



**Министерство образования и науки Российской Федерации
Институт структурной макрокинетики РАН
CIRIMAT (Центр межуниверситетских исследований материалов,
г. Тулуза, Франция)
Международный центр материаловедения Карагандинского
государственного технического университета
Восточно-Казахстанский государственный технический университет
(г. Усть-Каменогорск)
Комитет по образованию и делам молодежи администрации
Алтайского края
Алтайское отделение Международной Академии наук высшей школы
Сибирское отделение Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова
УНПЦ "Композит" АлтГТУ
Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова**

**ТРУДЫ XII МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
«ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ И ПРИКЛАДНОЕ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

**Изд-во АлтГТУ
Барнаул • 2015**

УДК 620.22-419.8

Труды XII Международной научной школы-конференции "Фундаментальное и прикладное материаловедение" / под ред. В. Б. Маркина ; Алт. гос. тех. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2015. – 97 с. ; ил.

ISBN 978-5-7568-1148-3

Представлены избранные статьи участников XII Международной научной школы-конференции "Фундаментальное и прикладное материаловедение", прошедшей в Алтайском государственном техническом университете им И.И. Ползунова в сентябре 2015 г. Выпуск сборника и его редакция проведены в соответствии с решением оргкомитета конференции.

Редактор сборника доктор технических наук, профессор Маркин В.Б. – председатель оргкомитета конференции.

ISBN 978-5-7568-1148-3

© Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, 2015



Уважаемые читатели!

В этом сборнике представлены труды XII международной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение», проводимой по плану Министерства образования и науки Российской Федерации в Алтайском государственном техническом университете имени И.И. Ползунова.

Одним из перспективных направлений науки и техники XXI в. по праву считается сфера высоких технологий, базирующаяся на современном материаловедении. Нельзя представить технический прогресс без расширения класса конструкционных материалов, которые, как правило, появляются в результате исследований, проводимых учеными-материаловедами на различных уровнях: макро-, микро-, мезо-, и нано. Совокупность фундаментальных и прикладных исследований позволяет решать сложные материаловедческие проблемы, приводить их на уровень разработки и инновационного внедрения технологических решений. В последние годы интересы ученых направлены на передний край высокотехнологичных приоритетных направлений, к которым относятся развитие нанотехнологий и наноматериалов, формирование и развитие инфраструктуры nanoиндустрии. Результатом таких исследований можно считать новые рецептуры высококачественных сталей, новые технологии создания композиционных материалов и покрытий, успехи медицинской техники, электроники и компьютерной техники.

Этому направлению соответствует и деятельность научных школ Алтайского государственного технического университета, признанного центра материаловедения не только в нашей стране, но и за рубежом. Синтез фундаментальной и прикладной направленности материаловедения отражен в статьях, опубликованных в этом сборнике.

Хотелось, чтобы разработки, представленные молодыми и маститыми учеными на нашей конференции, прошли по пути от научной до «потребительской» реализации идеи, что особенно важно сейчас, когда решен вопрос о коммерциализации вузовской науки и страна ждет от всех нас инновационного развития при создании новых материалов, изделий и образцов современной техники.

Желаю творческих успехов руководителям научных школ и авторам представленных в сборнике публикаций.

**Доктор технических наук,
профессор**

В.Б. Маркин

УДК 620.17:669.24

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖАРОСТОЙКИХ
КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ
СПЛАВА ЖС6У В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ОТЖИГОВ**

Н. И. Афанасьев, О. К. Лепанова, В. Д. Китлер

*Томский научный центр СО РАН, отдел структурной макрокинетики,
Томск, Россия*

Исследованы структурные и химические превращения в жаростойких покрытиях и поверхностных слоях сплава ЖС6У в процессе высокотемпературных отжигов и ползучести. Показано, что нанесение дополнительного керамического покрытия увеличивает на 10% время до разрушения образцов из сплава ЖС6У в процессе высокотемпературной ползучести на воздухе.

Ключевые слова: жаростойкие покрытия, сплав ЖС6У, высокотемпературный отжиг, ползучесть, структурные превращения

К основным проблемам современного материаловедения жаропрочных сплавов относится повышение их стойкости к воздействию окружающей среды. Один из путей решения этой проблемы заключается в применении защитных покрытий.

Под действием высокой температуры химический состав и структура покрытия, как и сплава, существенно изменяются вследствие протекания диффузионных процессов. Диффузия компонентов системы защиты в сплав уменьшает его прочность и сопротивление ползучести, а диффузия компонентов сплава в покрытие снижает его жаростойкость. Кроме того, диффузионные потоки примесей по внутренним поверхностям раздела сами по себе оказывают влияние на рекристаллизацию, ползучесть, проскальзывание по границам зерен и порообразование [1].

