC. Для всех составов были проведены эксперименты в широком диапазоне температур, от 1000°C до 1600°C . Результаты исследований микроструктуры спеченных керамик методом растровой электронной микроскопии показали одномодальное распределение зерен по размеру, с увеличением среднего размера зерна с ростом содержания карбида титана, что обусловлено размером исходных порошков. Также наблюдается равномерное распределение не растворившихся в карбиде титана зерен карбида вольфрама для образцов, спеченных из композиции 25%вес.TiC-75%вес.WC. Для образцов всех трёх сплавов, спеченных при температуре 1400°C были получены значения плотности близкие к теоретической. На рисунке 1 приведены значения прочностных характеристик, которые согласуются с результатами [2] для безкобальтовых вольфрам-титановых керамик, полученных методом высокоэнергетического индукционного нагрева.

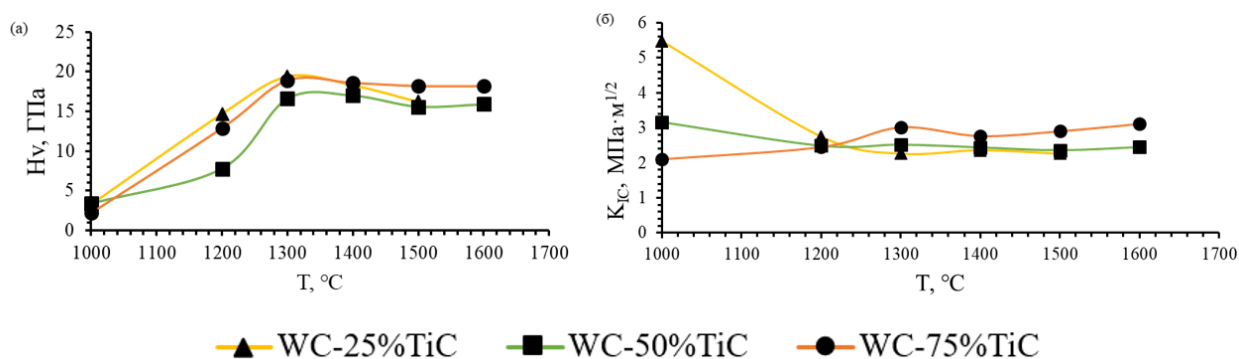


Рис. 1. - Зависимость прочностных характеристик керамик TiC-WC от температуры а) H_v б) K_{IC}

Для спеченных методом ЭИПС, при относительно низких для безкобальтовых керамик температурах, образцов были получены значения плотности, близкой к теоретической, это обусловлено более крупным размером зерен карбида титана, что упрощает диффузионный массоперенос и растворение частиц карбида вольфрама.

Автор выражает благодарность коллегам из лаборатории N^o16 и научному руководителю, к.т.н. Благовещенскому Ю.В.

Список литературы:

1. Mechanical and electrochemical properties of ultrafine hard alloys with different grain growth inhibitors / A. Terentev et al. / Journal of Physics Conference Series 1347(1):012007
2. Consolidation of binderless WC-TiC by high frequency induction heating sintering/ Hwan-Cheol, KimDong-Ki Kim et al./ International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 26(1):48-54

АНИОННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ЕВРОПИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДАТАХ КАЛЬЦИЯ

Титков В.В.

Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования "Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова",
vlatitkov@yandex.ru

Введение редкоземельного катиона Eu³⁺ в матрицы на основе ванадата кальция с последующим изучением люминесцентных свойств – один из методов исследования взаимосвязи структуры и люминесцентных свойств. Для ванадатов кальция характерно наличие интенсивной фотолюминесценции в красной области видимого спектра, переход ⁵D₀ → ⁷F₂ преобладает над переходом ⁵D₀ → ⁷F₁ с большими значениями монохроматичности. А также наличие структурно-чувствительного перехода ⁵D₀ → ⁷F₀, который дает информацию о числе неэквивалентных окружений катиона Eu³⁺.

Ортованадат кальция имеет структуру типа витлокита. Наличие в этой структуре вакансии и позиции с переменной заселенностью позволяет проводить гетеровалентные замещения без компенсации заряда катионами одновалентных элементов. Замещения возможны как в катионной, так и в анионной части структуры. Это позволяет широко варьировать состав и исследовать влияние различных катионов и анионов на люминесцентные свойства.

Замещение катионного окружения, непосредственно вблизи люминесцентных центров Eu³⁺ может приводить к уширению полосы излучения люминесценции перехода ⁵D₀ → ⁷F₂, расщеплению полосы на несколько компонент, как в случае введения катионов Pb²⁺.

Замещения в анионной части оказывают большое влияние на спектры возбуждения люминесценции. Так, замещение V⁵⁺ на катионы Ge⁴⁺ или Nb⁵⁺ увеличивает эффективность возбуждения при 395 нм и 465 нм, что приводит к росту интенсивности люминесценции. Таким образом, ванадаты кальция могут применяться для создания люминофоров, возбуждаемых ультрафиолетом (395 нм) или синим излучением (465 нм).

В данной работе изучены анионные замещения в Ca_{9.75±δ}Eu_{0.5}(XO₄)_{0.1}(VO₄)_{6.9} (X = As⁵⁺, S⁶⁺, Sb⁶⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺, Te⁴⁺, V⁵⁺). Образцы ванадатов Ca_{9.75±δ}Eu_{0.5}(XO₄)_{0.1}(VO₄)_{6.9} синтезированы твердофазным методом из стехиометрических количеств CaCO₃ (99.9%), NH₄VO₃ (99.9%), (NH₄)₂SO₄ (99.9%), Eu₂O₃ (99.9%), Sb₂O₅ (99.9%), MoO₃ (99.8%), TeO₂ (99.8%), Ta₂O₅ (99.8%), Ca₃(AsO₄)₂ (99.8%). Синтез проводили путем длительного ступенчатого отжига при температуре 1000 °C в течени

промежуточным измельчением каждые 25 часов. Методом рентгенофазового анализа подтверждено образование однофазных образцов ванадатов.

Спектры возбуждения фотолюминесценции (рис. 1) для $\text{Ca}_{9,75\pm\delta}\text{Eu}_{0,5}(\text{XO}_4)_{0,1}(\text{VO}_4)_{6,9}$ имеют схожую структуру и различаются только по интенсивности. Полосы переноса энергии между VO_4^{3-} и Eu^{3+} в области 220–350 нм практически не изменяются, что указывает на идентичное локальное окружение Eu^{3+} . Незамещенный ванадат $\text{Ca}_{9,75}\text{Eu}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$ показывает наибольшее поглощение на 395 нм (${}^5\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) и наименьшее для перехода на 465 нм (${}^5\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$). Таким образом, замещения в анионной части снижают поглощение в УФ-области и увеличивают поглощение в синей части спектра.

Интегральные интенсивности люминесценции Eu^{3+} для ванадатов в области 550–750 нм нормированы к $\text{Ca}_{9,75}\text{Eu}_{0,5}(\text{VO}_4)_7$ (рис. 2). Интегральные интенсивности коррелируют со спектрами возбуждения, так интегральная интенсивность для чистого ванадата оказывается наибольшей для $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм и наименьшей в случае $\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм. Наибольшее увеличение интенсивности фотолюминесценции на 47% при $\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм наблюдается при замещении V^{5+} на As^{5+} .

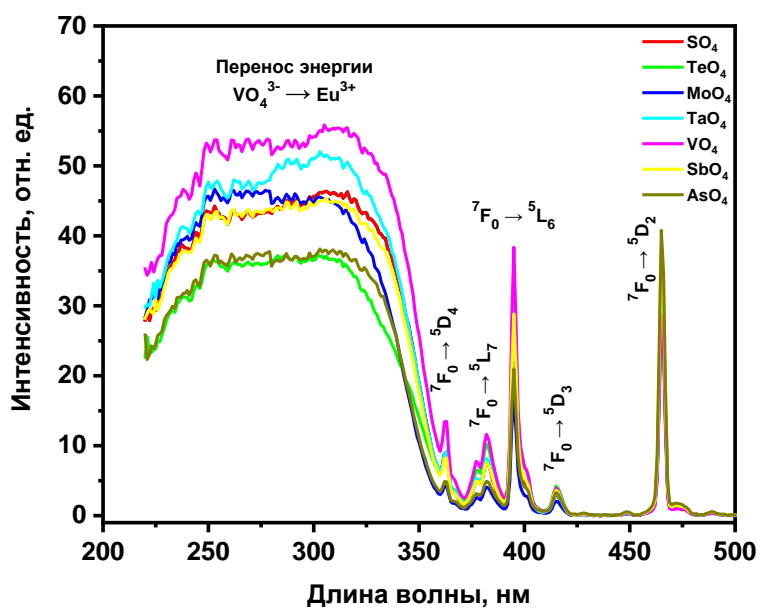


Рис. 1. – Спектр возбуждения люминесценции для $\text{Ca}_{9,75\pm\delta}\text{Eu}_{0,5}(\text{XO}_4)_{0,1}(\text{VO}_4)_{6,9}$ ($\text{X} = \text{As}^{5+}, \text{S}^{6+}, \text{Sb}^{6+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{Te}^{4+}, \text{V}^{5+}$), $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм, $T = 300$ К.

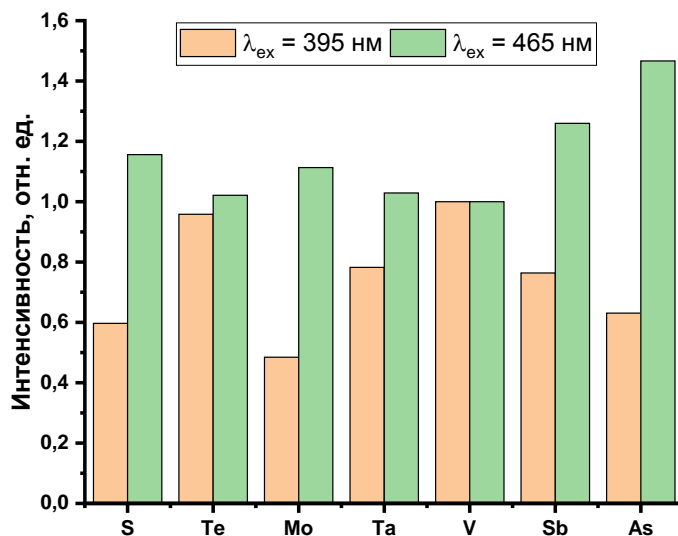


Рис. 2. – Интегральные интенсивности люминесценции в области 550-750 нм для $\text{Ca}_{9.75\pm\delta}\text{Eu}_{0.5}(\text{XO}_4)_{0.1}(\text{VO}_4)_{6.9}$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм и 465 нм, $T = 300$ К.

Благодарности.

Автор благодарит Дейнеко Д.В. и Лазоряка Б.И. за проведение данной работы и получение результатов.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 20-03-00929 и стипендии Президента РФ СП-859.2021.1

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ РЕНАНИТА, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЖИГОМ ЦЕМЕНТНО-СОЛЕВОГО КАМНЯ

Тошев О.У.

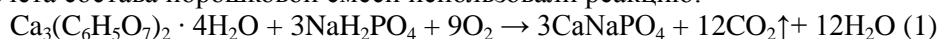
*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ),
e-mail: otabektoshev0995@mail.ru*

Одним из важнейших направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция для замены или лечения повреждённой костной ткани [1-2]. В идеальном случае имплантат должен постепенно растворяться в среде организма, выполняя при этом свои опорные функции, а на его месте – формироваться новая костная ткань. В этой связи ключевой характеристикой материала является его способность резорбироваться, т.е. растворяться в среде организма. Традиционно применяемый гидроксилapatит (ГАП) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ обладает наименьшей среди фосфатов кальция растворимостью [3].

Необходимым элементом стратегии улучшения растворимости соединения с ионным характером химической связи является понижение энергии кристаллической решётки. Последовательная реализация этого подхода приводит в двум направлениям повышения резорбции кальцийфосфатных материалов: 1) переход к фосфатам кальция с меньшим, чем у ГАП, отношением Ca/P (так, переход от ГАП с Ca/P = 1.67 к пирофосфату кальция (ПФК) $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с Ca/P = 1 приводит к увеличению растворимости почти на порядок); 2) модификация химического состава, связанная с заменой катиона Ca^{2+} в структуре фосфата, например ПФК, на однозарядный катион щелочного металла; при этом по мере замещения происходит смена структурного типа $\beta\text{-ПФК} \rightarrow \beta\text{-CaMPO}_4$ (ренанит), где M=Na или K) [4-5].

Таким образом, **целью** данной работы являлось получение биорезорбируемого керамического материала на основе ренанита CaNaPO_4 , обжигом цемено-солевого камня, изготовленного из порошковой смеси, включающей цитрат кальция тетрагидрат $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 .

Для расчёта состава порошковой смеси использовали реакцию:



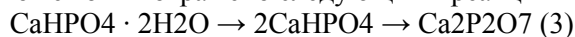
Для приготовления исходной смеси использовали порошки $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 в мольном соотношении, соответствующему уравнениям реакций (1), которые были гомогенизированы в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 15 минут. Из полученной гомогенизированной порошковой смеси была приготовлена паста при соотношении порошка к воде равной $\frac{1}{2}$ по массе. Полученной пастой наполняли латексную форму и оставляли твердеть на воздухе в течение суток.

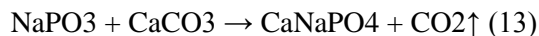
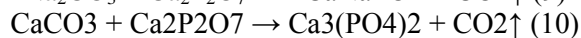
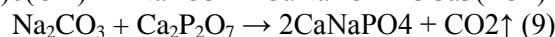
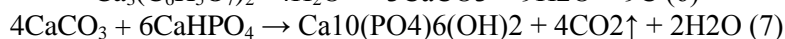
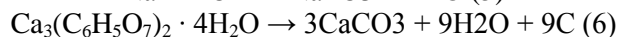
Фазовый состав образцов цементно-солевого камня на основе порошковой смеси $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaH_2PO_4 был представлен брушитом ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), монетитом (CaHPO_4) и непрореагировавшими NaH_2PO_4 и $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. Присутствие непрореагировавших солей связано с неполнотой протекания реакции при продолжительности твердения в течении 1 суток до высыхания образца. Образование монетита происходило в результате кислотно-основного взаимодействия (реакция 2):



Для получения керамики образцы цементно-солевого камня, включавшего монетит, цитрат натрия, лимонную кислоту и не вступившие в реакцию компоненты, обжигали в печи в интервале температур 500 – 900 °С с выдержкой 2 ч.

В процессе термообработки компоненты в составе цементно-солевого камня подвергались термической деструкции, а образующиеся минералы взаимодействовали между собой. Формирование фазового состава керамики может быть отражено следующими реакциям (3) – (13):





Термообработка цементно-солевого камня при температуре 500 °С приводила к формированию фазового состава, который включал фазы β -CaNaPO₄ и Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (реакции 3-7). При 700 °С кроме β -CaNaPO₄ и Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ образуются фазы двойного пирофосфата кальция – натрия Na₂CaP₂O₇ и β -Ca₃(PO₄)₂ (реакции 10-11). После обжига при 900 °С по данным РФА в керамике обнаружена только фаза β -CaNaPO₄ (реакции 12-13). Полученный материал на основе β -CaNaPO₄, обладающий способностью к медленному растворению, может быть использован в регенеративной медицине для лечения дефектов костной ткани.

Автор выражает огромную благодарность к.т.н., с.н.с. Сафроновой Татьяне Викторовне за научное руководство, терпение и поддержку в ходе работы, помощь в проведении исследований и подготовке текста тезисов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант № 20-03-00550).

Список литературы:

1. Tavoni, M.; Dapporto, M.; Tampieri, A.; Sprio, S. Bioactive calcium phosphate-based composites for bone regeneration. // J. Compos. Sci. 2021. 5(9), pp. 1-27.
2. Makeeva, I.M.; Poliakova, M.A.; Doroshina, V.Iu.; Sokhova, I.A.; Arakelian, M.G.; Makeeva, M.K. Efficiency of paste and suspension with nano-hydroxyapatite on the sensitivity of teeth with gingival recession. Stomatologiya. 2018; 97(4), pp. 23-27.
3. Kanazawa T. Inorganic Phosphate Materials. Oxford. Elsevier Science Ltd, 1989. 306 p.
4. Evdokimov, P.V.; Putlyayev, V.I.; Ivanov, V.K.; Garshev, A.V.; Shatalova, T.B.; Orlov, N.K.; Klimashina, E.S.; Safronova, T.V. Phase equilibria in the tricalcium phosphate–mixed calcium sodium (potassium) phosphate systems. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014, 59(11), pp. 1219 – 1227.
5. Orlov, N.K.; Putlyayev, V.I.; Evdokimov, P.V.; Safronova, T.V.; Garshev, A.V.; Milkin, P.A. Composite Bioceramics Engineering Based on Analysis of Phase Equilibria in the Ca₃(PO₄)₂-CaNaPO₄-CaKPO₄ system. Inorg. Mater., 2019, 55(5), pp. 516-523.

СТРУКТУРА СВЕРХПРОЧНЫХ АГЛОМЕРАТОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Трофимук А.Д.

Россия, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, trofimuk.ad@mail.ioffe.ru

Частицы детонационного наноалмаза (ДНА), получаемых из продуктов реакции взрывчатых веществ – это коммерчески доступный материал, привлекающий внимание материаловедов из-за удачного сочетания физико-химических свойств. Частицы ДНА малы (диаметр кристаллита – около 5 нм) и нетоксичны; ядро химически инертно и прочно, а поверхность достаточно легко функционализируема; частицы обладают рекордной теплопроводностью [1].

Не смотря на более чем полувековую историю синтеза ДНА, эффективные способы обработки продукта синтеза, приводящие к деагломерации и получению отдельных пятинанометровых частиц, были предложены сравнительно недавно [2–5]. Основной загадкой в предлагаемых методах является выход процесса: как правило, даже самыми мощными методами удаётся деагломерировать только половину продукта. Как правило, больше половины массы порошка ДНА после процесса деагломерации остаётся в виде агломератов. Наша работа посвящена исследованию таких сверхпрочных агрегатов.

В работе проведена последовательность физико-химических процессов, нацеленных на контролируемое превращение нескольких приповерхностных атомных слоёв частиц ДНА в sp^2 -углерод и на последующее удаление этой фазы. Образцы до и после эксперимента охарактеризованы

методами рентгеновской дифракции, КР-спектроскопии, спектрофотометрии, азотной порометрии, просвечивающей электронной микроскопии.

В работе показано, что структура таких сверхпрочных образований ДНА близка к полидисперсному поликристаллу. Показано, что в центре такой фрактальной структуры находятся более крупные частицы, сформированные на ранних этапах детонационного синтеза, а на периферии – частицы меньших размеров, сформированные при меньших температуре и давлении. Предложено развитие ранее опубликованной модели [6].

Выражение благодарности

Автор выражает благодарность Шароновой Л.В., Кидалову С.В., Швидченко А.В., Кириленко Д.А., Стовпяге Е.Ю., Герасимовой Л.В. и Вулю А.Я. за консультирование и помощь в проведении экспериментов. Автор благодарит Дидейкина А.Т. за руководство работой.

Дифрактограммы получены на оборудовании Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ). ПЭМ-исследования проводились на оборудовании Федерального объединенного исследовательского центра «Материаловедение и характеристика в перспективных технологиях» при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Трофимук А.Д. выражает благодарность Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 76342) за поддержку исследований.

Сотрудники лаборатории физики кластерных структур ФТИ им. А.Ф. Иоффе выражают благодарность проекту ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 0040-2019-0013.

Список литературы:

1. A.Ya. Vul', O.A. Shenderova, eds., Detonation Nanodiamonds: Science and Applications, 1 ed., Jenny Stanford Publishing, 2014. <https://doi.org/10.1201/b15541>
2. E.D. Eidelman, et.al. A stable suspension of single ultrananocrystalline diamond particles, Diamond and Related Materials. 14 (2005) 1765–1769. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.057>.
3. M. Ozawa, et. al., Preparation and Behavior of Brownish, Clear Nanodiamond Colloids, Advanced Materials. 19 (2007) 1201–1206. <https://doi.org/10.1002/adma.200601452>.
4. O.A. Williams, et. al., Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles, ACS Nano. 4 (2010) 4824–4830. <https://doi.org/10.1021/nn100748k>.
5. A.E. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul'. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds, Nanoscience and Nanotechnology Letters. 3 (2011) 68–74. <https://doi.org/10.1166/nnl.2011.1122>.
6. A.T. Dideikin, et. al. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles, Carbon. 122 (2017) 737–745. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.013>.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Fe-30Cr-20Co-2Mo, ЛЕГИРОВАННЫХ НИОБИЕМ.

Устюхин А.С.

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

Одним из наиболее актуальных вопросов при исследовании Fe-Cr-Co сплавов остается влияние легирующих элементов на магнитные свойства, так как во многом именно правильный их подбор позволил добиться заметного увеличения свойств. При использовании порошковой металлургии необходимо учитывать такие параметры, как растворимость легирующего элемента в твердом растворе основных компонентов системы, окисленность исходных порошков и взаимодействие с кислородом из воздуха, который присутствует в порах спрессованных заготовок. Например, ниобий достаточно активно взаимодействует с кислородом. Целью настоящей работы было исследование влияния добавок ниобия и его возможного окисления на магнитные свойства магнитотвердого сплава Fe-30Cr-20Co-2Mo (вес. %), полученных методом порошковой металлургии.

Шихту приготавливали путем смешивания элементных порошков в турбулентном смесителе с2.0. Время смешивания составило 300 мин. Далее проводили одноосное одностороннее прессование шихт на ручном гидравлическом прессе knuth hp15 в стальной разъемной цилиндрической матрице диаметром 13,6 мм при давлении 600 мпа. Спрессованные заготовки затем спекали в вакуумной шахтной электропечи в вакууме не хуже 10^{-2} па при температуре 1400 °с, время изотермической выдержки - 2.5 ч. Для предотвращения частичного испарения хрома с поверхности каждую прессовку

сверху накрывали керамическим тиглем высотой порядка 25-30 мм. Спеченные образцы затем закаливали в воде. Для исследования фазового состава закаленного материала был выбран интервал температур закалки 1150 – 1300°С. Термическую обработку (t_0) сплавов Fe-30Cr-20Co-2Mo (далее X30K20M2) проводили в трубчатой печи, внешнее магнитное поле при этом не прикладывалось.

Были проведены исследования фазового состава с целью определения наличия нежелательных немагнитных фаз в материале перед t_0 в зависимости от исходной температуры закалки ($t_{\text{зак}}$). Согласно результатам РФА сплавы представляют собой твердый раствор с оцк структурой кубической сингонии вне зависимости от температуры закалки. Добавки α -стабилизирующих элементов – Mo и Nb позволяют избежать появления нежелательных фаз даже при низкой $t_{\text{зак}} = 1150^\circ\text{C}$. На рентгенограммах образцов сплава Fe-30Cr-20Co-2Mo-2Nb (X30K20M262) обнаружены слабые рефлексы фазы с тетрагональной решеткой, которую можно идентифицировать как фазу двойного оксида ниобия с хромом или железом. На фотографиях микроструктуры (рис. 1) темные включения, которые обычно идентифицируются как оксидные фазы, сформированные на месте пор, в данном случае имеют неоднородную цветовую гамму.

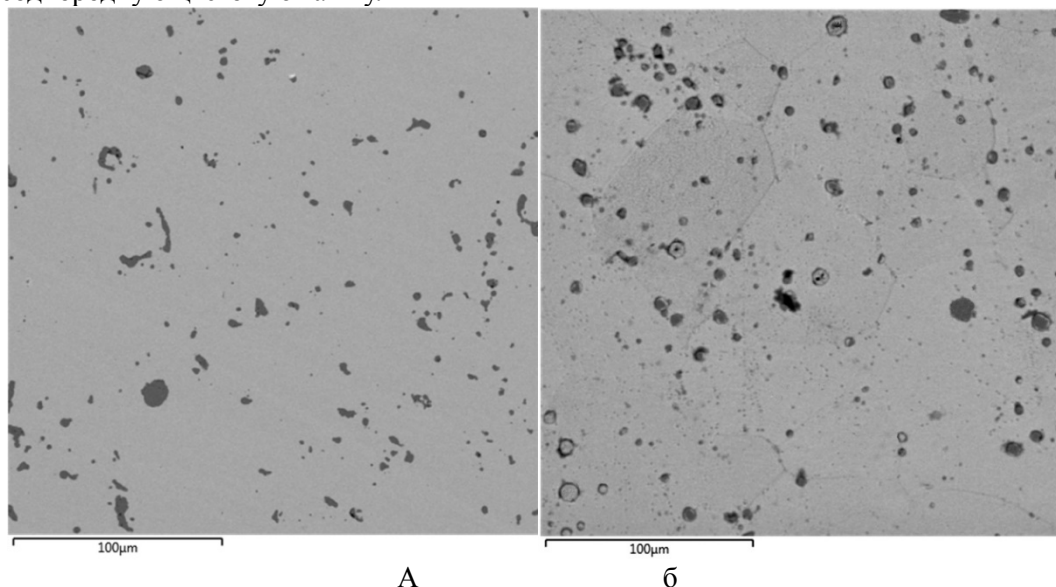


Рис. 1. – СЭМ-фотографии поверхности шлифов сплавов X30K20M2 (а) и X30K20M26 (б).

Цветовая гамма темных включений в образце сплава X30K20M2 (рис. 1а), нелегированного ниобием, однородна и заметно отличается от образца с добавкой ниобия X30K20M26 (рис. 1б). Светлый тон включений (рис. 1б) указывает на больший эффективный атомный номер соединения. Элементный анализ показал, что темные включения в образце сплава X30K20M2 являются выделениями оксида хрома, а в образцах сплавов X30K20M26 и X30K20M262 они состоят из смеси оксидов ниобия и хрома.

Согласно результатам измерений магнитных свойств наиболее высокие значения коэрцитивной силы $h_c = 55,8$ кА/м и максимального энергетического произведения $(bh)_{\text{max}} = 19,4$ кДж/м³ были получены на сплаве X30K20M2 без добавок ниобия. Оптимальный интервал температур изотермической выдержки при обработке (t_1) для этого сплава составляет 630 – 635°С. Стоит отметить, что данный интервал достаточно узкий, а при повышении t_1 до 640°С или понижении до 625°С показатели магнитных характеристик сплава X30K20M2 (за исключением b_r при 625°С) заметно ухудшаются. У легированных ниобием сплавов X30K20M26 и X30K20M262 максимальный уровень свойств ниже по сравнению со сплавом X30K20M2. Оптимальный интервал температур t_1 оказался также достаточно узким и при этом смещен в сторону более низких температур порядка 625 – 630°С. Таким образом, легирование ниобием не привело к повышению магнитных свойств изотропного порошкового сплава X30K20M2. Одной из причин этого может являться частичное окисление ниобия.

Автор выражает благодарность проф. Алымову М.И., Зеленскому В.А., Миляеву И.М. за помощь в организации и проведении работы.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ОБРАТНЫЙ ПЕРЕНОС КАК ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПОЗИТА МЕЖДУ ГРАФЕНОМ И СТЕКЛОМ

Фаткуллин М.И.

Россия, Томский политехнический университет, mif1@tpu.ru

Стремительные темпы интеграции электроники в повседневную жизнь человека обуславливают высокую необходимость создания новых функциональных материалов (композитов), которые будут технологичными и недорогими в производстве. Особо привлекательным для создания электропроводящих композитов является стекло, так это один из наиболее распространенных материалов на планете. При этом на данный момент создание электрических цепей на базе проводящих стеклянных композитов является сложной задачей, так как большинство методов формирования композитов подразумевают модификацию всего объема стекла, в то время как для электроники наибольший интерес представляет лишь модификация поверхности и сохранение изначальных свойств стекла в объеме. Существующие на данный момент методы для достижения данной цели (покрытие металлами и оксидами металлов) являются дорогими и технологически сложными [1].

В данной работе мы предлагаем элегантный подход для формирования композитного материала на поверхности стекла путем интеграции графена методом лазерно-индуцированного обратного переноса. Мы используем оксид графена (ОГ) в качестве графенового прекурсора, который в процессе лазерной обработки претерпевает восстановление (удаление кислородсодержащих функциональных групп) и наиболее восстановленные его “чешуйки” переносятся и интегрируются в поверхность стекла (рис. 1). Такой подход позволяет нам “рисовать” проводящие структуры произвольной формы на стекле, которые состоят из наиболее высокого качества восстановленного оксида графена (ВОГ) и являются механически стабильными.

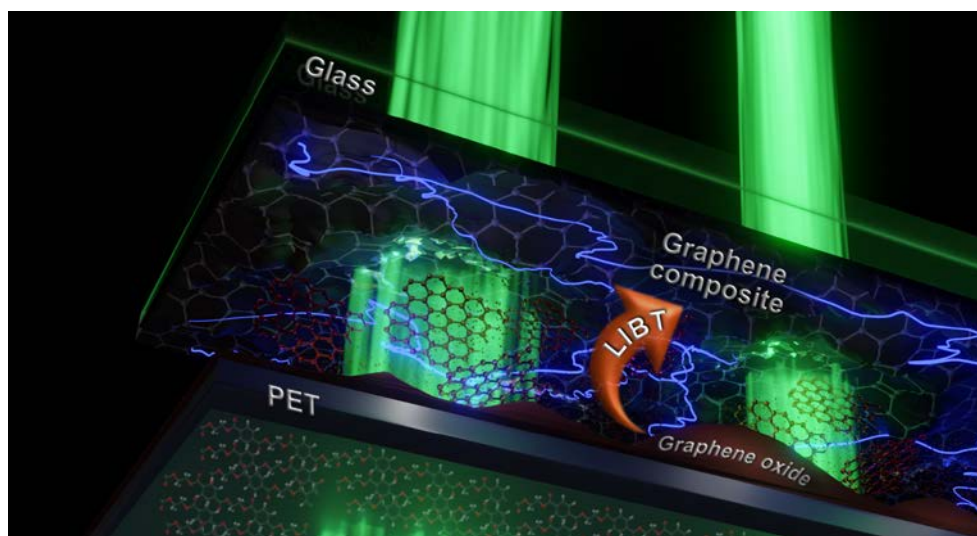


Рис. 1. - Схематическое изображение процесса лазерно-индуцированного обратного переноса

Низкое электрическое сопротивление получаемых структур (160 Ом/кв) и его механическая стабильность позволили нам в дальнейшем вырастить на поверхности композита серебряные микро/нано структуры и изготовить бимодальный (оптический и электрохимический) сенсор с наномолярным пределом детектирования для обеих методик, демонстрируя многофункциональность и широту области возможных применений.

Автор благодарит всех, вовлеченных в выполнение работы: А.С. Гарсию, И.С. Петрова, А.А. Аверкиева, А.А. Липовка, Л. Лу, С.В. Щаденко, Р. Ванг, Д. Сун, К. Ли, К. Джиа, Ч. Ченг, О. Канун, Р.Д. Родригеса и Е.С.Шеремет. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и DFG проект № 21-53-12045.

Список литературы:

1. W. Xuan, M. He et.al., Fast Response and High Sensitivity ZnO/glass Surface Acoustic Wave Humidity Sensors Using Graphene Oxide Sensing Layer, Sci. Rep., 4, 7206 (2014)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ BiPO_4 - BiVO_4

Четинел И.Д.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), *diana03ridak@gmail.com*

В настоящее время остро стоит проблема истощения водных ресурсов. Учеными проводятся исследования перспективных технологий и материалов, применение которых позволит очищать воду как от природных, так и от антропогенных загрязнений. Одной из таких технологий является полупроводниковый фотокатализ, который заключается в ускорении химических реакций под действием энергии света. Эта технология может использоваться при решении таких задач, как водоочистка, искусственный фотосинтез, фотохимическое разложение воды.

Полупроводники на основе системы BiPO_4 - BiVO_4 обладают узкой запрещенной зоной, поэтому способны проявлять фотокаталитические свойства при облучении светом с длиной волны, соответствующей видимой области спектра, что делает их крайне перспективными для изучения [1-3].

Для получения образцов системы BiPO_4 - BiVO_4 использовались водный раствор нитрата висмута, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, HNO_3 и NH_4VO_3 . После смешения реагентов и достижения $\text{pH}=1$, полученная суспензия разделялась на 2 части, одна из которых промывалась и высушивалась при 70°C в течение 12 часов, а другая подвергалась гидротермальной обработке (ГТО) в течение 4 часов изотермической выдержки при 200°C (коэффициент заполнения автоклава 0,8). Полученные осадки промывали несколько раз центрифугированием дистиллированной водой до получения нейтрального значения pH , а после высушивали при температуре 70°C в течение 12 часов до полного удаления влаги. Были приготовлены образцы номинального состава $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$).

Результаты рентгеноспектрального микроанализа показали избыток висмута по сравнению с суммарным количеством фосфора и ванадия во всех образцах (атомное соотношение $\text{Bi}: (\text{P} + \text{V}) \sim 1:0,8$). Это может быть связано как с погрешностью определения данного соотношения методом РСМА, так и с удалением некоторого количества фосфатов и ванадатов при промывке осадков.

Рентгенофазовый анализ показал, что до проведения ГТО в осажденных образцах преобладает гексагональная фаза фосфата висмута. С увеличением содержания ванадия в образцах увеличивается доля фазы тетрагонального драйерита BiVO_4 . В образцах с содержанием фосфора $x = 0,5; 0,6$ появляется фаза моноклинного клинобисванита BiVO_4 .

После ГТО в образцах преобладают гексагональная и моноклинная фазы фосфата висмута. Ванадий присутствует в соединениях различного состава (моноклинный $\text{BiV}_{1.025}\text{O}_{4+x}$, триклинный $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$, моноклинный $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$, тетрагональный драйерит BiVO_4).

По данным рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что после применения гидротермальной обработки ванадат висмута в большем количестве присутствует в моноклинной фазе. Моноклинный ванадат висмута проявляет наибольшую фотокаталитическую активность и наиболее применим для использования в фотокатализаторах, чувствительных к видимому свету.

В следующей части работы планируется изучение зависимости размеров кристаллитов и частиц, а также присутствие фосфатов на фотокаталитическую активность полученных образцов.

Выражаю благодарность к.х.н. О.В. Проскуриной за помощь в трактовке результатов.

Список литературы:

1. Tello A.C.M., Assis M., Menasce R. [et al.] Microwave-Driven Hexagonal-to-Monoclinic Transition in BiPO_4 : An In-Depth Experimental Investigation and First-Principles Study// *Inorganic chemistry* – 2020 – V.59 – №11, P.7453-7468
2. Lin Y. Y., Chi H. T., Lin J. H. [et al.] Eight crystalline phases of bismuth vanadate by controllable hydrothermal synthesis exhibiting visible-light-driven photocatalytic activity // *Molecular Catalysis*. – 2021. – V. 506. – P. 111547
3. Li J., Zhang W., Ran M. [et al.]. Synergistic integration of Bi metal and phosphate defects on hexagonal and monoclinic BiPO_4 : enhanced photocatalysis and reaction mechanism // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – V. 243. – P. 313-321.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Gd_{1-x}Y_xPO_4$, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Яковлева А.А.

Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), yakovleva2001@inbox.ru

Исследование нанокристаллических материалов на основе ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ) вызывает интерес среди ученых, так как материалы на их основе обладают различными функциональными свойствами и могут применяться, например, в катализе [1] и оптике [2]. Фундаментальные исследования механизмов образования-трансформации и устойчивости фаз $REPO_4$ ($RE=Sc, Y, La \rightarrow Lu$) могут расширить их потенциальное применение в современной технологии. Целью данной работы является исследование фазообразования в системе $YPO_4-GdPO_4-H_2O$ с использованием таких методов «мягкой химии», как осаждение и гидротермальная обработка (ГТО). Для получения нанокристаллических порошков в качестве исходных веществ использовали водные растворы нитратов Y^{3+} и Gd^{3+} и $NH_4H_2PO_4$. Растворы сливались и полученная суспензия перемешивалась в течение 10 минут при $pH=1$. Затем суспензию переливали в автоклав и подвергали гидротермальной обработке в течение 2 часов при $T=230^\circ C$. Полученные образцы многократно промывались, центрифугировались (10 000 об./мин) высушивались в течение 12 часов при $T=65^\circ C$ и измельчались в ступке. После ГТО ($T - 230^\circ C, P \sim 1-1.5$ МПа, $\tau - 120$ мин.) осадков в маточном растворе были получены однофазные (рабдофан, ксенотим) и полифазные образцы. Средний размер кристаллитов для образцов до ГТО состава $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($x=0-0,25$) составлял ~ 10 нм. ГТО приводит к кристаллизации рентгеноаморфного вещества и росту кристаллитов как рабдофана, так и ксенотима во всём диапазоне составов до 40-70 нм. Можно отметить, что с увеличением доли Y^{3+} в системе $Gd_{1-x}Y_xPO_4 \cdot nH_2O$ до $x > 0,75$ из аморфной фазы кристаллизуется помимо фазы рабдофана ещё и фаза ксенотима, а при $x > 0,9$ кристаллизуется только фаза ксенотима. Полученные данные сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы ортофосфата гадолиния со структурой рабдофана имеют форму пучков, состоящих из отдельных наностержней (рис. 1а), а частицы ортофосфата иттрия со структурой ксенотима форму шарообразных агломератов (рис. 1б). В смеси рабдофан-ксенотим визуально разделяются вытянутые частицы рабдофана и округлые мелкие частицы ксенотима. Разная морфология соответствует данным рентгенофазового анализа о двухфазности образцов $Gd_{1-x}Y_xPO_4$ ($x=0,75; 0,8$).

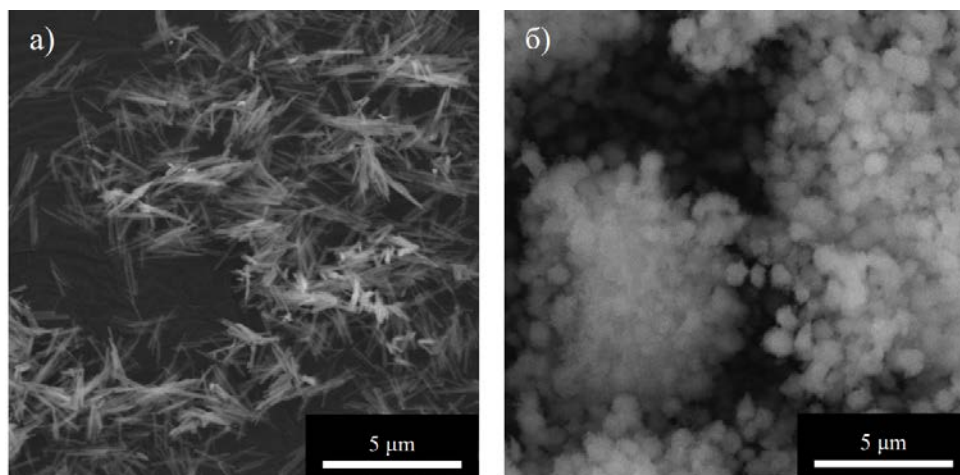


Рис. 1. - Снимки СЭМ частиц: а) образца $GdPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана; б) образца YPO_4 со структурой ксенотима

Список литературы:

1. Huanhuan Y., Fayun C., Zhubaolin Z., Weiping H., Shoumin Z. The influence of $CePO_4$ nanorods on the CO oxidation activity of $Au/GdPO_4$ -rods // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – №. 39. – P. 21699–21711.
2. Gao Y., Qiu Y., Wang X., Bi Y., Zhao G., Ding F., Sun Y., Xu Z. Large-scale synthesis and luminescence of $GdPO_4$ hollow microspheres // RSC Advances. – 2018. – V. 8. – №. 39. – P. 21857–21862.

