

16 - Материаловедение. Физика кристаллов. Наноматериалы и композиты

Бронникова Юлия Ивановна, 4 курс

Ижевск, Удмуртский государственный университет, химии, физики и механики материалов

Условия образования перитектических микроструктур в сплавах Al-Cu-Co

Камаева Лариса Вячеславовна, к.ф.-м.н.

e-mail: yulya.bronnikova.2001@bk.ru стр. 231

Габбасов Радим Рифкатович, 4 курс

Уфа, Уфимский университет науки и технологий, физико-технический институт

Формирование твердофазных соединений из разноименных жаропрочных никелевых сплавов с разным фазовым составом

Эльвина Венеровна Галиева, к.т.н.

e-mail: Awesome.radim@yandex.ru стр. 232

Габдрахманова Лилия Айратовна, доцент

Уфа, Уфимский университет науки и технологий, физико-технический институт

Исследование дегидрирования водного сульфида натрия в вакууме

e-mail: la-gabdrahmanova@mail.ru стр. 253

Дмитриев Виктор Олегович, аспирант 3 года обучения

Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический

Изучение механизмов взаимодействия MeOx (Me=Cu, Ni) с графеноподобной плоскостью: рентгеновская спектроскопия поглощения

Яловега Галина Эдуардовна, д.ф.-м.н.

e-mail: vdmitriev@sfedu.ru стр. 234

Евграфов Артур Михайлович, магистрант 1 года обучения

Томск, Томский политехнический университет, инженерная школа новых производственных технологий

Получение оксида алюминия с наночастицами серебра на установке нанораспылительной сушки

Илела Алфа Эдисон, к.т.н.

e-mail: ame16@tpu.ru стр. 235

Классман Екатерина Юрьевна, аспирант 2 года обучения, инженер

Уфа, Институт проблем сверхпластичности металлов, лаб. 10

Низкотемпературная сверхпластичность никелевых сплавов ЭП975 и ЭК79 при испытаниях на одноосное сжатие

e-mail: klassman@mail.ru стр. 236

Константинов Алексей Сергеевич, аспирант 1 года обучения

Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический

Особенности динамики решетки твердых растворов BaхSr1-хTiO₃

Михейкин Алексей Сергеевич, к.ф.-м.н.

e-mail: alkons@sfedu.ru стр. 238

Митюшкин Евгений Олегович, 4 курс

Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, институт физики

Гидротермальный синтез апконверсионных люминофоров NaYF₄:Yb, Er с заданными фотофизическими свойствами

Шмелев Артемий Геннадьевич, к.ф.-м.н.

e-mail: m1tyushck1n@yandex.ru стр. 239

Павленко Алексей Сергеевич, магистрант 1 года обучения

Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики

Магнитодieleктрические свойства мультиферроика на основе ниобата натрия калия и феррита висмута в диапазоне температур (300-573)К

Мойса Максим Олегович

e-mail: alexey.pavlenkoxx@gmail.com стр. 240

Пикуль Анастасия Денисовна, 4 курс
Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, физический
Температуры магнитных фазовых переходов в твердых растворах $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$
Кубрин Станислав Петрович, к.ф.-м.н.
e-mail: nasta.pikul.34@gmail.com стр. 242

Подкин Егор Сергеевич, магистрант 2 года обучения
Екатеринбург, Уральский федеральный университет, ИМЕТ УрО РАН, Физико-технологический институт
Использование методов компьютерного зрения в металлографии алюминиевых сплавов
Котенков Павел Валерьевич, к.х.н.
e-mail: cherdancev_egor@mail.ru стр. 243

Полякова Полина Викторовна, магистрант 2 года обучения
Уфа, Уфимский государственный нефтяной технический университет, ИНИЦТ
Механические свойства многослойного графена при сжатии и растяжении: атомистическое моделирование
Баимова Юлия Айдаровна, д.ф.-м.н.
e-mail: polina.polyakowa@yandex.ru стр. 244

Спечев Юрий Владимирович, 1 курс
Красноярск, Сибирский федеральный университет, фундаментальной и прикладной химии
Исследование механизмов образования соединений Dy и Bi при синтезе многослойных наноструктур DyCo/Bi/NiFe
Косырев Николай Николаевич, к.ф.-м.н.
e-mail: yuryspechev@yandex.ru стр. 245

Степухов Егор Михайлович, 3 курс
Уфа, Уфимский университет науки и технологий, физико-технический институт
Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в жаропрочных никелевых сплавах
Галиева Эльвина Венеровна, к.т.н.
e-mail: egorstepukhov@mail.ru стр. 246

Теплинская Анастасия Сергеевна, аспирант 1 года обучения
Красноярск, Сибирский федеральный университет, институт инженерной физики и радиоэлектроники
Тепловые свойства пористых кремниевых наноматериалов
Федоров Александр Семенович, д.ф.-м.н.
e-mail: anastasiateplinskaia@gmail.com стр. 247

Широбокова Анна Сергеевна, магистрант 1 года обучения
Ижевск, Удмуртский государственный университет, институт математики, информ-х технологий и физики
Исследование структуры и механических свойств жаростойких покрытий из металломатричных композиционных материалов на основе систем Co – SiC – ZrN
Харанжевский Евгений Викторович, д.т.н.
e-mail: anna362100@gmail.com стр. 248

Условия образования перитектических микроструктур в сплавах Al-Cu-Co

Бронникова Юлия Ивановна

Удмуртский государственный университет

Камаева Лариса Вячеславовна

yulya.bronnikova.2001@bk.ru

С помощью методов дифференциального термического анализа (ДТА), рентгено-структурного анализа и металлографии были исследованы условия образования и морфология твердых фаз при кристаллизации в контейнере сплавов Al-Cu-Co при 15 ат.% Co. Система Al-Cu-Co имеет стабильную квазикристаллическую фазу (D – фазу) с декагональной структурой. Согласно [1] D-фаза образуется по перитектической реакции и имеет область гомогенности 20-25 ат.% Cu и 15-20 ат. %Co. Существование таких фаз в твердом состоянии часто связывают с икосаэдрическим ближним порядком характерным для металлических расплавов. В связи с этим в работе для исследований был выбран следующий концентрационный интервал – 10-30 ат.% Cu, который включает как стехиометрию D-фазы, так и инвариантное превращение, при котором изменяется тип образующихся из расплава кристаллов.

В результате ДТА были получены кривые дифференциального термического анализа (термограммы). Данные зависимости получались при нагревании образцов со скоростью 20 град/мин до 1400 или 1500°C, выдержке при этой температуре в течение 20 минут и охлаждения со скоростью 100 град/мин. По данным ДТА определяли температуры всех этапов плавления (в режиме нагрева) и кристаллизации (в режиме охлаждения). По разности температур ликвидус и температуры начала кристаллизации определяли величину переохлаждения. Для каждого образца проводились серии измерений, состоящих из нескольких циклов нагрев (плавление) – охлаждение (кристаллизация). В них варьировались либо максимальная температура, до которой нагревали расплав, либо скорость. Исследования проводились при скоростях охлаждения 20, 50 и 100 С/мин. Далее все полученные данные были использованы для построения зависимости переохлаждения, в условиях которого начинается кристаллизация. Фазовый анализ образцов после затвердевания в условиях ДТА исследовали рентгеноструктурным методом. Анализ микроструктур и изучение морфологии образующихся кристаллов проводили металлографией.

ДТА в режиме нагрева показал, что для всех сплавов наблюдается протяженная двухфазная область, а разница температур между солидусом и ликвидусом зависит от концентрации и изменяется в пределах от 500 до 800 С. Количество пиков на ДТА кривой нагрева зависит от концентрации Cu и варьируется в пределах от 2 до 7. Сплавы при 15 ат.% Co, с содержанием Cu от 10 до 17.5 ат.% на термограммах нагрева имеют выраженный пик, указывающий на эвтектическое плавление с большим тепловым эффектом. Остальные небольшие пики указывают на различные перитектические превращения. По полученным результатам термограмм нагрева были построены концентрационные зависимости температур фазовых превращений, которые являются основой для построения соответствующих концентрационных срезов диаграммы состояния. Построенная линия ликвидус имеет перегиб при концентрации, на которой происходят изменения типа плавящейся твердой фазы: при варьировании концентраций Al и Cu и 15 ат.% Co перегиб наблюдается в области 20 ат.% Cu и соответствует инвариантному превращению $Al13Co4+L \rightarrow \beta+L$.

По термограммам охлаждения исследуемых образцов, при скоростях охлаждения 100 град/мин от различных температур были определены температуры начала кристаллизации для исследуемых сплавов. Анализ термограмм показывает, что кристаллизация сплавов начинается в условиях небольших переохлаждений и зависит от концентраций и скоростей охлаждения. Данные указывают на то, что скорость охлаждения влияет на величину переохлаждения, при которой начиналась кристаллизация, а также на последовательность и характер стадий кристаллизации, то есть при повышении скорости охлаждения уменьшается температура начала кристаллизации и, соответственно, увеличивается величина переохлаждения. Обнаруженные особенности на концентрационной зависимости переохлаждения хорошо согласуются с общим изменением характера кристаллизации (видом термограмм охлаждения), и имеют более сложный вид, чем линия ликвидус.

РСА и металлография показали, что конечная микроструктура сплавов определяется серией перитектических превращений, протекающих при их охлаждении. Однако при небольших содержаниях Cu образующаяся микроструктура содержит следы эвтектической кристаллизации, характерной для заэвтектических сплавов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00912, <https://rscf.ru/project/22-22-00912/>

Список публикаций:

[1]Wu Z.W., Li F.X., Huo C.W., Li K.X. // *Critical scaling of icosahedral medium-range order in CuZr metallic glass-forming liquid* // *Scientific Reports*. 2016. V. 6, pp. 35967.

Формирование твердофазных соединений из разноименных жаропрочных никелевых сплавов с разным фазовым составом

Габбасов Радим Рифкатович

Галиева Эльвина Венеровна, Габбасов Радим Рифкатович, Класман Екатерина Юрьевна

Уфимский университет науки и технологий

Галиева Эльвина Венеровна, к.т.н.

Awesome.radim@yandex.ru

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) находят широкое применение в авиационной промышленности. Например, в авиационных двигателях, около 50% деталей изготавливаются из ЖНС. Высокие эксплуатационные свойства обусловлены сложным химическим составом сплавов, что, в свою очередь, снижает технологическую пластичность и ухудшает обрабатываемость [1]. В связи с этим для изготовления биметаллических деталей из указанных сплавов целесообразно использовать эффект сверхпластичности. Одним из более перспективных способов получения соединений в твердом состоянии является сварка давлением в условиях сверхпластичности, которая позволяет соединять не только однородные, но и разнородные материалы [2].

В связи с вышеизложенным данная работа посвящена исследованию влияния фазового состава жаропрочных деформируемых никелевых сплавов на формирование твердофазного соединения методом сварки давлением с использованием сверхпластической деформации. В работе был проведен сравнительный анализ структуры и свойств твердофазных соединений.