Изучение закономерностей деградации структуры покрытия имеет большое значение для разработки оптимальных систем защиты и методов их нанесения. Интерес представляет также изучение влияния покрытий на механические свойства жаропрочных сплавов.

Для защиты сложнолегированных жаропрочных сплавов на никелевой основе широкое применение получили жаростойкие покрытия на основе системы Ni(Co)-Cr-Al-Y [2]. Исследования показали [3], что эти покрытия не предотвращают полностью проникновение кислорода к поверхности сплава. Это приводит к внутреннему окислению сплава под покрытием и к снижению его защитных свойств.

В настоящей работе для предотвращения внутреннего окисления использовали двухслойные покрытия. На подготовленную поверхность сплава ЖС6У наносили

первый (внутренний) слой из сплава Ni-20%Cr-13%Al-0,5%Y (масс. %). Второй (внешний) слой состоял из керамики: 40%Y₂O₃-40%ZrO₂-10% Cr₂O₃-10% Al₂O₃. Толщина внутреннего покрытия составляла около 100 мкм, внешнего – 50. Покрытия получали методом вакуумной плазменной технологии высоких энергий [4]. Механические испытания на растяжение и ползучесть проводили при 1273 К в вакууме 10⁻³ Па и в воздушной атмосфере. Использовали плоские образцы с головками с размером рабочей части 2×3×20 мм³. Структурные и химические превращения в приповерхностных слоях сплава и в покрытиях в процессе отжига и ползучести изучали методами рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов, оптической и электронной микроскопии.

На рисунке 1 а, б представлен общий вид двухслойного покрытия и поверхностного слоя сплава ЖС6У после различного времени отжига на воздухе при 1273 К. Длительный отжиг приводит к деградации структуры керамического покрытия. После 50 часов отжига покрытие разрыхляется, в нем образуются поры и микротрещины, наблюдается разрушение и отслоение покрытия. После 80 часов отжига на воздухе керамическое покрытие полностью выгорает.

На поверхности сплава ЖС6У и в меньшей степени на покрытии из сплава Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y образуется окалина, которая с увеличением времени отжига разрыхляется и отслаивается. После 100 ча-

сов отжига на воздухе покрытие на основе Ni утоняется на 10–15 %, но остается компактным и сохраняет защитные свойства. Между покрытиями, а также между внутренним покрытием и сплавом образуются диффузионные зоны (рисунок 1). Зависимость ширины диффузионной зоны от времени отжига подчиняется параболическому закону. Скорость роста диффузионной зоны в процессе ползучести в 3–4 раза меньше, чем при отжиге без нагрузки. Это может быть связано со сжимающими напряжениями, возникающими в поперечном сечении образца в процессе ползучести. Сплав ЖС6У имеет дендритную структуру (рисунок 1а). Основными упрочняющими фазами являются γ' (Ni₃Al) и карбиды (преимущественно) Cr₇C₃ (рисунок 1 д). Объемная доля γ' - фазы составляет около 55%, частицы размером 0,1–0,3 мкм имеют кубическую форму (рисунок 1д). Встречаются крупные частицы γ' - фазы и эвтектики γ'/γ размером до 10 мкм. При всех режимах термообработки топологические плотноупакованные фазы в сплаве не наблюдали. Размер зерен в сплаве после 4 часов гомогенизирующего отжига при 1273К составляет 30–40 мкм. Частицы карбидов имеют форму пластин и стержней длиной до 15 мкм и толщиной до 5 мкм (рисунок 1 д). В процессе отжига и ползучести при 1273 К наблюдается коалесценция зерен и фаз в сплаве. После 50 часов отжига размер зерен увеличивается в два раза, а размер частиц γ' - фазы достигает 0,8-1 мкм.