Выражаю благодарность М.О. Еникеевой и к.х.н. О.В. Проскуриной за помощь в трактовке результатов.

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

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ СОЛЯНОКИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ НИОБИЙ–РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РУДЫ ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Агафонов Д.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, agafonov-1802@mail.ru

Чуктуконское месторождение (Красноярский край) является уникальным источником редких и редкоземельных металлов (РЗМ), применяющихся в стратегически важных отраслях промышленности (зеленая энергетика, оборонно-промышленный комплекс и др.). Его руды могут содержать до 1,5 % Nb_2O_5 и 7 % ΣTR_2O_3 преимущественно цериевой группы. Поэтому создание на территории месторождения сырьевой базы полного технологического цикла редкометаллической продукции позволит решить проблему импорта ниобия и РЗМ, а также конкурировать с ведущими РЗМ-производителями на мировом рынке [1,2].

Однако, из-за высокого содержания в чуктуконских рудах железа и фосфора (более 65 % Fe_2O_3 и 3 % P_2O_5) промышленные гидрометаллургические способы переработки становятся неприемлемы. Возможность применения физических методов обогащения для данных руд также представляет сложности из-за высокой дисперсности и взаимного срастания минеральных компонентов [3,4]. В связи с этим в институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН) разрабатывается новая пирогидрометаллургическая схема комплексной переработки высокожелезистых редкоземельных руд Чуктуконского месторождения, направленная на получение концентратов ниобия и РЗМ, а также фосфористого чугуна.

В работах [5,6] были проведены исследования по восстановительному обжигу руд Чуктуконского месторождения, применение которого позволяет максимально выделить железо и фосфор в виде отдельного продукта, тем самым повышая содержание редких и редкоземельных элементов в шлаке в 5–6 раз и настолько же снижая материальные потоки при дальнейшей гидрометаллургической переработке шлака.

Данная работа посвящена изучению влияния условий атмосферного солянокислотного выщелачивания на степень разложения Nb–РЗМ–шлака, основными фазами которого является бетафит, бритоцит, шпинель и стекло. Полученный в оптимальных условиях шлак выщелачивали в стеклянном реакторе с магнитной мешалкой в интервале температур 25–100 °С. Также, исследуемыми параметрами процесса были концентрация HCl (3–25%), отношение т:ж (с 1:4 до 1:6) и продолжительность (от 5 до 60 мин).

В процессе исследований установлено, что при температуре 100 °С разложение фаз начинается при использовании 5 %-й концентрации HCl. По данным РФА–анализа при данной концентрации начинают разлагаться наиболее легко растворимые фазы – стекловидная фаза и фаза со структурой бритоцита. Максимальная растворимость фаз достигается при концентрации HCl 15 %. Снижение температуры выщелачивания со 100 до 25 °С негативно сказывается как на степень разложения шлака, так и на фильтрацию пульпы. Также показано, что полное разложение легко растворимых фаз достигается в течение 15 мин после нагрева до заданной температуры. Увеличение отношения т:ж никак не сказывается на показателях разложения. При этом максимальная степень разложения фаз при выщелачивании в атмосферных условиях составляет 43 %.

Таким образом, в условиях атмосферного солянокислотного выщелачивания растворяются только стекловидная и бритоцитная фаза, в то время как фазы со структурами бетафита и шпинели практически не разлагаются. В связи с этим, темой дальнейших исследований будет исследование взаимодействия неразложившихся фаз шлака в автоклавных условиях. Проведение выщелачивания в две стадии позволит достичь не только максимальной степени вскрытия шлака, но и сократить расход кислоты за счет возврата солянокислого раствора на первую стадию выщелачивания.

Выражаю благодарность своему научному руководителю д.т.н. Садыхову Г.Б., а также всем сотрудникам лаборатории №1 ИМЕТ РАН за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

Список литературы:

1. Темнов А.В. Государственное стимулирование добычи редких металлов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2019. – № 5 (168). С. 35–46.
2. Лисов В.И. Редкие металлы России: ресурс технологических инноваций. – М.: ЦентрЛитНефтегаз. – 2018. – 509 с.
3. Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Жижаев А.М. Изучение вещественного состава и технологических свойств редкометаллических руд Чукотского месторождения // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. Красноярск. – 2013. – №3. С. 303–312.
4. Кузьмин В.И., Гудкова Н.В., Кузьмин Д.В. и др. Состав и структурные особенности редкометаллических руд Чукотского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития. Красноярск. – 2018. – №26. С. 157–166.
5. Садыхов Г.Б., Копьев Д.Ю., Агафонов Д.Г. и др. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чукотского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака // Металлы. Москва. – 2020. – №3. С. 3–13.
6. Агафонов Д.Г., Садыхов Г.Б., Копьев Д.Ю. и др. Влияние температуры и расхода восстановителя на распределение фосфора, ниобия и марганца при восстановительном обжиге руд Чукотского месторождения // Шестой Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Сборник материалов. Том 2. Москва. – 2020. С. 350–351.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ СВЧ-ОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ МЕДЕЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

Выдыш С.О.

*Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
vydyshso@ya.ru*

Шламы, образующиеся в процессе электролиза меди, являются концентратом благородных металлов. Содержание меди в шламах может составлять до 30-40 %, что негативно влияет на показатели их последующей переработки и приводит к высоким потерям благородных металлов. В связи с актуальностью комплексного использования сырья и снижения оборотных нагрузок применяется предварительное обезмеживание меделектролитных шламов в растворе серной кислоты. Известно, что для наиболее распространенным и современным способом обезмеживания является технология автоклавной переработки шламов. Применение данного способа также позволяет частично извлечь серебро в раствор в виде малорастворимого сульфата серебра (0,79г/100мл), которое подвергается восстановлению на последующей операции для снижения потерь благородных металлов.

С учетом этого, представляет интерес исследование возможности повышения извлечения серебра уже на первом этапе переработки меделектролитных шламов в серной кислоте. Одним из возможных способов повышения перевода серебра в раствор является предварительное воздействие физико-энергетическими методами на меделектролитный шлак. Одним из таких способов является СВЧ-обработка, которая направлена на разупрочнение соединений, сростков и является одной из наименее энергозатратных способов предварительной обработки сырья.

Объект исследования - меделектролитный шлак с содержанием меди и серебра 10 и 6 %, соответственно, подвергали сернокислому выщелачиванию раствором серной кислоты (150 г/л H_2SO_4) с окислителем (1 и 2 моль/л H_2O_2) при комнатной температуре в течение одного часа при скорости перемешивания 400 об/мин с предварительной СВЧ-обработкой.

Результаты исследований обработаны с применением метода математического планирования эксперимента и установлено, что предварительная СВЧ-обработка не оказывает значительного влияния на извлечение меди в раствор, которое остается стабильно высоким, более 94 %. При этом извлечение серебра в раствор существенно зависит от режимов СВЧ-обработки. На рисунках 1 и 2 видно, что увеличение мощности с 300 до 530 Вт и продолжительности СВЧ-обработки с 5 до 9 мин

сопровождается увеличением извлечения серебра в раствор при последующем выщелачивании раствором серной кислоты 150 г/л с добавкой H₂O₂ (1 г/л) с 16 до 35 %, т.е. более чем в 2 раза.

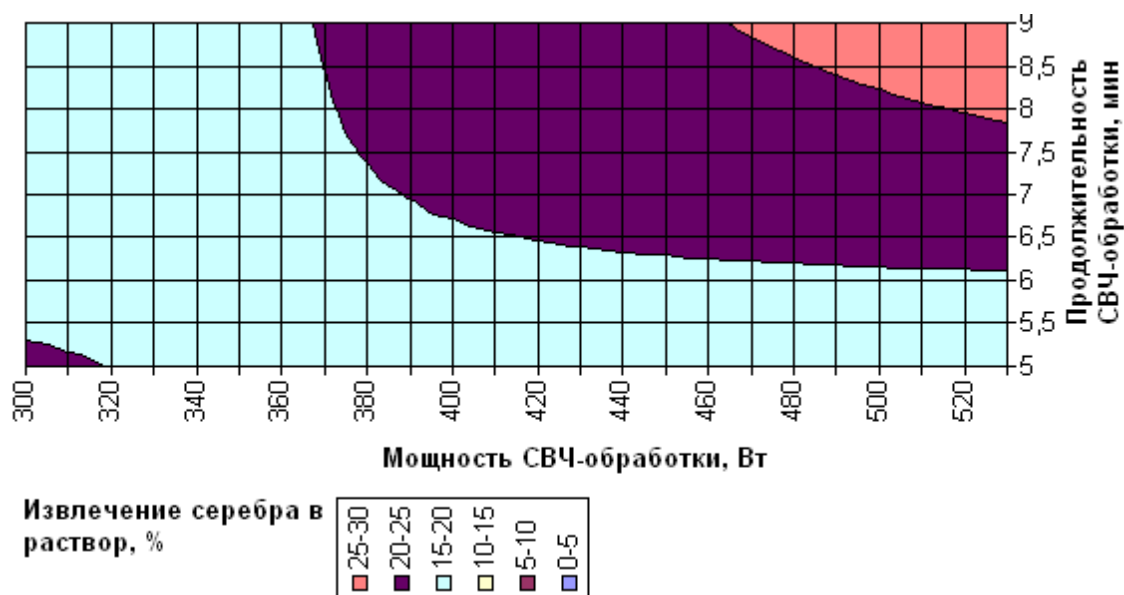


Рис. 1. – Поверхности изменения извлечения меди в раствор выщелачивания от режимов СВЧ-обработки при концентрации перекиси водорода в растворе серной кислоты 1 моль/л (t=24 °C; T:Ж=1:10; [H₂SO₄]=150 г/л; τ=1 час)

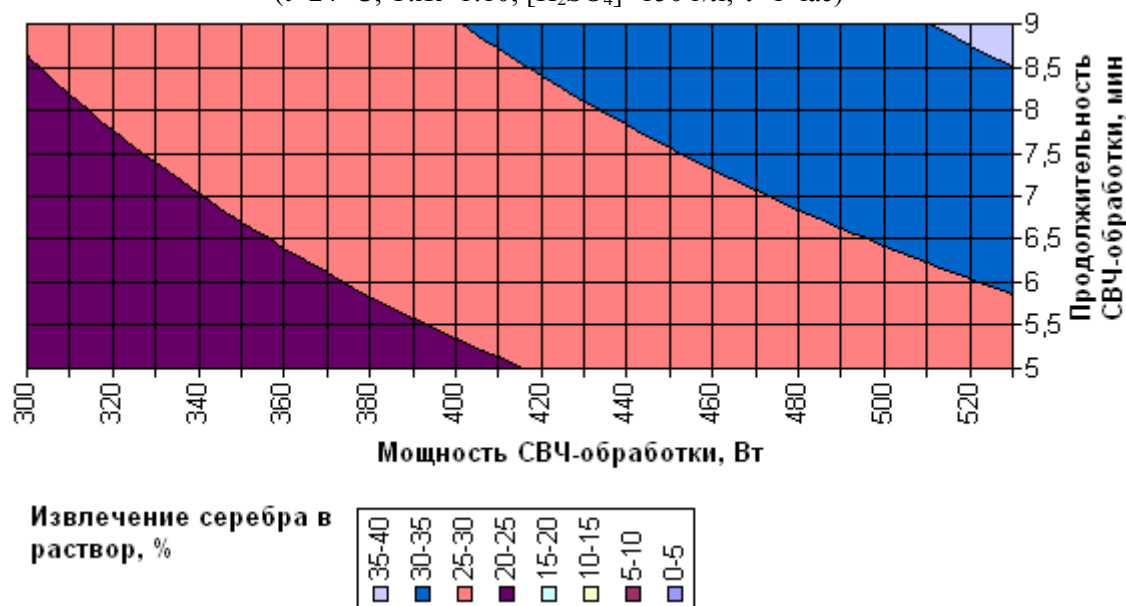


Рис. 2. – Поверхности изменения извлечения серебра в раствор выщелачивания от режимов СВЧ-обработки при концентрации перекиси водорода в растворе серной кислоты 1 моль/л (t=24 °C; T:Ж=1:10; [H₂SO₄]=150 г/л; τ=1 час)

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности продолжения исследований в направлении оптимизации режимов предварительного энергетического воздействия на исследуемый материал и последующей его гидрометаллургической переработки.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Богатыревой Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВЕДЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ХОДЕ СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЦИНКОВОГО КЕКА

Грудинский П.И.

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

Основную часть цинка в мире производят по схеме, включающей окислительный обжиг сульфидных концентратов, сернокислотное выщелачивание огарка и электролиз. В ходе окислительного обжига, кроме легкорастворимого в ходе дальнейшего выщелачивания ZnO , образуется некоторое количество ферритов, в которые входят цинк и другие элементы, что требует применения дополнительных стадий после выщелачивания ZnO для извлечения цинка из ферритного остатка – цинкового кека. В настоящее время основным промышленным методом переработки цинкового кека является выщелачивание концентрированной серной кислотой повышенной концентрации с последующим осаждением железа в виде ярозита или других соединений железа. В России для переработки цинкового кека применяют вельц-процесс – пирометаллургический метод с использованием карботермического восстановления с получением возгонов на основе ZnO .

В настоящей работе для извлечения ценных компонентов из цинкового кека был исследован способ сульфатизирующего обжига с присадками сульфатов железа, а также рассмотрены особенности поведения цинка, меди, кадмия, свинца и других ценных компонентов в ходе обжига. Состав цинкового кека и полученных в оптимальных условиях продуктов был исследован методами рентгенофазового анализа, химического фазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Термодинамически и экспериментально изучено влияние температуры, количества сульфатов железа и времени обжига на переход ценных элементов в водорастворимую форму и установлен механизм сульфатизирующего обжига. Сульфатизирующий обжиг при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 180 мин с присадкой оптимального количества сульфата железа и последующее водное выщелачивание привели к извлечению в раствор 99,0% Zn, 80,3% Cu, 55,0% Cd, а также к сохранению в твёрдом остатке 99,6% Fe, 98,1% Pb, 99,6% In, 99,8% Ga, 96,6% Ag. Таким образом, исследования показали высокую эффективность данного метода для извлечения ценных элементов из цинкового кека.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ НЕОДИМА НА ЦЕРИЙ

Дормидонтов Н.А.

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

Спеченные постоянные магниты Nd–Fe–B имеют многофазную морфологию, которая включает основную магнитную фазу со структурой типа $Nd_2Fe_{14}B$ (пространственная группа $R\bar{4}_2/mnm$) (2:14:1) и межзеренную фазу, богатую неодимом (Nd-rich). Стандартный электродный потенциал последней гораздо ниже, чем фазы на основе $Nd_2Fe_{14}B$, что является основной движущей силой электрохимической коррозии. Фаза, богатая неодимом работает как анод в контакте как с основной ферромагнитной фазой, так и с фазой, богатой бором ($Nd_{1.1}Fe_4B_4$ (1:4:4), присутствие которой возможно в небольших количествах). По силе коррозионного воздействия на фазы, присутствующие в структуре магнита, фазы могут быть расположены следующим образом $2-14-1 < 1-4-4 < Nd-rich$. После предпочтительного растворения химически активной Nd-rich фазы несвязанные зерна матричной фазы 2:14:1 отделяются от объема магнита, таким образом определяя плохую коррозионную стойкость магнитов Nd–Fe–B. Низкая коррозионная стойкость данных магнитов создает проблемы не только при их изготовлении, но и влияет на надежность и срок службы компонентов, содержащих такие постоянные магниты.

Руководствуясь принципом, что фаза Nd-rich (ее состав, равномерность распределения и толщина межзеренного слоя) является критической для коррозионной стойкости магнитов, коэрцитивной силы и других гистерезисных свойств, а также для расхода редкоземельных металлов, уделяется значительное внимание изменениям в составе этой фазы в связи с изменением состава магнитов, в частности при частичной замене неодима на церий. Повышение коррозионной стойкости магнитов возможно только за счет повышения коррозионной стойкости Nd-rich фазы. Чем выше величина электростатического потенциала межзеренной фазы, тем выше коррозионная чувствительность.

Согласно данным работы [1], небольшие добавки церия способствуют повышению коррозионной стойкости магнитов Nd–Fe–B за счет лучшего уплотнения магнитов и более равномерного распределения Nd-rich фазы. Ранее нами были проведены электрохимические испытания Nd–Fe–B магнитов с модифицированной структурой [2].

Целью настоящей работы явилось исследование коррозионной стойкости магнитов, полученных из сплава с добавкой церия Nd-Ce-Pr-Tb-Fe-Al-Cu-Ti-B (НЦ2), и ее сравнение с коррозионным поведением магнита марки N42H (Китай) путем проведения электрохимических

испытаний методом построения потенциодинамических кривых. Электрохимические исследования проводили на потенциостате SP-300 (Bio-Logic SAS) с программным обеспечением EC-Lab (BioLogic, Франция) в трехэлектродной ячейке PAR (Ametek Instruments, Oak Ridge, TN, USA). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку, а электрода сравнения – хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl/KCl_{3,5M}). Измерения проводили при комнатной температуре в 0.1 М растворе NaCl (pH=7) на плоских образцах с полированной до 1 мкм поверхностью. Площадь рабочей поверхности была постоянной и составляла 0.8 см². До начала сканирования рабочий электрод выдерживали в рабочем растворе в течение 10 минут до приобретения поверхностью стабильного потенциала, который далее называется потенциалом разомкнутой цепи (E_{OCP}).

Сканирование проводили со скоростью 0.5 мВ/с из катодной области (E_{OCP} -50 мВ) в анодную область до граничного значения тока 0.8 А. Для каждого тестового образца было проведено не менее пяти сканирований. Результаты измерений приведены в координатах «потенциал - время» и «плотность тока – потенциал». Из потенциодинамических кривых определяли:

– E_p – потенциал образования стабильных питтингов – потенциал, определяемый из анодной поляризационной потенциодинамической кривой прямого хода при эмпирически подобранной плотности тока 0.1 мА/см² и скорости развертки 0.5 мВ/с.

– E_r – потенциал репассивации – потенциал, определяемый из анодной поляризационной потенциодинамической кривой обратного хода при плотности тока 0.1 мА/см².

– E_p-E_r – показатель питтингостойкости.

В результате выдержки рабочих электродов в течение 10 мин перед хроноамперометрическими измерениями получено, что E_{OCP} сплава N42H составляет -0.715 В, НЦ2 – -0.724 В (таблица 1, рисунок 1). Известно, что чем ниже значение E_{OCP} , тем менее коррозионностойкий материал. Следовательно, сплав НЦ2 менее коррозионностойкий по сравнению со сплавом N42H в водном растворе с 0.1 М NaCl. Большой разброс полученных данных для сплава НЦ2 (СКО E_{cor} равное 0.016) может быть связан с неоднородностью химического состава или неоднородностью структуры.

Образец	E_{OCP} , В	СКО E_{cor}	E_p , В	СКО E_p	E_r , В	СКО E_r	E_p-E_r , В
N42H	-0.715	0.004	-0.674	0.011	-0.731	0.007	57
НЦ2	-0.724	0.016	-0.657	0.024	-0.727	0.003	70

Табл. 1. - Результаты анализа коррозионной стойкости магнитных сплавов в 0.1 М NaCl

Анализ вольтамперометрических кривых показал, что они имеют форму петли, которая свидетельствует о протекании локальной коррозии (рисунок 1). Начальным этапом развития локальных коррозионных повреждений является образование питтингов. Склонность материала к локальной коррозии оценивается по разности потенциалов (E_p-E_r) – показателю питтингостойкости – из поляризационных кривых прямого и обратного хода. Получено, что E_p-E_r для сплава N42H составляет 57 В, для сплава НЦ2 – 70 В, что характеризует сплав N42H как более питтингостойкий.

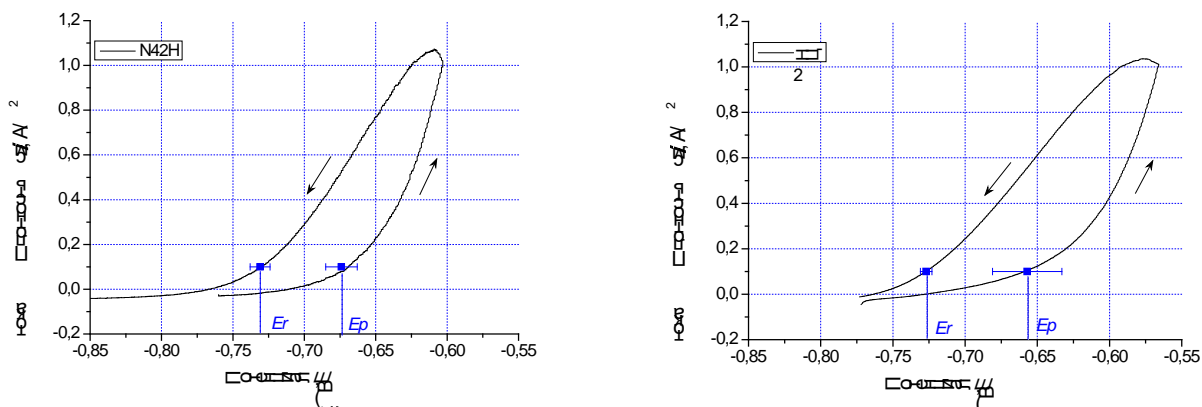


Рис. 1. - Вольтамперограммы магнитных сплавов в 0.1 М NaCl. Скорость сканирования потенциала 0.5 мВ/с

Выражаю благодарность: д.т.н. Кольчугиной Н.Б., к.т.н. Шибяевой Т.В.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

Список литературы:

1. Yang L. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 432. P. 181–189.
2. Skotnicova K., Kolchugina N.B., et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1758. 012038.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08X18H10T

Ем А.Ю.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, tony.yem1994@gmail.com

Производители при выплавке коррозионностойкой стали марки 08X18H10T сталкиваются с такими проблемами как: зарастание сталеразливочных стаканов - дозаторов, низкий выход годного, а также образование поверхностных дефектов. По вышеперечисленным проблемам в отечественной и зарубежной литературе существует ряд публикаций [1-7].

Глубокие поверхностные дефекты формируются из-за высокого содержания неметаллических включений (НВ), таких как оксиды хрома, марганца, кремния, алюминия, титана, а также нитридов титана [1]. В отечественных работах [2-4] авторы утверждают, что причиной глубоких поверхностных дефектов является попадание грубых шлаковых корок в металл, находящийся в кристаллизаторе. Причиной образования грубых шлакометаллических корок являются оксиды и нитриды титана. Оксиды и нитриды титана образуются в результате взаимодействия растворенных в металле кислорода и азота с титаном, который является легирующим элементом [5-7].

Для определения содержания основных типов оксидных неметаллических включений (НВ), образующихся в коррозионностойкой стали 08X18H10T, был проведен фракционный газовый анализ отобранных проб металла [8]. Фракционный газовый анализ позволяет определить количество кислорода в различных типах оксидных неметаллических включений. В основе фракционного газового анализа лежит метод восстановительного плавления в тигле из графита в потоке несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Метод основан на различии термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. При увеличении температуры металла, образовавшиеся оксиды последовательно восстанавливаются углеродом, и кислород удаляется из расплава в виде оксида углерода, газоанализатор фиксирует кривую интенсивности выделения газов из металла в зависимости от температуры расплава. Достоинство метода ФГА заключается в его высокой точности и экспрессности, он позволяет определить количество кислорода, содержащегося в различных типах оксидных неметаллических включений [9].

На рис. 1 представлены результаты фракционного газового анализа проб металла, отобранных на разных этапах производства стали марки 08X18H10T. В первой пробе, отобранной из агрегата ковш-печь (АКП1), после операций раскисления алюминием и легирования феррохромом, выявлены такие включения как силикаты, алюминаты и в небольшом количестве шпинели. После отдачи титаносодержащей проволоки и кальцийсодержащей проволоки, на пробах ВД-2 - ВД-3 (рис. 1) наблюдали увеличение содержания оксидов титана и силикатов соответственно. На пробе ВД2 - ВД3 наблюдается увеличение концентраций общего азота, что говорит о протекании процессов вторичного окисления.

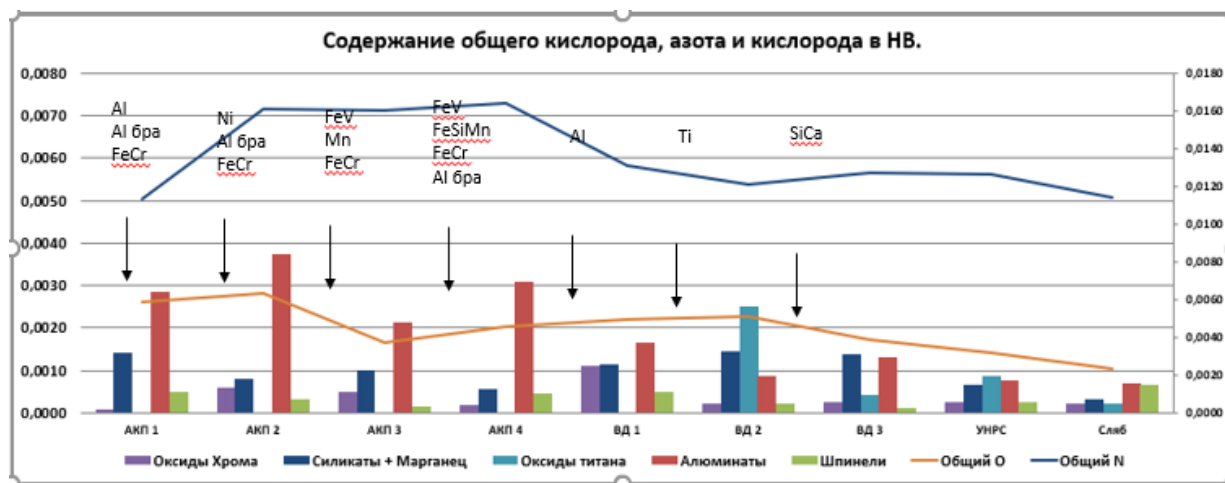


Рис. 1. – Результаты ФГА металла на разных этапах производства стали марки 08X18N10T

Показано, что наблюдается увеличение содержания оксидных НВ, а именно аллюминатов (проба ВД2-ВД3). Увеличение количества аллюминатов в пробах металла предположительно связано с влиянием раскислителей, вторичным окислением металла и разрушением футеровки.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Комоловой О.А. и академику РАН Григоровичу К.В.

Список литературы:

1. Токовой, О.К. Исследование дефекта «корж» непрерывнолитой аустенитной нержавеющей стали / О.К. Токовой, Д.В. Шабуров // Известия вузов. Черная Металлургия. – 2013. – № 7. – С. 19–22.
2. Исследование шлакометаллической корочки, образующейся в кристаллизаторе при непрерывной разливке стали 08X17T / Е.В. Сургаева, Г.Н. Еланский, М.П. Галкин и др. // Электрометаллургия. – 2002. – № 5. – С. 22–25.
3. Сургаева, Е.В. Работа шлакообразующей смеси в кристаллизаторе при разливке на УНРС коррозионностойких титаносодержащих сталей / Е.В. Сургаева, М.П. Галкин, Г.Н. Еланский // Труды седьмого конгресса сталеплавыльщиков. – М., 2003. – С. 524–529.
4. Еланский, Г.Н. Причины возникновения плен и шлакометаллических корочек при разливке титаносодержащих коррозионностойких сталей / Г.Н. Еланский, С.Н. Падерин, Е.В. Сургаева // Сталь. – 2005. – № 9. – С. 17–19.
5. Фокин, И.В. Структура потерь металла в процессе выплавки нержавеющей стали / И.В. Фокин, Ю.А. Гудим // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 33–37.
6. Влияние кислорода на качество поверхности листов коррозионностойких титаносодержащих сталей / В.П. Павлов, А.П. Данилов, И.А. Козырев и др. // Сталь. – 2002. – № 2. – С. 32–34.
7. Изучение причин образования дефекта «плена» из-за неметаллических включений в слябах на прокате / Е.П. Лозовский. С.Н. Ушаков, Д.В. Юречко и др. // Сталь. – 2009. – № 10. – С. 26–28.
8. Григорович, К.В. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа / К.В. Григорович, П.В. Красовский, С.А. Исаков, А.А. Горохов, А.С. Крылов // Завод. лаб. 2002. Т.68. №9. С.3–9.
9. Grigorovich, K. Analysis and optimization of ladle treatment technology of steels processing / K. Grigorovich, O. Komolova, D. Terebikina // J. Chem. Technol. Met. 2015. V.50. №6. P.574–580.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ КОЛЁСНОЙ СТАЛИ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ, ПОВЫШАЮЩИХ КАЧЕСТВО ГОТОВОГО МЕТАЛЛА Жемков А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, zhemkov96@mail.ru

Появление усталостных трещин, а также полное разрушение колёс и рельсов во время эксплуатации является серьёзной проблемой и представляет угрозу безопасности движения. Одним из

наиболее значимых факторов, влияющих на качество железнодорожных колес, являются неметаллические включения. Неметаллические включения (оксиды, нитриды, сульфиды и сложные комплексные включения) формируются в процессах рафинирования, затвердевания и охлаждения металла. На содержание и морфологию образующихся в металле неметаллических включений оказывают значительное влияние процессы раскисления [1].

Раскисление стали алюминием обеспечивает низкую концентрацию кислорода в металле, но образующиеся продукты раскисления - алюминаты и шпинели, служат концентраторами напряжений, способствуют образованию микротрещин в металлической матрице, и снижают свойства готовых изделий. Для снижения содержания неметаллических включений алюминатов, обычно применяют обработку расплава кальцийсодержащими материалами. Применение кальция для модифицирования способствует формированию жидких включений, их коалесценции и укрупнению, что способствует их удалению из металла [2].

В работе было проведено исследование проб металла, отобранных на этапах внепечной обработки и разливки стали и от непрерывно литой заготовки. На этапах внепечной обработки стали проводили операции наведения рафинировочного шлака, раскисления, легирования и модифицирования неметаллических включений.

Технологическая цепочка производства колёсной стали включает в себя следующие этапы:

- 1) выплавка стали в дуговой сталеплавильной печи (ДСП);
- 2) обработка расплава на установке ковш-печь (УКП);
- 3) вакуумная обработка на установке вакуумной дегазации (УВД);
- 4) разливка стали на машине непрерывной разливки (МНРС).

Для определения содержания основных типов оксидных НВ, образующихся в процессе производства колёсной стали, был проведен фракционный газовый анализ (ФГА) проб металла, отобранных на всех этапах ковшевой обработки и разливки на газоанализаторе ТС600 фирмы LECO. Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева исследуемого образца. Метод основан на различии термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. При повышении температуры расплава, оксиды восстанавливаются углеродом графитового тигля и кислород экстрагируется из расплава в виде окиси углерода. При этом газоанализатор фиксирует кривую газовой выделенности из образца в зависимости от изменения температуры расплава. Содержание различных типов оксидных НВ в металле рассчитывают при помощи разработанного программного обеспечения OxSeP Pro и данных о химическом составе образца. Главным достоинством метода ФГА является то, что анализ позволяет оперативно получить информацию о содержании общего кислорода и азота в металле, и кислорода, распределенного в различных типах оксидных НВ [3,4].

В работе были отобраны и проанализированы образцы металла одной плавки колёсной стали. После обработки кривых газовой выделенности с помощью программы OxSeP Pro, были определены количество кислорода, содержащегося в определенных типах неметаллических включений и общее содержание кислорода и азота в пробах металла. Обнаруженные в отобранных пробах оксидные неметаллические включения были распределены на три группы: силикаты, алюминаты и шпинели. Результаты определения в пробах металла общего содержания кислорода и азота, количества кислорода в различных типах оксидных неметаллических включений, показаны на рисунке 1, дополнительно указаны моменты ввода присадок легирующих, раскислителей.

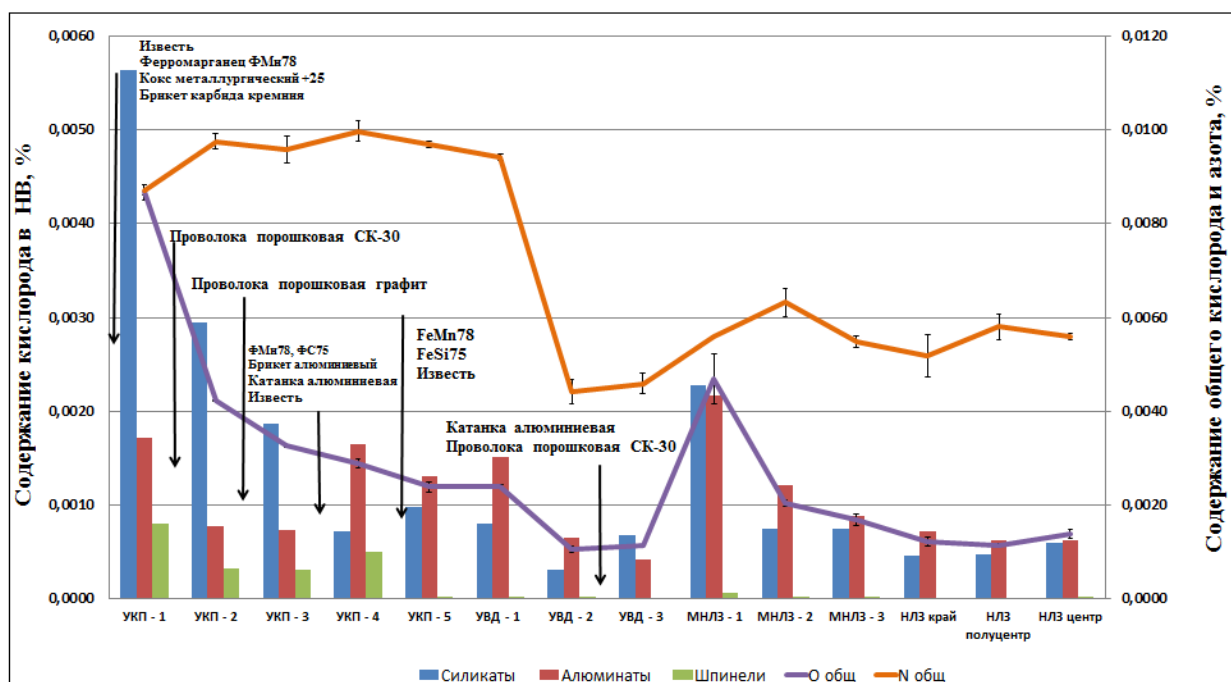


Рис. 1. - Результаты ФГА проб металла колёсной стали

После ввода присадок ФМн78 и карбида кремния наблюдается высокое содержание силикатов в пробе УКП – 1. При вводе СК – 30 на пробе УКП – 2 наблюдается снижение содержания алюминатов, модифицирование включений данного типа, а также резкое понижение общего кислорода. При вводе брикетированного алюминия и алюминиевой катанки на пробе УКП – 4 наблюдается увеличение включений алюминатов. После добавления ФМн78 и ФС75 на пробе УКП – 5 наблюдается прирост включений силикатов. Содержание кислорода с пробы УКП – 1 до пробы УВД -2 снизилось с 87 ppm до 11 ppm, а содержание азота с 87 ppm до 44 ppm. После добавления алюминиевой катанки и СК – 30 на пробе УВД – 3 наблюдается увеличение включений силикатов и уменьшение включений алюминатов. На пробе МНЛЗ -1 наблюдается увеличение содержания кислорода и азота, а также оксидных НВ, что может быть связано со вторичным окислением металла на данном этапе.

В качестве рекомендаций по повышению качества производимой колёсной марки стали предлагается заменить присадки SiCa (СК-30) на Ca, поскольку присутствующий кремний в составе СК-30 приводит к увеличению количества НВ силикатов в металле. Также в качестве рекомендации предлагается исключить добавление брикетированного алюминия и алюминиевой катанки, в связи с увеличением количества НВ алюминатов в металле после их отдачи. Опираясь на термодинамические расчеты, имеет смысл оставить в качестве раскислителя углерод (порошковый графит), что может позволить получать металл с содержанием кислорода до 10 ppm.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24146 мк.

Выражается благодарность научным руководителям академику РАН Григоровичу К.В. и Комоловой О.А.

Список литературы:

1. Григорович К.В., Дёмин К.Ю., Шibaев С.С., Дёмин Ю.С., Москowej К.А. Анализ технологии раскисления колёсной стали // Сталь. 2007. № 9. с.31-36.
2. Г.Д. Экхардт. Механизм очистки стали от неметаллических включений в раскисленных алюминием сталях // Новые огнеупоры. 2013. № 4. с.16-23.
3. Григорович К.В. Фракционный анализ кислорода в металлах – особенности и возможности метода // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6. № 2. с.151–159.
4. Григорович К.В. Фракционный газовый анализ – новое направление в контроле качества материалов// Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 3. с.244–251.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С СВЧ- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Зайцева А. Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, zaicevaaleksandra95@gmail.com

В настоящее время идет стремительный рост промышленного производства. Одними из наиболее востребованных и распространенных компонентов являются редкоземельные металлы и их соединения. Редкоземельные металлы нашли широкое применение в космической, медицинской, военной и других отраслях промышленного производства. Так, например, добавление соединений скандия в количестве 2-5 % масс. позволяет значительно увеличить прочностные характеристики алюминиевых сплавов. Помимо вышеназванных сфер, соединения редкоземельных металлов используют при производстве магнитов, в микроэлектронике и радиоэлектронике (сплавы самария), в лечении злокачественных опухолей [1].

Производство редкоземельных элементов и, в частности, скандия – сложный и многостадийный процесс. Основными источниками получения рассеянных металлов являются минеральные источники, такие как: монацит (для цериевой группы), бастнезит, эвксенит (один из главных источников иттриевой группы) и т.д. [2].

Для поддержания качества получаемого материала и его чистоты, необходимо вести постоянный контроль его химического состава на каждом этапе производства. Наиболее сложной проблемой в рамках указанной задачи являются идентификация примесей как на качественном, так и на количественном уровне. Для определения химического состава можно использовать следующие методы анализа:

- Для твердых проб: рентгенофазовый (РФА) и рентгенофлуоресцентный (РФЛА) анализ, а также спектральный анализ с искровым или дуговым источником возбуждения спектров.
- Для растворов и процессов «мокрой» химии методы фотометрии и атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Несмотря на достаточное большое количество аналитических методов, все они имеют существенные недостатки: для всех технологий анализа твердых образцов есть проблема с неоднородностью состава пробы (скрытые участки), а методики мокрой химии требуют сложной пробоподготовки и значительного разбавления.

Одним из наиболее новых и перспективных методов качественного и количественного анализа является атомно-эмиссионная спектроскопия. Такая технология является самой эффективной и относится к мокрой химии. Данная методика включает в себя этапы растворения образца с последующим проведением качественного и количественного анализа.

Современные приборы атомно-эмиссионного анализа с индукционно-связанной плазмой определяют примесное содержание до 1 ppm, но при этом их использование требует значительного количества газа-плазмообразователя высокой чистоты (аргона). Помимо этого, необходимо проводить тщательное разбавление проб, для того чтобы концентрация металлов в рабочем растворе была в диапазоне 0,1-5 мг/дм³.

Недостатком данной технологии является высокая вероятность ошибки вследствие многократных последовательных разбавлений, что может послужить причиной увеличения стоимости анализа. Необходимо также отметить высокое влияние сложного солевого фона на достоверность получаемых результатов.