Материалами для исследований были выбраны жаропрочные деформируемые никелевые сплавы с различным фазовым составом ($\gamma+\gamma'$ - и $\gamma+\delta$ - фазы). Сварку давлением образцов из сплавов с одинаковым фазовым составом (пара 1) проводили при температуре 1100°C, а с разным фазовым составом в сочетании ЭК61//ЭП975 (пара 2) при температуре 925°C. Для создания вакуума образцы перед испытанием помещали в герметичный контейнер из нержавеющей стали. Исходная структура сплавов пары 1 представляла собой мелкозернистую (МЗ) структуру с размером зерен γ -фазы 5-8 мкм, а γ' -фазы 3-5 мкм. Исходная структура сплавов пары 2 представляла собой мелкозернистую (сплав ЭП975) с размером зерен γ -фазы 7-8 мкм, а γ' -фазы 4-5 мкм и ультрамелкозернистую для сплава ЭК61 с размером зерен γ -фазы и δ -фазы 0,8 мкм. Прочность сварных образцов оценивали по результатам механических испытаний на растяжение при комнатной температуре на испытательной машине INSTRON со скоростью перемещения траверсы 0,5 мм/мин.

По данным энергодисперсионного анализа установлено, что при сварке образцов как в паре 1, так и в паре 2 химический состав в зоне соединения является промежуточным между соединяемыми сплавами. Ширина диффузионной зоны составляет 20-40 мкм. По результатам исследований обнаружено, что в паре 1 в обоих сплавах сохраняется МЗ структура дуплексного типа. В зоне соединения наблюдается формирование общих зерен. В паре 2 мелкозернистая структура сплава ЭП975 сохраняется, а ультрамелкозернистая структура сплава ЭК61 трансформируется в мелкозернистую. По данным механических испытаний на растяжение установлено, что прочность твердофазного соединения пары 2, составляет 0,55 от прочности сплава ЭК61. Прочность сварных образцов пары 1 выше, и составляет 0,62 от прочности сплава ЭК79.

Таким образом, метод сварки давлением в условиях сверхпластичности в сочетании разноименных жаропрочных никелевых сплавов с различным типом упрочняющей фазы с мелкозернистой и ультрамелкозернистой структурой является эффективным методом получения модельных сварных образцов.

Работа в части исследования сварки давлением ЭК61//ЭП975 выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (Стипендия Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-4002.2022.1).

Список публикаций:

[1] Симс, Ч. *Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок.* // Ч. Симс, Т. Столофф, В. Хагел; в 2-х кн. – пер. с англ. М.: Металлургия. 1995. 568 с.

[2] E.V. Galieva, R.Ya. Lutfullin, A. Kh. Akhunova, V. A. Valitov, S. V. Dmitriev *Effect of surface relief on solid phase joining of heat-resistant nickel superalloys* // *Science and technology of welding and joining.* 2018. V. 23, N 7. P. 612–618.

Исследование дегидрирования водного сульфида натрия в вакууме

Габдрахманова Лилия Айратовна

Алексеева Кристина Васильевна, Давлетшина Алиса Данисовна, Казакбаев Айдар Рушанович

Уфимский университет науки и технологий

Альмухаметов Рафаил Фазыльевич, д.ф.-м.н.

la-gabdrahmanova@mail.ru

Гидраты сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0-9$) представляют большой практический интерес как термохимические материалы с высокой удельной емкостью для накопления тепловой энергии. Средняя теплота дегидратации $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до Na_2S составляет около 300 кДж на моль Na_2S . Кроме этого безводный сульфид натрия представляет интерес как один из компонентов при синтезе химических соединений.

В зависимости от температуры и давления водяных паров дегидратация сульфидов $\text{Na}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит по различным схемам. При остаточном давлении водяных паров $P > 0.27$ атм. дегидратация идет по схеме [1]: $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}\cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}\cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$.

При уменьшении остаточного давления отдельные стадии реакций не наблюдаются. Разными авторами проведены исследования кристаллической структуры различных модификаций гидратов сульфида натрия, определены области стабильности в зависимости от температуры и остаточного давления водяных паров [2-4]. В имеющихся работах исследования проведены в атмосфере гелия, смеси азота с водородом, либо при невысоком вакууме. Несмотря на это в литературе недостаточно сведений о термической стабильности гидратированного сернистого натрия. Целью нашей работы являлось изучение механизмов дегидратации сульфида натрия $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а также получение безводного моносульфида Na_2S .

В данной работе дегидратацию сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0-9$) проводили в вакууме порядка $10^{-3}-10^{-4}$ мм рт. ст. В качестве исходного материала использовали 9-ти водный сульфид натрия марки ч.д.а. Давление в камере измеряли с помощью датчика ПМТ-2. Температуру измеряли с помощью термопары хромель-алюмель. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра ДРОН-7 на $\text{Co K}\alpha$ -излучении. С целью предотвращения поглощения образцами влаги и углекислого газа из атмосферы в качестве связующей при съемке дифрактограмм использовали обезвоженный медицинский вазелин. Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA.

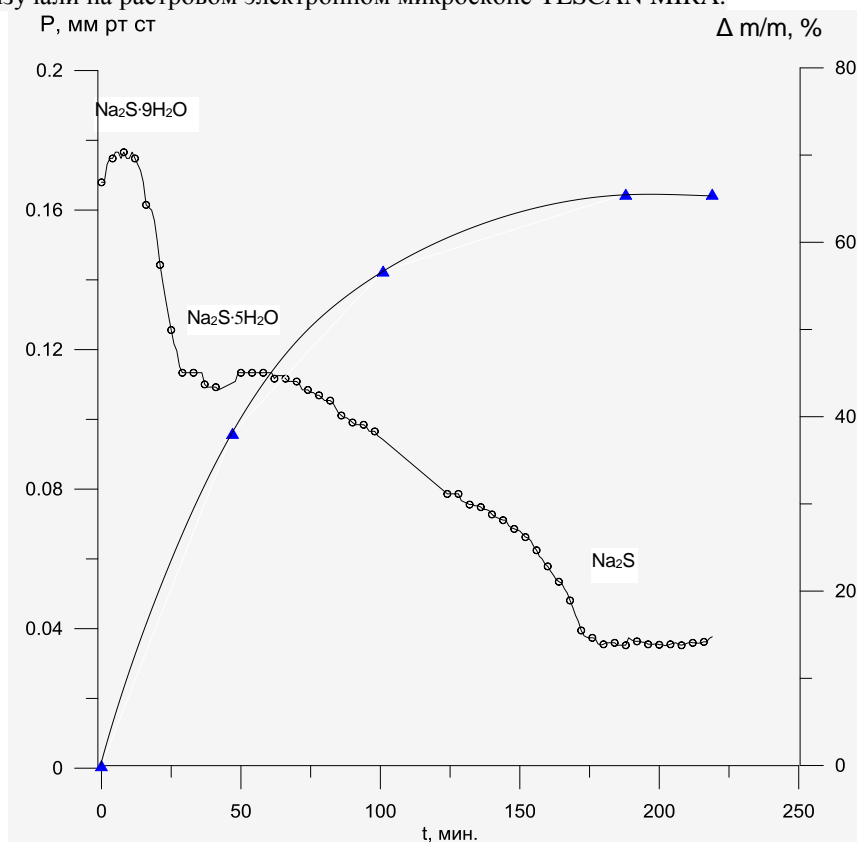


рис. 1 Зависимость остаточного давления водяных паров и массы образца от времени дегидратации при $T=57^{\circ}\text{C}$

Рентгеновский фазовый анализ показал, что исходный материал содержит в основном линии $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. После дегидрирования в вакууме исследуемый образец состоял из моносульфида натрия. Полученные нами рентгеновские данные хорошо согласуются с табличными. Кристаллы безводного сульфида натрия Na_2S имеют правильную форму октаэдра. Электронно-микроскопическое изображение поверхности кристаллов имеет пористую структуру. Результаты индирования дифрактограмм показали, что полученный нами моносульфид натрия Na_2S имеет ГЦК структуру с параметром решетки $a = 6.5295 \text{ \AA}$. Расчетные межплоскостные расстояния хорошо согласуются с экспериментальными, что свидетельствует о корректном индировании дифрактограмм.

Нами установлено, что на зависимостях давления насыщенных паров воды от времени дегидратации наблюдаются четкие особенности (рис. 1). Мы полагаем, что эти особенности связаны с удалением определенной группы кристаллизационной воды. Наши данные согласуются с результатами исследований работы [1], в которой дегидратацию изучали в потоке инертного газа. Согласно результатам наших исследований реакция дегидратации идет по схеме: $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$.

Для подтверждения наших предположений и для определения состава образцов в ходе дегидратации регулярно определяли их вес. Из рис. 1 видно, что после дегидратации в течение 200 минут при $T=57^\circ\text{C}$ вес образца не меняется и соответствует составу Na_2S . Однако в работе [1] сообщается, что разложение $\text{Na}_2\text{S}\cdot \text{H}_2\text{O}$ до Na_2S в потоке азота происходит только при температурах выше 400°C . Из рис. 4 также видно, что реакция $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$ происходит уже при температурах порядка $T=57^\circ\text{C}$. Согласно результатам [1] данная реакция происходит при температурах выше $T=130^\circ\text{C}$.

Установлено, что зависимостях остаточного давления водяных паров от времени дегидратации наблюдаются особенности в виде горизонтальных участков, связанные с удалением определенной группы кристаллизационной воды. Показано, что температура дегидратации сульфидов натрия ($\text{Na}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0-9$) при понижении давления снижается.

Список публикаций:

- [1] R. C. Kerby and M. R. Hughson. *Thermal Decomposition of Hydrated Sodium Sulphide. Department of Energy, Mines and Resources Mines Branch. Ottawa. Extraction Metallurgy Division. April 1973 Research Report R 262.*
- [2] R. de Boer, W.G. Haije, J.B.J. Veldhuis. *Determination of structural, thermodynamic and phase properties in the $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ system for application in a chemical heat pump // Thermochimica Acta 395 (2003) 3–19.*
- [3] Joseph P. Copes, Easton, Pa., and Clyde McKinley, Bevidere, N.J. *Dehydration of Sodium Sulfide. US Patent No. 2,533,163.*
- [4] N.I. Kopylov, Yu.V. Kaminski, *Russ. J. Inorg. Chem.* 44 (2) (1999) 261.
- [5] M. Roelands, R. Cuypers, K. D. Kruit, H. Oversloot, Ard-Jan de Jong, W. Duvalois, L. Vliet, C. Hoegaerts. *Energy Procedia* 70 (2015) 257 – 266/

Изучение механизмов взаимодействия MeOx ($\text{Me}=\text{Cu}, \text{Ni}$) с графеноподобной плоскостью: рентгеновская спектроскопия поглощения

Дмитриев Виктор Олегович

Стеблецова Елена Сергеевна, Шматко Валентина Анатольевна

Южный федеральный университет

Яловега Галина Эдуардовна, д.ф.-м.н.

vdmitriev@sfedu.ru

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам композиты на основе оксидов переходных металлов и углеродных наноматериалов могут использоваться в качестве катализаторов, сенсоров, суперконденсаторов. Свойства композитов могут зависеть от взаимодействия атомов металла и углерода. Целью работы было исследование механизмов взаимодействия оксидов переходных металлов (Cu, Ni) с графеновой сеткой, методом ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения NEXAFS.

Анализ экспериментальных спектров рентгеновского поглощения за К-краем углерода, никеля и меди композитов CuOx/УНТ и NiOx/УНТ показал, что локальная структура окружения меди в композите соответствует CuO [1, 3], а никеля - Ni(OH)_2 [2].