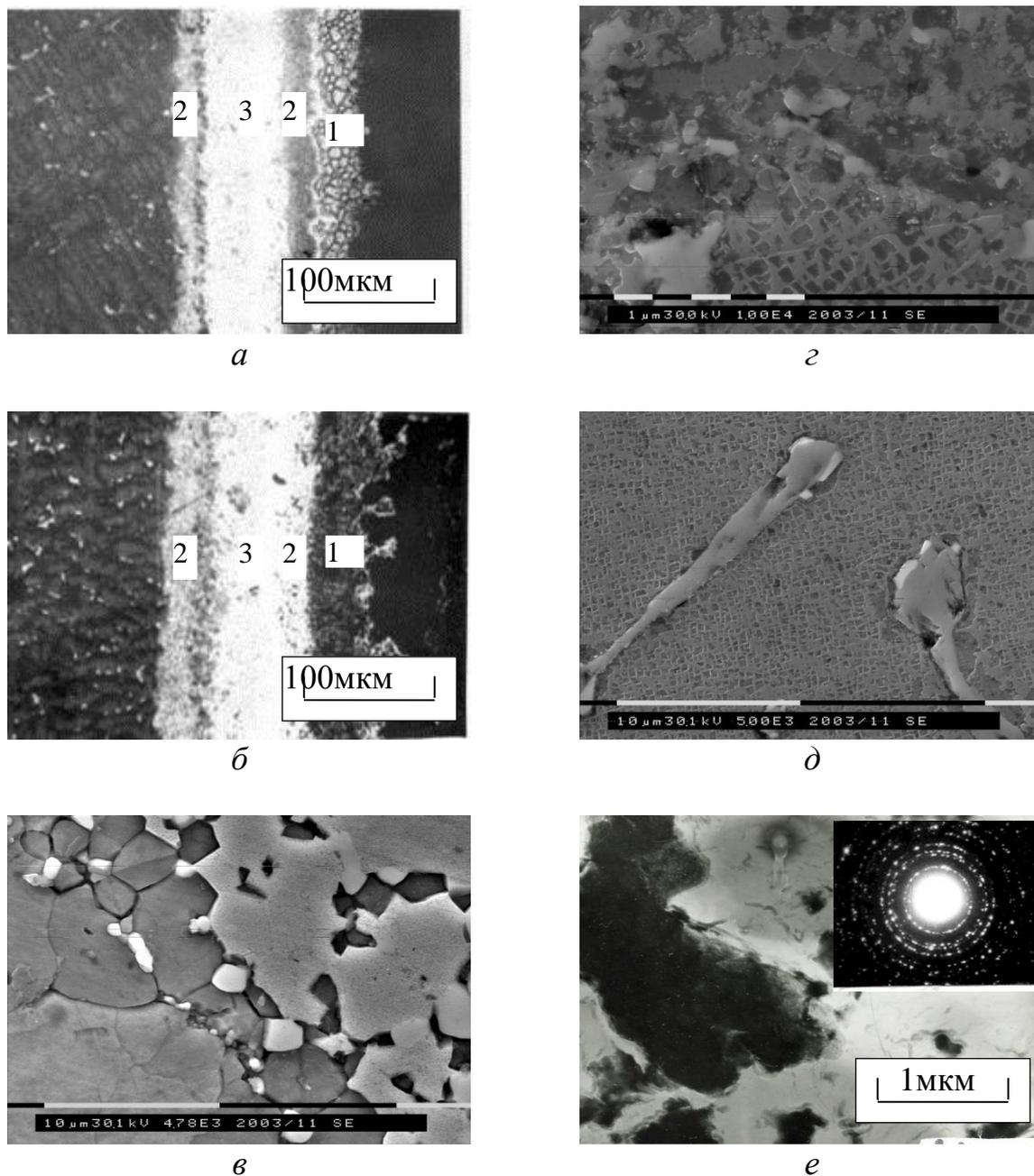


Рисунок 1 – *a, b* – структура двухслойного покрытия после 4 и 50 часов отжига при 1273 К соответственно, 1 – покрытие из керамики, 2 – диффузионные зоны, 3 – покрытие из сплава Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y, *в* – Зеренная структура керамического покрытия после четырех часов отжига, *г* – структура между покрытием Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y и сплавом, *д* – карбиды и γ' – фаза в сплаве ЖС6У после 4 ч. отжига, *е* – оксиды в сплаве под покрытием с микроэлектронограммой

После нанесения оба покрытия имеют ультрамелкозернистую структуру с размером зерен и фаз

0,2 – 0,3 мкм. Зеренная структура в покрытии Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y обладает большей термической

стабильностью. Отжиг в течение четырех часов при 1273К приводит к увеличению среднего размера зерен в этом покрытии до одного мкм (рисунок 1з), а после 50 часов – до 2.2 мкм. В покрытии из керамики $Y_2O_3 - ZrO_2$ средний размер зерен составляет 5 (рисунок 1в) и 15 мкм после соответствующих термообработок. Методом рентгеноструктурного анализа в первом покрытии обнаружены фазы: NiAl, Ni₃Al и свободный хром. Набор обнаруженных фаз характерен для всех исследованных состояний, однако распределение относительной интенсивности линий в зависимости от термообработки изменяется. Относительная интенсивность рентгеновских линий фазы NiAl уменьшается, а фазы Ni₃Al – увеличивается. Уменьшение количества фазы NiAl связано с расходом алюминия на образование окислов Al₂O₃ и с диффузией алюминия в сплав. В покрытии на основе керамики $Y_2O_3 - ZrO_2$ обнаружены фазы: Y₂O₃, Cr₂O₃, ZrO₂, α - Al₂O₃.