В качестве альтернативы описанному выше методу определения полного химического состава можно выделить атомно-эмиссионную спектроскопию с СВЧ-связанной плазмой. Стоимость подобного прибора Российского производства составляет примерно 2 млн. рублей, в то же время цена зарубежного оборудования (спектрометр с индукционно-связанной плазмой) начинается от 10 млн. рублей. Согласно данным производителя указанный прибор способен работать с высокоминерализованными растворами (50 – 150 г/дм³), а также с более дешевым газом-плазмообразователем.

На кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева была произведена оценка возможности определения редкоземельных элементов в составе отходов металлургической промышленности с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с СВЧ-связанной плазмой [3]. Для

проведения исследований использовали атомно-эмиссионный спектрометр с СВЧ-связанной плазмой производства «Спектрской» производства город Королёв, Россия.

Такой прибор показал высокую эффективность в процессе анализа сложного химического состава, благодаря этому спрос на данный тип оборудования особо актуален. [4-7]

Для устранения мешающего внешнего влияния примесей оборудование оснащено пьезоэлектрической линейкой или полихроматором с дифракционной решеткой с разрешением 3600 штр/мм. Использование такого полихроматора позволяет применять технический азот с расходом 10 л/мин в качестве газа-плазмообразователя, благодаря этому шагу такой тип анализа становится более привлекательным с экономической точки зрения.

Для оценки возможности исследования химического состава описанным выше методом была взята навеска шлама красного шлама – отхода производства алюминия по методу Байера массой 0,2 грамма которую растворяли в царской водке (кипячение 60 минут). После полного растворения полученный раствор остужали и разбавляли в 10 раз с добавлением иттрия в качестве внутреннего стандарта.

Для минимизации влияния солевого фона и примесей в газе-носителе и газе-плазмообразователе был использован внутренний стандарт иттрия, заданной концентрации (100 мг/дм³). Относительно постоянной концентрации иттрия полихроматор и программное обеспечение проводит оценку влияния солевого фона раствора на интенсивность спектральных линий и автоматически рассчитывает скорректированные концентрации определяемых элементов.

В Таблице 1 представлены данные о содержании в пробе отдельных элементов, полученные при использовании метода индукционно связанной плазмы (ИСП) и СВЧ плазмы.

	Fe	Zr	Gd	Sm	Pr	Ce	Al	Si
СВЧ	25,45	2,75	1,91	4,32	1,91	2,04	3,14	0,63
ИСП	25,51	2,74	1,92	5,32	1,89	1,98	3,16	0,62

Табл 1. – Химический состав образцов

По приведенным данным таблицы 1 можно сделать предположение как о составе отхода, так и об эффективности тех или иных процессов (например выщелачивание, перемешивание и пр.).

На основании полученных результатов можно сделать вывод о высокой перспективности применения анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с СВЧ-связанной плазмой на приборе «Спектрской».

Автор выражает благодарность научному консультанту, доценту каф. промышленной экологии, к.т.н. Кузину Евгению Николаевичу за помощь в разработке методик и подготовке материалов и к.х.н. с.н.с. начальнику лаборатории АО «Спецмагнит» Кучумову Владимиру Алексеевичу за помощь в разработке отдельных узлов прибора (конструкция плазматрона).

Список литературы:

1. RareMetal Co. [Электронный ресурс] URL: <https://raremetal.ru/21-sc-skandij/> (дата обращения 10.10.2021).
2. Дмитренко В. П., Мануйлова Н.Б. Материаловедение в машиностроении // Инфра- М. -2017., С. 245-246.
3. Буряков И.Н., Дормидонтов А.Г., Камынин А.В., Кучумов В.А., Шумкин С.С., Александров М.С., Соколов С.В., Торонов О.Г. Модернизация эмиссионного спектрометра МСА для анализа состава редкоземельных магнитов на ОАО «СПЕЦМАГНИТ» // Сб. материалов V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи, ФНМ 2014, Суздаль, 6-10 окт 2014 г.: С. 37-38
4. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе минеральных концентратов и их использование в процессах очистки воды // Обогащение руд. 2019 .N 3. С. 43-48. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Фадеев А. Б., Носова Т. И. Принципы пирогидрометаллургической переработки кварц-лейкоксового концентрата с формированием фазы псевдобрукита // Обогащение руд». 2021. № 3. С. 33-38
5. Kuzin E. N., Kruchinina N. E., Chernyshev P. I., Vizen N. S. Synthesis of Titanium Trichloride // Inorganic Materials, 2020. Vol. 56, N. 5, P. 507–511.

6. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Галактионов С. С., Краснощеков А. Н. Нейтрализация сернокислых растворов при комплексной переработке диоксид содержащих отходов обогащения // Обогащение руд. 2019 .N 4. С. 38-43.
7. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств // Цветные металлы. 2021. N. 1. С. 13-18

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕЦИКЛИНГА КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА, ГЛИНОЗЕМА, БЕЛОЙ САЖИ, ТИТАНОВОГО И СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

Зиновеев Д.В.

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

Алюминиевая промышленность является серьезным загрязнителем окружающей среды, так как в процессе производства глинозема методом Байера образуется большое количество токсичных отходов – красных шламов. В России уже складировано более 600 млн т этих отходов и ежегодно складывается еще около 10 млн т. При этом красные шламы содержат такие ценные элементы как железо, алюминий, титан и скандий, а их извлечение может не только улучшить экологию в регионах расположения предприятий алюминиевой промышленности, но и расширить сырьевую базу этих металлов.

В ИМЕТ РАН разработана технология комплексного рециклинга красных шламов Богословского алюминиевого завода, включающая стадии твердофазной металлизации, магнитной сепарации, автоклавного солянокислотного выщелачивания хвостов магнитной сепарации, переработку алюмохлоридного раствора с получением глинозема и концентрата скандия, переработку остатка солянокислотного выщелачивания с получением белой сажи и концентрата титана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24186.

Автор выражает благодарность зав. лабораторией №3, к.т.н. Дюбанову В. Г.

К ВОПРОСУ О ПЕРЕРАБОТКЕ ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

Кашеков Д.Ю.

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

При переработке нефти ванадий и никель накапливаются в тяжелых фракциях, особенно в мазуте [1]. При сжигании мазута на ТЭС образуется значительное количество техногенных отходов в виде зол. В настоящее время Мурманская ТЭС использует мазут в качестве основного топлива и производит более 260 т золы в год [2]. Эти золы содержат до 20 % V_2O_5 , в то время как для рентабельной переработки традиционного ванадиевого сырья – титаномагнетитов – достаточно, чтобы оно содержало V_2O_5 1,5-2%. При этом ванадий в золах частично находится в растворимой форме, что представляет серьезную экологическую угрозу для грунтовых вод и водоемов [3-4]. Поэтому разработка технологии утилизации и обезвреживания ванадийсодержащих отходов от сжигания мазута является актуальной задачей как с экономической, так и с экологической точек зрения. Из-за высокой неоднородности состава зол и золошламов и, как следствие, отсутствия универсальной эффективной технологии их переработки возникает необходимость продолжения исследований в этом направлении. Ранее были проведены исследования по золе от сжигания мазута с Конаковской ГРЭС, результаты которых показали потенциал золы как источника ванадия и никеля и возможность её переработки с целью извлечения ценных металлов [5]. Данная статья посвящена переработке золы Мурманской ТЭС.

Для изучения условий выщелачивания было проведено исследование извлечения ванадия и никеля непосредственным выщелачиванием (рис. 1), которое проводилось водой и серной кислотой в интервале концентраций 1-10% в течение 60 мин. при температуре 80 °С в случае водного выщелачивания) и 20 °С в случае сернокислотного. Степень извлечения ванадия при водном выщелачивании составляет 79,1%, а при переходе к сернокислым растворам незначительно увеличивается до 84,8%.

Степень извлечения никеля при водном выщелачивании составляет 25,0%, а при сернокислотном с ростом концентрации кислоты растёт с 30,5% до 45,6%.

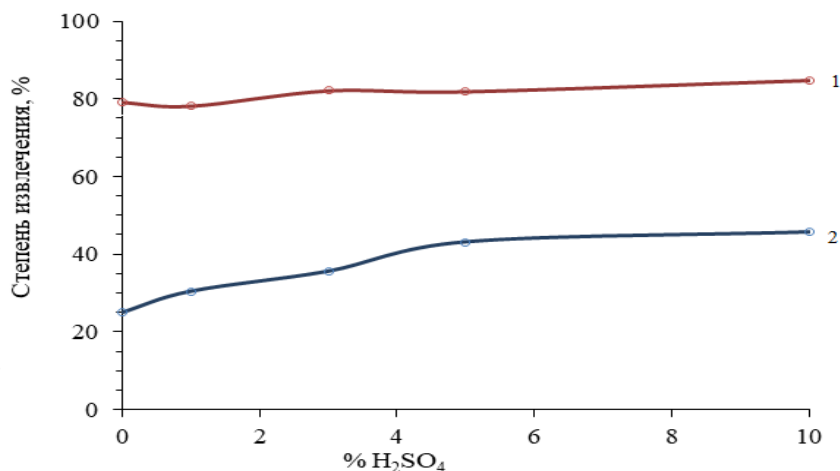
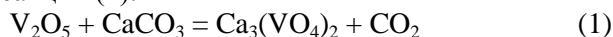


Рис. 1. – Зависимость степени извлечения ванадия от добавки карбоната натрия от концентрации серной кислоты, где 1- ванадий, 2 – никель.

Таким образом, непосредственное выщелачивание не позволяет извлечь около 10-15% V₂O₅ и 55-75% Ni. Достижение повышенной степени извлечения и селективного разделения ванадия и никеля, вероятно, будет возможно за счёт предварительного окислительного обжига.

Возможность применения добавки кальция обусловлена образованием кислоторастворимого ортованадата кальция по реакции (1):



Стехиометрическое количество карбоната кальция по реакции (1) составляет 5,28%. Золу с добавкой 6-15% карбоната кальция обжигали при 750-1100 °С в течение 60 мин и выщелачивали 3%-ной серной кислотой при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:10 в течение 60 минут.

Результаты исследования зависимости степени извлечения ванадия от добавки CaCO₃ представлены на рис. 2. Показано, что с 9% добавкой карбоната кальция в интервале температур 750 - 950 °С степень извлечения V₂O₅ растёт с 68,7% до 76,8%. При дальнейшем росте температуры до 1000-1100 °С степень извлечения падает до 55,7%.

Для 15% добавки карбоната кальция наблюдается аналогичный рост с 69,9% до 74,8% и последующее падение 52,5%. Степень извлечения никеля в обоих случаях менее 3%.

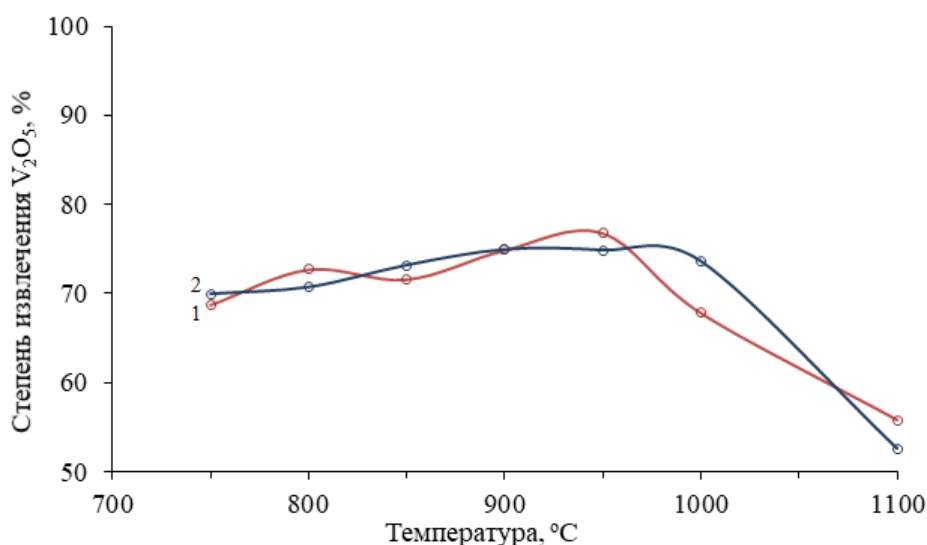


Рис. 2. – Зависимость степени извлечения ванадия от температуры окислительного обжига при различной добавке карбоната кальция где 1 – 9% CaCO₃, 2 – 15% CaCO₃.

В результате проведённых исследований установлено, что при непосредственном выщелачивании степень извлечения ванадия и никеля выше, чем в случае с обжигом с карбонатом кальция. Вероятно, падение степени извлечения ванадия связано с образованием труднорастворимых окисленных ванадиевых бронз [3], Никель в процессе обжига, вероятно, переходит в труднорастворимый феррит никеля $NiFe_2O_4$.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК» по договору № 14916ГУ/2019 от 19.12.2019.

Автор выражает благодарность коллективу Лаб.№1 ИМЕТ РАН и научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г.Б., за помощь в проводимом исследовании.

Список литературы:

1. Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука, 2012. – 219 с.
2. Годовой отчёт Мурманской ТЭЦ за 2018 год. // www.murmantec.com URL: https://www.murmantec.com/investors/reports_1 (дата обращения: 29.08.2020).
3. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Дробош В.Г., Рабинович М.Е., Красненко Т.И. / Комплексная переработка ванадиевого сырья.- Екатеринбург: Российская академия наук. Уральское отделение, 2005 – 415 с.
4. Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Е.М. Рабинович, Б.В. Слободин, Т.И. Красненко. / Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций.- Екатеринбург: Российская академия наук. Уральское отделение, 2001 – 234 с.
5. Kashekov D. Yu, Goncharov K. V., Sadykhov G. B., Olyunina T. V. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel.// Non-ferrous Metals Volume 48, Issue 1, 2020, Pages 3-7.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР ИЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ

Кубанова А.Н.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинематики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, kubanovaa@tspu.ru

Композитные материалы получили широкое распространение в различных отраслях промышленности. Совокупность исключительных характеристик, не совместимых на первый взгляд материалов, позволяет решать сложные задачи при конструировании и производстве различных сплавов [1]. Применение композитных лигатур при производстве специальных сплавов позволяет достичь стабильные результаты по химическому составу целевого материала. Использование лигатур дает возможность достичь малых целевых концентраций элементов и осуществить ввод в сплав легко окисляющихся компонентов при высоких температурах за счет легкости введения композитной лигатуры. Данные свойства и основные функции композиционных лигатур обеспечивают широкий спрос на них в металлургической отрасли с целью производства различных марок специальных сплавов и сталей. Однако, получение лигатур из тугоплавких металлов классическими металлургическими методами подразумевает ряд сложностей, ввиду особенности их производства, включающих сложные многостадийные технологические процессы, основанные на вакуумно-дуговом или электронно-лучевом переплаве сплава.

На основании вышеизложенного была сформирована поисковая задача по определению технологического процесса получения лигатуры молибден-хром методами центробежной СВС-металлургии, целевой химический состав которой представлен в Таблице 1.

Mo	Cr	Примеси, не более									
		C	Si	S	P	Fe	Al	Cu	Co	O	N
50-65	ост.	0,05	0,3	0,01	0,01	1,0	5,0	0,05	0,1	0,05	0,04

Табл. 1. – Целевой состав лигатуры Мо-Ср, масс.%

Композиционная лигатура Мо-Сг в количестве десятков тонн в год применяется на металлургических предприятиях при производстве специальных марок сталей и сплавов. Основным конкурентным технологическим преимуществом выбора метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза перед классическими металлургическими методами для производства данной лигатуры является энергонезависимость основной технологической стадии – стадии синтеза в режиме технологического горения исходных порошковых составов.

При анализе допустимых пределов по примесям в целевой лигатуре было принято решение в качестве элемента-восстановителя использовать алюминий. Для получения литой композиционной лигатуры Мо-Сг методами центробежной СВС-металлургии в соответствии с целевым сплавом, согласно диаграмме состояния, изображенной на Рис. 1, использовали исходную смесь, состоящую из следующих основных компонентов: оксид хрома (III), оксид молибдена (VI), металлический алюминий.

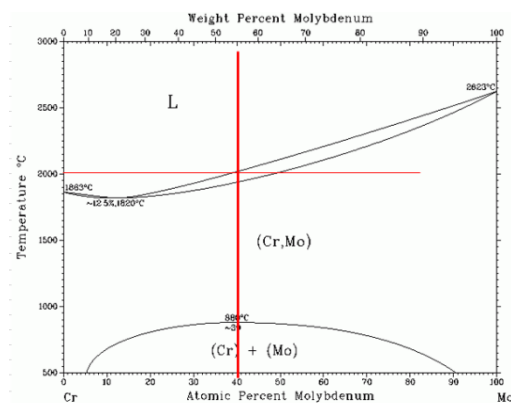


Рис. 1. - Диаграмма состояния системы Мо-Сг целевого сплава

Подготовка смеси для эксперимента включала следующие основные технологические стадии:

- сушка оксида молибдена (VI) и оксида хрома (III) в сушильном шкафу;
- подготовка навесок исходных компонентов согласно расчету;
- смешение исходных компонентов в смесителе типа «пьяная бочка»;
- подготовка графитовой формы для проведения горения;
- засыпка в графитовую форму подготовленную смесь;
- установка формы в корзину центрифуги;
- проведение синтеза при перегрузке в 50g и локального воспламенения смеси с помощью вольфрамовой нити;
- охлаждение и извлечение продуктов горения.

После завершения синтеза по внешнему виду полученного слитка было установлено, что фазоразделение смеси прошло успешно (Рис. 2). В качестве продуктов горения были образованы слиток целевой композиционной лигатуры Мо-Сг и шлаковая фаза.



Рис. 2. - Полученный слиток с целевой лигатурой Мо-Сг и шлаком на поверхности

Полученный плотный слиток лигатуры был проанализирован по утвержденной методике входного аттестационного контроля на металлургическом предприятии, являющемся потенциальным потребителем лигатуры Мо-Сг. Результат данного анализа химического состава представлен в Таблице 2. Результат проведенного химического анализа полученного слитка подтвердил достижение

требований по примесям, что доказывает применимость метода центробежной СВС-металлургии для получения лигатуры Мо-Сг.

Mo	Cr	C	Si	S	P	Fe	Al	Cu	Co	O	N
57,2	39,6	0,014	0,15	0,001	0,007	0,57	2,13	0,0013	0,06	0,026	0,028

Табл. 2. - Химический состав полученной лигатуры Мо-Сг методом СВС-металлургии согласно аттестационному контролю потенциального заказчика, масс %

Анализ химического состава позволяет сделать заключение о перспективности метода центробежной СВС-металлургии для получения литых композиционных лигатур молибден-хром с минимальным содержанием примесей при использовании алюминия в качестве восстановителя. Получение литой лигатуры молибден-хром в режиме фронтального горения может существенно расширить базу для создания энерго- и ресурсосберегающей технологии получения в том числе и для сплавов с высокой концентрацией Сг путем введения дополнительных оксидных соединений в состав исходной смеси [2].

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю д.т.н. Санину В.Н. и деловому партнеру Мартынову Д.А. за предоставленные научные консультации и содействие при проведении работы.

Список литературы:

6. Кубанова А.Н., Икорников Д.М., Санин В.Н., Мартынов Д.А. Производство композитных материалов методами центробежной СВС-металлургии // Материалы XIII Международной научно-инновационной молодежной конференции, Тамбов, 2021 г. с. 109-111.
7. Кубанова А.Н., Икорников Д.М. Получение высокочистого хрома методами СВС-металлургии // Материалы МНК студентов, аспирантов и молодых ученых «ломосов-2021», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2021. С. 461.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА

Кузин Е. Н.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Kuzin.e.n@muctr.ru*

Вопросам поиска новых источников титанового сырья для нужд различных отраслей промышленности уделяется все больше внимания. Сложная геополитическая ситуация, истощение природных запасов заставляет обратить внимание на ранее не используемые в титановой промышленности сырьевые материалы.

Одним из наиболее перспективных, но до сих пор не перерабатываемых в промышленных масштабах источником соединений титана является кварц-лейкоксен – побочный продукт разработки Ярегского нефтетитанового месторождения. Несмотря на огромные объемы добычи и первичной обработки (флотационное обогащение, отжиг нефтепродуктов при 900 – 1000 С) данный материал не используют для производства титановых прекурсоров ввиду его крайне высокой химической устойчивости по отношению к растворам кислот и высоким содержанием инертной кремнийсодержащей фазы, оказывающей существенное влияние на стоимость продукта получаемого в процессе селективного хлорирования [1, 2]. Весь добываемый кварц-лейкоксен и получаемый из него кварц-лейкоксеновый концентрат в настоящее время размещается на постоянное хранение на шлакоотвале месторождения.

Множество научных работ посвящено процессам повышению химической активности кварц-лейкоксенового концентрата, включающими такие процессы как восстановительный или магнетизирующий обжиг, автоклавно выщелачивание и пр. [3-5]. К сожалению, все указанные методы являются только предварительной подготовкой перед последующей стадией селективного хлорирования.

Существует гипотеза, что в процессе отжига нефтепродуктов происходит изменение фазового состава кварц-лейкоксена дополнительно повышающие его устойчивость по отношению к растворам различных кислот [6].

Основной целью данной работы является оценка влияния процесса термообработки на фазовые превращения кварц-лейкоксена в процессе отжига нефтепродуктов

Исследование влияния процессе термообработки на фазый состав кварц-лейкоксенового концентрата проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) и высокотемпературной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Синхронного термического анализа Netzsch STA449 F1 Jupiter. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3Н.

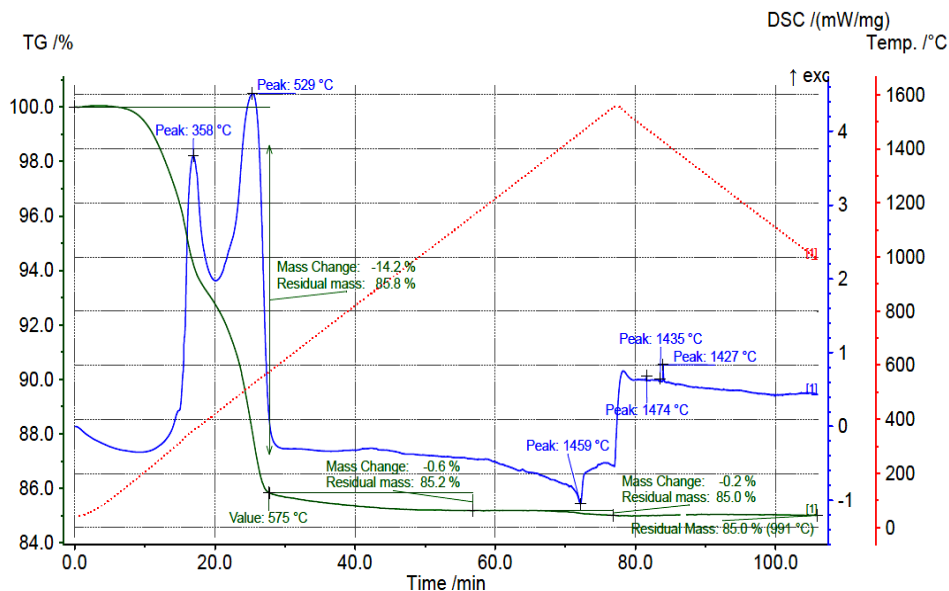
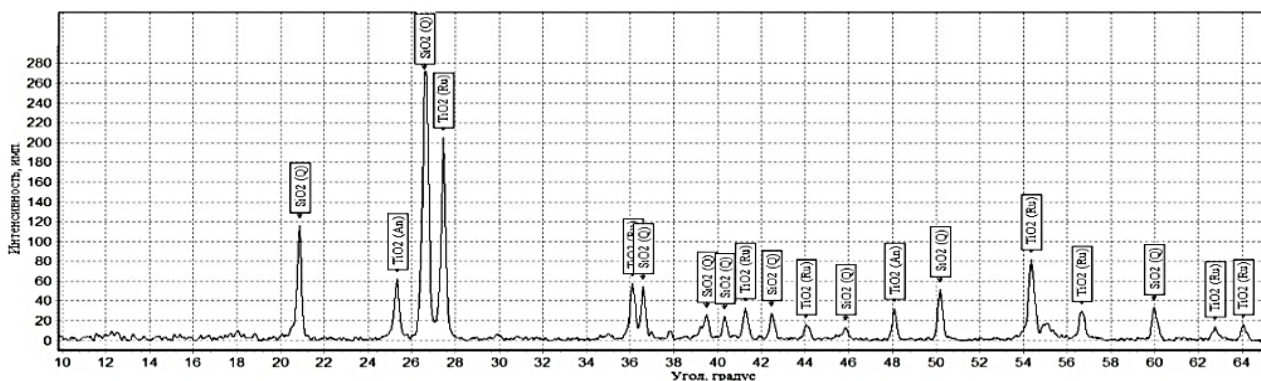


Рис. 1. – Данные термогравиметрического анализа образца кварц-лейкоксенового концентрата

Из данных Рис. 1, что до температуры 575 °С идет активная потеря массы (14 %), что объясняется удалением кристаллической влаги, а также нефтепродуктов, что подтверждается экзотермическим эффектом. На втором интервале 575-1550 °С происходит потеря массы (суммарно менее 0,8 % масс.), связанная с удалением тяжелой фазы нефтепродуктов и разложением примесей карбонатов. Фазового перехода диоксида титана не зафиксировано.



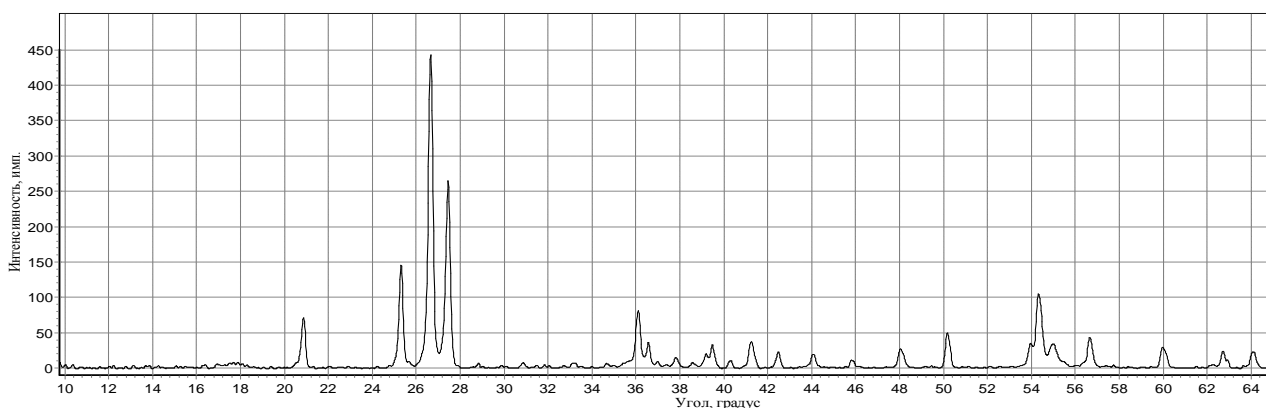


Рис. 2. – Рентгенограммы термообработанных образцов кварц-лейкоксенового концентрата (сверху исходный кварц-лейкоксеновый концентрат, снизу обожжённый 900 °С)

Из данных рентгенограмм Рис. 2. что процесс термообработки при 900 °С не приводит к изменению фазового состава образца кварц-лейкоксенового концентрата.

На основании полученных в рамках исследовательской работы данных был сделан вывод, что процессы отжига нефтепродуктов не приводят к снижению химической активности, что полностью подтверждается данными термогравиметрического и рентгенофазового анализа. Помимо этого, на основании данных термогравиметрического анализа можно рекомендовать снизить температуру отжига нефтепродуктов до 575 °С (удаление большей части нефтепродуктов).

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. зав. кафедрой промышленной экологии Кручининой Наталии Евгеньевне, а также к.х.н., доценту Пермского Государственного университета Мокрушину Ивану Геннадьевичу.

Список литературы:

1. Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Махин М. Н., Занавескин Л. Н. Особенности химического и минерального состава черного кварц-лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения // Обогащение руд. - 2015. - N 5. - С. 25-32
2. Zhanaveskin, K.L., Meshalkin, V.P. Chlorination of Quartz-Leucosene Concentrate of Yarega Field. // Metall Mater Trans B. - 2020. - Vol. 51. - P. 906–915.
3. Садыхов Г. Б., Заблоцкая Ю. В., Анисонян К. Г., Олюнина Т. В. О комплексном использовании лейкоксеновых руд Ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов // Металлы. - 2016. - N 6. - С. 3–10.
4. Копьев Д. Ю., Анисонян К. Г., Олюнина Т. В., Садыхов Г. Б. Влияние условий восстановительного обжига лейкоксенового концентрата на его вскрываемость при сернокислотном разложении // Цветные металлы. - 2018. - N. 11. - С. 56–61.
5. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Фадеев А. Б., Носова Т. И. Принципы пирогидрометаллургической переработки кварц-лейкоксенового концентрата с формированием фазы псевдобрукита // Обогащение руд. - 2021. - N 3. - С. 33-38.
6. Смороков А. А., Кантаев А. С., Брянкин Д. В., Миклашевич А. А. Разработка способа низкотемпературного обескремнивания лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения раствором гидрофторида аммония. Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2022. - Т. 65, - Вып. 2. - С. 127–133

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТИТАНА ИЗ ПРОДУКТА СПЕКАНИЯ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОвого КОНЦЕНТРАТА И КРАСНОГО ШЛАМА

Любушкин Т.Г.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

timlub2000@gmail.com

Титан и его соединения благодаря набору уникальных качеств и свойств являются крайне востребованными во многих областях промышленности. Соединения титана и его сплавы применяются в медицине, химической промышленности, в фотокатализе (в виде нанодисперсного TiO_2). Однако наиболее распространенным титановым соединением является пигментный диоксид (TiO_2), составляющий более 90% от объема производства всех соединений титана [1].

Наша страна обладает огромным потенциалом в области добычи титанового сырья, так как на ее территории располагается около 15% от мировых разведанных запасов [2, 3]. Однако, несмотря на высокую конкурентоспособность России, на мировой рынок поступает менее 1% отечественной титановой руды. Такое положение обуславливается сосредоточением титаносодержащих минералов преимущественно в коренных месторождениях, разработка которых – весьма трудоемкий и дорогостоящий процесс.

Ярегское нефтетитановое месторождение в республике Коми – наиболее интересный пример коренного месторождения титана в России, так как в нем сосредоточено около половины запасов Российского титана [2]. Титан в данном месторождении депонирован в виде кварц-лейкоксена – минерала, структура которого представляет собой взаимное прораствание зерен рутила (TiO_2) и кварца (SiO_2) с присутствием примесных оксидов.

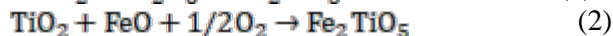
Кварц-лейкоксеновый концентрат, получаемый в результате флотационного обогащения нефтеносных песчаников, является объектом значительного научно-технического интереса благодаря высокой концентрации в нем TiO_2 (около 50%) [4]. С другой стороны, сложная минеральная композиция не позволяет перерабатывать богатый титановый концентрат по традиционной сернокислотной методике, реализуемой в России, в результате чего кварц-лейкоксен в настоящее время размещается в отвалах в статусе «отхода» [5].

В литературных источниках представлено множество концепт-технологий переработки кварц-лейкоксена (например, автоклавное выщелачивание, магнетизирующий обжиг, фторидное выщелачивание, хлорирование в кипящем слое и т.д. [5]), однако все эти технологии характеризуются большим расходом дефицитных реагентов, образованием токсичных отходов, дороговизной.

Ранее была предложена комплексная пиро- и гидрометаллургическая технология переработки кварц-лейкоксена [6]. В соответствии с предлагаемой технологией для активации минерала применяются чистые оксиды железа или металлургический отход – железная окалина.

С целью реализации концепции энерго- и ресурсосбережения наиболее рациональным вариантом является использование крупнотоннажных железосодержащих отходов (пиритные огарки и др.). Основной целью данной работы являлась оценка возможности применения в качестве железосодержащей активирующей добавки крупнотоннажного отхода производства алюминия и его соединений – красного шлама (до 40% Fe_2O_3).

Высокотемпературную обработку проводили при условиях, описанных авторами предлагаемой технологии [6]: время спекания 4 часа, температура 1450 °С. Отличием от представленной в работе [6] методики стала замена чистых оксидов железа на красный шлам Североуральского месторождения (содержание оксидов железа $\approx 50\%$). Соотношение компонентов при спекании соответствовало стехиометрическому для реакций 1 и 2.



Далее была проведена стадия извлечения титана из полученных образцов спекания посредством сернокислотного выщелачивания. Эксперименты проводились в диапазоне концентраций кислоты 50-80% при постоянном соотношении твердой и жидкой фаз ($T:Ж=1:12$), при температуре кипения растворов. С целью установления возможности использования красного шлама в качестве активирующей железосодержащей добавки в процессе выщелачивания спека определяли степень извлечения титана из образцов. Результаты эксперимента представлены на Рисунке 1.

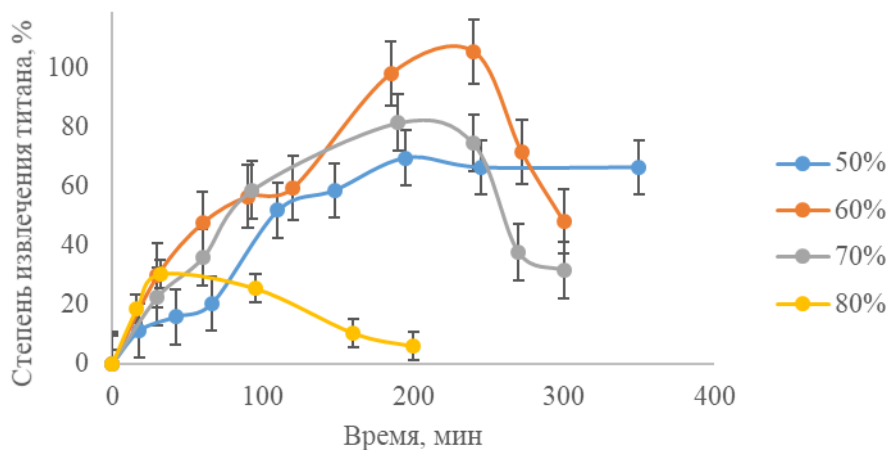


Рис. 1. – Динамика сернокислотного выщелачивания продуктов спекания кварц-лейкоксена и красного шлама

По данным, представленным на рисунке 1, можно отметить прямую корреляцию увеличения выхода соединений титана в раствор с увеличением концентрации серной кислоты лишь до 60%. Увеличение концентрации серной кислоты свыше 60% приводит к снижению эффективности извлечения титана. Данное явление возможно вызвано переизбытком выщелачивающего агента, в результате чего происходит интенсивная совместная кристаллизация сульфатов железа и титана и других примесных металлов. Наличие пика степени извлечения титана в раствор обусловлено склонностью соединений Ti^{4+} к протеканию процесса термогидролиза, в результате которого происходит его осаждение в форме $TiOSO_4$.

В результате исследования установлено, что максимальная степень извлечения титана в раствор достигается при концентрации кислоты 60% и близка к полному. Высокая активность продукта спекания кварц-лейкоксена с красным шламом подтверждает возможность его применения в качестве активирующей добавки к кварц-лейкоксеновому концентрату на этапе пирометаллургической обработки. Причем, замена железосодержащей добавки позволяет снизить концентрацию кислоты на 10% в сравнении с ранее предложенным вариантом [6]. Также реализация предлагаемой альтернативы позволит совместно перерабатывать два крупнотоннажных складываемых промышленных отхода.

Автор выражает свою благодарность научному руководителю кандидату технических наук, доценту кафедры промышленной экологии Кузину Е. Н.

Список литературы:

1. Ремизова Л. И. Направления развития мировой сырьевой базы титана // Разведка и охрана недр. – 2020. – № 6. – С. 64-74.
2. Государственный доклад «О Состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 г.» // Министерство природных ресурсов и экологии РФ. – М. – 2021 г. – 572 с.
3. К вопросу об использовании лейкоксенового концентрата для производства пигментного диоксида титана сернокислотным способом / Д. Ю. Копьев, Г. Б. Садыхов, Т. В. Гончаренко, Т.В. Олюнина. – Текст: непосредственный. – // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16. – 2016. – С. 246-247.
4. Первушин Н. Г. и др. О перспективном комплексном освоении Ярегского нефтетитанового месторождения // Инновации в материаловедении и металлургии. Ч. 2. – Екатеринбург. – 2012.
5. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Фадеев А. Б., Носова Т. И. Принципы пирогидрометаллургической переработки кварц-лейкоксенового концентрата с формированием фазы псевдобрукита // Обогащение руд». 2021. № 3. С. 33-38.
6. Кузин, Е. Н. Комплексная пиро- и гидрометаллургическая технология переработки кварц-лейкоксенового концентрата / Е. Н. Кузин, Т. И. Носова, Т. Г. Любушкин // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 14(249). – С. 50-52.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

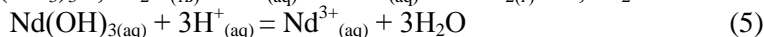
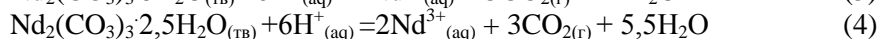
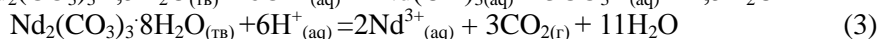
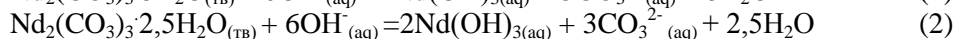
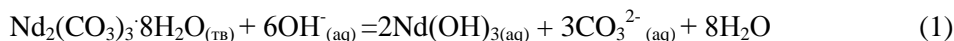
Мельник Ф.

*Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Helen_Bogatureva@mail.ru, sp1k3sp13g3l@yandex.ru*

Противоречивость литературных данных [1], а также необходимость получения карбонатов неодима из азотнокислых растворов, производимых российскими предприятиями, определили актуальность проведения настоящего исследования.

Для термодинамического анализа процессов, протекающих при осаждении соединений неодима из азотнокислых растворов, выбрана система с ограниченным числом компонентов: Nd, C, H, O. Для расчета диаграммы Eh-pH приняты мольные концентрации неодима и углерода в растворе 0,001...0,4 и 0,001...1,5 моль/л, соответственно, что обусловлено, в том числе характеристиками производственных растворов.

Ранее автором установлено [2], что в системе Nd-C-H-O при температурах менее 100 °C образуется не безводный карбонат неодима ($Nd_2(CO_3)_3$), термодинамические характеристики которого используются для построения диаграмм Eh-pH, а кристаллогидраты карбоната неодима ($Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$; $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 2,5H_2O$). С учетом этого в системе возможно протекание следующих реакций:



На основании термодинамических расчетов построены Eh-pH диаграммы исследуемой системы для температуры 25 °C и давления 1 ат (Рис.1.).