Проведено моделирование возможных механизмов взаимодействия никеля и меди с графеновой сеткой и расчёт спектров рентгеновского поглощения за К-и $L_{2,3}$ - краями меди и никеля. Теоретический анализ спектров NEXAFS проводился с использованием программного комплекса FDMNES в полном потенциале, методом многократного рассеяния. Были построены различные структурные модели взаимодействия атомов меди и никеля, а также кластеров CuO и NiO , с графеновой плоскостью и для них рассчитаны теоретические спектры NEXAFS. Рассмотрены три возможных модели взаимодействия: атомный кластер со структурой NiO и

CuO располагался на центре углеродного гексагона, над его вершиной и связью углерод-углерод. На основе согласия экспериментальных и теоретических спектров определены наиболее вероятные пути связывания оксидов никеля и меди с графеновой сеткой. Результаты подтверждают, что наиболее вероятно в процессе создания композита никель и медь образуют кластеры NiO и CuO, взаимодействующие с углеродной стенкой трубки. Тенденцию к согласию теоретических результатов с экспериментальными данными имеют модели, в которых оксиды переходных металлов располагается над центром связи углерод-углерод.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00459.

Список публикаций:

[1] V.A. Shmatko, A.A. Ulyankina, N.V. Smirnova, G.E. Yalovega. X-Ray Spectral Studies of the Interface Interaction in CuOx/MWCNTs Nanocomposite // *Optics and Spectroscopy*. 2018. Vol. 124 (4). P. 478-482.

[2] V. Shmatko, D. Leontyeva, N. Nevzorova, N. Smirnova, M. Brzhezinskaya, G. Yalovega. Interaction between NiOx and MWCNT in NiOx/MWCNTs composite: XANES and XPS study // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2017. Vol. 220. P. 76-80.

[3] V. Shmatko, G. Yalovega, A. Barbashova, A. Kuriganova, E. Bogoslavskaya, N. Smirnova. Investigation of the Morphological, Atomic and Electronic Structural Changes CuOx Nanoparticles and CNT in a Nanocomposite CuOx/CNT: SEM and X-ray Spectroscopic Studies // *Key Engineering Materials*. 2016. Vol. 683. P. 215-220.

Получение оксида алюминия с наночастицами серебра на установке нанораспылительной сушки

Евграфов Артур Михайлович

Лямина Галина Владимировна, Черемнов Андрей Максимович

Томский политехнический университет

Илела Алфа Эдисон, к.т.н.

ame16@tpu.ru

Известно, что серебро имеет сильные антимикробные свойства. Ограниченное использование его в медицине, как аналог антибиотиков, связан с токсичностью данного металла [1]. Решить данную проблему позволяют технологии нанесения серебра на инертные носители, инкапсулирование активного компонента и пр. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей аппарат нанораспылительной сушки, позволяющий получать сферические частицы с размерами кристаллитов нанометрового масштаба при низких температурах. Применение такого подхода позволяет в одну стадию получать частицы, содержащие два и более веществ, при этом состав продукта контролируется значительно точнее, за счет отсутствия селективности при выделении из многокомпонентного раствора [2, 3]. В качестве инертного носителя выбран оксид алюминия.

Частицы выделяли из суспензии методом распылительной сушки с последующей термообработкой. Суспензии получали обратным осаждением в 10%-м гидроксиде аммония из раствора 0,1 М Al(NO₃)₃ и 0,001 М AgNO₃.

По ПЭМ-изображениям (рис. 1) видно, что частицы имеют форму полый или частично заполненной сферы со средним размером кристаллитов 39 ± 3 нм.

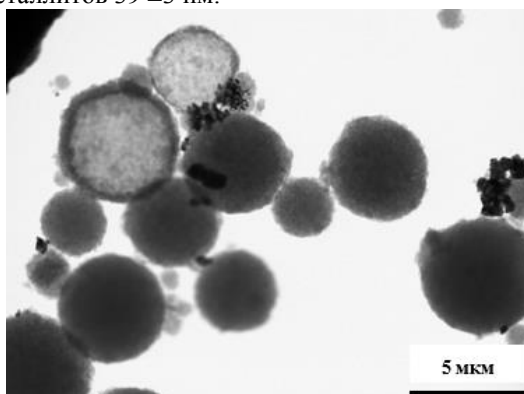


рис. 1 ПЭМ-изображение частиц Al₂O₃ – Ag, после термообработки при 300°C со скоростью 12 К/мин

Добавление серебра в суспензии приводит к изменению ДСК-кривой нитрата алюминия (рис. 2, а). Эндозффекты при 82 и 289 °С, при 90 и 273 °С, соответственно, отвечают удалению остатков свободной и связанной воды. Согласно ТГ-кривым порошок теряет при этом около 24 % своей массы. При дальнейшем нагреве начинают последовательно образовываться фазы AlOOH, γ и α-Al₂O₃, чему соответствуют широкие

диффузные экзоэффекты начиная от 650 °С и до конца регистрации: 1200 °С. Большой экзоэффект, наблюдающийся для системы с серебром, объясняется взаимным влиянием компонентов на температуру кристаллизации. Таким образом термообработку порошков, приводящую к превращению гидроксидов в оксиды следует проводить при температуре не выше 700 °С.

На рис. 2 показано, что при таких условиях образуется γ - Al_2O_3 – Ag, а часть продукта остается в аморфном состоянии. Такие частицы удобны для использования в фармакологии, так как сохраняют большую удельную поверхность, необходимую для высвобождения лекарства.

В работе была опробована методика получения композиционных частиц с использованием нанораспылительной суши. Показано, что получаемые сферические частицы размером 2,5 мкм имеют состав γ - Al_2O_3 – Ag и состоят из кристаллитов со средним размером 39 нм.

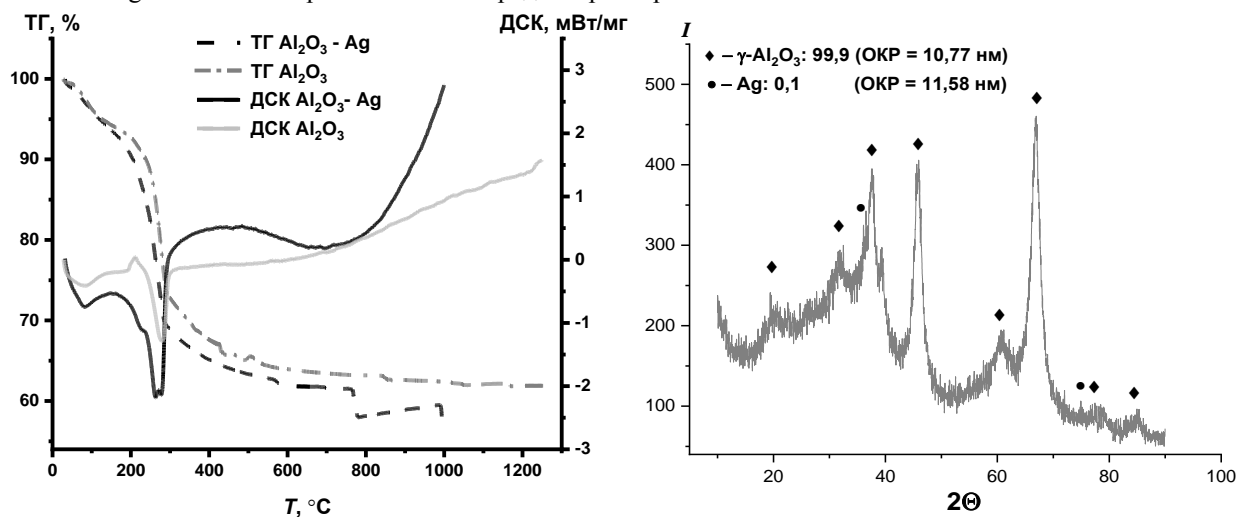


рис. 2 ТГ - ДСК кривые (а) и дифрактограммы (б) порошков, полученных из суспензий методом распылительной суши; РФА выполнен для порошка после термообработки при 700 °С

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список публикаций:

- [1] Mehran Alavi, Masoud Moradi. // *Inorganic Chemistry Communications*. - 2022. - P. 1-9.
- [2] Lyamina, G.V. Irela, A.E., Dvilis E.S., Petykevich M.S. // *Nanotechnologies in Russia*. - 2018. -Vol.13. -p. 333 - 339.
- [3] Лямина Г.Б., Илела А.Э. Качаев А.А. // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.33. №2. С.119-124.

Низкотемпературная сверхпластичность никелевых сплавов ЭП975 и ЭК79 при испытаниях на одноосное сжатие

Классман Екатерина Юрьевна

Классман Екатерина Юрьевна, Галиева Эльвина Венеровна

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук

klassman@mail.ru

Современные жаропрочные сплавы имеют сложный химический состав, включающий более 10 легирующих элементов [1]. Сплавы ЭП975 и ЭК79 с упрочняющей γ' -фазой $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$, которая при охлаждении выделяется практически мгновенно и имеет одинаковую с матрицей (γ -фазой) кристаллическую ГЦК решетку и очень малый параметр несоответствия решеток, имеют низкую технологическую пластичность [1]. Поэтому для изготовления деталей из жаропрочных никелевых сплавов целесообразно применение перспективной технологии сверхпластической деформации, что, в свою очередь, возможно за счет получения в этих сплавах ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. В результате проведения деформационно-термической обработки (ДТО) с использованием преимущественно схемы всесторонней-изотермической ковки (ВИК) и поэтапным снижением температуры обработки достигается измельчение структуры, вплоть до УМЗ состояния. Кроме того, в некоторых никелевых сплавах формирование УМЗ структуры обеспечивает снижение температуры проявления сверхпластичности (СП) по сравнению с мелкозернистым состоянием [2].

Для получения УМЗ структуры использовали заготовки с мелкозернистой структурой типа микродуплекс: средний размер зерен γ -фазы составляет 6-8 мкм, а крупных некогерентных частиц-зерен упрочняющей γ' -фазы 2-3 мкм. Внутри зерен γ -фазы присутствуют дисперсные (0,2-0,4 мкм) частицы γ' -фазы, которые обычно выделяются при охлаждении с температуры штамповки до комнатной температуры. Доля микродуплексной составляющей в сплавах ЭП975 и ЭК79 превышает 50-70%.

В сплавах ЭП975 и ЭК79 ДТО с использованием схемы ВИК привела к формированию УМЗ структуры смешанного типа: как для сплава ЭК975, так и для сплава ЭК79 можно выделить два вида размеров частиц γ' -фазы: относительно крупные – «наследственные» от микродуплексной структуры и УМЗ составляющая - некогерентные выделения γ' -фазы. Доля наследственных выделений γ' -фазы в сплаве ЭП975 составляет примерно 13 %, а в сплаве ЭК79 - 10 %. Размер зерен γ -фазы в сплаве ЭП975 ~0,5 мкм (Рис. 1а), а в сплаве ЭК79 ~0,3 мкм (Рис. 1б). Низкая плотность дислокаций в зернах γ -фазы и сохранение их равноосности свидетельствует о развитии при ДТО механизмов сверхпластической деформации, в частности основного механизма – зернограничного проскальзывания.