На рисунке 2 показано распределение легирующих элементов в покрытиях и приповерхностном слое сплава. Наблюдается повышенное содержание алюминия и титана между сплавом и покрытием. Это может быть связано с диффузией алюминия из покрытия в сплав, что приводит к увеличению объемной доли γ' -фазы и с проникновением кислорода к поверхности сплава с образованием окислов титана. Данные электронной микроскопии подтверждают последнее

предположение (рисунок 1е).

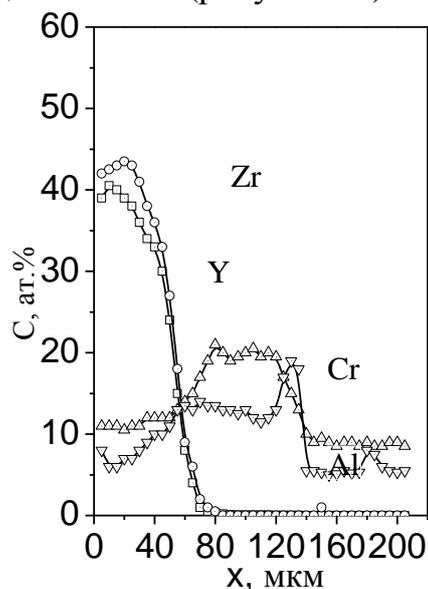


Рисунок 2 – Зависимость концентрации элементов в покрытиях и в приповерхностном слое сплава ЖС6У от глубины.

В сплавах с однослойным покрытием окисление поверхности сплава под покрытием начинается после 5–10 часов после начала отжига или ползучести на воздухе при 1273К. В сплаве с двухслойным покрытием образование окислов задерживается на 40–50 часов. В течение этого времени в керамическом покрытии образуются сквозные поры, кислород проникает к поверхности первого покрытия и диффундирует сквозь него. На поверхности сплава ЖС6У под покрытием Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y образуются окислы титана и никеля. Структура окислов показана на рисунке 1з.

Предел длительной прочности сплава ЖС6У без покрытия, с однослойным и двухслойным покрытиями при 1273 К в вакууме на временной базе 100 часов без учета

сечения покрытия составляет 170 МПа. Покрытия при 1273К обладают низким пределом прочности при активном нагружении (3-5 МПа), поэтому при учете сечения покрытия длительная прочность образцов уменьшается [5]. Испытание на воздухе при тех же условиях приводит к уменьшению времени до разрушения образцов без покрытия до 50 часов, а с однослойным покрытием из сплава Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y до 80 часов. Различие между временем до разрушения при испытаниях на воздухе и в вакууме уменьшается при увеличении размеров образцов. Это связано с аномальным проявлением масштабного фактора при длительных испытаниях в условиях коррозии. Нанесение дополнительного барьерного покрытия на основе керамики $Y_2O_3 - ZrO_2$ увеличивает время до разрушения образцов до 90 часов.

Покрытие на основе керамики $Y_2O_3 - ZrO_2$ обладает более низкой

Список использованной литературы:

1. **Колобов, Ю.Р.** Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов [Текст] / Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др./ Новосибирск: Наука, 2001. 232с.
2. **Жаропрочные сплавы для газовых турбин** [Текст] / Под редакцией Р.Е. Шалина./ М.: Металлургия, 1981. 480 с.
3. **Афанасьев, Н.И.** Влияние жаростойкого покрытия на деградацию микроструктуры сплава ЖС6У [Текст] / Афанасьев Н.И., Бушнев Л.С., Касы-

жаростойкостью по сравнению с покрытием из сплава Ni-20%Cr-13%Al-0,5%Y. Покрытие толщиной 50 мкм полностью разрушается за 80 часов отжига в воздушной атмосфере при 1273 К. В процессе отжига в керамическом покрытии наблюдается интенсивный рост зерен, на внешних и внутренних поверхностях раздела происходит разрыхление материала с образованием пор. После 50 часов отжига при 1273 К по границам зерен образуются сквозные поры, и кислород свободно проникает к первому покрытию. Покрытие Ni-20%Cr-13%Al-0.5%Y остается компактным и сохраняет защитные свойства после 100 часов отжига на воздухе.

Нанесение дополнительного керамического покрытия увеличивает на 10% время до разрушения образцов из сплава ЖС6У в процессе высокотемпературной ползучести на воздухе.