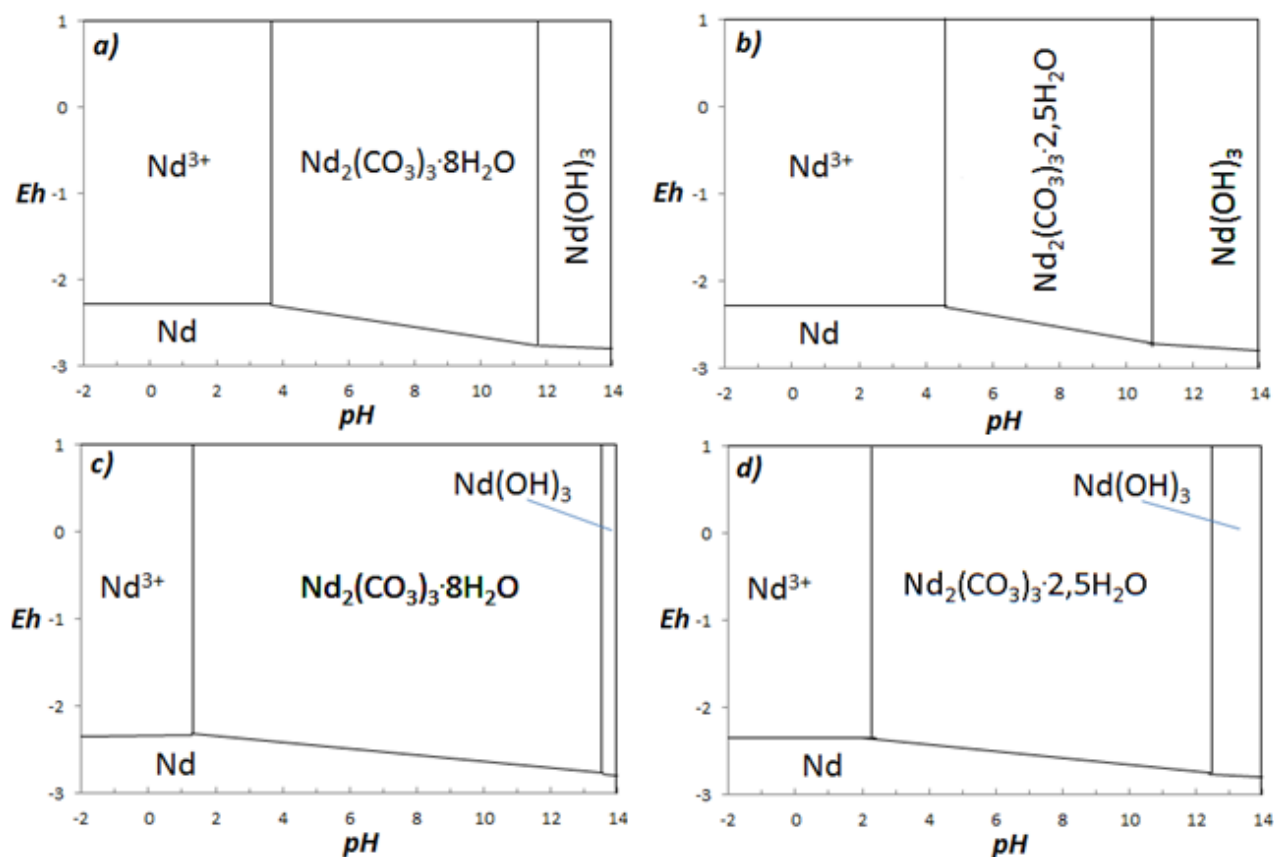


Рис. 1. – Eh-pH диаграммы системы Nd-C-H-O для температуры 25 °C и давления 1 ат: a-b) 0,001 моль/л Nd и 0,001 моль/л C; c-d) 0,4 моль/л Nd и 1,5 моль/л C.

Из диаграмм видно, что с увеличением концентраций неодима и карбонат-иона в растворе область стабильного существования кристаллогидратов карбоната неодима увеличивается. Причем область существования $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ шире, чем для $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 2,5H_2O$.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности продолжения исследований в направлении оптимизации режимов осаждения карбоната неодима из азотнокислых растворов с целью получения осадка с требуемыми характеристиками.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., проф. Богатыревой Е.В.

Список литературы:

1. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, титанаты.– М.: Наука, 1984. – 234 с.
2. Мельник Ф., Богатырева Е.В., Семенов А.А., Кулагин Б.Р. Влияние состава раствора осадителя на характеристики карбоната неодима / Сборник материалов VIII Всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» окружающей среды, 16-17 апреля 2020 года,г. Чебоксары, с 210-211.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ IF СТАЛИ

Морозов А.О.

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

Автолистовые стали, особенно предназначенные для штамповки кузовных деталей, относятся к так называемым «чистым сталям» IF-сталь. Содержание примесей (алюминаты и шпинели) в данном сортаменте должно быть на минимально возможном уровне. Это позволит существенно улучшить качество и физико – химические свойства стали.

В ходе работы проведен анализ технологии внепечной обработки низкоуглеродистой IF-стали, были отобраны пробы с установки циркуляционного вакуумирования стали (после вакуумирования и после легирования) и с УНРС. Методами ФГА и микрорентгено-спектрального анализа НВ на электронном микроскопе были проанализированы отобранные образцы проб металла. Обработка эволюграмм ФГА с использованием программного обеспечения OxSep Pro позволило выделить основные группы неметаллических включений. Составлены зависимости (Рисунок 1, 2) получения НВ определенных типов на каждом этапе ковшевой обработки IF стали, момент ввода легирующих элементов, а также данные по общему содержанию кислорода и азота изображены на графиках.

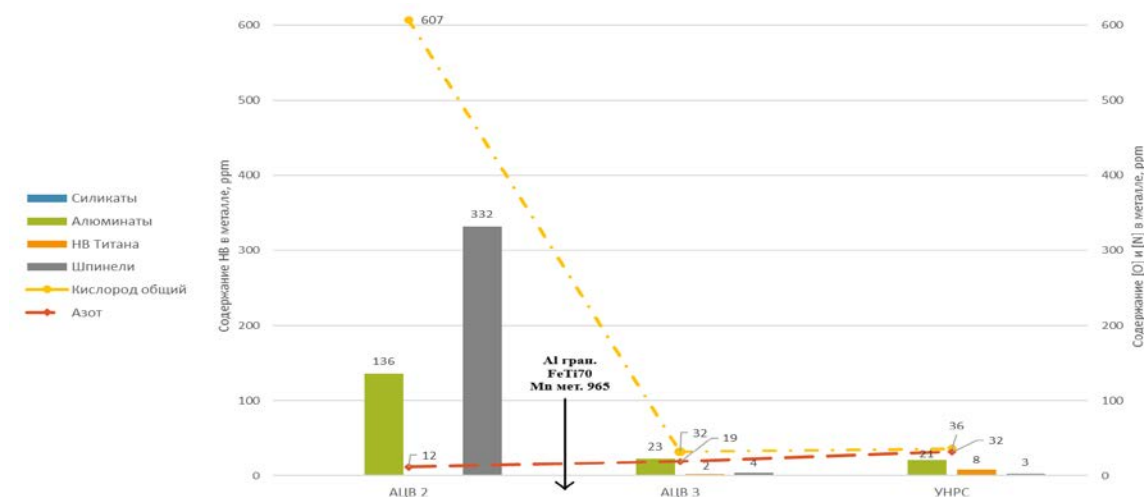


Рис. 6. – Результаты ФГА для плавки 426

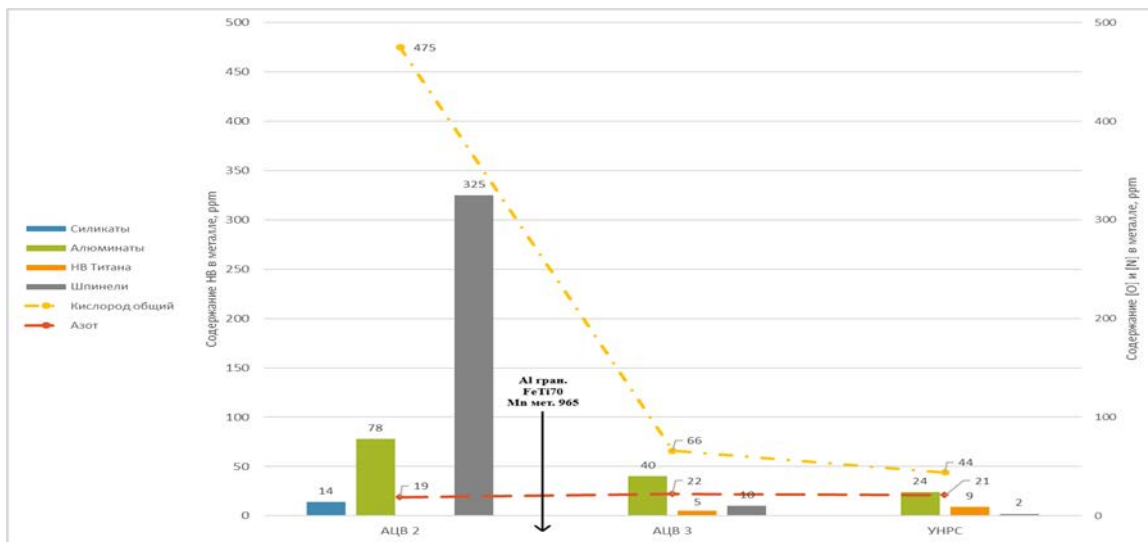


Рис. 2. – Результаты ФГА для плавки 429

Результаты ФГА показывают изменение содержания кислорода в окисные неметаллические включения в различных группах по ходу процесса вакуумной обработки и разливки IF стали. После проведения вакуумирования основным видом НВ являются шпинели, которые образуются в результате разрушения футеровки из-за длительного взаимодействия расплава с футеровкой во время внепечной обработки. Во время циркуляции металла в вакуум – камере размывающее воздействие на футеровку усиливается. После продолжительного перемешивания с увеличением расхода аргона, содержание шпинелей уменьшается, так как данный вид НВ удаляется в шлак. В промежуточном ковше УНРС содержание НВ минимально.

Содержание титановых включений становится заметно лишь в пробе металла из промежуточного ковша вследствие того, что требуется определенное время для их образования, поэтому содержание титана в пробе после отдачи легирующих мало. Содержание азота находится в рамках нормы, но было замечено его существенное увеличение в 426 плавке, на 7 ppm в период от конца обезуглероживания до периода после отдачи легирующих материалов и на 13 ppm в период транспортировки стальной ковша на УНРС и расплава в промежуточный ковш.

Результатом металлографического анализа является получение химического состава неметаллических включений. Основные размеры НВ находятся в пределе от 3 до 10 мкм. Было установлено, что основными типами неметаллических включений являются алуминаты и оксиды алуминатов типа Mn-Si-Ti-Mg-AlO_x. Результаты фракционного газового анализа были подтверждены.

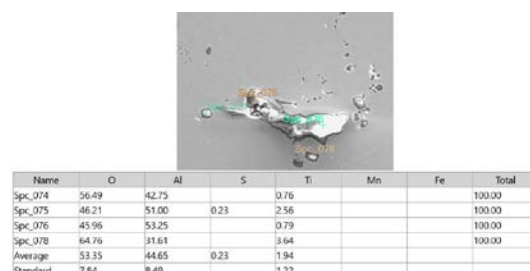


Рис. 3. – Алюминат

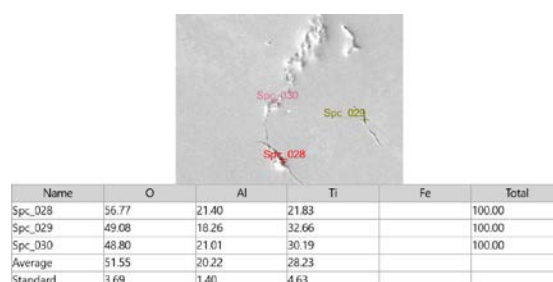


Рис. 4. – Алюмотитан

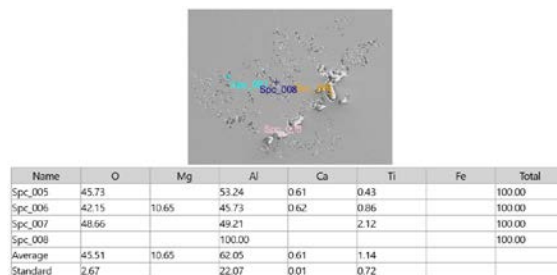


Рис. 5. – Аллюминаты и шпинель

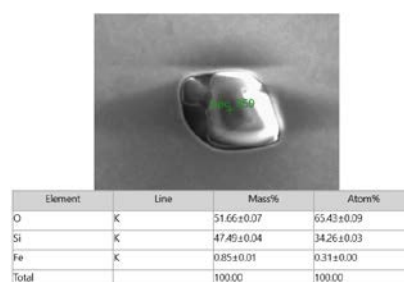


Рис. 6. – Силикат

Анализ существующей технологии внепечной обработки IF стали показал, что в ходе ковшевой обработки расплава, практически на всех этапах, происходит прирост (лучше увеличение содержания) азота. Это говорит о том, что наведенный шлак не выполняет защитные функции, толщины шлака недостаточно, что в свою очередь вызывает оголение зеркала металла, а как итог – увеличение концентрации азота и вторичное окисление расплава. Вводимый титан связывается с кислородом и алюминием, образуя новые НВ. Образующиеся НВ являются концентраторами напряжения при деформации, прокатке и штамповке стального листа, что в дальнейшем приводит к возникновению поверхностных дефектов. Данные факты говорят о вторичном окислении расплава, что в дальнейшем оказывает пагубное влияние на качество готового продукта. Серьезной проблемой является также зарастание разливных стаканов УНРС включениями Al_2O_3 .

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Комоловой О.А. и академику РАН Григоровичу К.В.

Список литературы:

1. Takechi H. Recent progress in technology for IF-Steels in Japan // Int. Forum for the Properties and Application of IF-Steels. IF-Steels 2003. P. 63 – 71.
2. Горкуша Д.В., Григорович К.В., Карасев А.В., Комолова О.А. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF. Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия. 2019;62(5):345-352
3. P. Tian, R.G. Bai, X.L. Zhang, H. Gao, Y. Cui, Z.Y. Zhong. “Influencing Factors of Nb-Ti Treated ULC-BH Steels’ Bake Hardening Property”// International Conference on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIE 2015)

АММОНИЙНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Пересунько Ю. Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
yperesunko@mail.ru

Введение. В мировой практике, не смотря на высокий технический уровень в области утилизации промышленных отходов производств, данная проблема является актуальной по сей день и для ее решения задействуются различные научные и правительственные институты.

Одной из острых и нерешенных проблем в настоящее время является проблема переработки, а именно отсутствие внедренной технологии переработки крупнотоннажных отходов фосфогипса

(основной компонент: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), образующегося в процессе получения минеральных фосфорсодержащих продуктов, в частности, удобрений. Так, при получении 1 т товарного фосфорсодержащего удобрения образуется до 6-7 т фосфогипса [1].

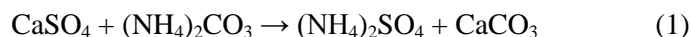
Для решения проблемы накопленного экологического ущерба в результате хранения отвалов фосфогипса встает необходимость в создании или внедрении ресурсо- и энергосберегающих технологий его переработки, что впоследствии позволит снизить антропогенное воздействие на окружающую среду и получить вторичные товарные продукты. Для уменьшения количества отходов на действующих предприятиях часто осуществляют полную или частичную утилизацию отходов путем химической переработки. [1-2].

К сожалению, применение фосфогипса в качестве вспомогательного компонента, например, в строительстве дорожных покрытий или строительной индустрии не реализовалось по ряду причин, среди которых:

- непостоянство состава фосфогипса, так как процесс хранения осуществляется в отвалах в условиях отсутствия постоянства внешних факторов (влажность, температура);

- наличие примесей, таких как свободная серная и фосфорная кислоты, редкоземельные элементы (РЗЭ), изотопы радиоактивных элементов, наличие которых должно быть сведено к минимально разрешенному в соответствии с техническими условиями для соответствующих добавок [3-4].

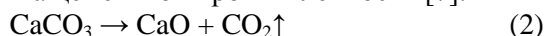
На сегодняшний день известна лишь одна технология переработки фосфогипса, заключающаяся в жидкофазном процессе взаимодействия фосфогипса (в частности сульфата кальция CaSO_4) с раствором карбоната аммония по реакции 1 с получением ценного аммонийного удобрения [5]:



В качестве образующегося отхода по такой технологии является фосфомел, где основным компонентом выступает карбонат кальция. Подобная технология все же имеет один существенный недостаток – продолжительное время реакции (до 4 часов), требующая использование каскада последовательных реакторов с целью достижения максимальной конверсии исходных компонентов.

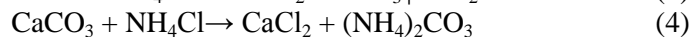
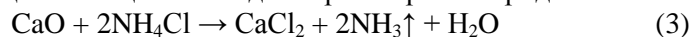
Но наряду с необходимостью применения ряда каскадных реакторов, рассматриваемая технология переработки фосфогипса приводит к образованию отхода – фосфомела, который потенциально может стать сырьем, например, для цементной промышленности и для получения традиционного обеззараживающего средства – гипохлорита кальция [6].

Экспериментальная часть. Одним из традиционных способов переработки фосфомела является его термическое разложение при температуре от 900 до 1200 °С с получением оксида кальция – основного компонента цементной промышленности [7]:



На практике реализация температурного режима разложения карбоната кальция сопровождается значительными затратами на электроэнергию. Ввиду этого в рамках данной работы важно было оценить возможность применения как исходного фосфомела, так и термически обработанного в процессе получения хлорида кальция, и сравнить эффективность конверсии исходных компонентов в зависимости от исходного кальцийсодержащего сырья (CaCO_3 или продукта термического разложения - CaO).

Реакции, протекающие в процессе получения хлорида кальция из оксида или карбоната кальция, являются реакции замещения с водным раствором хлорида аммония:



Предварительные исследования в данном направлении продемонстрировали возможность растворения оксида кальция (5,26 г/л) в водном растворе хлорида аммония при 150%-ом избытке хлористого аммония от необходимого стехиометрического количества для образования хлорида кальция по реакции 3.

Однако, эффективность растворения хлорида кальция все еще достаточно низкая и в связи с этим были изменены условия технологии растворения оксида кальция в растворе хлорида аммония, а именно проводили порционное внесение оксида кальция в 5%-ый раствор NH_4Cl и выдерживали реакционную смесь до полного растворения CaO . Результаты показали, что изменение концепции технологии позволили добиться увеличения эффективности растворения CaO до 10,77 г/л (87,4% от общей внесенной массы оксида).

Таким образом, выявлено, что порционное введение оксида кальция в раствор хлорида аммония способствует повышению эффективности растворения CaO в 2 раза по сравнению с предыдущими исследованиями.

Аналогичные исследования проведены с использованием карбоната кальция по измененной технологии растворения в 5%-ом растворе NH₄Cl. Результаты показали, что 47,9 % карбоната кальция в данном случае растворяется и таким образом технология переработки фосфомела без предварительного термического разложения возможна и требует дальнейших детальных доработок.

Результаты и их обсуждение. Разработка технических решений, направленных на переработку фосфомела, ориентирована на рациональное использование всех компонентов сырья и энергии, с использованием вторичных энергоресурсов.

Установлено, что модернизированная технология получения хлористого кальция, заключающаяся в порционном введении навески CaO позволила увеличить эффективность процесса в 2 раза по сравнению с предыдущими исследованиями.

Впервые исследована возможность осуществления переработки карбоната кальция и хлорида аммония с получением раствора хлористого кальция.

Доказано, что термически не обработанный фосфомел может быть использован для получения хлористого кальция по реакции замещения с хлоридом аммония в водной фазе. Выход хлорида кальция по такой технологии фактически достиг 50%.

Не смотря на полученные результаты по выходу хлористого кальция, эффективность конверсии все еще невелика и требует дальнейшей доработки с целью повышения степени конверсии карбоната кальция.

Полученные результаты об эффективностях растворения карбоната кальция и продукта его термического разложения в растворе хлорида аммония позволяют сформировать дальнейшие исследования по разработке технологии получения товарного раствора гипохлорита кальция из фосфомела.

Автор выражает благодарность заведующему лабораторией кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» Азопкову Сергею Валерьевичу за советы и ценные замечания при работе над данной статьей.

Список литературы:

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот)., 1974.
2. Чистяков Б.З., Леликов А.Н. Использование минеральных отходов промышленности. Л.: Стройиздат. 1984.
3. Сакович А.А., Мечай А.А., Новик М.В. Переработка фосфогипса на ангидритовое вяжущее и сульфоалюминиевую добавку к цементу // Химия и технология неорганических веществ., 2008.
4. Ломовцева С.Б., Савинкова Е.И., Вальнянский Я.Е., Денисова М.З. Вяжущие свойства полугидрата сульфата кальция отхода производства экстракционной фосфорной кислоты. // Химическая промышленность. 1971.
5. Сизяков В. М., Нутрихина С. В., Левин Б. В. Технология комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом с получением сульфата аммония, фосфомела и новых продуктов., 2012.
6. Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. М.:Химия, 1984.
7. Монастырев А. Производство цемента, извести. Москва, 2007.

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ МАРОК СТАЛИ НА АГРЕГАТАХ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ

Погодин А.М.

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

Количество содержащихся неметаллических включений (НВ) является одной из главных качественных характеристик стали, поскольку многочисленные исследования различных типов включений и их влияния на механические и эксплуатационные свойства стали доказывают, что НВ негативно влияют на качество конечного продукта, приводят к нарушению целостности металла и

образованию в нем микротрещин из-за концентрации напряжений вокруг включений [1, 2]. Образование микротрещин обуславливается тем, что включения имеют характеристики, отличные от характеристик стальной матрицы, такие как пластичность и коэффициент теплового расширения. В результате таких различий поведение включений при механических и термических напряжениях отличается от того, как себя ведет стальная матрица [3]. Помимо этого, при наличии НВ в стали ухудшаются такие механические свойства, как вязкое разрушение, ударная вязкость, усталость и обрабатываемость [3, 4]. Поскольку к выплавляемым сталям с каждым годом предъявляют все более строгие требования по их качеству, и на сегодняшний день актуальным становится разработка программных комплексов и цифровых двойников, которые описывают внешние и внутренние процессы, связанные, в том числе, и с металлургическими агрегатами, целью данного исследования являлась разработка математического описания и на его основе программного обеспечения, которое моделирует процессы образования неметаллических включений во время внепечной обработки стали.

При разработке математической модели взаимодействий между компонентами системы «НВ-металл» учитывалось, что при выплавке и ковшовой обработке стали все химические реакции протекают до наступления состояния равновесия. Химические реакции между компонентами системы «НВ-металл» протекают одновременно, и возможно протекание как прямых, так и обратных реакций. Во всех частях системы «НВ-металл» отсутствует градиент химического состава и температуры.

Разработанная математическая модель позволяет проводить расчет образования оксидных неметаллических включений. За основу методики расчета распределения растворенного в металле кислорода между оксидами была взята методика, описанная в работе [5].

На основе разработанного математического описания было разработано программное обеспечение. Разработка программного обеспечения проводилась в среде разработки Visual Studio на языке программирования C++.

Для проверки адекватности разработанной математической модели и программного обеспечения был проведен сравнительный анализ результатов фракционного газового анализа (ФГА) проб металла нержавеющей марки стали 08X18H10T, отобранных на вакууматоре, и результатов расчетов по разработанной программе. Метод ФГА позволяет оперативно получить информацию о содержании общего кислорода и азота в металле, и кислорода, распределенного в различных типах НВ в исследуемых образцах металла [6]. В качестве исходных данных для расчета по разработанному программному обеспечению использовались химический состав металла, его масса и температура по результатам первой пробы на вакууматоре, взятые из паспортов плавки нержавеющей марки стали 08X18H10T. В результате расчета было получено содержание кислорода в оксидах и содержание кислорода в каждой группе разных типов оксидных НВ. На Рисунке 1 приведено сравнение результатов расчета с помощью разработанной программы с результатами ФГА содержания кислорода в разных группах оксидных НВ для образцов нержавеющей марки стали 08X18H10T для первой пробы на вакууматоре.

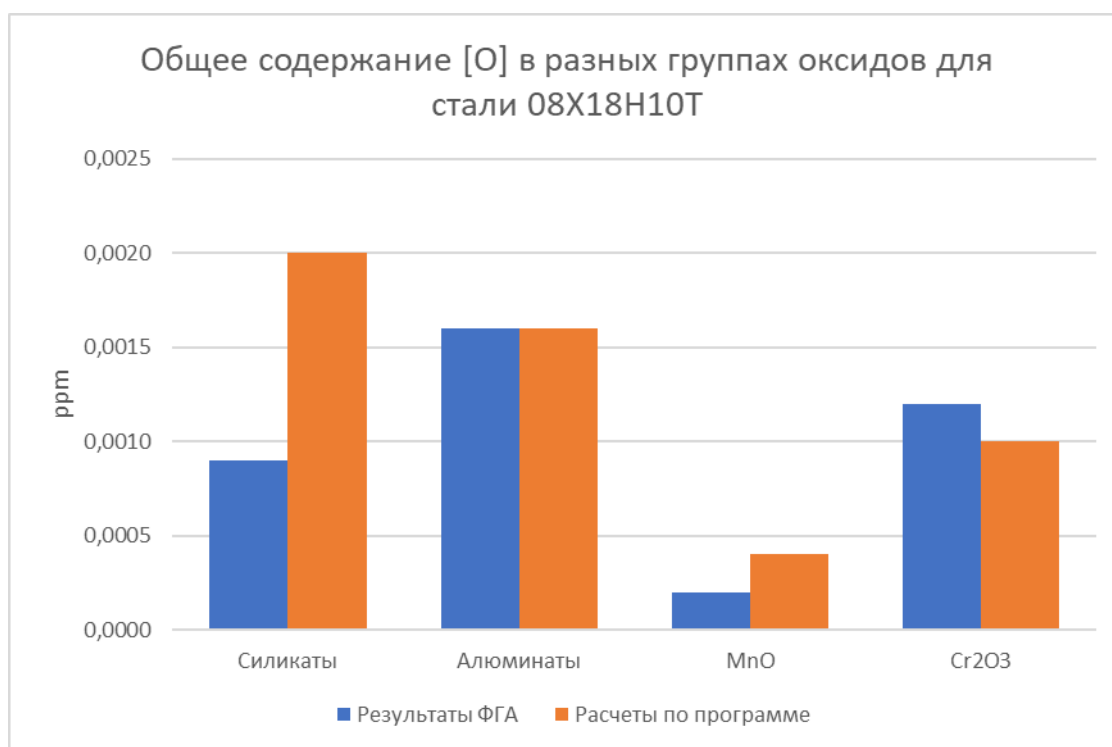


Рис. 1. – Сравнение результатов ФГА с расчетами по программе по содержанию [O], ppm в разных группах оксидов для нержавеющей марки стали 08X18H10T

Результаты расчетов показали хорошую сходимость с результатами ФГА, что позволяет сделать вывод об адекватности разработанной математической модели и программного обеспечения. Разработанное программное обеспечение позволяет определить содержание простых оксидных НВ, образующихся в металле при обработке на вакууматоре, и является частью программного комплекса, который имитирует процессы внепечной обработки металла [7].

Выражается благодарность научным руководителям Комоловой О.А. и Григоровичу К.В.

Список литературы:

1. Gupta A., Goyal S., Padmanabhan K. A., Singh A. K. Inclusions in steel: micro–macro modelling approach to analyse the effects of inclusions on the properties of steel. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2014, 77(1-4), pp. 565–572.
2. Shtremel M. A. Problems of the metallurgical quality of steel (nonmetallic inclusions). *Metal Science and Heat Treatment*, 1980, 22(8), pp. 539–544.
3. A. Ghosh: *Secondary steelmaking: principles and applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, (2000) - 308 p.
4. A. Nicholson and T. Gladman: Non-metallic inclusions and developments in secondary steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking* 13 (2), 1986, pp 53-69.
5. Комолова. О.А., Моделирование взаимодействия компонентов шлаковой и металлической фаз при производстве стали, разработка алгоритмов и программного обеспечения для описания технологических процессов: дис. к.т.н. М.: НИТУ «МИСиС», 2014.
6. Konstantin Grigorovich, Olga Komolova, Darina Terebikina. Analysis and optimization of ladle treatment technology of steels processing. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 50, 6. 2015. pp. 574-580.
7. Grigorovich, K. Dynamic simulation of ladle treatment process of steel — new software and method for technology optimization / K. Grigorovich, O. Komolova // Proc. 6th Intern. Congress on
8. the Science and Technology of Steelmaking. ICS 2015, 2015, pp. 354-357.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЕЧЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ
ND-FE-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕЦИКЛИНГА ПО СХЕМЕ
«МАГНИТ-В-МАГНИТ»**

Прокофьев П.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, pav3387@yandex.ru

Увеличение потребления постоянных магнитов Nd-Fe-B наряду с ограниченными ресурсами редкоземельных металлов стимулирует необходимость разработки новых эффективных технологий для переработки спеченных постоянных магнитов. Ранее было показано [1, 2], что применение технологии рециклинга позволяет получать спеченные постоянные магниты с коммерческим уровнем свойств из вторичного сырья.

Целью данной работы является изучение термической стабильности постоянных магнитов Nd-Fe-B, полученных рециклингом по схеме «магнит-в-магнит» при использовании гидрированных порошковых смесей.

В качестве исходных материалов для переработки использовались магниты, извлеченные из жестких дисков, следующего химического состава (мас.%): Nd – 25.5 - 32.0, Pr – 0.97 - 7, Dy- 0 - 3.4, Tb – 0 - 1.4, В – 0.94 - 1.4, Cu – 0.15, Al – 0.0.25, Co – 0.6 - 2.5, Fe-остальное.

Магниты, извлеченные из жестких дисков, подвергались термическому размагничиванию и механическому измельчению с последующим гидрированием при 250 °С в протоке водорода при давлении 1 атм. После гидрирования исходный материал просеивался для отделения покрытия на основе никеля от смеси порошков Nd-Fe-B. На этапе последующего тонкого измельчения к смеси порошков добавлялся гидрид Nd, полученный в тех же условиях обработки водородом, что и основная порошковая смесь. После тонкого измельчения в среде изопропилового спирта, образцы прессовались в поперечном магнитном поле (не менее 1540 кА/м) и спекались в вакууме при температуре 1118°С в течении 2 ч. Спеченные заготовки магнитов подвергались термической обработке при 500 °С (выдержка 2 ч) с последующим охлаждением газообразным азотом.

Определены гистерезисные характеристики постоянных магнитов при комнатной и повышенной температурах. Определены относительные изменения остаточной магнитной индукции $\Delta B_r / (B_r \cdot \Delta T)$ и коэрцитивной силы по намагниченности $\Delta H_{cm} / (H_{cm} \cdot \Delta T)$ в интервале температур 293 – 373 К (20 – 80 °С) (данные приведены в Таблице 1).

№	Температура измерений, К (°С)	B_r , Тл	H_{cm} , кА/м	$(BH)_{max}$, кДж/м ³	$\Delta B_r / (B_r \cdot \Delta T) \cdot 100$, %/°К	$\Delta H_{cm} / (H_{cm} \cdot \Delta T) \cdot 100$, %/°К
1	293 (20)	1.30	1220	293	-0.08	-0.47
2	333 (60)	1.25	840	273		
3	373 (80)	1.22	647	263		

Табл. 1. – магнитные свойства спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B изготовленных по технологии рециклинга по схеме «магнит-в-магнит»

Исследуемые образцы постоянных магнитов соответствуют марке НмБ 280/120 (в соответствии с ГОСТ Р 52956-2008). В соответствии с ГОСТ температурные коэффициенты относительного изменения параметров в диапазоне температур 293 – 373 К находятся в интервалах от -0,12 до -0,08 для $\Delta B_r / (B_r \cdot \Delta T) \cdot 100$, %/°К и от -0,59 до -0,45 для $\Delta H_{cm} / (H_{cm} \cdot \Delta T) \cdot 100$, %/°К. Максимальная рабочая температура исследуемых образцов магнитов - не менее 120°С.

Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможность получения спеченных постоянных магнитов Nd-Fe-B по схеме рециклинга «магнит-в-магнит» с коммерческим уровнем гистерезисных свойств в интервале температур 293 – 373 К (20 - 80°С).

Выражаю благодарность д.т.н. Кольчугиной Н.Б. за помощь в проведении исследований.

Список литературы:

1. Prokofev, P.A., Kolchugina, N.B., Skotnicova, K., Burkhanov, G.S., Kursa, M., Zheleznyi, M.V., Dormidontov, N.A., Cegan, T., Bakulina, A.S., Koshkidko, Y.S., Smetana, B. Blending Powder Process for Recycling Sintered Nd-Fe-B Magnets, Materials, 2020, 13 (14), article no. 3049; DOI: 10.3390/ma13143049.

2. Патент RU 2 767 131 C1 Способ изготовления спеченных редкоземельных магнитов из вторичного сырья. Авторы: Прокофьев П. А., Кольчугина Н. Б., Дормидонтов Н. А., Бакулина А. С., Русинов Д. А., Железный М. В., 16.03.2022

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАФИНИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ АРГОН-КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ

Румянцев Б.А.

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

Неотъемлемой частью современного металлургического производства является разработка математических моделей. Такой процесс как выплавка и внепечная обработка стали, с точки зрения математического моделирования, представляет собой сложную систему, а создание прогнозных моделей, учитывающих многообразное взаимодействие компонентов, является актуальной задачей [1]. Особенно актуальной данная задача становится, если речь идет о коррозионностойкой стали.

Одним из возможных решений вопросов производства коррозионностойких сталей в относительно малых агрегатах (до 5 тонн) может быть применение низкотемпературной плазмы, так как данные агрегаты являются гибкими по объему выплаваемого металла, что является преимуществом для предприятий, выплавающих качественную сталь малыми партиями

В соответствии с вышесказанным, научный интерес вызывает технология плазменной выплавки, и, в частности, возможность математического моделирования процессов, происходящих при взаимодействии высокохромистого расплава и плазменного факела. Использование низкотемпературной плазмы позволяет значительно повысить возможности дуговых сталеплавильных печей, а именно эффективно проводить обезуглероживание и рафинирование высокохромистых расплавов, выплаывать азотистые коррозионностойкие стали или же использовать печь, как агрегат для продувки металла без использования энергии дуг [2,3].

В настоящей работе были проведена отладка математической модели, описывающая взаимодействие конструкционных сталей, железо-хром-никелевых расплавов и низкотемпературной плазмы как в лабораторных, так и в полупромышленных условиях. Проведена оценка количества дислоцировавшего до атомарного состояния кислорода, участвующего в процессе обезуглероживания металла, а также проверка адекватности работы модели в лабораторных и полупромышленных условиях.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 17 ИМЕТ РАН: Григоровичу К.В., Комоловой О.А., Гарберу А.К, Румянцевой С.Б.

Список литературы:

1. Komolova O.A., Grigorovich K.V «Mathematical models, algorithms and software for dynamic simulation of leadle treatment technology» Metallurgia Italiana., №3 (111), 2019, с. 20-24
2. Rumiantsev B.A., Komolova O.A., Grigorovich K.V., Garber A.K., Tabakov Ya. I. «Decarburization of High-Chromium Meltsby Argon–Oxygen Plasma». Steel in Translation. T 46, №9: pp. 638-643.
3. Grigorovich K.V, Komolova O.A. «Effect of Nitrogen on the Plasma Decarburization of Chromium-Containing Steel», Russian Metallurgy (Metally) 2020, №11, pp. 1300-1307

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Саранцева А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева asar180302@gmail.com

Химические производства являются одними из самых крупных потребителей воды. С ростом количества заводов и фабрик увеличиваются объемы сточных вод. Наиболее удачным решением

данной проблемой может стать возвращение очищенной воды после определенной обработки обратно в цикл производства.

В рамках работы рассматривается использование воды линии мойки полимерной тары сельскохозяйственных удобрений на заводе переработки полимеров. Высокий уровень минерализации сточных вод на данном производстве связан с наличием остатков удобрений в перерабатываемой таре. По достижению определенной минерализации (порядка 25 – 30 г/л), дальнейшее использование данной воды в цикле мойки становится невозможным. С целью рационализации использования воды для очистки тары необходимо прибегать к очистке сточных вод.

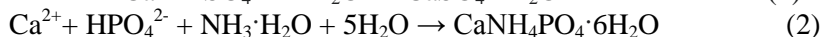
Физико-химическая очистка сточных вод является одним из самых распространенных методов. Она включает в себя процесс коагуляции – это явление, при котором мелкие частицы дисперсной фазы, соударяясь, объединяются в более крупные агрегаты. В качестве коагулянтов чаще всего выступают соли поливалентных металлов (алюминия, железа и другие.) [1-2]. Данные реагенты эффективны в процессах удаления взвешенных веществ и дисперсных частиц, а также для удаления из воды фосфат-аниона. К сожалению, применение солей алюминия или железа для дефосфатизации воды достаточно дорогостоящий процесс и наиболее целесообразно применение более дешевых реагентов.

В качестве подобных реагентов могут быть использованы кальцийсодержащие отходы различных производств, например, цементная пыль, отходы целлюлозно-бумажных комбинатов и фабрик, содовых, мыловаренных, кожевенных и других производств. [3]

Целью данной работы является оценка возможности снижения минерализации воды при помощи осаждения ионов аммония, сульфат- и фосфат-анионов отходом производства огнеупоров (производство периклаза), содержащий оксид кальция (или его гидратированная форма).

Объектом исследования стала сточная вода линии мойки полимерной тары сельскохозяйственных удобрений (завод переработки полимеров Калужская область). Общая минерализация воды составила 29,9 г/л, содержание фосфат-ионов 15,4 г/л, исходное значение pH=4,2.

Снижение общей минерализации достигается путем осаждения сульфат-ионов в виде белого, гигроскопичного, малорастворимого в воде осадка сульфата кальция (реакция 1) и фосфат-ионов и иона аммония в виде белых кристаллов фосфата аммония-кальция (реакция 2).



Для максимального снижения минерализации необходимо подобрать оптимальный уровень pH, при котором эффективность осаждения выбранных ионов будет наибольшей.

На первом этапе исследований была проведена оценка влияния уровня pH на эффективность снижения концентрации фосфат-ионов.

В результате экспериментов было выявлено, что «плато» в содержании фосфат-ионов после осаждения достигается при pH = 9-10, следовательно, это значение pH является оптимальным для проведения процесса осаждения [4]. Дальнейшее увеличение уровня pH не позволило снизить концентрацию фосфата ниже, при этом наблюдалось вторичное загрязнение модельной воды катионами магния, что окажет негативное влияние на минерализацию.

Следующим этапом исследований стала оценка возможности использования оксида и гидроксида кальция для снижения минерализации сточной воды.

Согласно ГОСТу 18164-72 «Метод определения содержания сухого остатка», проводили определение общей минерализации анализируемой воды. [5] Результаты эксперимента по снижению минерализации в % при разных кратностях избытка реагента-осадителя приведена на рисунке 1.

Согласно информации рисунка 1, эффективность снижения минерализации при помощи Ca(OH)₂ выше, чем при использовании CaO. Для Ca(OH)₂ при трехкратном избытке эффективность снижения показателя минерализации достигает ≈50%. Остаточная минерализация воды при максимальной эффективности очистки (осаждение трехкратным избытком Ca(OH)₂) составила 14 г/л.