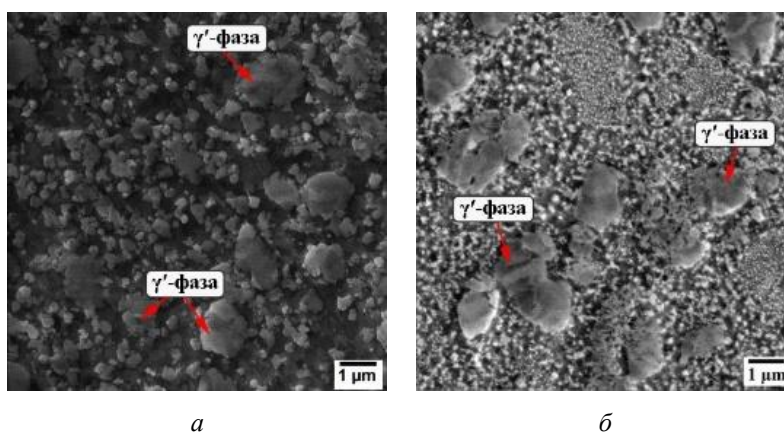


рис.1. УМЗ микроструктура сплавов после проведения ДТО: а – ЭП975, б – ЭК79

Результаты механических испытаний на сжатие исследуемых сплавов представлены в рисунке 2. В сплаве ЭП975 максимальные значения степени деформации (~69 %) проявляются при температуре 1000°C и скорости деформации 10^{-3} c^{-1} , значения напряжений течения при этом ~265 МПа. В сплаве ЭК79 с УМЗ структурой режим СП по схеме одноосного сжатия реализуется в интервале температур от 900°C и выше и скоростей деформации 10^{-3} c^{-1} - 10^{-2} c^{-1} (Рис. 2а). Максимальные значения степени деформации (~69-71 %) наблюдаются в интервале температур 900-1000 °C и скоростей 10^{-3} c^{-1} - 10^{-2} c^{-1} (Рис. 2б).

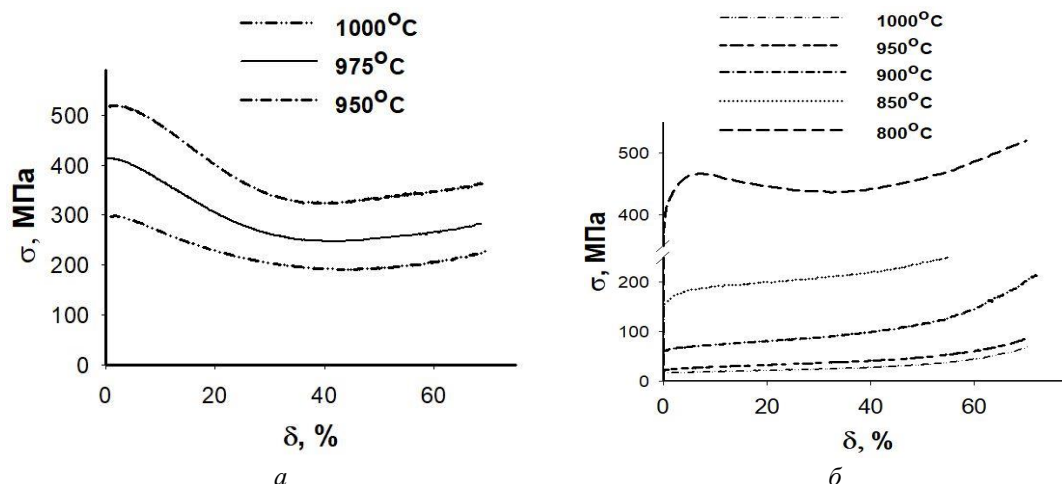


рис.2. Механические свойства при испытаниях по схеме одноосного сжатия со скоростью 10^{-3} c^{-1} : а) – ЭП975, б) – ЭК79

Анализ микроструктуры показал, что повышение температуры деформации до 1000 °C приводит к укрупнению зерен γ -фазы. Это происходит вследствие воздействия высоких температур и частичного растворения более мелких (менее 1 мкм) частиц γ' -фазы. Фактически, при указанной температуре деформации УМЗ структура начала трансформироваться в МЗ структуру.

Таким образом, в сплавах ЭП975 и ЭК79 в условиях низкотемпературной деформационно-термической обработки формируется смешанная ультрамелкозернистая структура. Вероятно, температуры обработки являются низкими, а степень деформации и время, в течение которого формируется УМЗ структура, недостаточны для того, чтобы обеспечить формирование УМЗ структуры во всем объеме материала, что обуславливает формирование смешанной УМЗ структуры. Сохранение в УМЗ структуре относительно крупных некогерентных частиц второй фазы (γ' -фазы) в изученных сплавах, унаследованных от микродуплексной структуры, связано, по-видимому, с тем, что деформация локализуется в УМЗ составляющей. Однако формирование такой смешанной структуры во всем объеме жаропрочного никелевого сплава независимо от типа упрочняющей фазы является достаточным условием для обеспечения явления низкотемпературной СП. Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 22-79-00271. Микроструктурные исследования осуществляли на оборудовании Центра Коллективного Пользования ИПСМ РАН.

Список публикаций:

[1] Лозунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. М.: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.

[2] Валитов В.А. Деформационно-термическая обработка - эффективный метод получения ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в никелевых сплавах // Письма о материалах. 2013. Т.3. С. 50-55.

Особенности динамики решетки твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

Константинов Алексей Сергеевич

Южный федеральный университет

Михейкин Алексей Сергеевич

alkons@sfedu.ru

Сегнетоэлектрические материалы широко применяются в различных устройствах благодаря комбинации уникальных свойств. Тем не менее, потенциал применения сегнетоэлектриков в перестраиваемых устройствах микроволнового диапазона существенно ограничено наличием доменной структуры. Сегнетоэлектрические домены вносят сложности в процесс получения материалов с контролируемыми диэлектрическими свойствами. Исходя из этого, актуальным видится применение сегнетоэлектриков с температурой Кюри гораздо ниже комнатной, что обеспечит предсказуемое поведение диэлектрической проницаемости в стандартном рабочем диапазоне. Важным свойством подобных материалов является существование мягкой моды, которая несёт в себе информацию о структурном фазовом переходе. Таким образом, интерес к исследованию динамики кристаллической решетки сегнетоэлектрических материалов обусловлен изменением свойств материалов в результате фазовых переходов и соответствующим им структурным преобразованиям.

Титанат бария-стронция $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) широко известен благодаря возможности контролировать температуру фазового перехода изменяя концентрацию катионов стронция. Целью данной работы являлось изучение динамики решетки BST с содержанием $x(Ba) = 0.3$ посредством колебательной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и сравнение полученных данных с твердыми растворами BST с $x(Ba) = 1$ и 0.5 . Спектры КРС были получены в широком диапазоне температур: от 77 до 460 К, что позволило идентифицировать температуры всех фазовых переходов. Полученные температуры фазовых переходов были сравнены с теоретической фазовой диаграммой системы твердых растворов BST. С увеличением концентрации стронция температурные диапазоны существования каждой из фаз уменьшались. Для всех твердых растворов, кроме $x(Ba) = 0.3$, экспериментально полученные температуры фазовых переходов совпали с теоретически предсказанными. Для $x(Ba) = 0.3$ температуры фазовых переходов оказались выше, чем по данным фазовой диаграммы. Проведенная аппроксимация спектров набором Лоренцианов позволила проанализировать температурное поведение мягкой $E(TO)$ моды. Установлено, что для твердого раствора с наименьшим содержанием бария, поведение $E(TO)$ моды в тетрагональной фазе в большей степени напоминает классическое поведение мягкой моды в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа смещения. Анализ поведения центрального пика показал, что с увеличением концентрации стронция происходит ослабление взаимодействия центрального пика и мягкой $E(TO)$ моды.

Зависимость структуры и спектральных свойств апконверсионных люминофоров $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ от режима синтеза

Митюшкин Евгений Олегович

Леонтьев Андрей Владимирович, Жарков Дмитрий Константинович, Никифоров Виктор Геннадьевич

Казанский (Приволжский) федеральный университет

Шмелев Артемий Геннадьевич, к.ф.-м.н.

m1tyushck1n@yandex.ru

Интерес к наноразмерным технологиям растёт год от года, что объясняется многообещающими перспективами в различных сферах жизни современного общества. Одним из таких направлений является разработка наносенсоров для биологического использования [1]. Среди множества задач, таких как биовизуализация, адресная доставка лекарств, терапия, диагностика, избирательное воздействие на определённые белки и др., задача по измерению внутриклеточной температуры до сих пор остаётся нерешённой [2].

В данной работе мы рассматриваем возможности гидротермального метода синтеза для создания фторидных наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ заданной морфологии с целью изучения их фотофизических свойств и оценки перспективы использования в качестве флюоресцентных нанотермометров для измерения температуры внутри нейрона виноградной улитки. Как известно, кристаллы $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ обладают ярко выраженными апконверсионными свойствами: при поглощении ближнего инфракрасного излучения возникает люминесценция в видимом оптическом диапазоне [3, 4]. Окно прозрачности биологических тканей позволяет инфракрасному свету проникать глубоко в ткани, при этом не вызывая перегрева, фотодеструкции и автофлюоресценции, которые обычно сопровождают поглощение тканями ультрафиолетового излучения [5, 6].

Гидротермальный метод с олеиновой кислотой в качестве стабилизирующего агента позволяет контролировать морфологию частиц от пластинок до стержней в диапазоне от 10 нм до 5 мкм. путем варьирования температуры, длительности синтеза, и соотношения реагентов. Олеиновая кислота здесь выступает в роли регулятора роста направления кристалла, адсорбируясь на различных гранях с разной эффективностью. Изменяя молярное отношение избытка ионов фтора F к общему количеству редкоземельных элементов Re от 5/1 до 8/1, скорость роста боковых граней уменьшается, а торцевых – увеличивается.

Нами были синтезированы частицы $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ двух типов, которые друг от друга отличаются разными условиями гидротермального синтеза: F/Re = 5/1, T = 190 °C, t = 12 ч (1 тип); F/Re = 8/1, T = 190 °C, t = 24 ч (2 тип). Морфология поверхности синтезированных частиц исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 50 XVP (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа «INCA Energy-350». Спектры апконверсионной люминесценции получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-C с возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией с помощью ФЭУ R13456 с мультищелочным катодом.

Получившиеся частицы типа 1 лишь отдалённо напоминают шестиугольные пластины. Их размеры составляют до одного микрона. Частицы типа 2 имеют ярко выраженную стержневую форму с шириной в диапазоне 100-140 нм и длиной 1-1.6 мкм и обладают высокой монодисперсностью. Оба типа частиц показывают апконверсионную природу возбуждения люминесценции. Полосы люминесценции в областях 525, 550, 660 и 820 нм соответствуют излучательным переходам $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, и $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ионов эрбия Er^{3+} . Для частиц типа 1 относительная интенсивность полосы на 660 нм в два раза превышает таковую на 525 нм. Для частиц типа 2 относительные интенсивности этих линий сравнимы. Данный факт можно интерпретировать, как более эффективные многофононные переходы в частицах типа 1 по сравнению с частицами типа 2. Известно, что фторидные матрицы кристаллов $\beta\text{-NaYF}_4$ отличаются довольно низкой энергией фононов порядка 350 см^{-1} , что недостаточно для эффективных переходов по многофононному механизму. По всей видимости, в каскадных безызлучательных переходах участвуют иные высокоэнергетические осцилляторы. Такие осцилляторы могут быть образованы различного рода внутренними, поверхностными дефектами и органическими загрязнениями на поверхности. Уместно предположить, что наибольшим количеством дефектов обладает «рыхлая» невыраженная форма частиц 1. Мы полагаем, что это и является главным фактором, объясняющим относительно большие интенсивности линий на 660 и 810 нм частиц типа 1 по сравнению с частицами типа 2.