мов М.К., Колобов Ю.Р., Мубояджан С.А., Помялов Я.А. // Изв. Зов. - Физика. – 1986. №12. С. 109-111.

4. **Обработка поверхности и надежность материалов.** [Текст] / / Под ред. Дж. Бурке, Ф Вайса./ М.: Мир, 1985. 190 с.

5. **Афанасьев, Н.И.** Структура и свойства жаростойких покрытий из сплава Ni-Cr-Al-Y [Текст] / Афанасьев Н.И., Бушнев Л.С., Мубояджан С.А., Помялов Я.А., Сурикова Н.С., Касымов М.К., Колобов Ю.Р. // Изв. ВУЗов. Физика. 1986. №12. С. 22-25.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО РАСКИСЛИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СПОКОЙНЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

А. Б. Ахметов¹, В. А. Юдакова², Г. Д. Кусаинова¹

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда

²Карагандинский государственный технический университет

В данной работе приведены результаты сравнительных металлографических исследований образцов спокойных и низколегированных марок сталей, полученных в результате опытно-промышленных плавок с применением традиционного (ферросилиция и вторичного алюминия) и опытного (ферросиликоалюминия) раскислителей. Особое внимание уделялось изучению неметаллических включений, нарушающих однородность структуры и значительно влияющих на механические и другие свойства стали.

Ключевые слова: комплексное раскисление, ферросиликоалюминий, ферросилиций, неметаллические включения, сталь.

Введение. Методом раскисления стали, альтернативным традиционным, в последние годы стало раскисление комплексными сплавами, в состав которых входит несколько элементов-раскислителей, обладающих высоким сродством к кислороду. Одним из таких комплексных сплавов является ферросиликоалюминий, состоящий из железа, кремния и алюминия [1]. В настоящей работе приведены результаты металлографических исследований микроструктуры спокойной и низколегированной марок стали, раскисленной опытным сплавом - ферросиликоалюминием, в сравнении с той же сталью, при раскислении которой были использованы традиционные раскислители – ферросилиций и вторичный алюминий.

Постановка задачи. Опытные испытания были проведены при раскислении спокойной стали

марки 3сп и низколегированной стали марки 09Г2С. Раскисление проводили в соответствии с действующей на металлургическом предприятии технологией - ферросилицием марки ФС65 и вторичным алюминием (марка АВ87), и альтернативным способом – комплексным сплавом ферросиликоалюминием марок ФС55А15 и ФС60А20.

Металлографические исследования опытных образцов проводили на микроскопе "НЕОРНОТ-21" в соответствии с требованиями ГОСТ 1778-70 (сравнение с эталонными шкалами), уделяя особое внимание природе, количеству и размерам неметаллических включений, играющих определяющую роль при оценке качества стали. Балл зерна определяли по ГОСТ 5639-80.

Металлографический анализ сталей 3сп и 09Г2С, раскисленных

ФС65, показал присутствие в металле неметаллических включений нескольких типов, представленных продуктами реакции взаимодействия элементов Si, Al, Mn, Ti с кислородом, серой и азотом, растворенными в обрабатываемой стали (таблица 1), с образованием: единичных включений нитридов титана в виде кристаллов правильной кристаллической формы, оранжевого цвета, расположенных дезориентировано по площади шлифа; тонкораскатанных сульфидов марганца (MnS) и железа (FeS), достигающих до 4 баллов, ориентированных вдоль направления деформации в виде прерывистых строчек, по которым при механическом воздействии образуются трещины (рисунок 1,а). В небольших количествах встречаются сульфиды марганца, располагающиеся в виде пленок и оболочек на нитридах и точечных оксидах, образуя окисульфиды (рисунок 1, б). Наиболее частыми (балльность 5) оксидами являются оксиды алюминия (Al_2O_3 – корунд), которые располагаются в виде отдельных, небольших групп (скоплений), чаще в виде длинных строчек, вытянутых вдоль направления прокатки, приводящих к дефекту «расслоение» на стадии прокатки и снижающих механические свойства стали (рисунок 1,в).

Как видно из таблицы 1, металл всех плавок оказался загрязнен неметаллическими включениями, с большим разбросом значений, не гарантирующим стабильное качество проката, в частности по окси-

дам строчечным (корунд) максимальное значение достигает 4 и более балла.