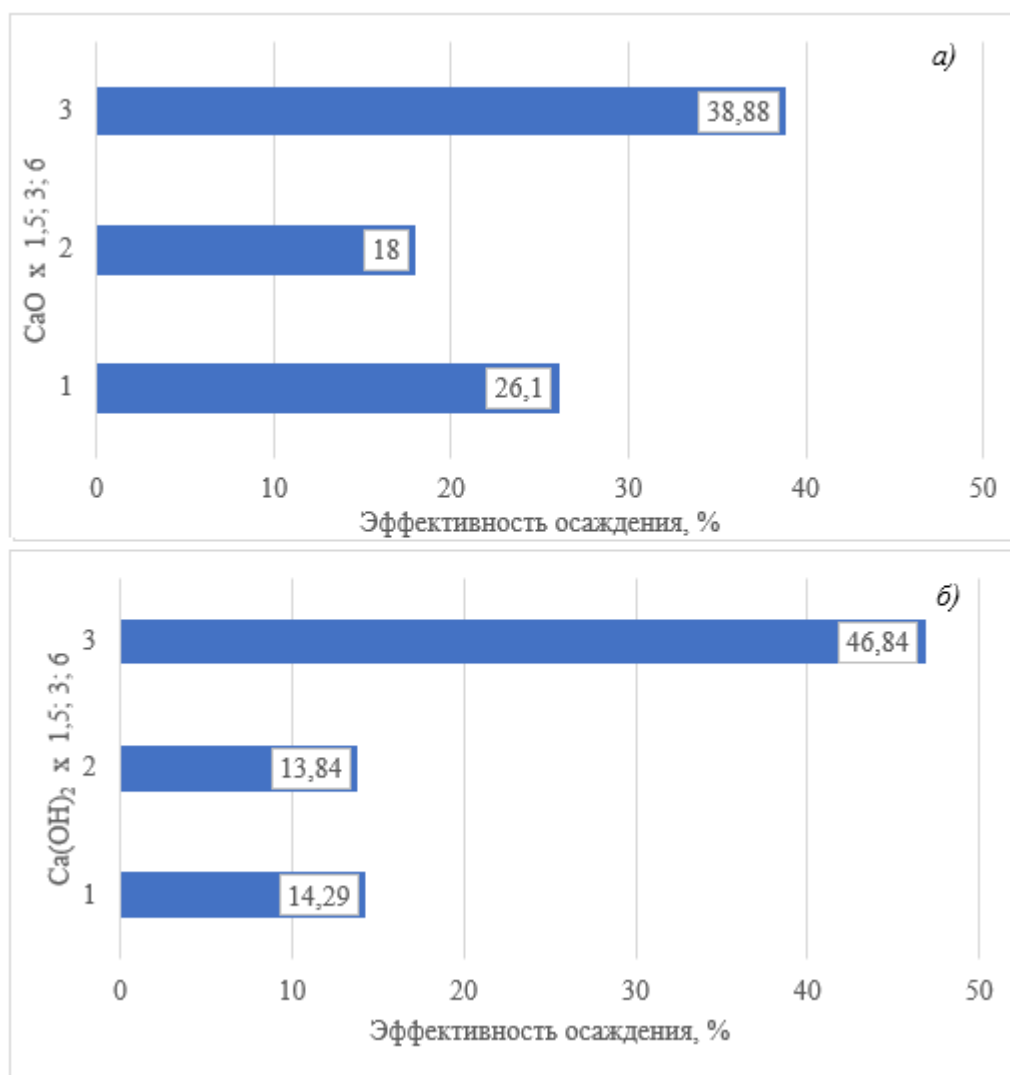


Рис. 1. – Эффективность снижения минерализации в % при разных кратностях избытка а)CaO, б)Ca(OH)₂ в зависимости от стехиометрии (реакция 1) 1 – 1,5 кратный; 2 – 3 кратный; 3 – 6 кратный

На основании полученных в рамках исследовательской работы данных был сделан вывод, что применение Ca(OH)₂ для осаднения из воды ионов аммония, сульфат- и фосфат-ионов позволяет осуществить высокую эффективность в процессах снижения минерализации воды. Предлагаемая технология позволит сделать шаг к реализации процессов в рамках экономики замкнутого цикла, так как в качестве коагулянтов предлагается использование отходов множества различных производств, а сухой остаток может использоваться в дальнейшем.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доц. каф. промышленной экологии Кузину Евгению Николаевичу.

Список литературы:

1. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Комплексные коагулянты очистки сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 4. С. 43-49.
2. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23
3. Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И. Агрехимия/Под ред. Б.А. Ягодина. — М.: Колос, 2002. — 584 с.: ил.
4. Moh Moh Thant Zina, Diwakar Tiwarib, Dong-Jin Kim Maximizing ammonium and phosphate recovery from food wastewater and incinerated sewage sludge ash by optimal Mg dose with RSM // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020. N. 86. С. 136.
5. ГОСТ 18164-72 Метод определения содержания сухого остатка

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД

Соловьев К.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
kostya.solovyov2012@yandex.ru

Введение. В современном мире сохраняется тенденция на увеличение качества жизни и ее продолжительности, что также выражается в росте населения планеты. Вполне очевидным встает вопрос об обеспечении населения продовольствием, и эта задача возлагается на плечи сельского хозяйства как каждой отдельной страны, так и мировой экономики в целом. Россия в этом вопросе имеет ключевые позиции, так как входит в тройку крупнейших производителей пшеницы, ячменя, гречихи и сахарной свеклы [1].

В процессе своей экономической деятельности отечественные производители сельскохозяйственной продукции в больших объемах используют различные удобрения, ключевыми из которых являются азотно-фосфорные, поскольку именно они позволяют существенно повысить урожайность, что напрямую сказывается на стоимости продукции и ее доступности для массового потребления [2].

Учитывая большой спрос на данные удобрения и их активное использование, становится актуальным вопрос об очистке и переработке тары для их хранения и транспортировки. В большинстве случаев для транспортировки и кратковременного хранения применяют мешки из различных полимерных материалов, которые растраривают непосредственно на месте применения, а затем утилизируют в качестве бытового мусора. В последнее время существенно вырос спрос на подобный отход, так как полимерные материалы как правило легко перерабатываются и имеют минимальное загрязнение, ввиду чего рентабельность процесса их переработки существенно возрастает.

Одним из наиболее распространенных способов очистки воды является коагуляция. Данный метод относительно недорог и позволяет эффективно очищать воду от мелкодисперсных частиц. Однако коагуляция имеет свои минусы, одним из которых является значительное количество трудно утилизируемого осадка, что лишь усугубляет проблему накопления и утилизации отходов. [3] Также важно отметить, что в составе анализируемой воды присутствуют хорошо растворимые соединения, которые не могут быть удалены из воды методом коагуляции (аммоний, сульфаты и пр.). [4]

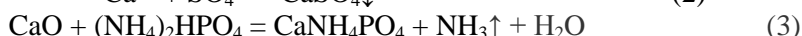
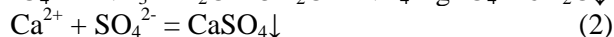
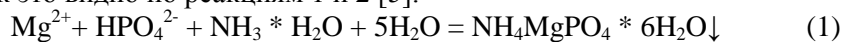
Необходимо отметить, что уровень минерализации сточной и оборотной воды обусловлен в первую очередь остаткам минеральных удобрений, и при достижении определённых значений вода теряет очищающие свойства и направляется в городской коллектор.

Материалы и методы исследования. Целью данной работы является оценка возможной очистки (деминерализации) реальной сточной воды линии мойки полимерной тары сельхоз удобрений (завод переработки полимеров Калужская область). при помощи реагента-осадителя на основе отходов производства огнеупорных материалов (периклаза).

Очевидным критерием к осадителю является способность не повышать общую минерализацию, следовательно, осадитель должен быть слабо растворим в воде.

Не менее важным аспектом процесса является его стоимость, ввиду чего по мнению автора наиболее рационально использовать крупнотоннажные минеральные отходы (нулевая стоимость), что позволит не только минимизировать стоимость процесса очистки воды, но и сократить объемы размещения на хранения отходов.

Согласно литературной информации, указанная смесь позволит связывать фосфат, аммоний и сульфат ионы, как это видно по реакциям 1 и 2 [5].



Для расчета количества используемого реагента-осадителя необходимо определить уровень минерализации воды и содержание фосфат ионов, который, согласно данным от завода, составляет большую часть от уровня минерализации анализируемой воды.

Определение содержания фосфат-ионов проводим фотометрическим методом, в соответствии с методикой на спектрофотометре ЗОМС. [6]

Контроль pH производился при помощи pH-метра (Иономер И 160), коррекцию pH вели 1 М раствором NaOH и 1 М раствором HCl (при необходимости тонкой корректировки). Эффективность снижения уровня минерализации оценивали согласно ГОСТу. [7]

Исходный состав воды:

- Общая минерализация 29,7 г/л;
- Содержание фосфат ионов: 15,4 г/л;
- Исходное значение pH 4,2; значение pH после коррекции 9.0;

Результаты и их обсуждение. Из представленных на диаграмме данных (Рис.1.) видно, что максимальное снижение минерализации с использованием отхода производства огнеупоров на основе смеси оксидов кальция и магния, полученное при использовании трехкратного стехиометрического избытка, составляет 32,57%. Дальнейшее увеличение дозы реагента-осадителя не приводит к существенному снижению минерализации, однако резко увеличивает объемы образующихся осадков.

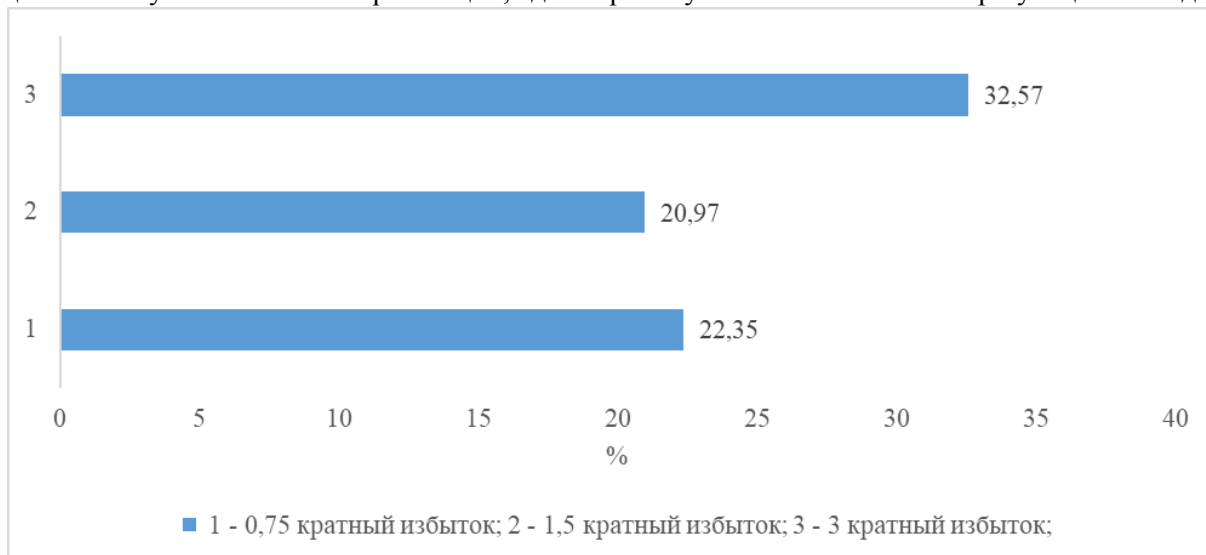


Рис. 1. – Эффективность снижения минерализации в % при разных кратностях избытка реагента-осадителя (от стехиометрии по реакциям 1-3) 1 – 0,75 кратный; 2 – 1,5 кратный; 3 – 3 кратный

Заключение. Использование в качестве реагента-осадителя отхода производства огнеупорных материалов позволяет снизить минерализацию воды максимум 32,57%. Несмотря на относительно невысокую эффективность использование отходов производства огнеупоров позволит не только снизить минерализацию воды и использовать ее повторно в технологических целях, но и сократить количество размещаемых на постоянное хранение отходов производства огнеупорных материалов. С учетом нулевой цены на данный отход предлагаемая технология имеет высокий потенциал реализации и позволит существенно снизить уровень негативного воздействия описанных в тексте производств на окружающую природную среду.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доц. каф. промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева Кузину Евгению Николаевичу.

Список литературы:

1. Пацала С. В., Горошко Н. В. Сельское хозяйство России: глобальные позиции, структурные пропорции и тенденции развития // Вестник Кемеровского государственного университета. Серия: Политические, социологические и экономические науки. 2021. Т.6.№ 1. С. 97
2. Ульянова М. А., Василенко В. И., Зволинский В. П. Роль азотный удобрений в современном сельском хозяйстве // Сельскохозяйственные науки
3. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами М.: Наука, 1977. 356 с.
4. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: «АСВ», 2008. 272 с.
5. Перелыгин Ю.П., Гришин Б.М. Реагентная очистка сточных вод дрожжевого завода от фосфат-ионов и ионов аммония// Региональная архитектура и строительство 2019 №3 (40), с. 167-182.
6. ГОСТ 18309-2014 Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗИСТОЙ ЛАТЕРИТНОЙ РУДЫ ПО СХЕМЕ «ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ – СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ»

Хасанов М.Ш.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, khasanov.m.sh@mail.ru

В последнее время цены на никель на мировом рынке не стабильны. Однако, мировой спрос на никель ежегодно увеличивается и в 2021 году составил 2,85 млн. тонн [1]. Это связано как с применением нержавеющей стали в развивающемся строительстве, так и с ростом производства аккумуляторных батарей для электротранспорта. Одним из крупнейших источников никеля являются окисленные никелевые руды, запасы которых составляют ок. 70% от общемировых запасов никеля.

В промышленности известны следующие способы приработки окисленных никелевых руд (ОНР): пирометаллургические, гидрометаллургические и комбинированные. К пирометаллургическим относятся плавка на никелестый чугун, плавка на штейн, кричный способ. Известные гидрометаллургические способы: кучное выщелачивание, автоклавное выщелачивание, Карон-процесс. Существующие технологии переработки ОНР не позволяют рентабельно перерабатывать руды с низким содержанием никеля и широким диапазоном состава руд.

Так же проводились исследования по разработке методов переработки ОНР с применением различных видов плавков, циклонной прокали, выщелачивания различными кислотами или биовыщелачивание, однако эти методы не получили широкого промышленного применения. Исследования по разработке новых способов переработки ОНР затруднены из-за сложного минерального состава руды, и не предлагают решений, применимых в промышленности.

На основе разрабатываемого в ИМЕТ РАН процесса селективного извлечения никеля и кобальта проведено исследование по влиянию температуры восстановительного обжига буруктальской окисленной никелевой руды (ОНР) на технологические показатели процесса сернокислотного выщелачивания огарка [2]. Изучены фазовые составы огарков, полученных при восстановительном обжиге в среде водорода и углекислого газа, проводимом при постепенном нагреве руды от 400 до 750-850 °С, и определена зависимость степени извлечения никеля и кобальта от температуры восстановительного обжига при сернокислотном выщелачивании огарка в рН-средах. Установлено, что при соблюдении оптимальных условий обжига и выщелачивания достигается степень извлечения никеля 99 и кобальта 83%.

Автор выражает благодарность коллективу Лаб.№1 ИМЕТ РАН и научному руководителю, д.т.н. Садыхову Г.Б., за помощь в проводимом исследовании.

Список литературы:

1. Годовой отчет ПАО «ГМК «Норильский никель» (отчетный период с 01.01.2021 по 31.12.2021) // 2022. 361с.
2. **Хасанов М.Ш., Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Заблочная Ю.В., Олюнина Т.В.** Влияние температуры восстановительного обжига железистых окисленных никелевых руд на извлечение никеля и кобальта при гидрометаллургической переработке огарка // *Металлы*. 2022. № 4. с. 10-14.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ ГАЗОВ УЧАСТКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФОРМОВОЧНО-СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ

Чурина А. А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Liinachurina@yandex.ru

Фасонное литье – основополагающий процесс сталеплавильного производства, позволяющий с использованием моделей и формовочных смесей изготавливать детали сложной геометрии. Фасонное литье сопровождается образованием значительных объемов сточных вод, загрязненных дисперсными

частицами (оксиды кремния, металлы) и компонентами связующими добавок (фосфаты, силикаты или фенолформальдегидные смолы (ФФС)). После удаления механических примесей данная вода может быть возвращена в производственный цикл, однако ввиду сложности организации процесса очистки сточные воды после предварительного отстаивания сбрасывают в городской коллектор [1].

Сброс даже абсолютно прозрачной воды, содержащей растворенные органические соединения, в канализацию строго воспрещен и регламентируется жесткими нормами, ввиду угнетающего действия указанных органических веществ на симбиоз активного ила городских сооружений глубокой биологической очистки. Постоянно ужесточающиеся требования к сбросу сточных вод в городской коллектор, а также общемировая тенденция к переходу на малоотходные (замкнутые) производственные циклы делает данную работу особенно актуальной на сегодняшний день.

Основной целью данной работы является оценка возможности применения методов окислительной деструкции абсорбированных на установках газоочистки формовочного участка паров фенолформальдегидных отвердителей с использованием процесса фотокаталитической деструкции [2] и гомогенных катализаторов на основе водорастворимых соединений титана [3-4].

В качестве объектов исследования были выбраны модельные водные растворы формальдегида (СНОН), фенола (С₆Н₅ОН) с концентрациями 1,05 мг/л и 5,4 мг/л соответственно, а также фенолформальдегидной смеси (ФФС). В растворе ФФС концентрация по фенолу составляла 2,8 мг/л и 250 мг/л, по формальдегиду – 0,5 мг/л и 80 мг/л.

Исследования по окислительной деструкции фенола, формальдегида и ФФС проводили на лабораторной установке в статических условиях с использованием использовали ртутно-кварцевой лампы низкого давления типа ДРБ-8 (D=16 мм, L=300 мм; λ = 254 нм). Облучаемые растворы в установке помещали в кварцевые пробирки объемом 60 мл каждая, расположенных на расстоянии 40 мм от оси лампы. Время контакта с зоной облучения (t, мин) варьировали в диапазоне от 0-90 мин.

Фотоокисление исследуемых водных растворов проводили:

1) при введении микродобавок серной кислоты (1:1) – метод УФ/Н₂SO₄;

2) в присутствии растворимых соединений титана (сульфат титана (IV) (производства Sigma-Aldrich USA), полученный путем растворения оксисульфата в серной кислоте) – метод УФ/TiOSO₄.

Концентрации фенола и формальдегида определялась фотоколориметрическим методом [5].

Эффективность очистки по основным определяемым соединениям в обрабатываемых растворах ФФС, фенола и формальдегида представлена на Рисунке 1.

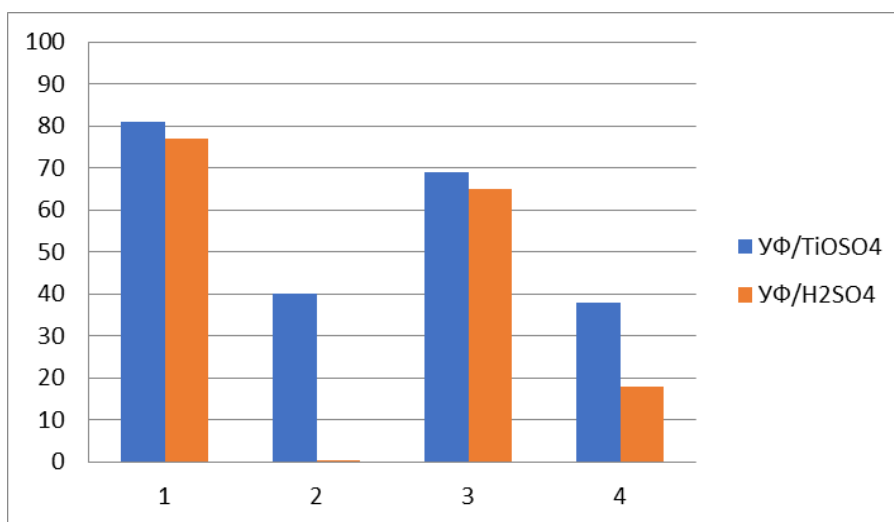


Рис. 1. – Диаграмма Эффективности очистки (%) по фенолу (1, 3) и формальдегиду (2, 4) при фотоокислении 1, 2 – раствора ФФС; 3 – раствора фенола; 4 – раствора формальдегида)

Из данных диаграммы видно, что добавка водорастворимых соединений титана позволяет в значительной мере интенсифицировать процессы окисления.

На Рис. 2 представлены кинетические данные по фотоокислению ФФС в присутствии соединений титана, при концентрациях фенола и формальдегида 5-6 мг/л.

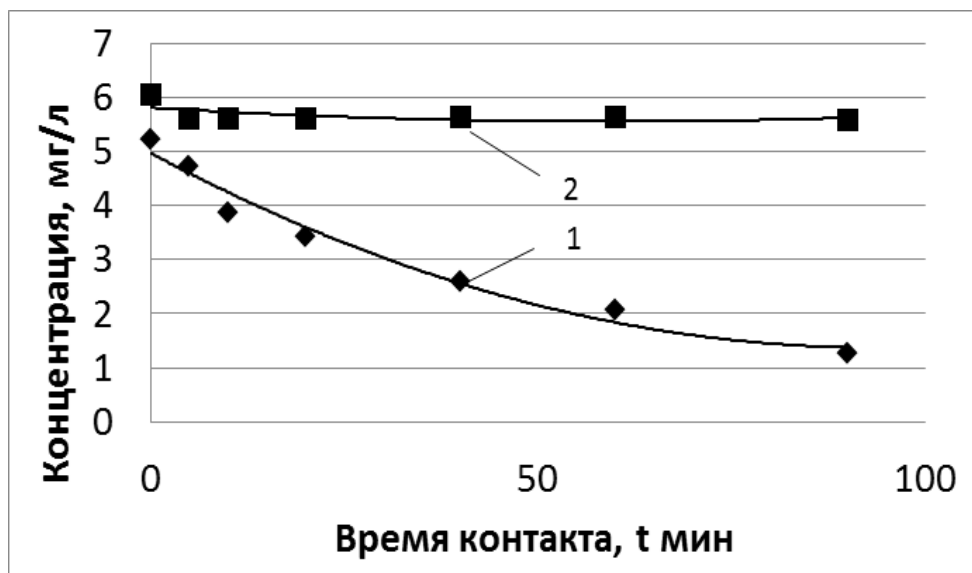


Рис 2. – Кинетика окисления ФФС методом УФ/TiOSO₄. 1 снижение концентрации фенола, 2 – снижение концентрации формальдегида.

Установлено, что концентрация фенола в смеси экспоненциально снижается в то время, как концентрация формальдегида практически не меняется. Данный факт связан, вероятно, с тем, что окисление фенола до простых соединений (диоксид углерода и вода) всегда происходит через образование промежуточных продуктов, в частности, формальдегида. Таким образом, с течением времени концентрация формальдегида при заданных условиях проведения эксперимента не менялась в пределах погрешности эксперимента.

В результате работы можно сделать вывод, что применение водорастворимых соединений титана (гомогенный катализ) по своей эффективности не уступает традиционному гетерогенному катализу с использованием диоксида титана. Применение фотокаталитического окисления в присутствии сульфата титана (IV) в сравнении с фотоокислением позволяет дополнительно повысить эффективность деструкции по фенолу в среднем на 7 % и формальдегиду на 20 %. При дальнейшей рН коррекции растворенные соединения титана будут выполнять роль коагулянтов дополнительно повышая эффективность очистки воды [6].

Автор выражает благодарность научному руководителю к.х.н., доценту кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева Иванцовой Н.А.

Список литературы:

1. Герасимов С. П., Титов А. Ю., Палачев В. А., Коновалов А. Н. Технология получения художественных отливок в формы из холоднотвердеющих смесей с облицовочным керамическим слоем // Цветные металлы. 2015. № 10. С. 8–12.
2. Иванцова Н.А., Паничева Д.А., Кузнецов О.Ю. Окислительная деструкция фенола в водной среде при совместном воздействии ультрафиолетового излучения и пероксида водорода. Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 13-18
3. Emzhina V.V., Kuzin E. N., Babusenko E S., Krutchinina N. E. Photodegradation of tetracycline in presence of H₂O₂ and metal oxide based catalysts // Journal of Water Process Engineering 2021. V. 39 101696,
4. Коваль К. А., Иванцова Н. А., Кузин Е. Н. Фотокаталитическая деструкция фенола в присутствии растворимых соединений титана // Вестник Казанского технологического университета. 2021. Т. 24, № 4. С.5–8.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. // Москва: Химия, 1984. – 448 с.
6. Кузин Е. Н. Титансодержащие коагулянты в процессах очистки хозяйственно-бытовых сточных вод // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. № 4 (84). С. 16-23

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОАГУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОГО МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА

Юртаева А.А.

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

Вопрос накопления твердых промышленных отходов производства цветных металлов стоит особенно остро в связи с нехваткой территорий для их хранения и существованием экологических платежей с повышенными ставками. Например, после обработки боксита по методу Байера концентрированным раствором гидроксида натрия образуется твердая нерастворимая часть, которую называют бокситовым остатком или красным шламом. Несмотря на то, что красный шлам отличается повышенными показателями дисперсности и щелочности, он является ценным источником таких металлов, как алюминий, титан, скандий и железо. Однако данный отход также возможно использовать в качестве сырья для получения коагулянтов, способствующих удалению тяжелых металлов и органических соединений из сточных вод. Их высокая эффективность, превышающая эффективность работы многих широко распространённых коагулянтов, доказана множеством исследований и обусловлена специфическими свойствами.

В данной работе была исследована эффективность коагулянтов, полученных из маточных растворов автоклавного солянокислотного выщелачивания. Красный шлам Богословского алюминиевого завода был подвергнут восстановительному обжигу при температуре 1300°C в течение 60 минут и последующей мокрой магнитной сепарации для отделения железного концентрата с напряженностью магнитного поля 0,1 Тл. Параметры процесса выщелачивания немагнитных хвостов: Т:Ж = 11; t = 60 минут; скорость перемешивания 350 об/мин; концентрация HCl 20%; T = 150, 170, 190 и 210 °C. Эффективность разбавленных растворов проверяли на образцах сточных вод пластик-перерабатывающего завода, отличающихся по времени работы в цикле мойки. Параметры процесса пробной коагуляции: быстрое перемешивание 150 об/мин при t = 2 минуты; медленное перемешивание 10 об/мин при t = 8 минут; отстаивание t = 30 минут. Исследование показало, что приготовленные коагулянты способны удалить более чем 80% взвешенных веществ уже при малых дозах, а при эффективных дозах это значение достигло порядка 96-99%. Однако по показателю цветности существует необходимость в проведении повторных этапов коагуляции или применении других физико-химических методов для его уменьшения. Таким образом, проведенные эксперименты продемонстрировали возможность получения из красного шлама готового товарного продукта для очистки сточных вод путем его комплексной пиро- и гидрометаллургической переработки.

Выражаю благодарность доценту кафедры промышленной экологии РХТУ, к.т.н. Кузину Е.Н. за помощь при выполнении данной работы.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА СКОРОСТИ РОСТА И СТРУКТУРУ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА

Амбарцумов М.Г.

Россия, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северо - Кавказский федеральный университет», tambartcumov@ncfu.ru

Алмазоподобный углерод (DLC) – аллотропная форма аморфного углерода со смешанной sp^2 - и sp^3 -гибридизацией углеродных атомов [1]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, DLC-пленки находят применение в электронике [2] и медицине [3]. Одним из способов синтеза DLC-покрытий является метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). В связи с тем, что структура, состав и свойства DLC-пленок непосредственно зависят от условий PECVD, целью данной работы являлось исследование влияния состава плазмообразующей газовой смеси на скорость роста и структуру DLC-пленок. Синтез DLC-покрытий методом PECVD осуществлялся на подложках Si(111) на установке Trion Phantom III RIE. Подложки Si(111) предварительно очищались путем их последовательной обработки в этиловом спирте, деионизованной воде и растворе фторводородной кислоты с последующей сушкой в потоке азота. Были получены серии образцов покрытий различной толщины с использованием в качестве

плазмообразующего газа метана (CH_4 - 50 sccm) или газовой смеси метан/аргон (CH_4/Ar – 50/50 sccm) при мощности плазмы 450 Вт и давлении в камере 50 торр. Время осаждения при этом составляло 162 с; 330 с; 530 с; 735 с и 915 с в обоих случаях. Толщина DLC-пленок определялась с помощью спектрального эллисометра SE800. Для исследования структуры использовался спектрометр комбинационного рассеяния света InVia Raman Microscope с длиной волны возбуждающего излучения аргонового лазера 514.5 нм.

На рисунке 1а представлены зависимости изменения толщины (h) DLC-пленок от времени процесса осаждения (t). Как видно из рисунка 1а, с увеличением длительности t наблюдалось линейное возрастание толщины DLC-покрытий. При этом в случае использования CH_4 -плазмы функция скорости роста принимала вид $h = 0,356 \cdot t + 6,69$, а для CH_4/Ar -плазмы – $h = 0,266 \cdot t + 9,76$. В соответствии с этим, можно отметить, что добавление аргона в плазменную смесь приводило к снижению скорости роста. Причем с увеличением длительности процесса осаждения наличие аргона оказывало все более существенное влияние на величину скорости осаждения DLC-пленок. Вероятнее всего, причиной этого послужило возрастание степени воздействия высокоэнергичных ионов и радикалов аргона в плазме на растущий слой алмазоподобного углерода, которое приводило к десорбции материала покрытия, и, как следствие, к снижению общей скорости роста.

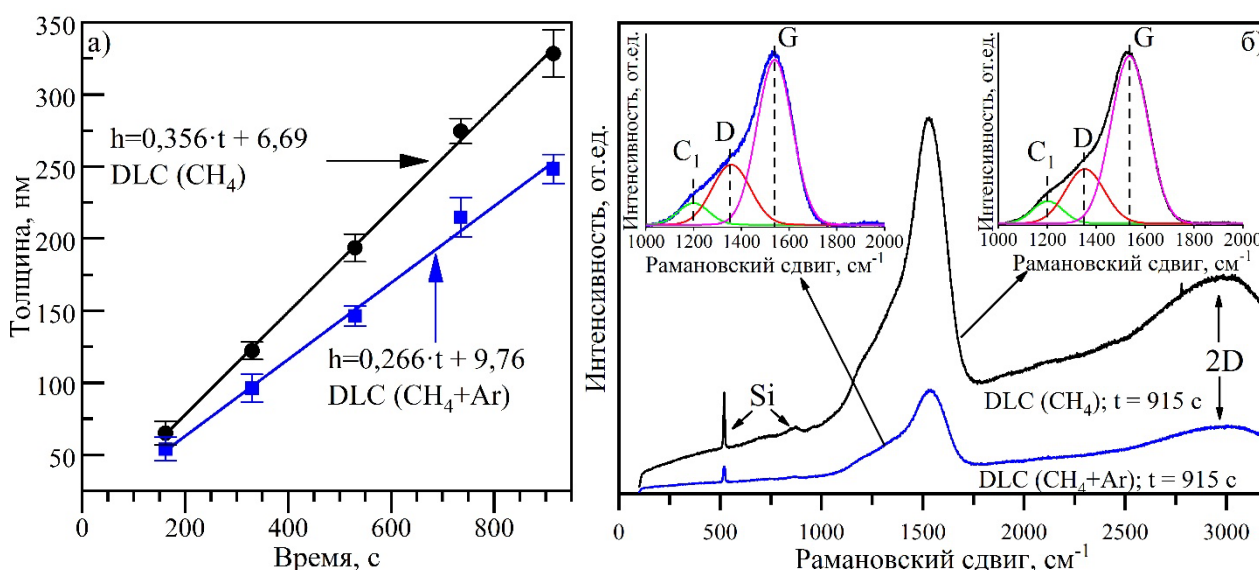


Рис. 1. – а) Зависимости толщины пленок DLC/Si(111) от длительности процесса осаждения; б) Типичные КРС-спектры пленок $\text{DLC}(\text{CH}_4)$ и $\text{DLC}(\text{CH}_4+\text{Ar})$ при $t = 915$ с

На рисунке 1б представлены типичные спектры комбинационного рассеяния (КРС) света DLC-пленок, синтезированных при максимальной длительности процесса осаждения. Как видно из рисунка 1б, спектр DLC-покрытия, полученного с использованием в качестве плазмообразующего газа метана, обладает большей абсолютной интенсивностью по сравнению со спектром DLC-покрытия, осажденного в среде газовой смеси метан/аргон. Данное обстоятельство хорошо согласуется с результатами исследований методом эллисометрии (рисунок 1а) и подтверждает наблюдаемые более высокие скорости роста при использовании метановой газовой среды. Стоит отметить, что полученные в данном исследовании КРС-спектры обладают фотолуминесцентным фоном, который представляет собой длинный восходящий хвост в высокочастотной области спектра и является характерной особенностью DLC-покрытий. Кроме того, наблюдаемая фотолуминесценция указывает на наличие внедренного в материал пленки водорода, расположенного на границах между sp^3 - и sp^2 -гибридизированными атомными группами углерода [4].

С целью дальнейшего исследования структуры и состава синтезированных DLC-пленок, было произведено разложение КРС-спектров в области $1000 - 2000 \text{ см}^{-1}$ на составляющие полосы по функции Гаусса (вставки на рисунке 1б). Результаты разложения позволили обнаружить три колебательные полосы в областях рамановского сдвига C_1 ($\sim 1200 \text{ см}^{-1}$), D ($\sim 1360 \text{ см}^{-1}$) и G ($\sim 1540 \text{ см}^{-1}$). Согласно [5], природа G -полосы (E_{2g} -мода) связана с растяжением межатомных связей пар атомов углерода с sp^3 - типом гибридизации, а D -полосы (A_{1g} -мода) обусловлено комбинационным рассеянием от деформированных межатомных связей углерода с sp^2 - типом гибридизации. Наличие D -и G -колебательных мод, а также $2D$ -полосы в высокочастотной области спектра ($2500 - 3200 \text{ см}^{-1}$),

является характерной особенностью для углеродных материалов. Что же касается полосы C_1 в области рамановского сдвига $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$, то не представляется возможным однозначно судить об ее природе. С одной стороны, причина появления C_1 -моды может быть связана с колебаниями атомов углерода в негексагональных кольцах [6]. С другой стороны, данная полоса может соответствовать наличию аморфного углерода с низким содержанием sp^3 -гибридизированных углеродных связей [7].

Таким образом, учитывая, что независимо от состава плазмообразующего газа отношения интенсивностей D- и G- полос $I(D)/I(G)$ оставалось постоянным, а также не наблюдалось изменений положения этих полос, можно утверждать, что добавление аргона в газовую смесь не оказывало существенного влияния на структуру и состав DLC-пленок.

В ходе проведения исследований были получены DLC-пленки с толщинами от 50 до 300 нм. Установлено, что при добавлении в плазмообразующую газовую смесь аргона скорость роста DLC-покрытий уменьшалась по сравнению с использованием в качестве плазмообразующего газа метана, однако при этом существенного влияния на структуру и состав пленок обнаружено не было.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования СКФУ при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (идентификатор проекта РФ 2296.61321X0029, соглашение № 075-15-2021-687).

Исследование выполнено в рамках программы стратегического академического лидерства "Приоритет-2030" (номер научно-исследовательской работы в ЕГИСУ НИОКТР 122060100010-1).

Автор выражает благодарность Чапура Олегу Михайловичу, инженеру-исследователю НИЛ технологии тонких пленок и наногетероструктур НЛК чистых зон ФТФ СКФУ.

Список литературы:

1. Rajak D. K., Kumar A., Behera A., Menezes P. Diamond-like carbon (DLC) coatings: Classification, properties, and applications // Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – №. 10. – С. 4445.
2. Stock F., Antoni F., Aubel D., Hajjar-Garreau S., Muller D. Pure carbon conductive transparent electrodes synthesized by a full laser deposition and annealing process // Applied Surface Science. – 2020. – Т. 505. – С. 144505.
3. Kaneko M., Hiratsuka M., Alanazi A., Nakamori H., Namiki, K., Hirakuri K. Surface reformation of medical devices with DLC coating // Materials. – 2021. – Т. 14. – №. 2. – С. 376.
4. Thapliyal V., Alabdulkarim M.E., Whelan D.R., Mainali D., Maxwell J.L. A concise review of the Raman spectra of carbon allotropes // Diamond & Related Material. – 2022. – Т. 127. – С. 109180.
5. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // PHYSICAL REVIEW B. – 2000. – Т. 61. – №. 20. – С. 14095-14107.
6. Jurkiewicz K., Pawlyta M., Zygadło D., Chrobak D., Duber S., Wrzalik R., Ratuszna A., Burian A. Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure–mechanical properties // J Mater Sci. – 2018. – Т. 53. – С.3509–3523.
7. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. – 2007. – Т. 143. – С. 47–57.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА

Болоцкая А.В.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук,
moon@ism.ac.ru*

Повышение ресурса работы инструмента и деталей, подверженных интенсивному износу, является актуальным направлением исследований в области машиностроения. Как правило, в массовом производстве широко распространены инструменты из быстрорежущей стали ввиду их невысокой стоимости, в сравнении с композиционными материалами. Однако такие материалы обладают более низкими прочностными характеристиками [1,2]. Одним из способов повышения физико-механических характеристик является нанесение защитных покрытий методом электроискрового легирования (ЭИЛ). Данный метод заключается в формировании поверхностного

слоя путём переноса материала электрода на обрабатываемую поверхность изделия под действием тока. Метод ЭИЛ также позволяет проводить локальный ремонт детали [3].

Перспективным методом получения электродов для электроискрового легирования является метод СВС-экструзии [4]. Ранее методом СВС-экструзии были получены электродные материалы на основе боридов титана, модифицированные наноразмерными частицами AlN [5]. Данные материалы обладали более высокими показателями твёрдости, относительно не модифицированных электродов.

Данная работа направлена на исследование структуры и свойств электроискровых покрытий, полученных на подложках из стали Р6М5 электродными материалами на основе системы (Ti–B–Fe) + n масс. % AlN, где n = 0 - 15.

Проведено исследование фазового состава, структуры и физико-механических свойств полученных покрытий на подложках из стали Р6М5. В результате проделанной работы установлено, что легированный слой состоит из двух зон: покрытия (толщиной до 100 мкм), состоящего практически из материала, используемого СВС-электрода, и переходного слоя толщиной 30 – 50 мкм. ЭИЛ модифицированными СВС-электродами приводит к повышению микротвёрдости металлической подложки в 2 – 3,5 раза.

Автор выражает благодарность научным консультантам к.т.н. Михееву М.В., д.т.н. Бажину П.М. и д.ф.-м.н. Столину А.М.

Список литературы:

1. Qi Y. et al. Wear of mechanochemically treated high-speed steel cutting tools // Journal of Manufacturing Science and Engineering. – 2022. – С. 1-12.
2. Алиев М. М., Фоминов Е. В., Тороп Ю. А. Влияние внешней среды на износ режущего инструмента при резании металлов //Наука и просвещение: актуальные вопросы, достижения и инновации. – 2021. – С. 42-45.
3. Иванов В. И. и др. Основы универсальности и эффективности электроискрового легирования и перспективы его развития //Труды Кольского научного центра РАН. – 2018. – Т. 9. – №. 2-2. – С. 641-646.
4. Алымов М. И., Столин А. М., Бажин П. М. Исследование структуры и свойств защитных покрытий, полученных методом электроискрового легирования СВС-электродами (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2022. – Т. 88. – №. 2. – С. 40-48.
5. Болоцкая А. В., Михеев М. В. Получение методом СВС-экструзии компактных керамических электродных материалов на основе системы Ti–B–Fe, модифицированных наноразмерными частицами AlN //Новые огнеупоры. – 2020. – №. 6. – С. 51-55.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАССТОЯНИЯ ДО ПОДЛОЖКИ ПРИ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ПОКРЫТИЯ CeO₂

Баикин А.С.