С точки зрения использования синтезированных частиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ в качестве температурных наносенсоров предпочтение следует отдать частицам типа 2 в форме длинных стержней, которые, по всей видимости, обладают меньшим количеством дефектов и более низкой скоростью многофононной релаксацией по сравнению с частицами типа 1 с невыраженной плоской формой.

Список публикаций:

- [1] Sakaguchi R., Kiyonaka S., Mori Y.: *Curr. Opin. Biotechnol.* 2015, V. 31, P. 57-64.
[2] Rajagopal M. C., Valavala K. V., Gelda D., Ma J., Sinha S.: *Phys.* 2018, V. 272, P. 253-258.
[3] Alkahtani M. H., Gomes C. L., Hemmer P. R.: *Opt. Lett.* 2017, V. 42, P. 2451-2454.
[4] Wang Y. F., Liu G. Y., Sun L. D., Xiao J. W., Zhou J. C., Yan C. H.: *ACS Nano* 2013, V. 7, P. 7200-7206.
[5] Jia F., Li G., Yang B., Yu B., Shen Y., Cong H.: *Nanotechnol. Rev.* 2019, V. 8, P. 1-17.
[6] Dou Q. Q., Guo H. C., Ye E.: *Mater. Sci. Eng. C* 2014, V. 45, P. 635-643.

Магнитодиэлектрические свойства мультиферроика на основе ниобата натрия калия и феррита висмута в диапазоне температур (300-573)К

Павленко Алексей Сергеевич

Мойса Максим Олегович

Южный федеральный университет

Мойса Максим Олегович

alexey.pavlenkoxx@gmail.com

Твёрдые растворы (ТР) мультиферроиков на основе ниобатов натрия-калия являются бесвинцовыми материалами, которые способны заменить опасные, свинецсодержащие керамики. Исследуемая трёхкомпонентная система $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BiFeO}_3$ может быть использована для создания и применения устройств на их основе в различных областях – от спинтроники до медицины [1, 2]. Целью работы является изучение магнитодиэлектрических свойств ТР $0.20(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.80\text{BiFeO}_3$ в интервале температур $T=(300\text{-}573)\text{К}$.

В качестве объектов исследования выступил ТР состава $0.20(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.80\text{BiFeO}_3$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии ($T_{\text{синт.1}}=1123\text{К}$, $\tau=4$ час., $T_{\text{синт.2}}=1123\text{К}$, $\tau=4$ час.; $T_{\text{спек.}}=1243\text{К}$, $\tau=2$ час).

Исследование поведения $\varepsilon'/\varepsilon_0(T)$ в диапазоне температур $T = (300\text{...}573)$ К и интервале частот электрического поля $f=(25\div 10^6)$ Гц при постоянном магнитном поле $0,85$ Тл проводилось на неполяризованных образцах с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

Также были определены магнитодиэлектрический и магнитоэлектрический коэффициенты [3]

$$MD(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)}, ML(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \quad (1)$$

Здесь $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ — комплексная диэлектрическая проницаемость материала, ε' и ε'' — ее действительная и мнимая части, $\varepsilon(B)$ и $\varepsilon(0)$ — диэлектрическая проницаемость в поле и без поля соответственно.

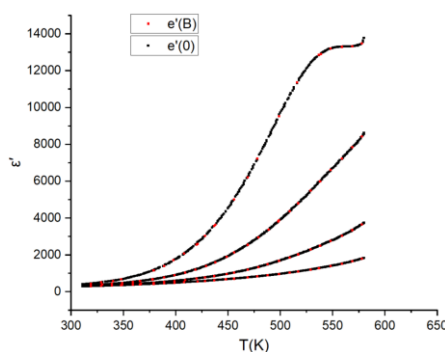


рис. 1 – зависимость диэлектрической проницаемости образца $\text{NaNbO}_3\text{-}0.75\text{KNbO}_3\text{-}\text{CdNb}_2\text{O}_6$ от температуры под действием магнитного поля и при его отсутствии

Для разных частот внешнего электрического поля получены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры без магнитного поля и под влиянием магнитного поля (рис. 1). Установлено, что при $T=560\text{К}$ заметен пик для частоты 1 кГц. При этом внешнее магнитное поле с индукцией $0,8$ Тл вносит незначительный вклад в ε' на всём диапазоне частот внешнего электрического поля.

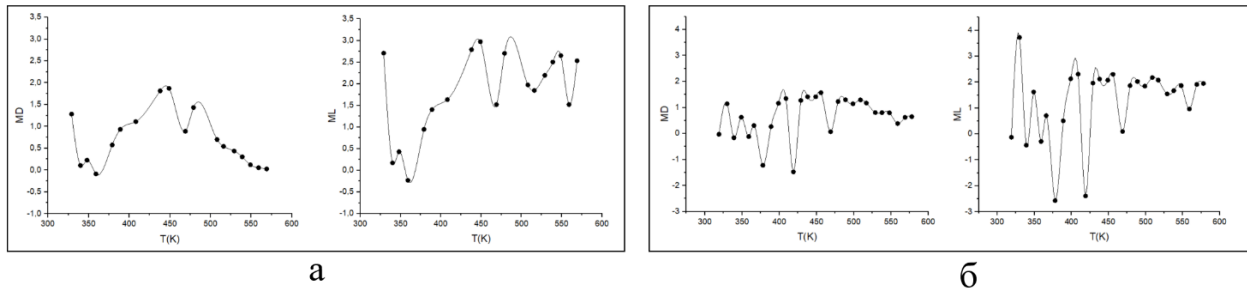


рис. 2 – Зависимости $MD(T)$ и $ML(T)$ для $TP NaNbO_3 - 0.75KNbO_3 - CdNb_2O_6$ в электрическом поле $f = 1$ кГц (а) и $f = 10$ кГц (б)

Из графиков на рисунке 2(а) можно сделать вывод, что магнитоэлектрический и магнитоэлектрический коэффициенты при частоте внешнего электрического поля 1 кГц принимают отрицательные значения при $T=350$ К. Так же установлено, что $MD(T)$ имеет тенденцию на снижение при температуре выше 480К, а $ML(T)$ на данном промежутке имеет резкие колебания в диапазоне от 1,3% до 2,8%. Пиковые значения для $MD(T)$ и $ML(T)$ достигаются при $T=450$ К и равны 1,87% и 2,97% соответственно.

Исследование магнитоэлектрического и магнитоэлектрического коэффициентов при частоте внешнего электрического поля 10 кГц (рис. 2, б) сопровождаются резкими скачками обеих величин в диапазоне от -3% до 4% при температуре 380–450К. При этом установлено, что $MD(T)$ и $ML(T)$ принимают минимальные значения при температурах $T = 380$ К и 420К и равны -1,22%, -1,47% и -2,57%, -2,39% соответственно. В интервале 450–580К магнитоэлектрический и магнитоэлектрический коэффициенты изменяются в диапазоне 1,57–0,65% и 2,30–1,54% соответственно, за исключением точек $T=470$ К и $T=560$ К, где происходит резкий спад обеих величин/

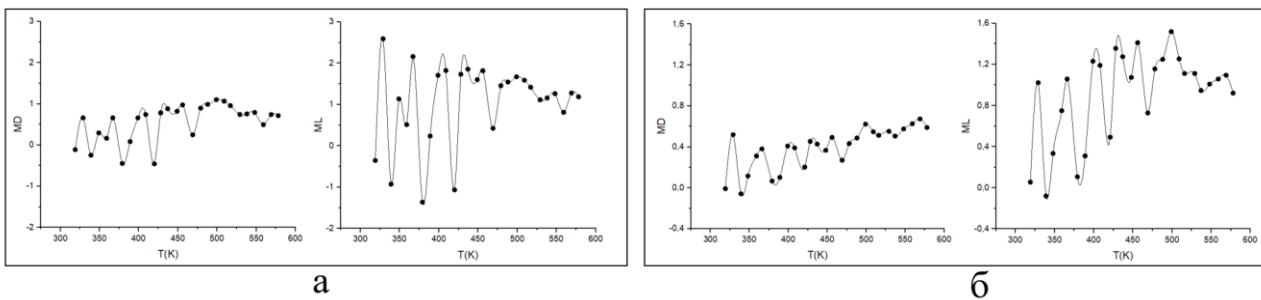


рис. 3 – Зависимости $MD(T)$ и $ML(T)$ для $TP NaNbO_3 - 0.75KNbO_3 - CdNb_2O_6$ в электрическом поле $f = 100$ кГц (а) и $f = 1$ МГц (б)

При частоте внешнего электрического поля 100 кГц магнитоэлектрический и магнитоэлектрический коэффициенты изменяются сильными колебаниями в температурном диапазоне 320-480К (рис. 3, а). Участок 480-580К характеризуется тенденцией на снижение для исследуемых величин с минимумом в точке $T=560$ К.

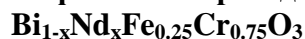
Также из графиков на рисунке 3 (б) можно сделать вывод о том, что магнитоэлектрический коэффициент слабо выражается под действием внешнего электрического поля с частотой 1 МГц. При этом, можно заметить, что $MD(T)$ возрастает на всём исследованном температурном интервале, достигая максимального значения 0,67% при температуре 570К. Вместе с этим обнаружено, что магнитоэлектрический коэффициент в электрическом поле с частотой 1 МГц обладает сильными колебаниями в промежутке 320-500К и в конечной точке достигает максимума 1,51%, но при $T>500$ К характеризуется снижением до 0,92%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ).

Список публикаций:

- [1] Gene H. Haertling PLZT electrooptic materials and applications – a review // *Ferroelectrics*. - 1987. - №75. - С. 25-55.
- [2] Charles Augustine, Xuanyao Fong, Kaushik Roy Dual Ferroelectric Capacitor Architecture and its Application to TAG RAM // *IEEE International Conference on Integrated Circuit Design and Technology*. - 2010. - С. 24-38.
- [3] А.В. Павленко, А.В. Турик, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, Г.М. Константинов Магнитоэлектрический эффект в керамике $Bi1/2La1/2MnO_3$ // *Письма в ЖТФ*. - 2013. - том 39, вып. 1. - С. 47-53.

Температуры магнитных фазовых переходов в твердых растворах



Пикуль Анастасия Денисовна

Дорофеева Вера Вячеславовна

Южный федеральный университет

Кубрин Станислав Петрович, к.ф.-м.н.

nasta.pikul.34@gmail.com

Были проведены исследования раствора на основе феррита висмута BiFeO_3 , который является потенциальным бессвинцовым сегнето-пьезоэлектрическим материалом. Относящийся к структурному типу перовскита, он характеризуется ромбоэдрической $R3c$ пространственной группой симметрии при комнатной температуре.

Методами мессбауэровской спектроскопии проведено определение температур магнитных фазовых переходов (T_N) и локальных состояний атомов железа в керамических образцах твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$).

Методом температурного сканирования были получены температурные зависимости амплитуды линий мессбауэровских спектров $\text{Im}(T)$ для всех образцов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$ (Рис. 1). Спад на данных кривых соответствует температуре магнитного фазового перехода T_N . Следует отметить, что при $x>0.2$ спад зависимости становится более резким. По кривым $\text{Im}(T)$ была проведена оценка значений T_N . Значений T_N обобщены в виде концентрационной зависимости и представлены на рис. 2.