Таблица 1 – Результаты оценки неметаллических включений в стали, раскисленной сплавом ФС65 и АВ87

Оценка в баллах			
Оксиды строчечные (корунд Al_2O_3)	Силикаты недеформированные ($MnO \cdot SiO_2, FeO \cdot SiO_2$)	Макс. балл из строчечных включений	Сульфиды строчечные (MnS).
4,0 – 5,0	1,0-2,0	4,0 – 5,0	2,0 – 4,0

При прокатке, даже при высокой степени обжатия, включения корунда не деформируются, создавая очаги значительных напряжений в кристаллической структуре проката. Включения корунда располагаются в направлении деформации длинными строчками, идущими иногда параллельно одна над другой, крайне отрицательно сказываясь на механических свойствах проката и вызывая дефект «расслоя» у раскатанного листа. Образованию корунда повышенной балльности и крайне неблагоприятного распределения, согласно анализу плавок, предшествует высокая степень окисленности металла.

Сульфидные включения в исследуемых шлифах представлены в виде тонко раскатанных строчек с баллом, достигающим до 4, что

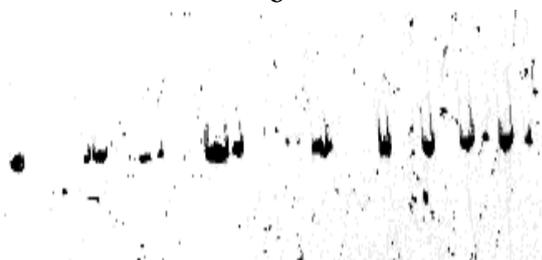
указывает на преимущественное, при кристаллизации стали, образование по границам зерен цепочечных форм, легко деформируемых при прокатке, крайне отрицательно влияющих на прочностные и пластические свойства стали.



а



б



в

Рисунок 1 – Неметаллические включения в стали, раскисленной ФС: а – сульфиды тонкораскатанные; б – оксисульфиды тонкораскатанные; в – корунд строчечный, x100

Обнаружено возникновение вокруг вытянутых сульфидов марганца значительных напряжений и образование пустот (микротрещин),

которые в дальнейшем, сливаясь в единую трещину, могут привести к разрыву. При контрольных механических испытаниях, особенно при испытаниях, поперечных прокатке образцов, сталь, содержащая пластичные сульфиды, разрушалась значительно раньше, чем сталь с недеформируемыми глобулярными включениями той же природы.

В прокате слабо раскисленной стали с содержанием алюминия менее 0,02% преобладают оксисульфиды, достигающие балла 4а. Причем, доля шлифов с оксисульфидами различной балльности достигает почти 40% из числа исследованных. Оксисульфиды часто имеют гетерогенный характер, где сердцевина является первичным оксидом (MnO , SiO_2 , FeO , Al_2O_3), образовавшимся при раскислении в ковше, а внешняя часть образована на его поверхности, как на центре кристаллизации, сульфидами вторичного происхождения, вероятно уже при застывании стали в слитке. Это указывает на необходимость проведения глубокой десульфурации стали перед разливкой, а также на снижение количества первичных неметаллических включений, образующихся при раскислении и легировании стали, влияя на их седиментационные свойства [2].

В стали 09Г2С встречаются кремнекислородные легкоплавкие комплексы-силикаты, в виде пленочных включений, образовавшихся при раскислении, а затем раскатанных по границам зерен металла. Индекс загрязненности по ним до-

стигает 2 баллов с образованием расслоений в стали. Характер и размеры силикатов зависят от содержания кислорода, растворенного в металле, количества раскислителя, соотношения между марганцем и кремнием в раскислителе, а также от скорости затвердевания стали.

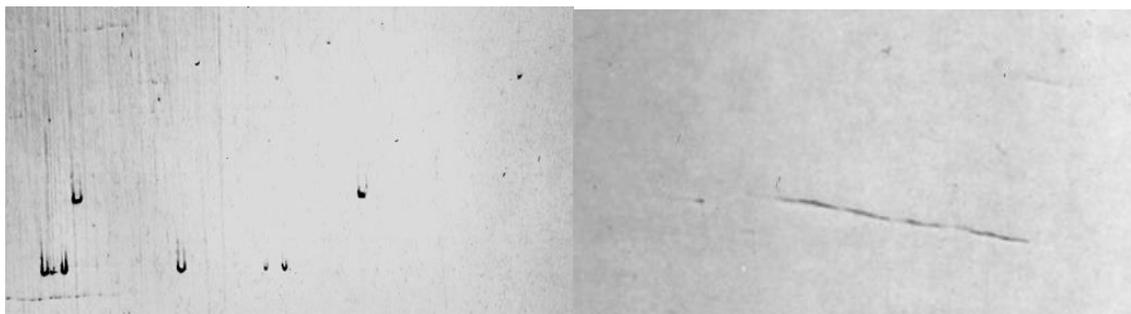
Параллельно с исследованием неметаллических включений проводились исследования микроструктуры стали и размеры зерна, влияющие на служебные свойства проката. Для этого производилось травление шлифов в растворе кислоты. Микроструктурными анализами определено, что в целом сталь имеет ферритно-перлитную структуру с баллом зерна – 9-10. Определенной зависимости от состава готовой стали и ее раскисленности не обнаружено, что в первую очередь объясняется преобладающим влиянием на структуру прокатанного металла термомеханических воздействий (температура прокатки, степень обжата, режимы нагрева и охлаждения листа), которым подвергается горячекатанный металл исследуемой группы. Тем не менее, встречающаяся на некоторых шлифах полосчатость структуры, определяющая анизотропность механических свойств, вероятно вызвана возникающими при пластической деформации напряжениями вокруг крупных недеформируемых включений, в особенности корунда и глобулярных окисьюсульфидов. Это подтверждается и преобладанием феррита, преимущественно выде-