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

Разработка и изучение функциональных покрытий является важной задачей современной науки. В медицине различного рода имплантаты взаимодействуют с внутренней средой организма, что может приводить негативным последствием.[1-2] Одним из вариантов решения данной проблемы может являться создание защитных биосовместимых покрытий, которые предотвращали взаимное влияние имплантатов и внутренней среды организма.[3] Перспективным материалом для создания таких покрытий является диоксид церия.[4-10] Для получения покрытия оксида церия можно использовать различные методы, но с точки зрения дальнейшего применения стоит отметить магнетронное распыление, сочетающее простоту процесса, возможность осаждения на большой площади и пригодность подложек сложной формы.

В данной работе изучалось влияние расстояния до подложки при магнетронного распыления на свойства получаемого покрытия CeO₂.

Распыление осуществлялось с помощью магнетрона на постоянном токе в газовой среде аргона на установке Torr International (США). Рабочее и остаточное давление в вакуумной камере составляли примерно 0,4 и 4x10⁻⁴ Па, соответственно. Для распыления была изготовлена гибридная бикомпонентная мишень из химически чистого церия со вставками 6 полученных методом прессования таблеток из оксида церия. Исследование по влиянию расстояния до подложки проводили

при следующих параметрах распыления: время осаждения 30 минут, мощность 350 Вт. Расстояние варьировалось от 50 до 200 мм с шагом 25 мм. В качестве подложки были выбраны пластины из сплава ВТ6 толщиной 2 мм. Часть полученных образцов подвергалась после получения термической обработке в течение 1 часа при температуре 950 °С. Данный вид обработки образцов был необходим для насыщения покрытия кислородом, снятия внутривнутренних напряжений, полного окисления церия из Ce³⁺ в Ce⁴⁺ и рекристаллизации.

Морфология поверхности и толщина полученных покрытий оксида церия определялись с помощью оптической и электронной микроскопии. Оптическая микроскопия проведена на оптическом микроскопе Альтами MET 5С с использованием видеокамеры высокого разрешения, встроенной в прибор, и специального ПО Altami Studio 3.5. Так же на оптическом микроскопе определяли смачиваемость методом неподвижной капли. Электронная микроскопия выполнена на электронном микроскопе (РЭМ/СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy. Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра "Ultima IV" фирмы "Ригаку" (Япония). Адгезию полученных покрытий оценивали качественно. Статические испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин с точностью скорости траверсы ± 0,2% от значения величины установленной скорости. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводились в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. Определяли значения предела текучести, предела прочности и относительного удлинения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00268, <https://rscf.ru/project/21-73-00268/>

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

Список литературы:

1. Sergienko, K.V., Sevost'Yanov, M.A., Konushkin, S.V., Nasakina, E.O., Baikin, A.S., Shatova, L.A., Kolmakov, A.G. Investigation of static properties of medical alloys Ti-(20-30)Nb-(10-13)Ta-5Zr // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 347 (1), No 012049, DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012049
2. Nasakina, E.O., Baikin, A.S., Sergiyenko, K.V., Leonov, A.V., Kaplan, M.A., Seryogin, A.V., Konushkin, S.V., Myasnikova, N.V., Sevostyanov, M.A., Kolmakov, A.G., Simakov, S.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research, 2017, 8 (1), pp. 112-117, DOI: 10.1134/S2075113317010245
3. Nasakina, E.O., Sevostyanov, M.A., Mikhaylova, A.B., Baikin, A.S., Sergienko, K.V., Leonov, A.V., Kolmakov, A.G. Formation of alpha and beta tantalum at the variation of magnetron sputtering conditions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 110 (1), No 012042, DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012042
4. Raza R., Zhu B., Rafique A., Naqvi M.R., Lund P. Functional ceria-based nanocomposites for advanced low-temperature (300–600 °C) solid oxide fuel cell: a comprehensive review Mater. Today Energy, 2020, 15, 100373, 10.1016/j.mtener.2019.100373
5. Gao H., Qiao B., Wang T.-J., Wang D., Jin Y. Cerium Oxide Coating of Titanium Dioxide Pigment to Decrease Its Photocatalytic Activity, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53, 189-197.
6. Torrente-Murciano L., Gilbank A., Puertolas B., Garcia T., Solsona B., Chadwick D. Shape-dependency activity of nanostructured CeO₂ in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Applied Catalysis B: Environmental, 2013, V.:132-133, 116-122.
7. Hierso J., Boy P., Vallé K., Vulliet J., Blein F., Laberty-Robert C., Sanchez C. Nanostructured ceria based thin films (≤1µm) As cathode/electrolyte interfaces, Journal of Solid State Chemistry, 2013, 197, 113-119.
8. Lin K.-S., Chowdhury S. Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review // Int. J. Mol. Sci., 2010, 11, 3226–3251.
9. Patsalas P., Logothetidis S., Metaxa C. Optical performance of nanocrystalline transparent ceria films, Appl. Phys. Lett. 2002, 81, 466–468.

ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Викол Л.К.^{1,2}

¹Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет,

²Россия, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, mvt@isc-ras.ru

Электрохромизм, это явление, при котором цвет материалов изменяется в результате окисления или восстановления при приложении электрического потенциала. Подобным свойством обладают полипорфирины. Превосходными электрохромными свойствами обладают неорганические материалы, но у них есть недостаток, заключающийся в ограничении цветового диапазона. Напротив, органические соединения часто менее стабильны, однако, возможно кардинальное изменение цвета за счет точной настройки молекулярного дизайна. Большинство порфиринов обладают широким диапазоном спектров поглощения. В настоящем исследовании электрохимическим методом получены полипорфириновые пленки на основе безметалльных порфиринов: 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина и 5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфирина. Для полученных полипорфириновых пленок проведено комплексное исследование их свойств, особое внимание уделено исследованию электрохромных свойств полученных материалов. Электрохромные свойства полипорфириновых пленок исследованы с использованием спектроэлектрохимического метода. Электронные спектры поглощения записывали в растворе фоновой соли (ТВАР) в дихлорметане при пошаговом изменении потенциала: от 0 до +2 В, от +2 до 0 В, от 0 до -2 В и от -2 до 0 В с шагом 100 мВ.

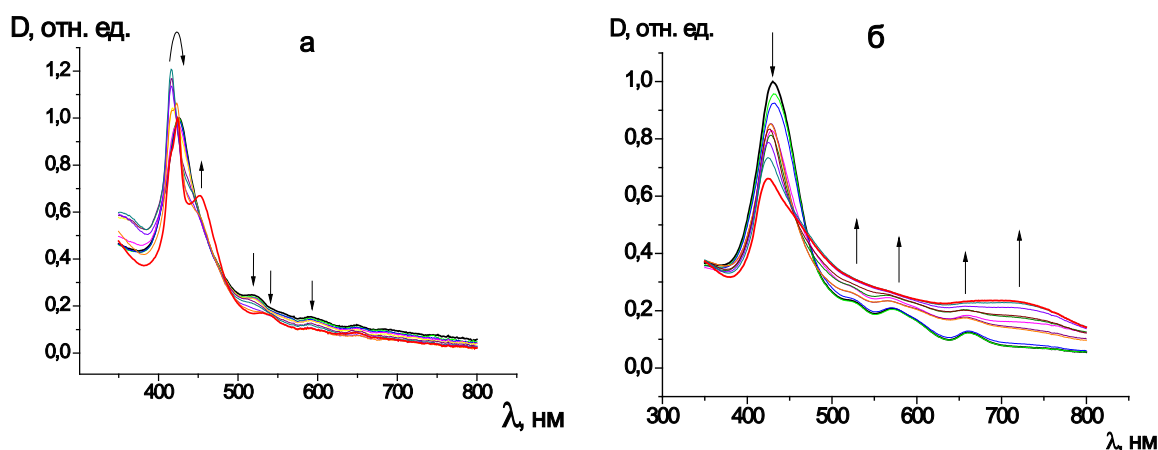


Рис. 1. – Электронные спектры поглощения при окислении полипорфириновой плёнки: а – поли-Н₂Т(4–Ру)Р от 0 до +2 В, б поли-Н₂Т(4–NH₂Ph)Р от 0 до +2 В

Под действием анодных потенциалов в растворе фоновго электролита проведено дополнительное окисление полипорфирина с включением анионов фоновго электролита в полипорфирин. Под действием катодных потенциалов проведено восстановление полипорфиринов. С использованием спектроскопического метода определена оптическая ширина запрещенной зоны исходных, электрохимически окисленных и восстановленных пленок. Установлено, что наибольшей проводимостью обладает электрохимически окисленная пленка поли-Н₂Т(4–NH₂Ph)Р.

Работа выполнена под руководством д.х.н., проф., г.н.с. Института химии растворов РАН Парфенюка В. И.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА AACVD НА ОПТИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO

Горбань Ю.М.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, julia_gorban@bk.ru

Аэрозольное напыление из газовой фазы (AACVD) – это один из методов получения тонких плёнок оксидов металлов, основанный на атомизации жидкого раствора прекурсора в капли аэрозоля, которые транспортируются газом-носителем в нагретую зону реактора, последующем испарении и/или разложении растворителя и образовании на поверхности подложки плёнки заданного химического состава [1].

Синтез плёнок ZnO осуществлялся на специальной установке, состоящей из ультразвукового генератора, печи и системы улавливания аэрозоля. Осаждение аэрозоля происходило на различные подложки (оксид алюминия, стекло и специальный датчик). Для приготовления раствора использовали ацетилацетонат цинка и метанол; газом-носителем являлся азот. Концентрация раствора прекурсора, время напыления и температура синтеза были варьируемыми параметрами.

Данные РФА показали, что плёнки имеют кристаллическую структуру вюрцита. С помощью УФ спектроскопии установлено, что все плёнки имеют величину пропускания более 90%.

Микроструктура плёнок оксида цинка, полученных при различных параметрах синтеза (по данным СЭМ), заметно отличается друг от друга. Изменение концентрации прекурсора и времени напыления повлияли на сплошность покрытия и толщину получаемой плёнки. Температура синтеза оказала влияние на размер наночастиц и их морфологию.

Подробно изучены хеморезистивные газочувствительные свойства ZnO. Показано, что из анализируемых газов (H_2 , CO, NH_3 , H_2S , NO_2 , ацетон, бензол, этанол) наибольшая чувствительность наблюдалась на ацетон, этанол при 225-300°C и диоксид азота при 50-225°C (рис. 1). Установлено, что сплошность и морфология получаемых плёнок ZnO являются ключевыми факторами, влияющими на хеморезистивные свойства.

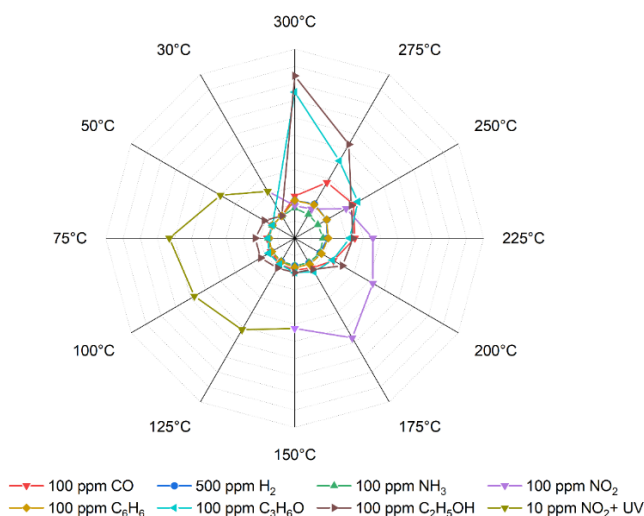


Рис. 1. – Диаграмма селективности ZnO, синтезированного при 400°C 45 минут

Выражение благодарности: А.С. Мокрушин, И.А. Нагорнов, Н.П. Симоненко, Е.П. Симоненко, Н.Т. Кузнецов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-2276.2022.1.3

Список литературы:

1. Potter D. B., Parkin I. P., Carmalt C. J. The Effect of Solvent on Al-doped ZnO Thin Films Deposited via Aerosol Assisted CVD // RSC Adv. – 2018. – vol. 8 – № 58. –С. 33164–33173

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ С МИНИМАЛЬНЫМ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ ЗЕРКАЛ ТЕЛЕСКОПА КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ

Демина В.Д.

Россия, г. Химки, АО «НПО Лавочкина», deminavd@laspace.ru

Один из важнейших факторов стабильной работы телескопа космического базирования, работающего в диапазоне длин волн около 150 нм и ниже, — минимизация молекулярного загрязнения поверхности зеркал телескопа. Для минимизации молекулярного загрязнения необходимо использовать в составе космического аппарата материалы с минимальным газовыделением, а также производить нагрев зеркал телескопа. Именно для этого появилась задача разработать нагреватель для зеркал телескопа космического базирования с минимальным газовыделением. Помимо этого, нагреватель должен иметь способность работать после воздействия вибрации (при выведении космического аппарата на орбиту) и факторов космического пространства. Разработанные ранее нагреватели обладают повышенным газовыделением из-за использования в их составе связующих смол и клеев. По этой причине был разработан нагреватель, имеющий в своем составе преимущественно металлические материалы и материалы с минимальным газовыделением.

Нагреватель представляет из себя следующую композицию: металлическая подложка; первый диэлектрический слой; токопроводящий слой; второй диэлектрический слой; защитное покрытие. После разработки и изготовления нагревателя были проведены его испытания на воздействие низкого давления, воздействие низких температур и на газовыделение. Нагреватель показал удовлетворительные результаты (изменение сопротивления до 0,6 % и общая потеря массы 0,57 %). После испытаний на воздействие вибрации сопротивление нагревателя увеличилось и термограмма работающего нагревателя показала неравномерность нагрева одной из зон нагревателя. Вероятно, на эту зону произошло механическое воздействие при монтаже нагревателя в оснастку для проведения испытаний. Предположительно, при воздействии на нее токопроводящий слой мог растянуться, следовательно, его сечение уменьшилось, и, как следствие, сопротивление в этой зоне увеличилось.

Для того, чтобы проверить это предположение, необходимо вырезать образец из зоны увеличенного сопротивления, сделать перпендикулярный слоям нагревателя шлиф и измерить толщину слоев нагревателя в зоне увеличенного сопротивления. Для выполнения этой задачи были проведены работы по изготовлению шлифов из опытных образцов нагревателя, полученных при его разработке, с целью выбора способа вырезки образцов и травителя.

Автор выражает особую благодарность за помощь в проведении испытаний Баженову О.П., Моишееву А.А., Штокалу А.О., а также научного руководителя Банных И.О. за консультацию и помощь при оформлении статьи.

Список литературы:

1. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. Справочник. Физические величины. М.: Энергоатомиздат – 1991. – 1234 с.
2. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материалы для производства изделий электронной техники. М.: Высшая школа – 1987. – 575 с.
3. Ткачук Б.В., Колотыркин В.М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М.: Химия – 1977. – 585 с.
4. Дроздов Н.Г., Никулин Н.В. Электроматериаловедение. Учебник для проф.-техн. учебных заведений и подготовки рабочих на производстве. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа – 1973. – 312 с.
5. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. М.: Металлургия – 1998. – 547 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ВЕРТИКАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРУТКОВЫХ ЗАГОТОВОК В ПРОЦЕССЕ ФРИКЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ

Есипова А.Д.

Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана»,
n.esipova2018@yandex.ru

Широко известно, что алюминий и его сплавы являются не только износостойчивыми

(магнелиевые, силикатные сплавы), но и пластичными материалами пригодными к различным видам обработки, то есть технологичными. Именно перечисленные выше особенности способствуют широкому применению подобного конструкционного материала в различных отраслях промышленности (нефтехимической, химической, машиностроительной). Однако, при этом нельзя не отметить высокую стоимость алюминия и его сплавов [1], например, по сравнению со сталью. Данную особенность при этом можно компенсировать за счет нанесения на поверхность более дешевых с экономической точки зрения металлических материалов, к числу которых относятся стали тонкого сплошного слоя из алюминия или сплавов на его основе.

Важно отметить, что при температурах выше плюс 480°C алюминий диффундирует в железо, образуя с ним переходный диффузионный слой, состоящий из интерметаллидов разного стехиометрического состава, толщина которого влияет на эксплуатационные свойства. На толщину диффузионного слоя оказывают существенное влияние температура нагрева и длительность взаимодействия (нагрева), а также химический состав контактирующих материалов, включая наличие в них легирующих элементов. Согласно литературным данным удовлетворительными эксплуатационными свойствами обладают сталелюминиевые композиции с толщиной переходного слоя не более 5–7 мкм [1-3].

В настоящей работе для формирования функциональных композиций предложен экономичный технологический процесс нанесения трением или фрикционное нанесением [2-5]. В отличие от поставки листовых заготовок в плакированном состоянии, предлагаемый метод позволяет получать трибопокрытия на стали, что гораздо дешевле и повышает пластичность и механические свойства [6]. Подобная технология близка процессу сварки трением с перемешиванием, в котором прутковая (стержневая) заготовка, изготовленная из алюминия или сплавов на его основе, вращаясь вокруг своей оси, перемещается по подложке и формирует область рабочего функционального слоя (рис. 1). При этом для получения качественно нанесенных покрытий важное значение имеет область вертикальной устойчивости прутковой (стержневой) заготовки, представляющая собой зону, за пределами которой происходит биение или деформация данной заготовки, что нарушает стабильность процесса.

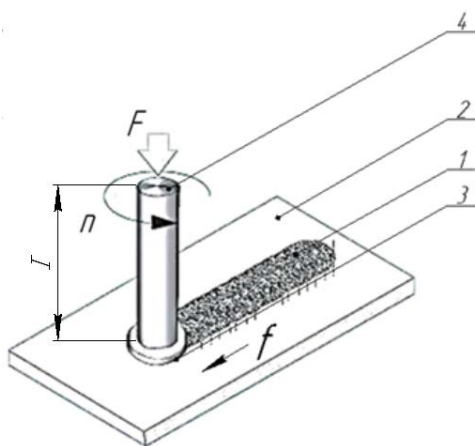


Рис. 1. – Схема процесса фрикционного нанесения. Цифрами обозначены: 1 - нанесенный слой; 2 – подложка; 3 – расплавленный упрочняющий материал; 4 – стержневая заготовка.

F — нормальная сила, n – частота вращения инструмента, f – направление наплавления, I – вылет стержневой заготовки

На размеры области вертикальной устойчивости прутковой (стержневой) заготовки оказывают существенное влияние не только ее химический состав и механические свойства, но и технологические параметры процесса: длина вылета и диаметр электрода, а также нормальная или осевая сила. Поэтому целью работы являлось исследование областей вертикальной устойчивости прутковых (стержневых) заготовок из сплавов алюминия разных марок: ER1100, ER4047, ER5356, ER5183, ER4043 в процессе фрикционного нанесения. Результаты работы позволили рекомендовать технологические параметры, обеспечивающие вертикальную устойчивость прутковой заготовки и стабильность процесса фрикционного нанесения. Кроме того, было показано влияние технологических параметров данного процесса на геометрические размеры функционального слоя.

Автор выражает благодарность инженеру II категории Слепову Д.В., научному руководителю д.т.н. Михееву Р.С.

Список литературы:

1. Рябов В.Р. применение биметаллических и армированных сталеалюминовых соединений / В.Р. Рябов – М.: Металлургия, 1975, 283 с.
2. Gandra, J., Henning K. Friction surfacing – A review // Journal of materials processing technology. – 2014. – Vol.214. – P. 1062-1093.
3. Badheka, K., Badheka, V., Friction surfacing of aluminium on steel: an experimental approach //Materials today: proceedings. – 2017. – Vol.4, №9. – P. 9937-9941.
4. Li H., Xu Z., Zhou Z., Friction surfacing of aluminium alloy 5083 on DH36 steel plate // Metals. – 2019. – Vol.9. – P. 479-495.
5. Mikheev R.S., Kalashnikov I.E., Bolotova L.K., Kolmakov A.G. Research of the intermetallics formation mechanism during the synthesis of functionally graded layered steel-aluminum compositions // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020, T. 848. – No 012056. – С. 1-7.
6. Корнеев А.А. Исследование трибологических свойств композиционного покрытия, нанесенного фрикционно-химическим методом // Научный журнал вестник ассоциации вузов туризма и сервиса. 2008. №4. Москва. С. 6-11.

**ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ
Изварина Д.Н.**

*Россия, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, ariskina.daria@mail.ru*

В настоящее время большое число исследований в области возобновляемых источников энергии направлено на разработку суперконденсаторов (СК). СК – это электрохимические накопители энергии, которые используются в гибридных электромобилях, устройствах резервной памяти, мобильных системах и оборудовании [1]. Свойства суперконденсаторов во многом определяются выбором электродных материалов. В настоящее время наибольшее распространение получили углеродные материалы, оксиды и гидроксиды металлов, полимеры, а также композиты на их основе, так называемые гибридные материалы. При этом наблюдаются тенденции к созданию электродных материалов, характеризующихся, наряду с высокими электрохимическими характеристиками, экологичностью. В этой связи весьма актуальны исследования по разработке электродных материалов на основе биополимеров, среди которых отдельного внимания заслуживает природный полисахарид хитозан.

Хитозан является одним из наиболее распространенных биополимеров, который получают из хитина в панцирях ракообразных, экзоскелетах насекомых и клеточных стенках грибов. Его важными преимуществами являются биосовместимость, биоразлагаемость, нетоксичность, высокая химическая стойкость, антибактериальная активность, а также способность к пленкообразованию [2]. С целью повышения удельных характеристик электродных материалов на основе хитозана представляется перспективным их совмещение с оксидными соединениями переходных металлов, среди которых весьма перспективны оксиды и гидроксиды кобальта, благодаря низкой стоимости, высокой теоретической емкости и скорости окислительно-восстановительных процессов [3].

С другой стороны, ведется поиск решений, направленных на улучшение существующих электродных материалов и разработку новых технологий. Среди существующих способов получения электродных материалов особое место занимают электрохимические методы синтеза, среди которых отдельно следует выделить метод нестационарного электролиза, основанный на поляризации электрода переменным асимметричным током.

Целью данной работы является получение гибридных электродных материалов на основе оксидных соединений кобальта, совмещенных с хитозаном на поверхности нержавеющей стали методом нестационарного электролиза и исследование возможности их использования в качестве электродных материалов суперконденсаторов с щелочным электролитом.

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве

рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали марки 08X18H10 размером 30 x 20 мм (с обеих сторон), в качестве противоэлектродов использовали никель. В состав электролита входили следующие компоненты: нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорид и нитрат никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно), ПАВ (полиЭХГДМА), хитозан (пищевой водорастворимый производства ООО «Биопрогресс»). Соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов $j_k:j_a$ составило 1,65. Температура комнатная, pH 2 – 3. Время электролиза – 60 мин.

Морфологию и элементный состав гибридных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200, совмещенного с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30. Для установления структуры и фазового состава разработанных гибридных материалов использовали порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'tra и просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE. ИК спектры снимали на лабораторном инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 70. Циклические вольтамперограммы и гальваностатические заряд-разрядные кривые регистрировали на потенциостате / P-40X (Electrochemical Instruments) в трехэлектродной ячейке относительно хлорсеребряного электрода сравнения (Ag/AgCl, 3,5 М KCl). Пластины Pt использовались в качестве вспомогательного электрода и токосъемника для рабочего электрода. Электролитом служил 2М водный раствор KOH.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, основными элементами разработанного материала являются С, О, Со, Ni. Расшифровка дифрактограммы была затруднена ввиду рентгеноаморфности структуры и высокой степени дисперсности вещества покрытий. При этом, сравнение имеющихся слабо выраженных пиков на дифрактограмме гибридного материала с пиками на стандартной рентгенограмме из базы PDF позволяет с большой долей вероятности говорить о присутствии кристаллической составляющей – фазы гидроксиизоцианата кобальта $\text{Co}(\text{OCN})_{0,6}(\text{OH})_{1,4}(\text{H}_2\text{O})_{0,6}$ (P6₃/mmc, z = 2) (PDF Card № 04-015-5621). Данные просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ) визуально позволяют сделать вывод, что вещество гибридного материала в составе покрытия находится в виде агломератов частиц. Из анализа полученных электронограмм (рис. 1) можно сделать вывод, что структура полученного гибридного материала достаточно неоднородна. Установленные значения межплоскостных расстояний соответствуют хитозану.

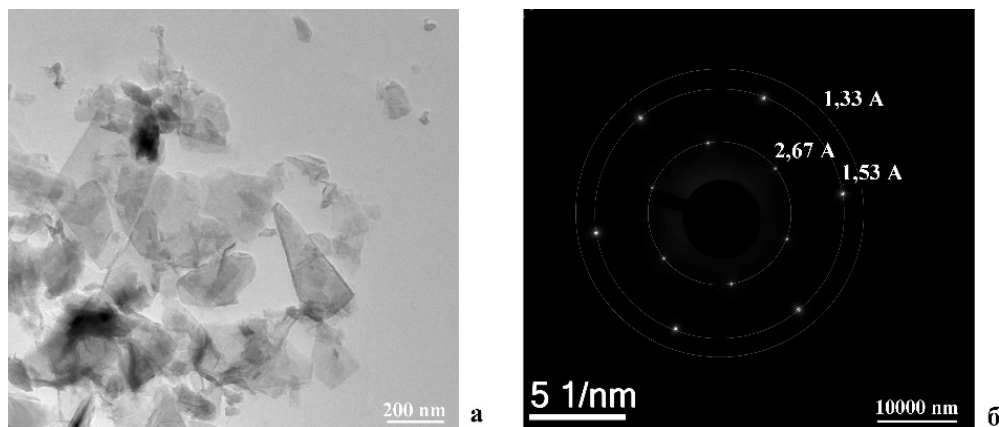
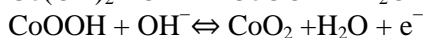
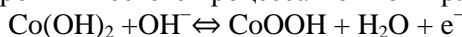


Рис. 1. – ПЭМ-изображение (а) и электронограмма (б) гибридного материала

Данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие полимерной матрицы хитозана с включением в нее оксидных соединений кобальта и никеля.

Внешний вид полученных циклических вольтамперограмм (рис. 2) характерен для протекания фарадеевских процессов в щелочном электролите [3]. Механизм переноса заряда для этого электрохимического процесса можно выразить следующим образом:



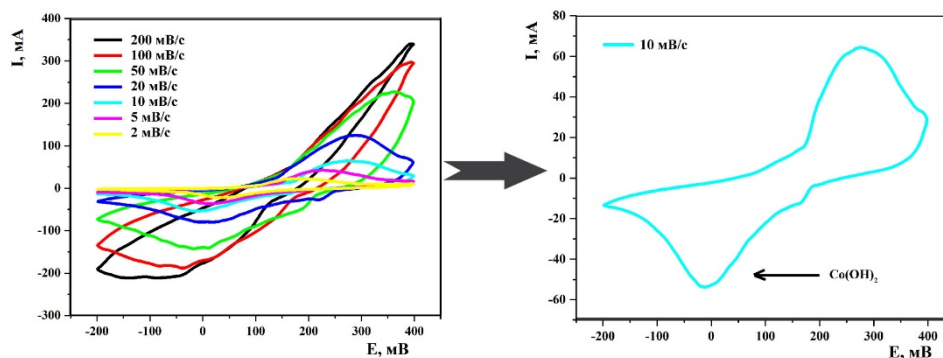


Рис. 2. – Характеристика электрохимического поведения гибридного материала

Значение емкости гибридного электродного материала составила $344 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости развертки потенциала $10 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Длительное циклирование исследуемых образцов проводили в гальваностатическом режиме в двухэлектродной ячейке при плотности тока $1 \text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что разработанный материал характеризуется достаточной стабильностью с сохранением удельной ёмкости до 85%.

Таким образом показана возможность использования разработанного гибридного материала на поверхности нержавеющей стали в качестве электродного для суперконденсаторов с щелочным электролитом, при этом достигаются удельные характеристики, сопоставимые или превосходящие существующие аналоги.

Список литературы:

8. Hao P, Xiaoye M., Fengcai L., et al. Removal of toxic metal ions using chitosan coated carbon nanotube composites for supercapacitors // *Science China Chemistry*. – 2018. – Т. 61. – № 7. С. – 797-805.
9. Roy B. K., Tahmid I, Rashid T. U. Chitosan-Based Materials for Supercapacitor Application-A Review // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Т. 9. – С. 17592-17642.
10. Maile, N. C., Patil, R. T., Shinde, S. K., et al. Facial growth of Co(OH)_2 nanoflakes on stainless steel for supercapacitors: effect of deposition potential // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Т. 30. – №. 6. – С. 5555-5566.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАНЫ СПЛАВА Pd-6 МАСС.% In -0.5 МАСС.% Ru С АССИМЕТРИЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ Pd

Касьянов В. С.^{1,2}

¹ *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия*

Мембранная очистка с применением палладиевых сплавов показывает себя как наиболее эффективный метод выделения водорода из газовых смесей. Основным препятствием для широкого применения данных фильтров является их высокая стоимость. В качестве способа повышения экономической целесообразности использования мембранных фильтров выступает модификация их поверхности [1]. Среди методов модификации поверхности наиболее предпочтительным видится электрохимическое осаждение металлов.

Цель данной работы: получение качественного покрытия палладиевой черни на фольге из сплава Pd-6масс.%In-0,5масс.%Ru (далее PdInRu) электрохимическим осаждением, изучение зависимости водородопроницаемости данного материала от температуры, структуры его поверхности рентгенографическим методом.

Перед осаждением фольга PdInRu была подвергнута ультразвуковой обработке в ацетоне ($\tau=1\text{ч}$, $t=30^\circ\text{C}$) для очистки поверхности от загрязнений. Осаждение палладия велось из аминоклоридного электролита ($c([\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2)=5\text{г/л}$, $c(\text{NH}_4\text{Cl})=20\text{г/л}$, $c(\text{KOH})=5.6\text{г/л}$, $t=20^\circ\text{C}$) при pH 9 и плотности тока 50 мА/см^2 в течении 10 минут. Толщина покрытия палладиевой черни составила 0.4 мкм.

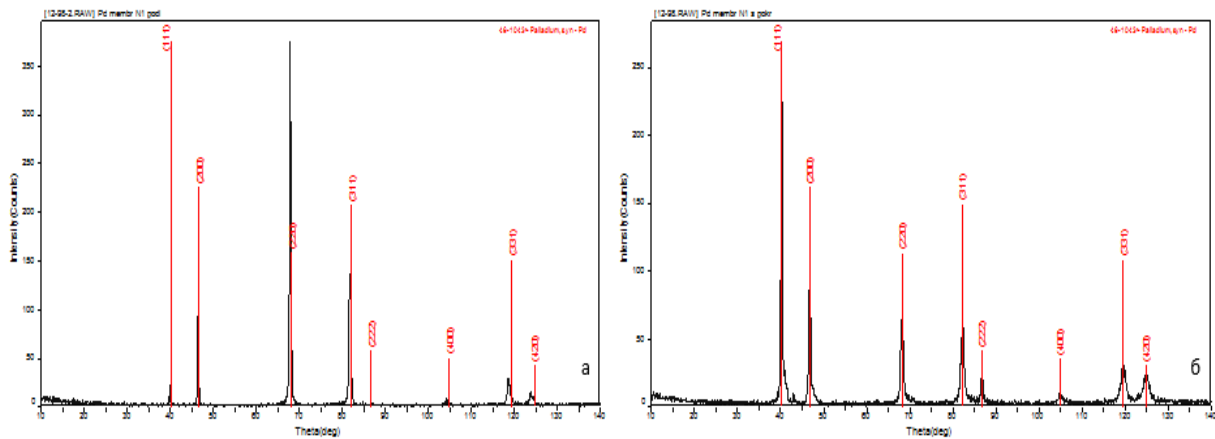


Рис. 1. – Дифрактограммы фольги PdInRu необработанной стороны (а) и модифицированной (б)

Нанесенная палладиевая чернь ожидаемо не имеет конкретной текстуры, в процессе осаждения произошло частичное сжатие кристаллической решетки с 3,890 до 3,831 Å, так же отмечено присутствие гидрида палладия.

Параметр решетки сплава с необработанной стороны фольги составил 3,904 Å, что ниже, чем у исходной фольги на 0,004 Å. Кроме того, по плоскости 111 произошло увеличение ОКР от 264 до 356 Å. В плоскости фольги преимущественно выявлена текстура {110}, образовавшаяся в процессе проката.

На основании исследований структуры, для приведения решетки осадка в равновесное состояние и выделения водорода из образца проведен отжиг в вакууме ($\sim 2,7 \cdot 10^{-6}$ МПа) при температуре 400°C в течении 2-х часов.

После чего была измерена удельная водородопроницаемость на оригинальном стенде методом заполнения калиброванного объема [2].

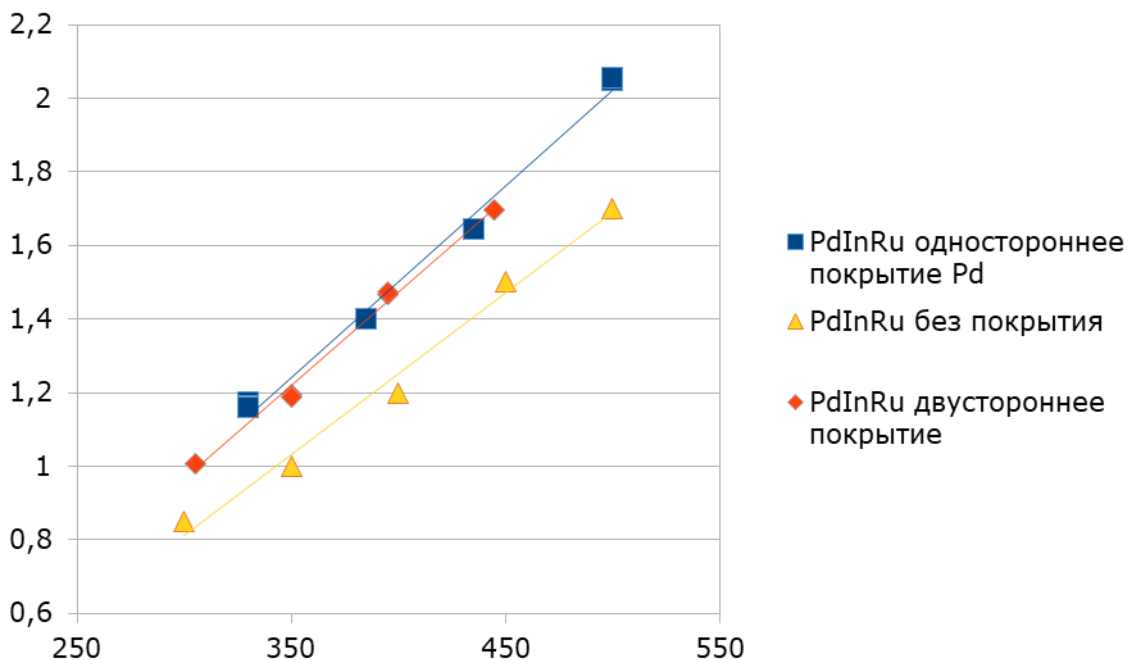


Рис. 2. – Зависимость водородопроницаемости от температуры фольг PdInRu в исходном состоянии [2] модифицированном односторонним и двусторонним осаждением палладиевой черни [3].

Отмечено увеличение водородопроницаемости мембраны относительно немодифицированной фольги в среднем на 15%. Сохранен характер зависимости водородопроницаемости от температуры двусторонне покрытой палладиевой чернью мембраны. Основываясь на этом можно заключить, что

рекомбинация атомов водорода со стороны пермеата не является лимитирующей стадией массопереноса процесса проницания.

В ходе термобароциклирования в водороде в течении 40 часов (5 циклов по 8 часов), мембрана работала стабильно – характеристика водородопроницаемости не изменилась.

Получена модифицированная фольга PdInRu с односторонним нанесением палладиевой черни, стойкая в процессе эксплуатации, увеличена водородопроницаемость в среднем на 15% относительно исходного материала. После доработки процесса осаждения палладиевой черни данные мембраны могут быть применены в процессе выделения высокочистого водорода.

Выражаю благодарность за помощь в работе зав. лаб №12, д.т.н. Кольчугиной Н.Б., с.н.с. лаб. №12 Рошан Н.Р., м.н.с. лаб. №12 Горбунову С.В., д.х.н., зав. лаб. №13, к.т.н. Ашмарину А.А., профессору РХТУ им. Д.И. Менделеева, Кузнецову В.В.

Работа выполнена в рамках государственного задания №75-00328-22-00.

Список литературы:

1. Ievlev V.M., Dontsov A.I., Novikov V. I., Sinetskay D.A., Gorbunov S.V., Roshan N.R. and Burkhanov G.S. / Composite Membranes Based on Pd–Cu and Pd–Pb Solid Solutions // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2018, No. 9, pp. 854–858. Chung C. Y., Chu C. L., Wang S. D. Porous TiNi shape memory alloy with high strength fabricated by self-propagating high-temperature synthesis // Materials Letters. – 2004. – Т. 58. – №. 11. – С. 1683-1686.
2. Burkhanov G. S., Gorina N. B., Kolchugina N. B., Roshan N.R., Slovetskii D. I., and Chistov E. M. Palladium-based alloy membranes for separation of high-purity hydrogen from hydrogen-containing gas mixtures // Platinum Metals Rev. – 2011. – V. 55 – 1. – P. 3 – 12.
3. Касьянов В.С., Горбунов С.В., Рошан Н.Р, Кузнецов В.В. Исследование водородопроницаемости сплава Pd-6мас.%In-0,5мас.%Ru модифицированного электрохимическим осаждением Pd // IX Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Суздаль, 3-7 октября 2022 год. С.201-202.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕГРАЦИИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Колесникова Ю. А.

Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, yak35@tpu.ru

Свойства композиционных материалов на основе органических полимеров во многом зависят от наличия в их структуре нанонаполнителей. Наиболее перспективными из них являются углеродные материалы, такие как графен, оксид графена (ОГ) и восстановленный оксид графена (ВОГ). Интеграция углеродных материалов в полимерную матрицу позволяет улучшить механические свойства материала, его тепло- и электропроводность, биосовместимость, пьезорезистивный отклик и прочее [1]. Современные источники подтверждают, что композитные материалы с их улучшенными характеристиками многофункциональны и имеют широкую область применения, в том числе в биомедицинских технологиях.

Данная работа основана на исследовании плёнок ОГ на различных полимерных подложках с применением метода высокоскоростной съёмки [2]. Под действием лазерного излучения происходит фотоиндуцируемое восстановление оксида графена. В свою очередь съёмка в режиме реального времени позволяет наблюдать процессы, происходящие на поверхности образца во время облучения. Для эксперимента были выбраны полимеры, температуры плавления которых коррелируются с температурным диапазоном термического восстановления ОГ (250-600 °С) [3]. Выбор полимеров также основывался на исследованиях, которые ранее проводились в группе. Большое внимание было уделено биосовместимым материалам [4].