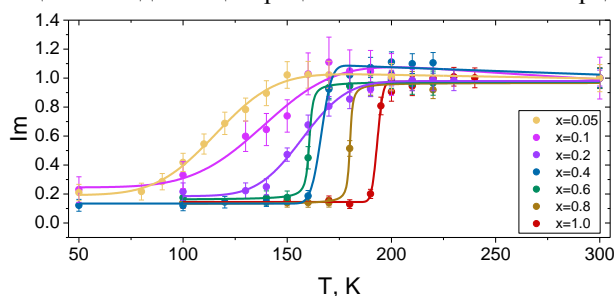


рис. 1. Зависимости амплитуды парамагнитных линий мессбауэровских спектров твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$ приведенные к их значениям при 300К.

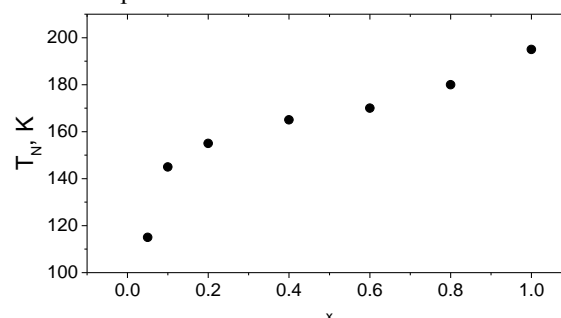


рис.2. Концентрационная зависимость T_N твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_3$.

Значение T_N для образца с $x=0.05$ примерно совпадает со значением наблюдаемым для BiCrO_3 [1]. В концентрационном диапазоне от $x=0.05$ до $x=0.4$ наблюдается резкое увеличение T_N . При $x>0.4$ значения T_N примерно линейно возрастают до $\approx 195\text{K}$ для $x=1.0$. При этом значение T_N для $x=1.0$ меньше значения полученного для NdCrO_3 (219K) [2]. Концентрационный диапазон $0.05 \leq x < 0.4$, в котором происходит резкое возрастание T_N совпадает с границами морфотропной области системы. Вероятно, при переходе из $R3c$ в $Rmna$ происходит изменение длин и углов связей в цепочках косвенного магнитного обменного взаимодействия, что приводит к увеличению обменной энергии и повышению значения T_N . Рост T_N при $x>0.4$ вероятно обусловлен уменьшением параметра ячейки при замещениях ионов Bi^{3+} ионами Nd^{3+} .

Список публикаций:

- [1].Belik A. A. *Magnetic properties of solid solutions between BiCrO_3 and BiGaO_3 with perovskite structures*// *Science and Technology of Advanced Materials* 2015, 16, 026003
- [2].Bartolomé F., Bartolomé J., Castro M., Melero J.J. *Specific heat and magnetic interactions in NdCrO_3* //*Phys. Rev. B* 2000, 62, 1058

Использование методов компьютерного зрения в металлографии алюминиевых сплавов

Подкин Егор Сергеевич

Котенков Павел Валерьевич, Катков Николай Николаевич, Пикалова Надежда Сергеевна, Рыльцев Роман Евгеньевич.

Институт металлургии УрО РАН

Котенков Павел Валерьевич к.х.н.

cherdancev_egor@mail.ru

Рассмотрена возможность применения алгоритмов компьютерного зрения, основанных на использовании сверточных нейронных сетей, для анализа изображений микроструктуры литых алюминиевых сплавов.

Одним из наиболее ярких и выдающихся достижений современных систем искусственного интеллекта, является развитие и внедрение систем компьютерного зрения (CV – computer vision) – программ и машин, способных производить обнаружение, отслеживание и классификацию объектов. CV-системы все более глубоко внедряются в различные сферы нашей жизни, в том числе и в науку. Одним из перспективных приложений CV в науках о материалах является разработка алгоритмов, позволяющих автоматически анализировать изображения, полученные в ходе металлографического анализа образцов методами оптической и электронной микроскопии. Действительно, на сегодняшний момент стандартный анализ металлографических шлифов требует вмешательства исследователя и больших временных затрат, связанных с распознаванием, классификацией и оконтуриванием различных объектов: границ зерен, межфазных границ, включений и т.п. Автоматизация данного процесса позволила бы на порядки сократить временные затраты и увеличить точность анализа. В данной работе рассматривается одна из частных задач в рамках обозначенной проблемы. Мы разрабатываем CV-систему для автоматизации анализа микроструктуры алюминиевых сплавов (Al, Al-Cu, Al-Zn). На первом этапе была поставлена задача – автоматизировать распознавание границ зерен и выделение их области.

Для решения задачи сегментации изображений использовалась нейронная сеть с архитектурой Mask R-CNN (regional CNN), являющаяся расширением Faster R-CNN – платформы для обнаружения объектов [1]. Использовалась модель на основе COCO-dataset (крупномасштабного набора данных для обнаружения, сегментации и подписи объектов), предобученная на множестве естественных изображений. Использование такой предварительно обученной сети позволяет быстро оптимизировать ее для решения конкретной задачи с использованием сравнительно малых наборов данных.

Исходный датасет условно можно разбить на 8 групп в зависимости от качества фотографий и количества зерен. В среднем в каждой группе оказалось от 6 до 10 фотографий. От каждой группы, в зависимости от ее размера, было отобрано по 1-2 фотографии для проверочного датасета. В итоге тренировочный составил 52 изображения, а проверочный – 14. При обучении с минимальным доверительным порогом 0,75 точность оконтуривания зерен оказалась в среднем на уровне 0,93.

В результате проделанной работы функционал нейросети был дообучен для обнаружения границ и области зерна на снимках микроструктуры алюминиевых сплавов. Уже на данном этапе такой подход может заменить метод сравнения с контрольной шкалой, метод подсчета зерен, метод подсчета пересечений зерен, планиметрический метод, повышая скорость обработки изображений микроструктуры сплавов в сотни раз. Результат работы нейросети на примере одной из микрофотографий тестового датасета представлен на *рис. 1*.



рис.1. Результат работы обученной нейросети.

Список публикаций:

- [1] K. He, G. Gkioxari, P. Dollár, R. Girshick, *Comput. Vis. Patt. Recognit.* 1703.06870 (2017).
- [2] A. Dutta, A. Zisserman, *ACM Int. Conf. Mult.* 2276–2279 (2019).

Механические свойства многослойного графена при сжатии и растяжении: атомистическое моделирование

Полякова Полина Викторовна

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Баимова Юлия Айдаровна, д.ф.-м.н.

polina.polyakowa@yandex.ru

Графен считается одним из наиболее перспективных материалов, поскольку обладает уникальными механическими и физическими свойствами. Известно, что графеновые волокна обладают хорошей эластичностью и регулируемым коэффициентом Пуассона [1], высокой прочностью [2,3], а благодаря своей пористой природе могут быть отличными кандидатами для хранения и адсорбции других элементов, например водорода или металлических наночастиц. Несмотря на обширность исследований в данной области, вопросы, связанные с механическим поведением графена при различных обработках, остаются открытыми. В связи с этим целью данной работы является исследование механических свойств многослойного графена в процессе двухосного сжатия вдоль осей x , y , и одноосного растяжения вдоль трех направлений.

Начальная структура представляет собой шесть листов графена, каждый из которых состоит из 3936 атомов углерода, с межслоевым расстоянием в два раза большим ($h = 7.85 \text{ \AA}$), чем у графита ($h_{\text{графит}} = 3.34 \text{ \AA}$). Рассматриваемое начальное межслоевое расстояние является нетипичным для графеновых структур и выбрано с целью создания новой объемной углеродной структуры с улучшенными свойствами. Размеры начальной структуры: $L_x = L_y \approx 100 \text{ \AA}$, $L_z \approx 47 \text{ \AA}$. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Постоянство температуры (300 К) в системе обеспечивает термостат Носе-Хувера. Для получения структуры скомканного графена проводится двухосное сжатие вдоль осей x и y при 300 К. Для исследования механических свойств проводится одноосное растяжение вдоль осей x , y и z с постоянной скоростью деформации 0.005 пс^{-1} . Все расчеты проводятся с использованием бесплатного программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO [4].

Показано, что в процессе двухосного сжатия в начале деформации наблюдается появление волн на поверхности графеновых листов, с увеличением деформации сжатия эти волны трансформируются в острые складки из-за Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между листами. Для сравнения такая же деформационная обработка проводится для одиночного листа графена, показано, что острые складки не образуются без присутствия других слоев графена.

Установлено, что поведение графеновых волокон зависит от направления растяжения и морфологии структуры, полученной в ходе сжатия. Так при растяжении вдоль оси x наблюдается переход от складок с острыми краями к структуре с гладкими складками. Каждый лист графена до степени деформации $\varepsilon = 0.62$ перестраивается так, что на поверхности остается одна складка. Кристаллический порядок в структуре сохраняется до $\varepsilon = 0.73$, дальнейшее растяжение приводит к образованию аморфной углеродной структуры. Критические деформация и напряжение составляют 1.0 и 172 ГПа соответственно.

При растяжении вдоль оси y по сравнению с растяжением по оси x , складки с острыми ребрами не разглаживаются до конца, но сгибы листов графена становятся мягче. Также наблюдается появление новых поперечных волн на складках, полученных в результате сжатия. Разрыв структуры происходит при критических значениях деформации и напряжения 1.18 и 144 ГПа соответственно.

При растяжении вдоль направления z , структура демонстрирует наибольшую пластичность. Укладка листов графена вдоль оси z , позволяет им легко скользить друг по другу и складываться в более плотную укладку в направлении растяжения. Образование поры наблюдается при деформации 1.96 и напряжении 108 ГПа

Показано, что сжатый многослойный графен не является изотропным. Структурные особенности, сформировавшиеся в результате сжатия многослойного графена, кардинальным образом влияют на его прочность и пластичность при растяжении. Таким образом, управляя укладкой слоев в многослойном графене, можно управлять его физическими и механическими свойствами.

Список публикаций:

[1] Xu X., Zhang Q., Yu Y., Chen W., Hu H., Li H. // *Advanced Materials*. 2016. V. 28. P. 9223–9230

[2] Baïmova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., Zhou K. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015. V. 48. P. 095302.

[3] Baïmov, J.A., Polyakova P V., Shcherbinin S.A. // *Fibers*. 2021. V. 9. P. 85.

[4] Stuart S.J., Tutein A.B, Harrison J.A. // *Journal of Chemical Physics*. 2000. V. 112. P. 6472–6486.

Исследование механизмов образования соединений Dy и Bi при синтезе многослойных наноструктур DyCo/Bi/Pu

Спечев Юрий Владимирович

Яковчук Виктор Юрьевич, Патрин Геннадий Семенович

Сибирский федеральный университет

Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН

Косырев Николай Николаевич, к.ф.-м.н.

yuryspechev@yandex.ru

Во многих сферах электроники материалы с заданными магнитными свойствами на основе слоистых наноструктур с использованием d и f металлов представляют собой большой интерес. Такие материалы могут быть использованы при создании носителей информации с высокой плотностью записи, новых типов магниторезистивной памяти и высокочувствительных датчиков магнитного поля [1]. В настоящее время межслоевые взаимодействия в многослойных системах с немагнитной полуметаллической прослойкой являются мало изученными. Работа с такими системами актуальна в рамках исследования спин-вентильных структур и эффекта гигантского магнитосопротивления [2]. Одним из примеров такой структуры может служить система $Dy_xCo_{1-x}/Bi/Pu$, в которой висмут использован в качестве немагнитной прослойки, поскольку обладает рядом необычных физических свойств. Однако при синтезе таких систем на границе раздела зачастую образуются соединения, которые оказывают существенное влияние на интегральные магнитные свойства всей наноструктуры. Ранее, нами было обнаружено нетривиальное температурное поведение намагниченности в таких системах [3], которое мы связали с возможным образованием пниктогенидов- соединений диспрозия и висмута в интерфейсе DyCo-Bi. В настоящей работе, мы более детально рассмотрим эту проблему.