ляющегося на включениях. Полосчатость структуры вызывает анизотропию механических свойств и служит отбраковочным признаком при поставках, например лонжеронной стали для автомобилестроения и штрипса для поперечно гнутых сварных труб.

Таким образом, металлографический анализ качества спокойных и низколегированных марок стали текущего производства указывает на высокую степень загрязненности прокатной продукции неметаллическими включениями, указывающую на необходимость применения новых способов раскисления и легирования стали, с эффективным воздействием на природу и характер неметаллических включений.

В исследованных образцах опытного металла из стали 3сп и 09Г2С, раскисленных ферросиликоалюминием марки ФС55А15, отмечается резкое снижение балльности корунда – с 5 до 2,5. Снижение количества корунда в стали привело к его более благоприятному распределению в прокате – единичные зерна корунда расположены дезориентировано, а не строчечно, исключая возникновение дефекта «расслой» (рисунок 2,а). Следует особо отметить значительное снижение балла по сульфидам с 4 до 2,5 баллов (рисунок 2,б).

В таблице 2 представлены результаты проведенной оценки загрязненности стали по баллам и по видам неметаллических включений.



а

б

Рисунок 2 – Неметаллические включения в стали, раскисленной ФСА: а – корунд дезориентированный; б – сульфиды, x100

Таблица 2 – Металлографический анализ и микроструктура стали 3сп и 09Г2С, раскисленных ФС и ФСА

Тип раскислителя	Марка стали	Количество проб	Оксиды	Сульфиды	Нитриды	Балл зерна
ФС	09Г2С	11	5,0	3,5	1,0	9-10
ФС	3 сп	11	4,0	4,0	1,0	8-9-10
ФСА	09Г2С	15	2,5	2,0	0,5	9-10
ФСА	3 сп	18	2,5	2,5	0,5	9-10-11

Таким образом, металлографическими исследованиями неметаллических включений подтверждается, что применение комплексных сплавов ФСА приводит к значительному уменьшению коли-

чества оксидных включений и их размеров через образование более легкоплавких частиц из оксидов и сульфидов, легко всплывающих и ассимилируемых шлаком из металла.

Список использованной литературы:

1. **Ахметов, А.Б.** О современных методах раскисления и легирования стали [Текст] / Ахметов А.Б., Толымбеков М.Ж., Огурцов Е.А., Берг А.А., Ким В.Н., Камылина Л.Н. // Сб. научн. тр. ХМИ. – Алматы, 2002. - С.272-275.

природы неметаллических включений в слитках спокойных марок стали [Текст] / Ахметов А.Б., Толымбеков М.Ж., Берг А.А., Чекимбаев А.Ф., Огурцов Е.А., Камылина Л.Н., Кусаинова Г.Д. // Сб. научн. тр. ХМИ. - Алматы, 2002. – С. 801–804

2. **Ахметов, А.Б.** Исследование

РАСПЫЛЕНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Карпиков, С. Б. Кислицин, М. С. Козырева

РГП «Институт ядерной физики», г. Алматы, Республика Казахстан

В представленной модели зависимость коэффициента распыления от поверхностной шероховатости выражается в том, что локальный угол падения ионов на поверхностный сегмент не совпадает с глобальным углом падения потока на базовую поверхность. Вклад каждого i -го фрагмента в распыление шероховатой поверхности при глобальном угле падения β равен произведению i -го локального коэффициента распыления на вероятность попадания иона на этот фрагмент. Коэффициент распыления шероховатой поверхности равен сумме вкладов всех фрагментов на периоде L . Локальные коэффициенты распыления рассчитывались при помощи программного пакета SRIM-2012. Расчеты проведены для W и Mo , облучаемых ионами He^+ и Ar^+ с энергиями в интервале $10 \div 150$ кэВ.