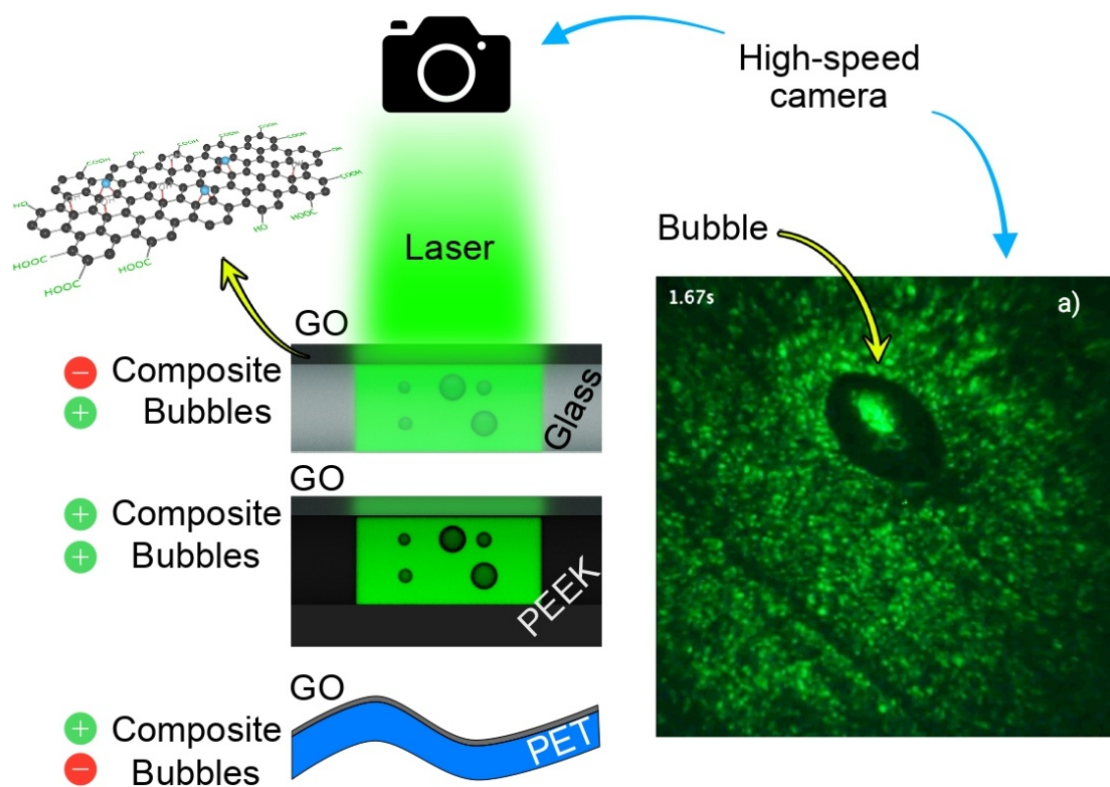


Рис.1. - Концептуальная схема эксперимента высокоскоростной съёмки на примере двух образцов: плёнки ОГ на предметном стекле и на подложке из полиэфирэфиркетона. а) Стоп-кадр записи облучения образца на полэфирэфиркетоне (PEEK) с чётко различимым образованием пузырька.

В качестве референса первым облучался образец плёнки ОГ, нанесённой на предметное стекло. Наблюдаемое возникновение пузырьков обусловлено выделением газов в ходе восстановления ОГ и испарением влаги с поверхности плёнки. Важным является то, что интеграции и образования композита не происходит.

С точки зрения классического взаимодействия лазерного облучения с веществом предположительно должны наблюдаться следующие эффекты: образование ванны расплава, движение конвективных потоков, чёткое разделение границы жидкости [5]. На образце с полиэтилентерефталатом (ПЭТ) эти эффекты хорошо видны, однако поведение образцов на других полимерных подложках значительно отличается. В зависимости от предела текучести расплава и степени кристалличности полимера возможно наблюдать образование пузырьков в жидкой фазе, свидетельствующих о выделении газов и возможном испарении вещества, абляционные эффекты, деструкцию, вплоть до полного сгорания в точке облучения, каскадный процесс деструкции вследствие образования кислоты и прочее.

Образец на основе ПЭТ на первый взгляд ведёт себя в соответствии с классическим описанием. Композит формируется за счёт перемешивания расплава полимера с ВОГ по принципу «sandwich structure». Однако не для всех образцов наблюдается образование жидкой фазы, что в свою очередь не препятствует формированию композита. Более того в отдельных случаях наблюдается обратный эффект – возникновение расплава без образования проводящей структуры (конкретно это наблюдается в случае полистирола).

Полученные результаты интересны с точки зрения классификации полимеров для создания проводящих композитов на основе оксида графена в соответствии с их термомеханическими свойствами. Однако для полного понимания причин наблюдаемых эффектов, необходимо дальнейшее исследование, в частности, растровая электронная микроскопия.

Список литературы

1. Du, J., & Cheng, H.-M. (2012). The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(10-11), 1060–1077.

2. L. Li, D.V. Shiyarov, F.A. Gubarev. //Spatial-temporal radiation distribution in a CuBr vapor brightness amplifier in a real laser monitor scheme Appl. Phys. B, 126 (2020), Article 155, 10.1007/s00340-020-07511-7
3. Photoinduced flexible graphene/polymer nanocomposites: Design, formation mechanism, and properties engineering / A. A. Lipovka, I. S. Petrov, M. I. Fatkullin [et al.] // Carbon . — 2022 . — Vol. 194 . — [P. 154-161] . — Title screen. — [References: 48 tit.].
4. Murastov G, Bogatova E., Brazovskiy K., Amin I., Lipovka A., Dogadina E., Cherepnyov A., Ananyeva A., Plotnikov E., Ryabov V., Rodriguez R. D., & Sheremet E. // Biosensors & Bioelectronics, 2020. – 112426. – 166.
5. Ю.М. Климков, В.С. Майоров, М.В. Хорошев Взаимодействие лазерного излучения с веществом: учебное пособие. — М.: МИИГАиК, 2014.— 108 с.
6. H. Kim, C.W. Macosko, “Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites”, Macromolecules 41(2008)3317-3327.
7. Айзенштейн Э. М. Полиэтилентерефталат // Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред.: И. Л. Кнунянц (Т.1—3), Н. С. Зефирова (Т.4—5). — М.: Советская энциклопедия (Т. 1—2); Большая Российская энциклопедия (Т. 3—5), 1988—1998.
8. F. Brech and L. Cross. Optical Microemission Stimulated by a Ruby MASER // Appl. Spectrosc.. — 1962. — № 16. — С. 59—61.
9. С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. — 2002. — № 127. — С. 301.

ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ТЕКСТИЛЯ

Липовка А.А.

Россия, Томский политехнический университет, aal26@tpu

Носимые электронные устройства, такие как умные часы и браслеты уже давно стали частью повседневности. Однако разработки в области натальной электроники продолжают совершенствоваться и переходят на новый уровень - изготовление текстильной электроники, обеспечивающей более плотный контакт с кожей. Добавление к обычным тканям, используемым для пошива одежды, таких функций как электрическая проводимость, антибактериальная активность, и способность к самоочищению под воздействием света при сохранении структурных свойств изначальной ткани является привлекательной перспективой.

В данной работе показан способ формирования устойчивого композита графен/полиэстер с помощью лазерного излучения. Мы впервые продемонстрировали простой способ интеграции графена в ткань при облучении пленки оксида графена на поверхности полиэстера. При всей простоте технологии локальное формирование композита при одновременном восстановлении оксида графена позволяет добиться радикального изменения свойств тканей. Так, полученные функциональные ткани обладают высокой электрической проводимостью, которую можно контролировать при изменении параметров облучения. Это позволяет использовать ткани для разработки натальных сенсоров (например, сенсора изгиба, регистрации частоты сердечных сокращений), также мы показали нагревательный элемент на основе данной ткани, позволяющий осуществить нагрев до более чем 100°C. Развитая поверхность композита оставляет возможности для дальнейшей модификации поверхности - например, с помощью лазерного излучения возможна дальнейшая функционализация наночастицами серебра. Такой подход позволил нам дополнительно сделать ткани антибактериальными и безопасными для использования, что ускорит продвижение в сторону изготовления “умной” одежды.

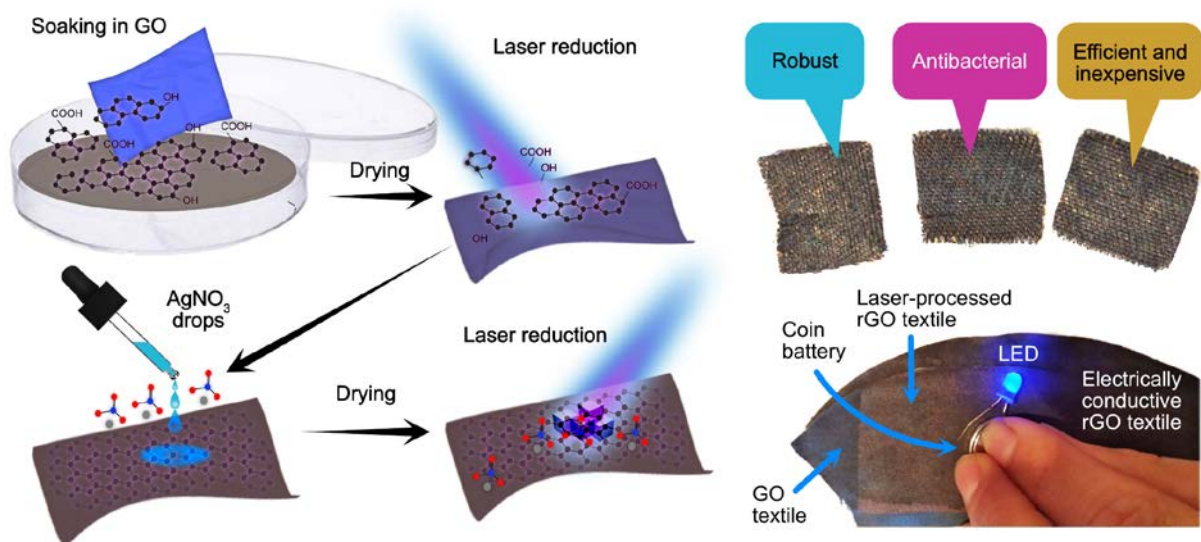


Рис. 1. – Схематическое изображение процесса изготовления электрически проводящих тканей

Автор благодарит всех исследователей, вовлеченных в выполнение работы: Р.Д. Родригеса, В.А. Мензелинцева, М.И. Фаткуллина, И.С. Петрова, С.В. Щаденко, Е.В. Плотникова, А.В. Чернову, Е.С. Шеремет.

Работа выполнена при финансовой поддержке Приоритет-2030-НИП/ИЗ-007-0000-2022.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГЕПАРИНА

Мельникова А.А.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: alsomiller@gmail.com

С каждым годом полимеры всё больше интегрируются в композиционные материалы медицинского назначения. Причина этому - ряд следующих преимуществ: доставка лекарства к непосредственному месту воздействия, повышенная эффективность и безопасность приёма лекарственного средства, улучшение восприимчивости пациента, поддержание уровня концентрации лекарства, ослабление побочных эффектов (снижение дозировки лекарственного средства), малое время полураспада и защита основы композиционного материала [4].

Для человека в состоянии стресса после обширных операций, травм или тяжело переносимого лечения должны использоваться методы и материалы, максимально исключая дополнительную нагрузку на организм. Так как плёнка должна будет покрывать медицинский стент (сплав Ti-20Nb-7Ta), в подборе лекарственного средства для матрицы постепенного высвобождения важно было решить проблему тромбообразования, обеспечивая мягкую реакцию организма на имплантацию, либо полное её отсутствие. Опираясь на это требование, как приоритетное, был выбран гепарин.

Первым этапом исследования был процесс приготовления пленок полилактида с различными концентрациями гепарина, а также приготовление буферного раствора. Обращаясь к исследованиям прошлых лет и литературным данным были выбраны 4 концентрации гепарина: А(1%), В(2%), С(4%), D(6%) и полилактид с молекулярной массой 90 кДа. Полилактид растворили в хлороформе, постоянно помешивая, при температурном режиме 80°C [3,6]. Далее добавляли гепарин в форме порошка. Равномерное распределение лекарства достигалось посредством работы диспергатора в течение 5 минут. Далее, готовился буферный раствор (pH=7,4±0,2, KН₂PO₄+Na₂HPO₄*12H₂O, объёмные доли 18,2% и 81,8% соответственно) [2].

На втором этапе исследования образцы пленок размером 2×2 см взвешивались и помещались в 60 мл буферного раствора. Каждая концентрация была исследована по 3м точкам в 1,3,5,7,14,21,46 и 50 день на предмет потери массы. Изучение результатов показало возможность контролировать кинетику высвобождения лекарственного препарата (средние показатели потери массы за сутки составили: А-10,5%; В-8,4%; С-7,5%; D-8,8%).

Следующим этапом исследования будет изучение выхода лекарства: гидролизом или под действием обычных протеаз, изучение макромолекулярного синдрома - отсутствие задержек лекарства в кровотоке, полное (или соответствующее нормам) выведение из организма, а также изучение свойств самого композиционного материала (сплав + полимерное покрытие) [1].

Предварительные результаты исследования говорят о высоком потенциале плёнок данного состава в покрытии материалов медицинского назначения, в особенности стентов. Спектр применения остаётся широким и актуальным в том числе и в онкологическом лечении [5].

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждения полученных результатов к.т.н. А.С. Баикину и чл.-корр. РАН Колмакову А.Г.

Список литературы:

1. Azori M., Szinai I., Veres Z., Pato J., Otvos L. and Tudos F. "Polymeric Prodrugs 3. Synthesis, elimination and whole-body distribution of ¹⁴C-labelled drug carrier", *Macromol Chem Phys*, 1986 187(2) 297-302;
2. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko B.A., Cherkasov V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: composition and structure before and after corrosion // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015. Т. 6. № 1. С. 53-58;
3. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биодеградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // *Успехи современного естествознания*. 2016. № 5. С. 43-46;
4. Leong K.W., Brott B.C. and Langer R. "Bioerodible polyanhydrides as drug-carrier matrices. I. Characterization, degradation and release characteristics", *J Biomed Mater Res*, 1985 19(8) 941-955;
5. Rosen H.B., Chang J., Wnek G.E., Linhardt R.J. and Langer R. "Bioerodible polyanhydrides for controlled drug delivery", *Biomaterials*, 1983 4(2) 131-133.
6. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // *Успехи современного естествознания*. 2016. № 12-2. С. 286-291.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ TiNbZr С ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ ИЗ Ag/Ta/Ti
Насакина Е.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nasakina@mail.ru

Многие социально значимые заболевания, в том числе и онкологические, являются причиной или следствием закупорки и полного перекрытия полых протоков в организме, предназначенных для нормальной циркуляции физиологических потоков сердечно-сосудистой, выделительной, пищеварительной, дыхательной систем [1-4]. Для восстановления поперечного сечения данных протоков до исходного диаметра в последние десятилетия применяют специальные медицинские изделия типа «стент» [1-6]. Преимущество таких изделий заключается в отсутствии необходимости проведения полостной хирургической операции, т.к. установка стентов производится путем помещения их в необходимом участке тела при доставке специальным катетером. В настоящее время существует довольно много разновидностей таких медицинских изделий, а их достоинства и недостатки определяются не только дизайном изделия, но во многом и свойствами применяемых для их производства материалов. В качестве каркаса наиболее перспективно использовать материалы с эффектом памяти формы, т.к. с точки зрения дизайнера изделия наименее травматичными являются имплантаты самораскрывающегося характера [2-3,6,7]. Сплавы памяти формы, обладающие механическими свойствами, достаточно близкими характеристикам живых тканей, содержат обычно токсичные элементы (Ni, Cr и т.д.) [7], поэтому необходимо разрабатывать и исследовать новые сплавы и композиционные материалы, в т.ч. слоистые композиты. Формирование тонких пленок и функциональных поверхностных слоев позволяет получать объекты комплексного назначения с наилучшими свойствами и при этом необходимого компактного размера или сложной геометрической конфигурации [8].

Цель данной научно-исследовательской работы заключалась в исследовании структуры и свойств функционального слоистого композиционного материала с эффектом памяти формы на базе сплава TiNbZr с поверхностными слоями из Ag/Ta/Ti. В данной работе создание слоистых композиционных материалов различной природы осуществлялось с использованием ионно-вакуумных технологий путем формирования поверхностных слоев тантала, титана, серебра с помощью магнетрона на постоянном токе в газовой среде аргона при рабочем давлении в вакуумной камере - 0,4 Па и остаточном давлении 4×10^{-4} Па при варьируемых времени распыления (5-120 мин) и дистанции между подложкой и мишенью (40-200 мм). При формировании бикомпонентного поверхностного слоя использовали параллельную подачу потоков с двух источников, либо смешанного потока с одного источника при использовании бикомпонентной мишени. При создании трикомпонентного слоя использовали параллельную подачу с двух магнетронов с использованием мишени сложного состава. Статические испытания для определения значений предела текучести ($\sigma_{0,2}$), предела прочности (σ_B), относительного удлинения (δ) и модуль Юнга (E) проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3382. Морфологию, вид разрешения при механических испытаниях и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ/СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° и атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока. Рентгеновские дифрактограммы получены на приборе ARL X'TRA, в излучении CuK α . Для определения антибактериальной активности использовали 3-х суточные бактерии *Pseudomonas marginalis* и *Clavibacter michiganensis* subsp.

В результате проведенного комплекса исследований было выявлено, что наиболее оптимальное значение мощности магнетронного распыления – 70 % (сила тока - 0,865 А), а прикладываемое напряжение смещение увеличивает толщину переходного слоя в 2 раза и уменьшает толщину поверхностного слоя примерно на четверть, предположительно, из-за уплотнения структуры дополнительной ионной бомбардировкой и расходом большей части осаждаемого вещества на образование переходной зоны. В результаты биологических испытаний обнаружена стерильная зона вокруг исследуемых композитов, а наибольший эффект наблюдался у композиций со сплошным серебряным поверхностным слоем, нанесенным на подложку из тантала и титана.

Работы выполнены при поддержке РФФИ № 21-79-1025.

Список литературы

1. Zhang S., Lu B. Self-expandable medical memorial metallic stent with ^{125}I seeds for the treatment of esophageal carcinoma: a retrospective analysis //Journal of Interventional Radiology. – 2011. – V. 20. – №. 6. – P. 444-447.
2. Amateau S. K. et al. EUS-guided endoscopic gastrointestinal anastomosis with lumen-apposing metal stent: feasibility, safety, and efficacy //Obesity Surgery. – 2018. – V. 28. – №. 5. – P. 1445-1451.
3. Stergiopoulos K, Brown DL. Initial Coronary Stent Implantation With Medical Therapy vs Medical Therapy Alone for Stable Coronary Artery Disease: Meta-analysis of Randomized Controlled Trials //Arch Intern Med. – 2012. – V. 172. - № 4. – P. 312–319.
4. Martí V., Ligeró C., García J., Kastanis P., Guindo J., de Rozas J.M.D. Stent implantation in variant angina refractory to medical treatment //Clin Cardiol. – 2006.- V. 29. – P. 530-533.
5. Wu G. et al. The clinical application of upper esophageal stent //Journal of Interventional Radiology. – 2005. – V. 14. – №. 2. – P. 150-152.
6. Nishikawa T, Kamiya, J., Takeuchi D. Endoscopic selective biliary stenting and reintervention using metal stents with a slim delivery system in a patient with complexly altered digestive anatomy // J Hepatobiliary Pancreat Sci. – 2021. – V. 00. – P. 1– 3.
7. Machado L. G., Savi M. A. Medical applications of shape memory alloys //Brazilian journal of medical and biological research. – 2003. – V. 36. – P. 683-691.
8. Wang G, Zreiqat H. Functional coatings or films for hard-tissue applications //Materials. – 2010. – V. 3. – №. 7. – P. 3994-4050.

РАСЧЁТ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ГРАНИЦ ОКНА СВАРИВАЕМОСТИ АМГ6 СО СТАЛЬЮ 08Х18Н10Т

Ниёзбеков Н.Н.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
РАН, nemat199595@mail.ru

Биметаллические материалы, состоящие из алюминиевого деформируемого сплава АМг6 и стали, благодаря сочетанию высокой коррозионной стойкости, удельной прочности, жёсткости и низкого удельного веса широко применяются при производстве различных биметаллических переходников (БП) для палубных надстроек в судостроении, криогенного оборудования, токоподводов в электролизерах и др. Основной проблемой при производстве и эксплуатации БП является образование хрупких интерметаллических фаз на границе соединения в процессе сварки. Это может привести к снижению механических свойств переходника. Кроме того, наличие магния в составе АМг6 значительно ухудшает условия сварки алюминиевых сплавов. При содержании магния выше 5% не удастся получить соединение ни одним из известных методов сварки. В основном БП получают сваркой прокаткой и взрывом через промежуточный слой из технического алюминия. Прочность соединения таким образом не превышает прочности промежуточного слоя (90...100 МПа). Таким образом, получение БП с прочным сцеплением слоев при минимальном количестве интерметаллических фаз на границе соединения и без использования промежуточного слоя является актуальной задачей современного материаловедения.

Целью работы являлось разработка режимов сварки взрывом позволяющие получать соединение алюминиевого деформируемого сплава АМг6 с коррозионнстойкой сталью 08Х18Н10Т.

Для экспериментов по сварке взрывом были использованы пластины из алюминиевого деформируемого сплава АМг6 в качестве метаемого слоя и коррозионнстойкой стали в качестве основного слоя. В качестве взрывчатого вещества использовалась смесь микропористой аммиачной селитры с дизельным топливом в соотношении 96:4. Сварку осуществляли по параллельной схеме. Для определения параметров режима сварки взрывом обеспечивающие соединения этих пар металлов было построено окно свариваемости в координатах скорость движения точки контакта (V_k) и угол соударения пластин (γ) [1]. Как показали расчеты образование соединения возможно лишь в достаточно узком диапазоне измерения параметров V_k и γ рисунок 1.

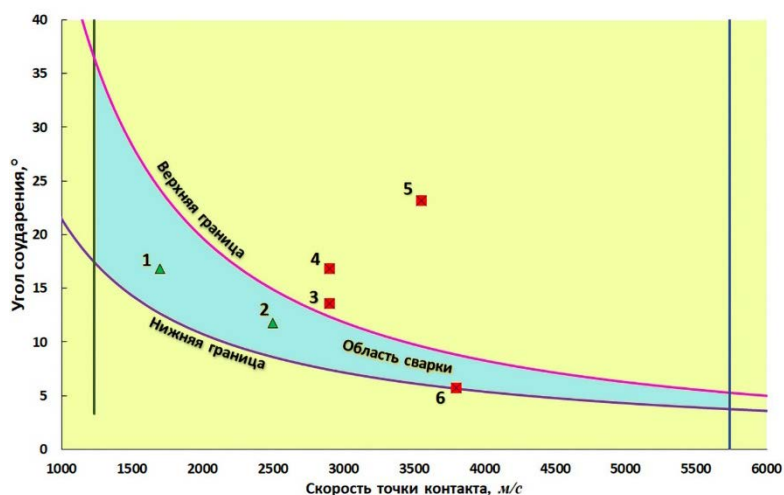


Рис.1. – Окно свариваемости 08Х18Н10Т+АМг6

В соответствии с окном свариваемости были подобраны режимы сварки таким образом, чтобы угол соударения и скорость точки контакта находились в области нижней границы, верхней границы и области сварки. Таким образом были проведены 6 экспериментов на 6 режимах сварки. Режимы сварки обозначены цифрами на графике. Результаты экспериментов показали, что режимы, которые находятся в области сварки (режим 1 $V_k = 1700$ м/с, $\gamma = 16^\circ$, режим 2 $V_k = 2500$ м/с, $\gamma = 13^\circ$) обеспечивают соединение металлов. По режимам 3-4, соединение не было получено.

Установлено, что полученное расчётным путем окно свариваемости хорошо согласуется с результатами экспериментов и может быть использовано для выбора оптимального режима сварки взрывом при получении биметаллических материалов.

Автор выражает благодарность к.т.н. Сайкову И. В., к.т.н., Малахову А. Ю. и к.т.н. Денисову И. В. за помощь в проведении работы.

Список литературы:

1. Baranda R., Jose M., Mendes R., Loureiro A. Review of the weldability window concept and equations for explosive welding//Journal of Physics: Conference Series. – 2014.–Vol. 500.–052038. 10.1088/1742-6596/500/5/052038.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ БОРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СТАЛИ И НИКЕЛЯ Радюк А.А.

Россия, Институт металлургии им. А.А. Байкова РАН, Alexd777@list.ru

Напыление порошков Mn стали и Ni после борирования. Покрытие напыляли на универсальной плазменной установке УПУ-3д Ржевского завода Электромеханика с использованием насадки, пристыкованной к стандартному плазмотрону ПП-25. Этот способ напыления с местной защитой от атмосферного воздуха разработан в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН.

№	Материал	№	Фракция, мкм	U-дуги, В	I-дуги, А	Q-сумм.,дел.
1.с	Ni	1.р	40-56	45	350	68
2.с	Ni+B	2.р	40-56	45	350	68
3.с	X25Г13Н	3.р	20-70	50	350	68
4.с	X25Г13Н+B	4.р	20-70	50	350	68

Табл. 1. – Режимы напыления

После напыления покрытия отделяли от подложки измельчали для определения содержания углерода, кислорода и азота на оборудовании фирмы «LECO». Выполнен фазовый анализ исходных порошков и покрытий из них с использованием рентгеновского диффрактометра «UltimaIV Rigaku» (Япония), режим съемки: CuK α . Микротвердость покрытий определили на шлифах по семи измерениям на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 10 и 200 гр. Макро - микроструктуру покрытия анализировали оптической микроскопией на микроскопе Jenavert. Выполнены ДСК исследования порошков и покрытий.

Результаты экспериментов:

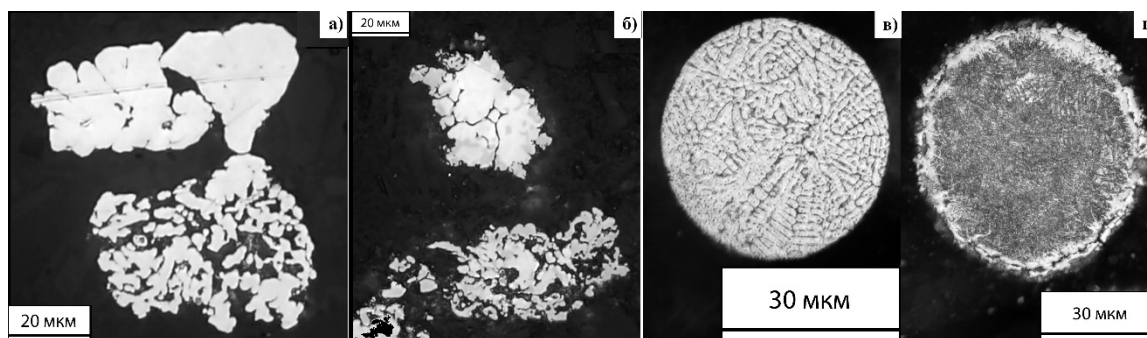


Рис.1. – Порошки для напыления: а) Ni, б) Ni+Si+B, в) Mn-сталь, г) Mn-сталь+B

Порошок Ni получен электролитическим способом, поэтому имеет развитую структуру поверхности. Он одноцветный, при оптической микроскопии другие фазы не видны. В борированных порошках видна более тёмная фаза, предположительно, это бориды и силициды.

Порошок Mn-стали получен распылением расплава и имеет сферическую форму. При борировании вокруг частицы образуется поверхностный слой, толщиной 2-5 мкм. Пленка вокруг порошка не травится. Порошки травили раствором HCl с этиловым спиртом (50/50) в течении 3 минут при комнатной температуре. Борированные порошки травятся значительно активнее.

Никелевые покрытия имеют традиционную для плазменного напыления структуру, состоящую из дискообразных частиц. В покрытии верхний слой более пористый чем у подложки, видны границы между частицами. Это может быть связано с большей толщиной покрытия или его перегревом в процессе плазменного напыления. В покрытиях из борированного Ni структура более однородна.

Изменения структуры по толщине покрытия незаметно, но присутствуют вертикальные трещины. Они видимо появились при остывании покрытия из-за его высокой твердости.

Покрытие из Mn-стали имеет традиционную для плазменных покрытий структуру. В обоих покрытиях видны вторые фазы. В покрытии из борированного порошка границы частиц видны лучше и присутствует больше дефектов связанных с выкашиванием частиц при изготовлении шлифов. Это также, как и в покрытиях из Ni+B может быть связано с высокой твердостью.

Порошок для напыления на 100% состоит из Ni. В процессе напыления порошок Ni окисляется из-за воздействия атмосферы воздуха и в покрытии присутствует 3%NiO. Борированный порошок не содержит Ni фазу, но содержит силицидные и боридные фазы. В покрытии напыленного из этого порошка содержит никелевые и боридные фазы. Поэтому, отсутствие никелевой фазы в напыляемом порошке объясняется экранирующей функцией боридных и силицидных фаз.

Порошок Mn-стали до борирования и покрытия из него состоит из двух фаз: α -Fe и γ -Fe. Содержание α -Fe в покрытии увеличивается в следствии закалки из жидкого состояния. Рентгенограмма покрытия содержит гало, которое может иметь аморфное или нано структурное происхождение. В борированном порошке не удалось сделать количественный анализ из-за большого количества неравновесных фаз, которые сформировались при борировании. В таблице приведены только фазы железа. На рентгенограмме обозначили пики основных боридных фаз. Расчетное содержание бора в покрытии после плазменного напыления 2,56% (рассчитанная из его фазового состава) определяет высокая твердость покрытия (табл. 2).

Материал	Порошок, ГПа		Покрытие, ГПа	
	P=10 гр.	+/-	P=200 гр.	+/-
Ni	1,28	0,24	2,17	0,39
Ni+B	0,89	0,12	7,36	0,88
X25Г13Н	4,39	0,44	2,75	0,27
X25Г13Н+В	3,74	0,57	9,60	1,08

Табл. 2. – Микротвердость

Твердость Ni порошка после борирования/силицирования снижается. В тоже время борированные и силицированные фазы определяют высокую твердость покрытия сформированного из этого порошка, 7,36 ГПа. Покрытие сформированное из порошка чистого Ni имеет твердость в два раза выше чем у порошка для его напыления, что может быть связано с закалкой из жидкого состояния. Последний эффект видимо и определяет часть

повышения твердости и для борированного порошка.

Твердость порошка Mn-стали и покрытия из него соответствует ранее полученными нами результатам. После борирования в стальном порошке, как и в случае с никелем, микротвердость снижается, а в покрытии – повышается. Эта твердость соответствует известным покрытиям из известных сплавов с аналогичным содержанием бора.

ДСК анализом установили переход из аморфной фазы в кристаллическую в температурном интервале 490-552°C (рис.2). Наличие аморфного гало установили рентгеновскими исследованиями.

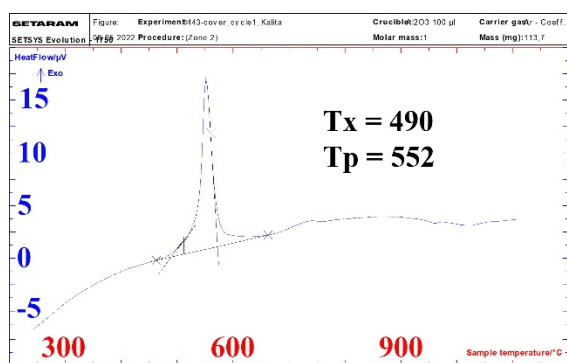


Рис.2. – ДСК анализ X25Г13Н+В.

Образец	Кислород	Азот	Углерод
1.p	0,064	0,0021	0,0263
1.c	1,11	0,0389	0,216
2.p	0,438	0,0102	0,11
2.c	0,451	0,029	0,171
3.p	0,022	0,267	0,547
3.c	1,06	0,561	0,384
4.p	1,64	0,222	0,605
4.c	0,98	0,285	0,51

Табл. 3. – Содержание легких элементов в порошке и покрытии

Содержание кислорода в порошках для напыления низкое: 0,064% для Ni и 0,022% для Mn-стали. В борированных порошках содержание кислорода сильно увеличивается. Для порошка Ni-Si-B до 0,438% и до 1,64% для Mn-стали. Но после напыления содержание кислорода в покрытиях из борированных порошков меньше чем в покрытиях из порошков без борирования. Для Ni 1.11% против 0,451%. Для Mn-стали 1,06% против 0,98%.

Присутствие бора в порошках для напыления снижает его окисление в процессе плазменного напыления. Для порошков Ni в 2,46 раза. Для порошков Mn-стали в 1,1 раза.

Незначительный результат для Mn-стали связан с сильным окислением порошка при борировании.

Содержание азота увеличивается традиционно для плазменного напыления аргон-азотной плазмой. Борирование порошков на содержание азота влияет не сильно.

Выводы:

1. Выполнены первые эксперименты по поверхностному борированию металлических и никелевых порошков.
2. Были получены металлические и никелевые порошки для плазменного напыления с содержанием бора 2,56 и 1,1%.
3. В никелевых покрытиях снизилась содержание кислорода с 1,11% до 0,451%, в металлических с 1,06% до 0,98%.
4. В покрытиях увеличилась микротвердость с 2,17 ГПа до 7,36 ГПа для никелевых порошков и с 2,75 ГПа до 9,60 ГПа для металлических порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ №20-19-00671. Автор благодарит своих руководителей и консультантов за содействие в работе: д.т.н. Калиту В.И., к.т.н. Комлева Д.И.

МИКРОПЛОТТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МАКСЕНОВ СОСТАВА $Ti_{2-x}V_xC$ ($x=0.2-1.8$)

Симоненко Н.П.

*Россия, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
n_simonenko@mail.com*

Как известно, повышение точности мониторинга состава окружающей атмосферы в жилых помещениях, общественных местах и на производственных территориях сегодня является актуальной научно-технологической задачей. Так, благодаря комплексу своих преимуществ (низкая стоимость, компактность, быстрое действие и т.п.) для контроля концентрации различных газообразных компонентов, в том числе токсичных, удобными и перспективными устройствами являются резистивные газовые сенсоры. При этом существенное повышение селективности, чувствительности, точности и воспроизводимости может быть достигнуто с использованием мультисенсорных систем, представляющих собой набор из нескольких синхронно работающих датчиков на основе различных рецепторных компонентов. С учётом особенностей подобных систем требуется применение современных методов воспроизводимого и адресного нанесения микроколичеств чувствительных материалов на заданную поверхность специализированного чипа. Решить данную задачу позволяет применение аддитивных технологий. Данный подход даёт возможность достигать высокой воспроизводимости микроструктурных и функциональных характеристик получаемых материалов при автоматизации и масштабировании процессов. Для получения карбидных и оксидных полупроводниковых покрытий различного функционального назначения могут эффективно применяться такие методы как трафаретная [1], струйная [2], микроплоттерная [3,4], перьевая плоттерная [5,6], микроэкструзионная [7,8] и аэрозольная печать [9]. Химический состав наряду с кристаллической структурой, дисперсностью и микроструктурными характеристиками также в значительной степени определяет эффективность функционирования соответствующей мультисенсорной системы. В последние годы особое внимание специалистов в области газовой сенсорики направлено на изучение в качестве рецепторных компонентов максенов различного состава (в первую очередь на основе Ti_3C_2 и Ti_2C), характеризующихся высокой электропроводностью при комнатной температуре, что позволяет снизить рабочую температуру устройства и, соответственно, его энергопотребление. Частичное замещение титана в структуре Ti_2C на ванадий позволяет изменять химические, электрофизические и хемосенсорные свойства материала, что может быть использовано при создании энергоэффективных мультисенсорных систем.

Таким образом, в докладе будет рассказано о синтезе максенов состава $Ti_{2-x}V_xC$ ($x=0.2-1.8$) и их применении для формирования дисперсных систем, подходящих по своим свойствам для использования в качестве функциональных чернил в микроплоттерной печати мультисенсорной системы. Кроме того, будут представлены результаты хемосенсорных измерений для линейки из рецепторных материалов указанного состава.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследования следующим коллегам: Симоненко Т.Л., Мокрушин А.С., Горобцов Ф.Ю., Фисенко Н.А., Нагорнов И.А., Симоненко Е.П., Власов И.С., Колосов Д.А., Зайцев В.Д., Фёдоров Ф.С., Глухова О.Е., Сысоев В.В., Кузнецов Н.Т.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10251, <https://rscf.ru/project/21-73-10251/>.

Список литературы:

1. Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. Chemoresistive gas-sensing properties of highly dispersed Nb₂O₅ obtained by programmable precipitation // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 868. – p. 159090.
2. Simonenko E.P, Mokrushin A.S., Simonenko N.P. et al. Ink-jet printing of a TiO₂–10%ZrO₂ thin film for oxygen detection using a solution of metal alkoxoacetylacetonates // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 670. – pp. 46–53.
3. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the CeO₂–Y₂O₃ system // Journal of Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 588. – pp. 209–220.
4. Fedorov F.S., Simonenko N.P., Trouillet V. et al. Microplotter-Printed On-Chip Combinatorial Library of Ink-Derived Multiple Metal Oxides as an “Electronic Olfaction” Unit // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – No. 50. – pp. 56135–56150.
5. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Pen plotter printing of Co₃O₄ thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 832. – p. 154957.
6. Mokrushin A.S., Gorobtsov P.Y., Simonenko T.L. et al. Pen plotter printing of ITO thin film as a highly CO sensitive component of a resistive gas sensor // Talanta. – 2021. – Vol. 221. – p. 121455.
7. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Hydrothermally synthesized hierarchical Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} oxides for additive manufacturing of planar solid electrolytes // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. pp. 22442-22451.
8. Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. Microextrusion printing of gas-sensitive planar anisotropic NiO nanostructures and their surface modification in an H₂S atmosphere // Ceramics International. – 2022. – Vol. 578. pp. 151984.
9. Volkov I.A., Simonenko N.P., Efimov A.A. et al. Platinum Based Nanoparticles Produced by a Pulsed Spark Discharge as a Promising Material for Gas Sensors // Appl. Sci. – 2021. – Vol. 11. – p. 526.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ CeO₂-Sm₂O₃, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИ СОЗДАНИИ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОТЭ

Симоненко Т.Л.

*Россия, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН,
egorova.offver@gmail.com*

Твердоокисные топливные элементы, представляющие собой электрохимические генераторы энергии, являются одним из наиболее стремительно развивающихся типов устройств водородной энергетики. Их преимущества связаны с высоким коэффициентом преобразования топлива, экологической безопасностью, возможностью использования различных видов топлива (водород, природный газ, биотопливо и т.п.), отсутствием необходимости в использовании дорогостоящих катализаторов (благородных металлов). На сегодняшний день ведутся активные разработки в области создания новых функциональных материалов для снижения рабочих температур топливных ячеек с целью продления срока их службы, расширения круга используемых конструкционных материалов, а также снижения стоимости итоговых устройств с сохранением их высоких рабочих характеристик. Перспективными материалами в этом контексте считаются твёрдые растворы на основе диоксида церия, допированного оксидом самария, обладающие почти на порядок более высокой ионной проводимостью в интервале рабочих температур 400-600°C по сравнению с традиционно используемыми твёрдыми электролитами на основе диоксида циркония [1,2]. Кроме того, известно, что материалы в системе CeO₂-Sm₂O₃ демонстрируют максимальный уровень кислород-ионной проводимости, энергии активации и наибольшую стабильность в атмосфере с низким парциальным

давлением кислорода по сравнению с другими твёрдыми растворами на основе диоксида церия [3]. Функциональные характеристики электролитов на основе диоксида церия, как известно, существенно зависят не только от химического состава (тип допанта и его концентрация), но и от микроструктуры (размер и форма частиц) формируемого материала. В последние годы прослеживается яркий тренд на получение материалов на основе CeO_2 в виде 0-3D иерархически организованных наноструктур, демонстрирующих улучшенные характеристики по сравнению с изотропными материалами аналогичного состава. При этом среди перечисленных методов синтеза одним из наиболее эффективных и удобных с точки зрения формирования наноматериалов различного типа с иерархической организацией частиц (как в виде порошков, так и покрытий) является гидротермальный метод, позволяющий получать наиболее широкий спектр различных вариантов микроструктуры при осуществлении тонкого контроля параметров синтеза (тип растворителя, осадителя, структурообразователя, температура, давление, длительность термообработки, концентрация реагентов), влияющих на процесс формирования и особенности морфологии получаемых наноматериалов [4-6].