Синтез структур $Dy_xCo_{1-x}/Bi/Pu$ проводился методом термического испарения в вакууме (базовый вакуум составил $2 \cdot 10^{-6}$ mbar) и включал в себя последовательное нанесение слоев Pu ($Ni_{1-x}Fe_x$ 18 < x < 23 ат. %) висмута и сплава Dy_xCo_{1-x} (17 < x < 26 ат. %). Для исследования структуры интерфейса $Dy_xCo_{1-x} - Bi$ были проведены измерения спектров эллипсометрических параметров Ψ и Δ на эллипсометре «Спектроскан» в спектральном диапазоне $E=2-5$ эВ.

Для точного определения вида соединения были проведены эллипсометрические измерения и решена обратная задача. Для аппроксимации эллипсометрических данных использовалась многослойная модель [4], в которой коэффициенты Френеля каждого последующего слоя связаны с коэффициентами предыдущего следующим рекуррентным соотношением:

$$R_{j+1} = \frac{r_{j+1}(1 - r_j r_{j+1}) + (r_j - r_{j+1})X}{1 - r_j r_{j+1} + r_{j+1}(r_j - r_{j+1})X} \quad (1)$$

где $X = \exp(-2i\delta)$, δ - фазовая толщина соответствующего слоя, r_i - коэффициенты Френеля соответствующих границ раздела для p- и s- поляризаций света

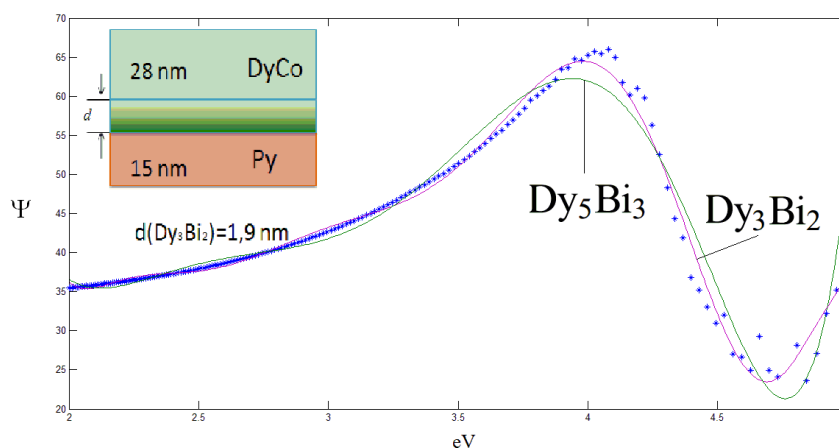


рис.1. Спектр эллипсометрического параметра Ψ для трехслойной пленки $Dy_xCo_{1-x}/Bi/Pu$. На вкладке показаны параметры слоев, используемые при решении обратной задачи эллипсометрии

Однако, если учитывать в модели, что между слоями – резкая граница раздела, такая модель не описывает эллипсометрический спектр. Данный факт подтверждает предположение [3] о возникновении интерметаллического слоя между Du_xCo_{1-x}/Bi . Для учета такого слоя в модели был использован метод эквивалентной пленки [4], заключающийся во введении в многослойную модель дополнительного слоя, который аппроксимирует интерметаллид смесью двух материалов. На рисунке 1 показан эллипсометрический спектр параметра Ψ , а также модельные кривые для соединений Du_3Bi_3 и Du_3Di_2 . Можно отметить, что модель для слоя, представляющего собой смесь висмута с диспрозием в соотношении 2:3 лучше аппроксимирует экспериментальные данные.

Таким образом, в данной работе на основании анализа эллипсометрических спектров, получено подтверждение образования интерметаллического слоя между Du_xCo_{1-x}/Bi , а так же рассмотрена его предполагаемая структура и механизм образования. Изучение магнитных свойств и структуры подобных межслоевых соединений позволит не только глубже понять механизм и природу образования данных структур, но позволит предсказывать и создавать материалы с заданными магнитными свойствами.

Список публикаций:

- [1] Огнев, А. В. *Анизотропия и микромагнитная структура низкоразмерных ферромагнетиков: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.11 / Огнев Алексей Вячеславович. – Владивосток, 2016. – С. 276.*
 [2] Binns C. *Magnetism at surfaces and interfaces // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. – 2001. – С. 357-392.*
 [3] Kosyrev N.N., Yakovchuk V.Yu., Patrin G.S., Komarov V.A., Volchenko E.N., Tarasov I.A. *Optical and magnetic properties of the $Du_xCo_{1-x}/Bi/Py$ trilayers Technical Physics Letters Vol. 47, Is. 2, P. 107*
 [4] Aspnes D.E., J.B. Theeten, F. Hottier // *Phys. Rev. B. – 1979. – V. 20. – № 8. – P. 3292-3304*

Формирование ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры в жаропрочных никелевых сплавах

Степухов Егор Михайлович

Степухов Егор Михайлович, Галиева Эльвина Венеровна, Классман Екатерина Юрьевна

Уфимский университет науки и технологий

Галиева Эльвина Венеровна, к.т.н.

egorstepukhov@mail.ru

Ультрамелкозернистая (УМЗ) и нанокристаллическая (НК) структура позволяет использовать никелевые материалы как промежуточную прокладку между свариваемыми под давлением в температурно-скоростных условиях сверхпластичности заготовками из, например, одноименных сплавов и получать качественные неразъемные соединения. Из-за низких технологических свойств этих сплавов с исходной крупнозернистой (КЗ) структурой для формирования НК структуры стали использовать такой метод интенсивной пластической деформации (ИПД), как кручение диска под давлением. Целью работы являлось исследование влияния различных методов ИПД на формирование в ЖНС ультрамелкозернистой и нанокристаллической структуры.

В качестве материалов исследования были выбраны деформируемые жаропрочные никелевые сплавы: ЭК79 и ЭП975.

По результатам исследования показано, что в процессе деформационно-термической обработки (ДТО) с поэтапным снижением температуры обработки в двухфазной $\gamma+\gamma'$ -области исходная КЗ структура в никелевых сплавах ЭП975 и ЭК79 трансформируется в УМЗ структуру дуплексного типа с размером зерен матрицы (γ -фазы) для ЭП975 ~0,6 мкм (рис. 1а), для ЭК79 ~0,3 мкм (рис. 1б).

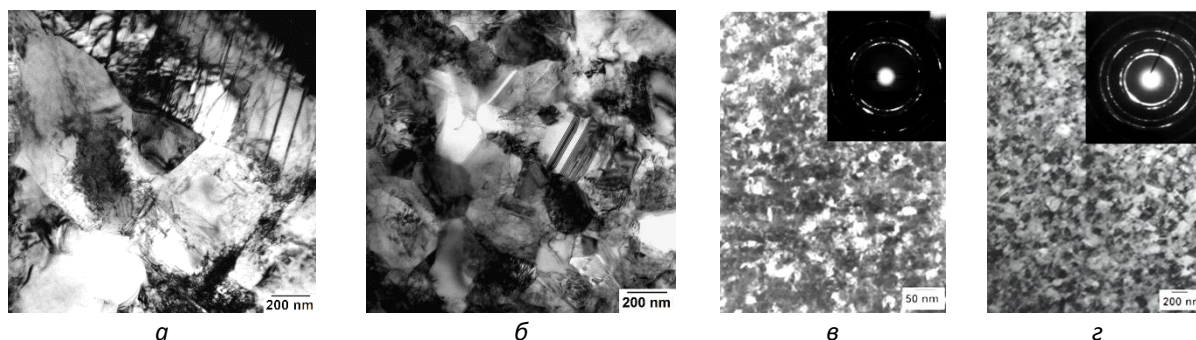


рис. 1. Микроструктура сплавов после: ДТО а – ЭП975, б – ЭК79 и после ИПДК в - ЭП975, г - ЭК79

ИПД кручением на наковальне Бриджмена при 5 оборотах приводит к формированию во всём объёме деформируемого материала НК структуры со средним размером зерен матричной γ -фазы: для сплава ЭП975 – 30...50 нм (рис. 1в) и 50...60 нм для сплава ЭК79 (рис. 1 г).

По результатам измерений установлено, что с измельчением размера зерна до УМЗ состояния микротвёрдость возрастает на ~17% для ЭП975 и на ~26% для ЭК79, а с увеличением числа оборотов до 5 наблюдается рост микротвёрдости: на ~37% для ЭП975 и ~28% для ЭК79.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-79-00271. Микроструктурные исследования осуществляли на оборудовании Центра Коллективного Пользования ИПСМ РАН.

Тепловые свойства пористых кремниевых наноматериалов

Теплинская Анастасия Сергеевна

Федоров Александр Семенович

Сибирский федеральный университет

Федоров Александр Семенович

Anastasiateplinskaia@gmail.com

Нанопористый кремний представляет собой твердый материал с пористой структурой, состоящей из пор размером менее 100 нм. Благодаря уникальной гибкости физико-химических свойств (пористость, размер пор, пассивация внутренней поверхности различными веществами и др.) пористый кремний находит применение в различных областях. Например, пористый кремний уже используют в химических и биохимических сенсорах, в системе подачи лекарственного средства в определенный участок тела, в оптоэлектронике, в биодетекции микроРНК, при создании топливных элементов, в литий-ионных аккумуляторах, в термодатчиках и др.

Основной вопрос данного исследования заключается в том, чтобы определить зависимость между структурой нанопористого кремния и его тепловыми свойствами. В недавнем экспериментальном исследовании [1] уже изучали 3ω методом тепловые свойства нанопористых материалов на основе кремния, где было показано нелинейное возрастание теплоемкости, нелинейное уменьшение теплопроводности в зависимости от степени пористости материала и наличия пассивированной внутренней поверхности. В нашем исследовании были созданы модели наноструктурного кремния, показанные на (рис.2), и использован расчётный метод молекулярной динамики (МД) для этих моделей. МД отслеживает временную эволюцию системы путем интегрирования уравнений движения атомов. Расчёты были выполнены с помощью крупномасштабного атомно-молекулярного массивно-параллельного симулятора (LAMMPS). Были получены данные для теплоемкости, теплопроводности и плотности фононных состояний моделей нанокремния с учетом пассивации внутренней поверхности ионами -H, -OH, -O [2].

Установлено, что теплоемкость кремниевых пористых наноматериалов монотонно возрастает до 30% с увеличением площади пористой внутренней поверхности и при ее пассивации ионами, что показано на (рис.1). Это явление объясняется смещением фононной плотности состояний исследуемых материалов в низкочастотную область спектра. Смещение обусловлено большой внутренней поверхностью наноматериала и, как следствие, сохранением тепловой энергии локальных колебательных мод пассивирующих ионов благодаря большой амплитуды колебания за счет «размягчения» их химической связи. Последнее было подтверждено путем расчёта плотности фононных состояний моделей нанопористого кремния с различной площадью внутренней поверхности и пассивации различными ионами.

Также показано, что теплопроводность кремниевых наноматериалов зависит от степени их пористости и может существенно изменяться при пассивации их внутренней поверхности различными ионами, что показано на (рис.1). Показано, что в различных моделируемых типах пористого кремния теплопроводность изменяется на 1–2 порядка по сравнению со значением для объемного кремния. В то же время установлено, что характер пассивации внутренних поверхностей нанокремния влияет на теплопроводность. Например, пассивация поверхностей водородом существенно не изменяет этот параметр, тогда как пассивация ионами кислорода снижает его в среднем в два раза, а пассивация гидроксид ионами увеличивает теплопроводность в 2–3 раза.

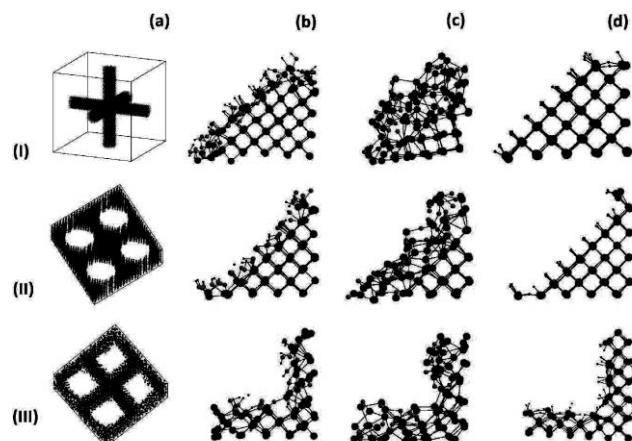


рис. 2. Модели пористого кремния. Ряд I — аэрокристалл, ряд II — круглая пора, ряд III — квадратная пора. Столбцы соответствуют (a) исходной структуре, (b) -OH-пассивации, (c) -O-пассивации и (d) -H-пассивации.

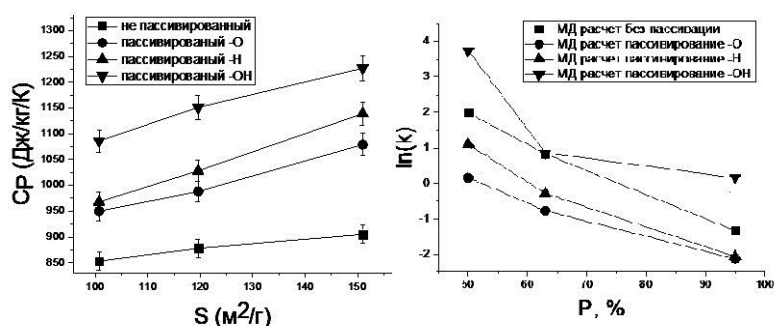


рис.1. Слева данные МД расчета теплоемкости для моделей в зависимости от площади внутренней поверхности S . Справа представлен натуральный логарифм теплопроводности для моделей с разной пористостью P . Квадраты — результат моделирования МД для случая без покрытия; круги показывают моделирование МД с покрытием -O; треугольники, направленные вверх, показывают моделирование МД покрытием -H; и треугольники, направленные вниз, показывают моделирование МД с покрытием -OH.

Данные МД расчета согласуются с имеющимися экспериментальными значениями. Результаты этого исследования могут быть использованы для разработки наноматериалов с улучшенными тепловыми характеристиками для различных приложений, в том числе для термодатчиков и накопления тепловой энергии.

Работа была поддержана грантом Российского научного фонда «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» (региональный конкурс), N23-12-20007

Список публикаций:

- [1] Erfantalab S., Parish G., Keating A. Determination of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat capacity of porous silicon thin films using the 3ω method //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2022. – Т. 184. – С. 122346.
 [2] Fedorov A. S., Teplinskaja A. S. Thermal properties of porous silicon nanomaterials //Materials. – 2022. – Т. 15. – №. 23. – С. 8678.

Исследование структуры и механических свойств жаростойких покрытий из металломатричных композиционных материалов на основе систем Co – SiC – ZrN

Широбокова Анна Сергеевна
 Харанжевский Евгений Викторович

Удмуртский государственный университет
 Харанжевский Евгений Викторович, д.т.н.
anna362100@gmail.com

В настоящее время назрела проблема создания жаростойких материалов для эксплуатации при температурах свыше 1000°С. Так, например, во время работы внутри турбины современных авиадвигателей температура достигает 1150°С. Торец лопаток, входящих в конструкцию двигателя, подвергается разрушению

из-за сильного перегрева и контакта внешней оболочкой турбины. И для того, чтобы защитить ее от разрушения, необходимо создание твердого жаростойкого керамического покрытия, которое будет наноситься на торец. Разработано множество различных методов нанесения керамических покрытий: магнетронное среднечастотное распыление мишеней на основе сплавов циркония с редкоземельными металлами с последующим плазмохимическим осаждением керамики в среде аргонокислородной плазмы [1], шликерно-обжиговая технология получения жаростойких эмалевых покрытий [2], нанесение основного металлического жаростойкого подслоя и верхнего керамического теплозащитного слоя с последующей лазерной обработкой [3] и другие. Таким образом, существует немало методов нанесения жаростойких керамических покрытий. Наибольший интерес в настоящее время представляют процессы лазерной обработки покрытий, так как они позволяют обеспечить равномерное проплавление поверхностного слоя на заданную глубину и наилучшим образом подходят по технологическим параметрам: не требуют применения вакуумных камер и обладают высокой производительностью.

В рамках данной работы была поставлена следующая цель: создание жаростойких покрытий из металломатричных композиционных материалов на основе систем Co – SiC – ZrN. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: исследование структурно-фазового состава керамических покрытий на поверхности стали; исследование влияния химического состава на жаростойкость; исследование влияния добавки Cr₂AlC на жаростойкость.

В статье [4] было показано, что катастрофическое разрушение атомарно-слоистых керамических материалов, таких как Cr₂AlC, можно эффективно преодолеть, не только подавляя рост трещин вдоль слабо связанных плоскостей, но и залечивая их по мере их образования. Например, вдавливанием нестесненных образцов показали, что даже небольшого пуассоновского расширения кристалла по нормали к слабосвязанным базисным плоскостям достаточно, чтобы вызвать зарождение и быстрый рост трещин вдоль этих плоскостей. Тем не менее, вдавливание этих материалов в условиях небольшого деформационного ограничения по нормали к слабосвязанным базальным плоскостям приводит к короблению и перегибу связей между несколькими параллельными трещинами и образованию перегибов. Как только образуется изломная полоса, поверхности части трещины, лежащей внутри изломной полосы, подвергаются постоянному наклону, скручиванию и закрытию, что приводит к физическому заживлению. Поэтому в качестве добавки использовался Cr₂AlC, который в теории должен снижать количество трещин в получаемом керамическом покрытии.

Смесь порошков Co – ZrN – SiC в соотношении 25% (весовых) : 45% : 30% соответственно наносили на поверхность. Выбор компонентов обусловлен тем, что цирконий и кремний образуют на поверхности пленку оксидов, обеспечивающие жаростойкость покрытий, а кобальт в данном случае выступает в качестве матрицы. Улучшающая свойства добавка Cr₂AlC вводилась в количестве 0%, 1%, 4%, 10%, 20% от общей массы смеси. Перед нанесением на подложку из стали смесь порошков смешивали со спиртовым раствором канифоли до образования однородной суспензии при объемном соотношении компонентов 1:1. Далее полученная суспензия наносилась на поверхность образца. Для лазерного сплавления использовали импульсный иттербиевый оптоволоконный лазер номинальной мощностью 50 Вт с длиной волны 1,065 мкм и рабочую камеру, которую продували аргоном.

Рентгеноструктурные исследования образцов были выполнены с использованием дифрактометра ДРОН-6М при комнатной температуре. Использовали Co-Kα излучение. Сканирование углов 2θ осуществлялось с шагом 0,02 град. Время выдержки в каждой точке составляло 5 с. Растровое изображение поверхности получали на сканирующем электронном микроскопе FEI INSPECT S50 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для определения жаростойкости использовался гравиметрический метод с выдержкой в печи при 900°C в течение 30 мин в атмосфере воздуха.

Согласно рис. 1 наименьшее количество железа (1,71 атомных %), вышедшего на поверхность покрытий после выдержки в печи в ходе исследования спектров методом EDX, имеет образец, в состав которого входит 10% добавки. Таким образом, его защитные свойства лучше, чем у остальных образцов, так как сплошность этого покрытия намного выше. Гравиметрические исследования показали, что наименьший прирост массы имеет образец с 10% добавки – 0,0245 г. Это говорит о том, что на поверхности покрытия образуется минимальное количество окислы и что его жаростойкие свойства существенно выше, чем у остальных образцов. Рентгеноструктурный анализ показал наличие следующих фаз во всех образцах: ZrN, ZrC, CoSi, SiC. Карбид циркония обладает высокой коррозионной стойкостью, устойчивостью к сильным кислотам и щелочам. Нитрид циркония при сплавлении с алюминием повышает твердость из-за перестройки структуры. Силицид кобальта медленно окисляется кислородом и водяным паром при 1200°C, устойчив к действию азотной кислоты и концентрированной серной, однако растворим под действием соляной. Карбид кремния имеет очень высокую жаропрочность, водяным паром окисляется лишь при 1300°C, однако хорошо взаимодействует с кислотами и щелочами. Таким образом, обнаруженные фазы имеют хорошие свойства по защите от действия агрессивной среды.

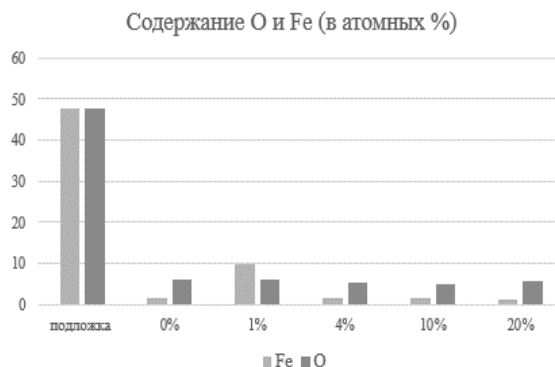


рис.1. Диаграмма содержания железа в образцах после выдержки

Результатом работы являются данные энергодисперсионного, рентгеноструктурного и гравиметрического анализа, на основе которых можно сделать следующие выводы:

1. Добавление Cr_2AlC в состав покрытий на основе $\text{Co} - \text{ZrN} - \text{SiC}$ увеличивает термостойкость покрытий, но увеличивает протяженность трещин покрытий, сформированных в процессе лазерного сплавления. Оптимальное содержание Cr_2AlC составляет 10%.

2. Механизм улучшения защитных свойств покрытий при добавлении Cr_2AlC связан с улучшением трещиностойкости покрытий при их медленном нагреве в печи в ходе испытаний на жаростойкость.

3. Добавление Cr_2AlC в состав приводит к уменьшению шероховатости покрытий.

4. Защитные свойства покрытий при высоких температурах связаны с формированием на поверхности пленки из оксидов циркония и кремния.

Список публикаций:

[1] Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°C [Электронный ресурс]. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vybor-keramicheskogo-materiala-dlya-teplozaschitnyh-pokrytiy-lopatok-aviatsionnyh-turbin-na-rabochie-temperatury-do-1400-s> (дата обращения 02.06.2022).

[2] Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей [Электронный ресурс]. – URL: https://journal.viam.ru/ru/system/files/uploads/pdf/2016/2016_4_3_0.pdf (дата обращения 02.06.2022).

[3] Современные материалы, применяемые в машиностроении [Электронный ресурс]. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_38278372_50309884.pdf (дата обращения 02.06.2022).

[4] Room temperature crack-healing in an atomically layered ternary carbide [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.abg2549> (дата обращения 03.06.2022).