В данной работе исследован процесс гидротермального синтеза наноматериалов с анизотропной структурой состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,20}$. Показано влияние условий синтеза (температура, время термообработки, концентрация реагентов, давление пара в реакторе) на форму, степень иерархической самоорганизации и дисперсность формирующихся наноструктур. Установлено, что при получении оксида состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,20}$ концентрация реагентов является фактором, оказывающим наиболее существенное влияние на процесс гидротермального синтеза по сравнению с его температурой и длительностью. Результаты растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показали, что полученные нанопорошки характеризуются иерархической организацией составляющих их частиц. Разработана методика микроэкструзионной печати иерархически организованных твёрдых электролитов планарного типа состава $(\text{CeO}_2)_{0,80}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,20}$ (с использованием функциональных чернил на основе соответствующих анизотропных наночастиц различной геометрии и дисперсности). Методами Кельвин-зондовой силовой и сканирующей емкостной микроскопии исследованы локальные электрофизические характеристики полученных оксидных покрытий (величина работы выхода электрона с поверхности покрытия, значения ёмкости, построены карты распределения поверхностного потенциала и емкостного контраста по поверхности).

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследования следующим коллегам: Горобцову Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Кузнецову Н.Т.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00288, <https://rscf.ru/project/21-73-00288/>.

Список литературы:

1. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. Microstructural, electrophysical and gas-sensing properties of $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ thin films obtained by the sol-gel process // *Ceramics International*. – 2020. – Vol.46. – pp.121–131.
2. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Microplotter printing of planar solid electrolytes in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 588. – pp. 209–220.
3. Simonenko T.L., Simonenko N.P., Gorobtsov Ph.Yu. et al. Hydrothermally synthesized hierarchical $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ oxides for additive manufacturing of planar solid electrolytes// *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – pp. 22442–22451
4. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Gorobtsov Ph. Yu. et al. Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al_2O_3 Substrates under Hydrothermal Conditions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 65. – No. 9. – pp. 1292–1297.
5. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Simonenko N. P. et al. Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO_3 Nanostructures under Hydrothermal Conditions // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 65. – No. 4. – pp. 459–465
6. Mokrushin A.S., Simonenko T.L., Simonenko N.P. et al. Microextrusion printing of gas-sensitive planar anisotropic NiO nanostructures and their surface modification in an H_2S atmosphere // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 578. – 151984

СЛОИСТЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ «НИТРИД ТИТАНА – ТИТАН - ОСНОВА», ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Сударчикова М.А.

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

Нитрид титана трудно заменим в промышленности и благодаря своим исключительным свойствам износостойкости, коррозионной стойкости, оптическим свойствам и др.[1,2] Исследования, направленные на способы получения нитрида титана с особыми свойствами, в настоящее время стали актуальны и для медицинского применения - в качестве биосовместимого и коррозионностойкого материала для имплантатов с возможностью получения гидрофильной поверхности, что крайне благоприятно для существенного ускорения процесса остеоинтеграции [3-5]. Применение многослойного композиционного материала, состоящего из чередующихся слоев нитрида титана и титана является одним из перспективнейших и эффективных способов повышения коррозионной стойкости, биосовместимости и износостойкости материала благодаря возможности формирования плотных поверхностных слоев из нитрида титана за счет их роста на схожей кристаллической решетке [6-7]. Наиболее широко применяют данный материал в качестве покрытий и пленок, полученных современными методами физического осаждения из газовой фазы (PVD - Physical Vapour Deposition), в т.ч. методом магнетронного распыления [8]. Применение метода магнетронного распыления дает широкий спектр возможностей получения таких композиций с особыми функциональными свойствами благодаря многовариантной выборке параметров процесса путем изменения мощности, времени распыления, расстояния между подложкой и мишенью, соотношения рабочих газов.

Цель данной научно-исследовательской работы заключалась в структурно-фазовых исследованиях композиционных материалов трибологического назначения, которые были получены методом магнетронного распыления при различных параметрах осаждения поверхностных слоев из титана и нитрида титана на подложки из алюминиевого сплава Д16 и титанового сплава Ti-10Nb-3Mo. Поверхностные слои были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе 860 мА при дистанции напыления 150 мм от подложки, при различном времени осаждения (10-50 минут), количестве слоев (1-5) и соотношении рабочих газов с помощью высоковакуумной многофункциональной установки "Toff International" (США). В качестве рабочих газов использовались Ar и N₂ 99% чистоты при остаточном давлении 10⁻⁴ Па и рабочем давлении 0,4 Па. Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением и атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока. Для исследования фазового состава полученных композитов и исследования субструктуры и текстуры использовался рентгеновский дифрактометр "UltimaIV" Rigaku.

По результатам исследований были сделаны выводы, что скорость формирования поверхностного слоя из чистого титана на подложке из сплава Д16 составляла 185 нм/мин, причем сформированный переходный слой, состоящий из материала основы и поверхностного слоя обладал толщиной в 2 раза превышающей толщину формируемого переходного слоя при получении титана на подложке из титанового сплава. Скорость синтеза поверхностного слоя из титана в реактивной среде значительно замедляется по сравнению с получением титана в инертной среде, и составляла не более 70 нм/мин. Подслой из титана позволяет формировать большую толщину слоя из нитрида титана, чем без подслоя, а также более насыщенный азотом поверхностный слой.

Работы выполнены при поддержке РФФИ № 21-79-10256

Список литературы:

1. Закомирный В.И., Рассказов И.Л., Ершов А.Е., Карпов С.В., Полютов С.П. Перспективы использования нитрида титана для плазменных волноводов // Решетневские чтения. – 2016. – №20. – С. 599-601.
2. Zhang S., Zhu W. TiN coating of tool steels: a review //Journal of Materials Processing Technology. – 1993. – V.39 – Iss. 1 – 2. – P. 165-177.

3. Datta S., Das M., Balla V. K., Bodhak S., Murugesan V.K. Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 344. – № 8. – P. 214-222.
4. Kurup A., Dhattrak P., Khasnisa N. Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 39. – №. 1. – P. 84-90.
5. Cao X., He W., Liao B., Zhou H., Zhang H., Tan C., Yang Z. Sand particle erosion resistance of the multilayer gradient TiN/Ti coatings on Ti6Al4V alloy // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – V. 365. – P. 214-221.
6. Zhao C., Zhu Y., Yuan Z., Li J. Structure and tribocorrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings in simulated body fluid by arc ion plating // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V. 403. – 126399.
7. Domínguez-Crespo M.A., Torres-Huerta A.M., Rodríguez E., González-Hernández A., Brachetti-Sibaja S.B., Dorantes-Rosales H.J., López-Oyama A.B. Effect of deposition parameters on structural, mechanical and electrochemical properties in Ti/TiN thin films on AISI 316L substrates produced by r. f. magnetron sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 746. – P. 688-698.
8. Baba K., Hatada R. Corrosion-resistant titanium nitride coatings formed on stainless steel by ion-beam-assisted deposition // *Surface and Coatings Technology*. – 1994. – V. 66. – № 1-3. – P. 368-372.

ПЛАЗМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С НОВЫМ ТИПОМ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

Шлыков М.А.

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

В ряде случаев при переломах или на тяжелых стадиях заболеваний (остеомиелит, артрит) единственный способ восстановления функций органа – установка «вживляемого» имплантата. Такой имплантат находится в организме пациента длительное время и, соответственно, должен быть прочным, легким, обладать высокими биоактивными и адгезивными свойствами. Большинству данных требований отвечает активно используемый в современной медицине титан, который, однако, обладает рядом существенных недостатков: титановые имплантаты за счет биоинертности обладают низкими адгезионными свойствами на ранних этапах имплантации [1]; модуль упругости титана в 10 раз выше модуля упругости костной ткани, что при длительных механических нагрузках на конечность приводит к разрушению кости [2].

Данная работа направлена на модификацию поверхности титанового имплантата оптимальным [3] методом плазменного напыления подслоя титана и слоя гидроксиапатита (ГА). Подслой титана напыляется под углом <math><45^\circ</math>, образуя трехмерное капиллярно-пористое покрытие (Ti-ТКП), обладающее высокими показателями пористости и удельной площади поверхности в сочетании с большой прочностью. Однако Ti-ТКП служит для повышения адгезии с костной тканью, но не решает проблем, связанных с химическими и механическими свойствами титана. Поэтому поверх напыляется биоактивное покрытие – ГА – обладающее промежуточными механическими характеристиками и химическим сродством к естественной костной ткани. ГА – биорезорбируемый фосфат кальция, стимулирующий остеосинтез [4].

В ходе выполнения данной работы был получен порошок ГА и подготовлен для процесса плазменного напыления. Создана серия ГА покрытий, нанесенных на Ti-ТКП при различной начальной температуре подложки: 20°C, 300°C и 550°C. Получены зависимости фазового состава напыленного ГА покрытия и микротвёрдости на границе ГА – Ti-ТКП от температуры подложки. Изучена микроструктура и морфология поверхности покрытия. Проведена оценка прочности на сдвиг.

Установлено, что начальная температура подложки незначительно влияет на фазовый состав ГА-покрытия: содержание ГА фазы 89-93%, оксида кальция – 7-11%. Микротвёрдость на границе раздела повышается с 2,32 до 3,07 ГПа при повышении начальной температуры до 550°C. Разрушение покрытия происходит по вершинам гребней ГА при нагрузке в 91 МПа, что в 1,5 раза больше прочности естественной костной ткани.

Автор выражает благодарности научному руководителю д.т.н., чл.-корр. РАН Комлеву В.С., научному консультанту к.т.н., м.н.с. Тетериной А.Ю., д.т.н. Калите В.И. и сотрудникам лаборатории №20 ИМЕТ РАН.

Список литературы:

1. Mouzin O., Søballe K., Bechtold J. E. Loading improves anchorage of hydroxyapatite implants more than titanium implants //Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials. – 2001. – Т. 58. – №. 1. – С. 61-68.
2. Tanzer M. et al. Femoral remodeling after porous-coated total hip arthroplasty with and without hydroxyapatite-tricalcium phosphate coating: a prospective randomized trial //The Journal of arthroplasty. – 2001. – Т. 16. – №. 5. – С. 552-558.
3. Van Oirschot B. A. et al. Comparing the osteophilicity of bone implant surface modifications in a cassette model on the decorticated goat spinal transverse process //Surface modifications for endosseous implant materials. – 2015. – Т. 21.
4. Wang Z. et al. Enhanced biocompatibility and osseointegration of calcium titanate coating on titanium screws in rabbit femur //Journal of Huazhong University of Science and Technology [Medical Sciences]. – 2017. – Т. 37. – №. 3. – С. 362-370.

ТКАНЕВЫЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ПОРАЖЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ

Тетерина А.Ю.

*Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
teterina_imet@mail.ru*

Прогрессирующее увеличение количества больных сахарным диабетом приводит к значительному росту пациентов с его поздними осложнениями. В связи с этим современное консервативное лечение хронических раневых дефектов нижних конечностей и предотвращение возможной ампутации остается актуальным в современной медицине.

В соответствии с существующими научными разработками в данной области очевидно, что перспективным подходом является использование природных полимеров, способных осуществлять контроль синтеза и ориентации волокнистых структур. Альтернативой для тканевой инженерии и реконструкции кожных покровов стало применение биополимеров благодаря их высокой биосовместимости и безопасности. Для подобных целей в качестве основного компонента наиболее интересным кажется альгинат натрия, который обладает уникальными свойствами, позволяющими ему образовывать прочные трехмерные матрицы различных структур и широко применяться для регенерации других видов ткани.

В данной работе представлены данные о создании двухслойных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия. Проведены исследования физико-химических, прочностных и структурных характеристик. Показана возможность функционализации материалов для придания антибактериального эффекта. Эквиваленты с такими свойствами предназначены для восстановления кожных покровов при лечении пациентов с трофическими или диабетическими язвенными поражениями без хирургического вмешательства, консервативными методами. Выявлены особенности и закономерности кинетики деградации таких материалов в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма.

Работа выполнена в рамках реализации Гранта Президента РФ МК-4573.2022.1.3

Список литературы:

1. Homaeigohar S., Voccaccini, A.R. Antibacterial biohybrid nanofibers for wound dressings // Acta biomaterialia. 2021. 107. P. 25-49.
2. Биниенко М.А. Использование дермального эквивалента в комплексном лечении больных с синдромом диабетической стопы. Докторская диссертация. Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. академика И.П. Павлова. 2018.
3. Wang, C., Zhang, F., & Lineaweaver, W. C. Clinical Applications of Allograft Skin in Burn Care. // Annals of Plastic Surgery. 2020. № 84. P. 158-160

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Федотов М.А.

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

В последнее время возрастает интерес к применению кремния в сельскохозяйственном производстве. Использование кремния способствует стимулированию роста, повышению устойчивости растений к различным формам стресса, улучшает доступность питательных веществ в почве, а также увеличивает антиоксидантные свойства растений [1,2]. Применение коллоидных растворов кремния имеет значительные преимущества по сравнению с использованием кремния в макроформах. Малый размер частиц и большая площадь поверхности позволяют существенно увеличить стрессоустойчивость растений и улучшить накопление питательных веществ в различных частях растений [3]. Особый интерес представляет внекорневая подкормка коллоидным кремнием растений в сочетании с обработкой такими элементами как селен и йод.

В данной работе изучалась взаимосвязь между селеном, иодом и коллоидным кремнием, полученным при внекорневой подкормке растений кервеля. Коллоидные растворы кремния были получены методом лазерной абляции монокристаллического кремния. Мишень помещалась в кювету с дистиллированной водой и облучалась лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм и длительностью 12 нс. Полученный раствор характеризуется бимодальным распределением частиц. Средний размер частиц составляет 7 и 72 нм. Дзета-потенциал раствора составляет -33 мВ, что свидетельствует о достаточной устойчивости раствора.

Внекорневая подкормка коллоидным раствором кремния способствовала увеличению биомассы побегов кервеля в 4,8 раза и корней в 5,7 раза по сравнению с контрольными растениями. Увеличение общего содержания хлорофилла в растениях, обработанных раствором кремния, составило 18% по сравнению с контролем. Также отмечалось увеличение накопления йода в 7,5 раз при совместной обработке кремнием.

Автор выражает благодарность д.э.н. Алпатову А.А., д.т.н. Фолманису Г.Э. за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов работы.

Список литературы:

1. Rajput, V.D.; Minkina, T.; Feizi, M.; Kumari, A.; Khan, M.; Mandzhieva, S.; Sushkova, S.; El-Ramady, H.; Verma, K.K.; Singh, A.; et al. Effects of Silicon and Silicon-Based Nanoparticles on Rhizosphere Microbiome, Plant Stress and Growth. *Biology* 2021, 10, 791.
2. Golubkina, N.; Zayachkovsky, V.; Sheshnitsan, S.; Skrypnik, L.; Smirnova, T.; Antoshkina, M.; Fedotov, M.; Caruso, G. Prospects of garlic extracts, selenium and silicon application for plants protection against herbivory. *Review. Agriculture* 2022, 12, 64.
3. Verma, K.K.; Song, X.-P.; Li, D.-M.; Singh, M.; Rajput, V.D.; Malviya, M.K.; Minkina, T.; Singh, R.K.; Singh, P.; Li, Y.-R. Interactive Role of Silicon and Plant – Rhizobacteria Mitigating Abiotic Stresses: A New Approach for Sustainable Agriculture and Climate Change. *Plants* 2020, 9, 1055.

Оглавление

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

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ РОСТА ЧАСТИЦ Федосеева А.Э.....	3
ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiC-ZrC С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ Семенчук И.Е.	5
ВЛИЯНИЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО СТАРЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕДНЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Zr и Hf Мартыненко Н.С.	6
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА Mg-10%Gd ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ И РОТАЦИОННОЙ КОВКИ Темралиева Д.Р.....	8
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛО-ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО МАТЕРИАЛА AMG6+NiAl Серопян С.А.....	10
ОСОБЕННОСТИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА Севальнёв Г.С.....	13
ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БЕРИЛЛИЙ СОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ Нефёдкин Д.Ю.....	15
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА КОНТАКТНУЮ УСТАЛОСТЬ ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ Дульнев К.В.....	17
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ Дружинина М.Э.....	18
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОРОШКОВЫХ КОМПАКТОВ W-ПТФЭ-AL Волченко Е.И.	20
РАЗРАБОТКА СВЕРХПЛАСТИЧНОГО ПРИ ПОВЫШЕННЫХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-MG-SI. Мочуговский А.Г.....	21
МЕХАНИЗМЫ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG-ZN-NI-SC-ZR	

Яковцева О.А.	23
ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 05X22AG15H8MФ	
ЧЕРНЕНOK Д.В.	25
ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПРОКАТКОЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНОГО СПЛАВА CU-MG	
Ткачев М. С.	26
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РУЧНОЙ АРГОНОДУГОВОЙ СВАРКОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОАЗОТИСТОЙ СВАРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ	
Костина В.С.	27
МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА ПЛЁНОК Fe-Ti-B	
Харин Е.В.	28
ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ПОТОКОМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ НА СТРУКТУРУ КЕРАМИКИ И СВМПЭ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	
Некрасов И.К.	30
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ	
Неруцкая А.В.	31
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАКАЛКИ НА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТУЮ ЛЕГИРОВАННУЮ СТАЛЬ СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ АЗОТОМ	
Мамыкин Н.И.	32
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ МАРТЕНСИТНО- ФЕРРИТНОЙ СТАЛИ 08X17AN2Ф	
Лукин Е.И.	33
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПФ Ti-Ni	
Карелин Р.Д.	35
ИЗМЕРЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКАХ WC ПРИ ХРАНЕНИИ	
Ю.К. Фельдман	36
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПУТЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ	
Воробьева Е. Е.	38

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА TI-NI С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР	
Комаров В.С.	40
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ ЛИТОЙ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАБОТКАХ	
Кудряшов А. Э.....	41
ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА ПРОЧНОСТИ К65 ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ	
Воркачев К.Г.....	42
РАЗРАБОТКА СВЕРХПЛАСТИЧНОГО ПРИ ПОВЫШЕННЫХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ AL-MG-SI.....	44
Мочуговский А.Г.	
СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ TI-AL-C, ПОЛУЧЕННЫЕ В УСЛОВИЯХ ГОРЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ	
Бажина А.Д.....	45
ФОРМИРОВАНИЕ АКСИАЛЬНОГО ПРОФИЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕЙТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КАНАЛАХ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА	
Фомин А.А.	47
ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ti-Al-Mn МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	
Лазарев П.А.	48
ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ПОЛЗУЧЕСТИ 10% CR МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ОТПУСКА ПРИ 790°C	
Матсинова А.Д.....	50
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ИЗ ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ	
Гребенников И.К.	51
КОМПЛЕКСНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ	
Федорцов Р. С.....	53
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ	
Федорцов Р. С.....	54
МОДЕЛЬНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ FE-30CR С 5 МАС.% МО	
Клычевских Ю.А.	57

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ В МЕЖСЛОЙНЫХ ГРАНИЦАХ СПЕЧЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАСПЫЛЕННЫХ ПОРОШКОВ ВЫСОКОХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ	
Баев С.С.	58
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА ВКНА-25 ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	
Булахтина М.А.	60
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОРРОЗИОННО-РАДИАЦИОННО-СТОЙКОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА	
Морозова Я.А.	62
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЫСТРО ЗАКАЛЕННОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Cu-Fe С ДЕКАГОНАЛЬНЫМИ КВАЗИКРИСТАЛЛАМИ	
Павлов И.С.	63
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ МАГНИЙ- ЛИТИЕВОГО СПЛАВА LA81	
Прокопенко Д.А.	64
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТКОЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ В БРОНЗЕ ПРИ УДАРНО- ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ	
Костина В.О.	65
ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В АУСТЕНИТНОЙ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ ПРОКАТКИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 200°С.....	
Однобокова М.В.	67
ГИБРИДНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ/МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ТВЕРДОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	
Подложнюк Н.Д.	68
РАЗРАБОТКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, СПОСОБНЫХ К НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ	
Постникова М.Н.	69
ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ CR-NI-NB	
Румянцева С.Б.	71

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

ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ МИКРОНАПРЯЖЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО
РАСПАДА МАРТЕНСИТА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Алексеев А.А.....	71
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ F500W МЕТОДАМИ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ И КОРРЕЛЯЦИИ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ	
Болотников А.И.	77
СТРУКТУРНЫЕ И АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА	
Евдокимова А.В.	79
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА (Nd, Zr)(Fe, Co) ₁₂	
Железный М.В.	81
ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ И ОСТАТОЧНОЙ НЕЙРОННОЙ СЕТИ	
Ишмухаметов И. Р.	82
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА ЗАПОЛНИТЕЛЯ Al ₂ O ₃ НА СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Кириллов А.О.	83
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ	
Ковалев А.И.	85
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИЙ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОЙ СИММЕТРИЕЙ С ПОМОЩЬЮ ГАРМОНИЧЕСКОГО МЕТОДА	
Колянова А.С.....	87
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕПЛОВЫМ РАСШИРЕНИЕМ	
Корабельникова Е.Ю.	89
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НЕЙТРОННЫХ ПОЛЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КАНАЛОВ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА ИРТ-Т МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА	
Мошкин Д.А.....	96
МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И КОГЕРЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВАКАНСИИ БОРА В ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОМ КРИСТАЛЛЕ hBN	
Мурзаханов Ф.Ф.	97
О ВЛИЯНИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЦИКЛИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 15X2ГМФ	
Синев И.О.....	105

СЕКЦИЯ 3 «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 - AlN - MgO В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ	
Абзалов Д.И.	111
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ	
Акопджанян Т.Г.	112
КОБАЛЬТ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ	
Аляев Н.Е.	112
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ МАТРИЦЕЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ	
Антипов М.С.	113
СОЗДАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ	
Варьян И.А.	115
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $Se(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ С СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫМИ СРЕДАМИ	
Васильева Д.Н.	116
ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4$ ($x=0,05$) – ПОЛУЧЕНИЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ	
Виноградов В.Ю.	117
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	
Гаврилова Д.А.	119
МОЛИБДАТ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ, ПОЛУЧЕННЫЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ	
Гольдберг М.А.	120
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ, ВНЕДРЕННЫХ В НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНУЮ МАТРИЦУ	
Григорян К.Э.	120
ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ	
Гурова Ю.А.	123
ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕНЕРАТОРА КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА	
Дергачева П.Е.	124
МОЛИБДАТ-ЗАМЕЩЕННЫЙ ГИДРОКСИАПАТИТ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ	
Донская Н.О.	125

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА BiMn_2O_5 – 30 МАС.% V_2O_5	
Егошина А.А.	126
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ТЕРМООБРАБОТКУ ОДНОФАЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
Ермакова Е.А.	127
ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРНЫХ ИОНОВ НА СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКУЮ ПЕЧАТЬ СУСПЕНЗИЯМИ С КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ	
Ермакова Л.В.	128
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$	
Ким К. А.	130
ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ	
Леонова Ю.О.	131
ГОРЯЧЕПРЕСОВАННАЯ КЕРАМИКА ИЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ	
Мельников М. Д.	132
ЦИРКОНИЕВАЯ КЕРАМИКА, дисперсно-УПРОЧНЕННАЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ЦИФРОВОЙ СВЕТОДИОДНОЙ ПРОЕКЦИИ (3D-печати)	
Оболкина Т.О.	134
СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНО- CeO_2	
Пономарев И.В.	135
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА, НАПОЛНЕННОГО ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ	
Преображенский И.И.	136
НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ АНИОН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ	
Рашитова К. И.	138
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ SiO_2 АЭРОГЕЛЕЙ	
Сипягина Н.А.	139
ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ SiO_2 , Fe_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YSZ	
Смирнов С.В.	139
СИНТЕЗ КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЙЛОКА	
Фролова М.Г.	140
АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРОЛИЗА Н-БУТИЛАТА ТИТАНА ПРИ ПОМОЩИ ПИКОИНДЕНТЕРА HUSITRON P195	

Челпанов В.И.	141
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЯЯНОГО СОЕДИНЕНИЯ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАСПАЙКИ	
Чернавская Е.Р.	142
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ СИНТЕЗА ПЕНТАБОРИДА ВОЛЬФРАМА ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
Чувикина М.С.	144
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ИОНОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА, ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	
Шибяева В.Д.	146
ПРОЧНОСТЬ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО КОНСОЛИДАЦИЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА С БИКАРБОНАТОМ АММОНИЯ	
В. С. Шустов	147

СЕКЦИЯ 4 «БИОМЕДИЦИНСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ КАТИОНАМИ МАРГАНЦА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ	
Баранов О.В.....	149
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ TiO ₂	
	151
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА, ДОПИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ И НАТРИЕМ, МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ	
Галошева Н.С.	153
СИНТЕЗ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТОВ КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ И ЛИТИЯ	
Демина А.Ю.	154
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ В СИСТЕМЕ СИЛИКАТ НАТРИЯ–ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ	
Каймонов М.Р.....	155
ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОВОЛОКИ СТАЛИ 03X17H10M2	
Каплан М.А.	156
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)	
Козлова Т.О.	157
ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Тl-20Nb-(5-9)Ta (At.%)	
Конушкин С.В.	158

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ В СИСТЕМЕ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ-ФОСФАТ МАГНИЯ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ СТРУВИТ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	
Крохичева П.А.....	159
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЕРХУПРУГОГО СПЛАВА Ti-18Zr-15Nb (ат.%), ПОДВЕРГНУТОГО ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ВОЛОЧЕНИЕ	
Кудряшова А.А.....	160
ОСОБЕННОСТИ АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	
Лю Я.....	161
СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТА ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННОГО F-МЕТАЛЛАМИ	
Мальцев С.А.....	163
ВЛИЯНИЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ПРОЧНОСТЬ, КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ <i>IN VITRO</i> ЧИСТОГО Zn И СПЛАВА Zn-1%Mg	
Мартыненко Н.С.....	163
ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ИОНА ЦЕРИЯ (III)/(IV) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА	
Никитина Ю.О.....	165
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ТЕРБИЯ	
Носова Е.Д.....	166
МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ БИОАКТИВНОСТИ И БАКТЕРИЦИДНОСТИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ	
Попова А.Д.....	167
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ОТНОШЕНИЙ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ-НАТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ	
Преображенский И.И.....	169
МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ДИССОЦИАЦИИ ДНК-ДУПЛЕКСОВ	
Прищепа А.В.....	170
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ОПОСРЕДУЕМОГО ⁵⁷ FE-НАНОЧАСТИЦАМИ, НА НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В РАМКАХ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА ТАРГЕТНОЙ РАДИОТЕРАПИИ	
Прищепа Т.В.....	172
ИНЖЕКТИРУЕМЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИАЛУРОНАТА НАТРИЯ	
Сенцова А.М.....	174
ФОРМИРОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАХ	

Смирнов И.В.	176
РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕМИНЕРАЛИЗОВАННОГО КОСТНОГО МАТРИКСА С КАЛЬЦИЙ ФОСФАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ	
Смирнова П.В.	178
ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ЧИСТОГО Zn СПЛАВОВ Zn-1%Mg И Zn-1,7%Mg ПОСЛЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ	
Термалиева Д.Р.	180
СИНТЕЗ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ И КАЛИЯ	
Тимохина А.Е.	182
ИНТЕРНАЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОЁМККИХ ЧАСТИЦ САСОЗ РАЗМЕРОМ 65-500 НМ КЛЕТКАМИ АДЕНОКАРЦИНОМЫ МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ ЧЕЛОВЕКА	
Трушина Д.Б.	183
СОЗДАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК	
Тюбаева П.М.	185
РАЗРАБОТКА ТКАНЕВЫХ ЭКВИВАЛЕНТОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ДИАБЕТИЧЕСКИХ И ТРОФИЧЕСКИХ ПОРАЖЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ	
Фетисова В.Э.	186
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ с АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ	
Форысенкова А.А.	187
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ НА ПРОРАСТАНИЕ ПШЕНИЦЫ	
Хэ Ньяни	188
БИОЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА	
Шеремет Е.С.	190
СТРУКТУРА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИБУТИРАТА С КОМПОЗИТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ МАГНЕТИТ/ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФЕНА	
Шлапакова Л.Е.	191
СЕКЦИЯ 5 «ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ПРОЦЕССОВ ИХ ФОРМОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ	
ДАВЛЕНИЕМ»	
ПОДХОДЫ К РЕГУЛИРОВАНИЮ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА И ИХ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	
Восканян Л.А.	193

ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА	
Скрипкин Е.В.	194
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКА ГИДРИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС	
Черезов Н.П.	196
РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА	
Фадеев А.А.	198
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОБРАБОТАННЫХ В 3D-ПРИНТЕРЕ	
Завертязев И.Д.	200
ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРОИДИЗИРОВАННОГО МИКРОПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ЗАДАЧ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	
Дорофеев А.А.	201
АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКАХ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	
Баздника Е.А.	203
УДАРНО-ВОЛНОВОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ W-ПТФЭ-AL В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АМПУЛАХ СОХРАНЕНИЯ	
Серопян С.А.	205
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА Ti-Cr-C С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СМЕСИ	
Абзалов Н.И.	206
СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ	
Возняковский А.А.	209
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ ОКСИДНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ	
Кузнецов А.С.	210
ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ВОЗДУХЕ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 600-1100 °С	
Золочевская В.А.	212
СВС-ЭКСТРУЗИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Al_2O_3 -SiC-TiB ₂	
Чижиков А.П.	213

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА КОБАЛЬТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ L-ТРЕОНИНОМ	215
Блинова А.А.	215
КОМПЬЮТЕРНОЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА С НЕЗАМЕНИМЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ	217
Маглакелидзе Д.Г.	217
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШОВОЙ СМЕСИ ИЗ ЭЛЕМЕНТНЫХ ПОРОШКОВ Fe-Cr-Ni-Mo-W	218
Михайлова А.В.	218
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКОГО ПОРОШКА ВТ1-00, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ АТОМИЗАЦИИ	221
Лукьянов А.С.	221

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

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Zr_3AlC_2-ZrO_2$	221
Арлашин И.Е.	221
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ Ti-Al-X (X=Y, Dy), ПОЛУЧЕННЫХ «ГИДРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ»	223
Артеменко А.	223
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ НИТРИДА КРЕМНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОНОСИЛАНА С АММИАКОМ В ПОТОКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ	226
Асташов А. Г.	226
ВЛИЯНИЕ ЛИСТОВ ГРАФЕНА НА СПЕКАЕМОСТЬ НАНО-ZrO ₂	226
Афзал А.М.	226
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ CO-Fe-TV	229
Баженова И.А.	229
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ на основе силикагеля для кобальтсодержащих катализаторов ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И ПРОПАНА.	229
Быстрова И.М.	229
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $V_4Ge_3O_{12}$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОЭМУЛЬСИИ ТИПА "ВОДА В МАСЛЕ"	231
Веселова В.О.	231
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ 1D-КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕДИ(II) С ЛИГАНДАМИ 1,4-ДИАЗА-1,3-БУТАДИЕНОВОГО РЯДА	236
Гагарин П.Г.	236

СА, GE- СОДЕРЖАЩИЕ ЛИОГЕЛИ	
Гайтко О.М.	238
ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНАТОВ ЕВРОПИЯ И ГАДОЛИНИЯ ГЕТЕРОФАЗНЫМ МЕТОДОМ	
Гречишников Н.В.	242
РАЗРАБОТКА АДсорбЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПЗИТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	
Гришин И.С.	245
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА МОрФОЛОГИЮ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Cu-zn) ПОКРЫТИЙ	
Денисова А.Г.	251
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СПЛАВОВ CU-GA И CU-GA-NI ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ ПОТОКОВ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ	
Елифанов Н.А.	253
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОДИСПЕРНЫХ СИСТЕМ	
Катаев В.С.	255
НАНОЧАСТИЦЫ Tb-SnO ₂ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ И АНТИБИОТИКОВ: СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ	
Колоколов Д.С.	256
СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ НИТРИДОВ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ, ОСНОВАННЫЙ НА ПОДХОДЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ	
Львов Л.О.	262
СИНТЕЗ CU ₂ -xSE МЕТОДОМ СВС	
Нигматуллина Г.Р.	265
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОРИСТЫХ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОТЕЛЬНЫХ ШЛАКОВ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ	
Новиков Ю.В.	268
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ, С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ	
Рахимова З.И.	273
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ВЕРМИКУЛИТОВЫХ СИСТЕМ В СОВМЕЩЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	
Севергина Е.С.	276
СИНТЕЗ LuFeO ₃ (MgO) МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ	
Смирнова М.Н.	277
АНИОННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ЕВРОПИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДАТАХ КАЛЬЦИЯ	

Титков В.В.	279
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ РЕНАНИТА, ПОЛУЧЕННАЯ ОБЖИГОМ ЦЕМЕНТНО-СОЛЕВОГО КАМНЯ	
Тошев О.У.	281
СТРУКТУРА СВЕРХПРОЧНЫХ АГЛОМЕРАТОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ	
Трофимук А.Д.	282
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ ОБРАТНЫЙ ПЕРЕНОС КАК ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПОЗИТА МЕЖДУ ГРАФЕНОМ И СТЕКЛОМ	
Фаткуллин М.И.	285
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ BiPO_4 - BiVO_4	
Четинел И.Д.	286
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Gd}_1\text{-XUXPO}_4$, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
Яковлева А.А.	287

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

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ СОЛЯНОКИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ НИОБИЙ–РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ШЛАКА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ РУДЫ ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	
Агафонов Д.Г.	288
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ СВЧ-ОБРАБОТКИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ	
Выдыш С.О.	289
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВЕДЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ в ХОДЕ СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЦИНКОВОГО КЕКА	
Грудинский П.И.	290
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ Nd-Fe-B С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ НЕОДИМА НА ЦЕРИЙ	
Дормидонтов Н.А.	291
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08X18N10T	
Ем А.Ю.	293
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ КОЛЁСНОЙ СТАЛИ И РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ, ПОВЫШАЮЩИХ КАЧЕСТВО ГОТОВОГО МЕТАЛЛА	
Жемков А.А.	294

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С СВЧ- СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.	
Зайцева А. Д.	297
КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕЦИКЛИНГА КРАСНЫХ ШЛАМОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗНОГО КОНЦЕНТРАТА, ГЛИНОЗЕМА, БЕЛОЙ САЖИ, ТИТАНОВОГО И СКАНДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТОВ	
Зиновеев Д.В.	299
К ВОПРОСУ о Переработке зол от сжигания мазута на тепловых электростанциях	
Кашеков Д.Ю.	299
ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР ИЗ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ	
Кубанова А.Н.	301
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА	
Кузин Е. Н.	303
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТИТАНА ИЗ ПРОДУКТА СПЕКАНИЯ КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА И КРАСНОГО ШЛАМА	
Любушкин Т.Г.	305
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	
Мельник Ф.	308
АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ IF СТАЛИ	
Морозов А.О.	309
АММОНИЙНЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	
Пересунько Ю. Д.	311
РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ВЫПЛАВКЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ МАРОК СТАЛИ НА АГРЕГАТАХ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ	
Погодин А.М.	313
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СПЕЧЕННЫХ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ ND-FE-B, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕЦИКЛИНГА ПО СХЕМЕ «МАГНИТ-B-МАГНИТ»	
Прокофьев П.А.	316
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РАФИНИРОВАНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ АРГОН-КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ	
Румянцев Б.А.	317
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗИСТОЙ ЛАТЕРИТНОЙ РУДЫ ПО СХЕМЕ «ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ – СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ»	

Хасанов М.Ш.	322
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ ДООЧИСТКИ ОБОРОТНОЙ ВОДЫ УСТАНОВОК ОЧИСТКИ ГАЗОВ УЧАСТКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ФОРМОВОЧНО-СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ	
Чурина А. А.	322
ИССЛЕДОВАНИЕ эффективности коагулянтов ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД после КОМПЛЕКСНОГО МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ КРАСНОГО ШЛАМА	
Юртаева А.А.	325
СЕКЦИЯ 8 «ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ»	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА СКОРОСТИ РОСТА И СТРУКТУРУ ПЛЕНОК АЛМАЗОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА	
Амбарцумов М.Г.	325
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СВС-ЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ТИТАНА	
Болоцкая А.В.	327
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАССТОЯНИЯ ДО ПОДЛОЖКИ ПРИ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ПОКРЫТИЯ СЕО ₂	
Баикин А.С.	328
ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ	
Викол Л.К.	330
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ААСVD НА ОПТИЧЕСКИЕ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZNO	
Горбань Ю.М.	331
ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО НАГРЕВАТЕЛЯ С МИНИМАЛЬНЫМ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ ЗЕРКАЛ ТЕЛЕСКОПА КОСМИЧЕСКОГО БАЗИРОВАНИЯ ПОСЛЕ ИСПЫТАНИЙ	
Демина В.Д.	332
ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ВЕРТИКАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПРУТКОВЫХ ЗАГОТОВОК В ПРОЦЕССЕ ФРИКЦИОННОГО НАНЕСЕНИЯ	
Есипова А.Д.	332
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	
Изварина Д.Н.	334

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАНЫ СПЛАВА Pd-6 МАСС.% In -0.5 МАСС.% Ru С АССИМЕТРИЧНЫМ ПОКРЫТИЕМ Pd	
Касьянов В. С.	336
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕГРАЦИИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	
Колесникова Ю.А.	338
ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ТЕКСТИЛЯ	
Липовка А.А.	340
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГЕПАРИНА	
Мельникова А.А.	341
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИЗ СПЛАВА СИСТЕМЫ TiNbZr С ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ ИЗ Ag/Ta/Ti	
Насакина Е.О.	342
РАСЧЁТ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ГРАНИЦ ОКНА СВАРИВАЕМОСТИ АМГ6 СО СТАЛЬЮ 08X18N10T	
Ниезбеков Н.Н.	344
ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ БОРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СТАЛИ И НИКЕЛЯ	
Радюк А.А.	345
МИКРОПЛОТЕРНАЯ ПЕЧАТЬ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МАКСЕНОВ СОСТАВА $Ti_{2-x}V_xC$ ($x=0.2-1.8$)	
Симоненко Н.П.	347
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ИЕРАРХИЧЕСКИ ОРГАНИЗОВАННЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Sm_2O_3$, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРИ СОЗДАНИИ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ТОТЭ	
Симоненко Т.Л.	348
СЛОИСТЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ «НИТРИД ТИТАНА – ТИТАН - ОСНОВА», ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	
Сударчикова М.А.	350
ПЛАЗМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С НОВЫМ ТИПОМ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ	
Шлыков М.А.	351
ТКАНЕВЫЕ ЭКВИВАЛЕНТЫ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ ПОРАЖЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ	
Тетерина А.Ю.	352

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ ОБОГАЩЕНИЯ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Федотов М.А.353