Введение. Облучение материалов покрытия первой стенки, пластин дивертора ТЯР потоками ионов из плазмы сопровождается процессом распыления – удалением от поверхности находящихся в непосредственной близости от нее атомов материала. Одной из основных характеристик распыления материала является коэффициент распыления, определяемый как среднее число атомов, удаленных с поверхности одним падающим ионом.

Коэффициент распыления зависит от многих параметров, важнейшими из которых являются тип и энергия налетающих ионов, угол падения ионного потока к облучаемой поверхности, температура, элементный состав и структура поверхности распыляемого материала.

Распыление конструкционных материалов в термоядерных установках оказывает сугубо отрицательное воздействие на их работоспособность. Как следствие, обра-

щенные к плазме компоненты конструкционных материалов теряют свои эксплуатационные свойства и разрушаются. Кроме того, из-за загрязнения атомами распыленного материала ухудшаются рабочие характеристики термоядерной плазмы, что затрудняет управляемость процесса синтеза.

Поэтому изучение эффекта распыления материалов облицовки первой стенки, а также выбор на его основе конструкционных материалов, наименее подверженных распылению при взаимодействии с заряженными ускоренными частицами, является актуальной задачей радиационной физики твердого тела и радиационного материаловедения [1].

Распыление гладкой поверхности. В общем случае зависимость коэффициента распыления S поверхности металлов от энергии ионов E_0 можно представить в виде [2]:

$$S(E_0) \sim \frac{CE_0^{\frac{1}{2}} \ln(E_0)}{1 + A_1 E_0^{\frac{1}{2}} + A_2 E_0 + A_3 E_0^{\frac{3}{2}}}. \quad (1)$$

Это соотношение содержит в себе характеристики атомов мишени и бомбардирующих частиц, а также отражает потенциал их взаимодействия. Входящие в (1) константы C , A_1 , A_2 и A_3 находятся путем аппроксимации доступных экспериментальных данных. В настоящее время наряду с экспериментальными результатами широкое распространение для этих целей получило использование результатов компьютерного моделирования.

Выбор вида аппроксимации полученных результатов всегда имеет некоторую неопределенность и зависит от предполагаемого потенциала ядерного взаимодействия. В настоящей работе мы использовали программный пакет SRIM-2012, который позволяет рассчитывать каскады атомных соударений для широкого спектра ионов и мишеней. Проведя анализ полученных результатов, мы установили общий характер зависимости коэффициента распыления от энергии облучаемых частиц в виде [3]

$$\lg S(E_0) = \frac{a_1 (\lg E_0)^2 + b_1 \lg E_0 + c_1}{\lg E_0 + d_1}, \quad (2)$$

где a_1 , b_1 , c_1 и d_1 – константы.

Для расчета угловой зависимости использовалось хорошо зарекомендовавшее себя выражение [4]

$$\frac{S(\alpha)}{S_0} = \frac{\exp(b\{1 - \cos^{-1}(\alpha^c)\})}{\cos^f(\alpha^c)}, \quad (3)$$

где $S_0 = S(\alpha=0)$; b , c и f – константы, а α – угол между направлением по-

тока и нормалью к облучаемой поверхности.

Влияние шероховатости. Шероховатость поверхности – совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине. Шероховатость относится к микрогеометрии твёрдого тела и определяет его важнейшие эксплуатационные свойства. Исходная шероховатость является следствием технологической обработки поверхности материала. В результате эксплуатации параметры шероховатости, как правило, меняются.

Микрорельеф поверхности также может оказывать существенное влияние на среднее значение коэффициента распыления. Шероховатость с размерами, равными или превосходящими линейный размер каскада столкновений (~500 Å), приводит к увеличению распыления по сравнению с плоской поверхностью. Есть несколько каналов влияния поверхностной шероховатости на процессе распыления [5, 6], один из них рассмотрен ниже.

Зависимость коэффициента распыления от поверхностной шероховатости выражается в данном случае в том, что угол α_i падения налетающих частиц на поверхностный сегменты Δl_i (локальный угол падения) не совпадает с углом падения потока частиц на базовую поверхность распыляемого материала (глобальный угол падения). Поскольку коэффициент распыления

имеет сильную угловую зависимость, это приводит к увеличению его среднего значения для шероховатой поверхности по сравнению с гладкой поверхностью. Рассмотрены шесть типов двумерных поверхностей: плоская (глад-

кая), две – двух-фрагментных с постоянными углами наклона, полугексагональная, полукруглая и поли-фрагментарная (в данном случае 10) произвольная поверхность. Они представлены на рисунке 1.

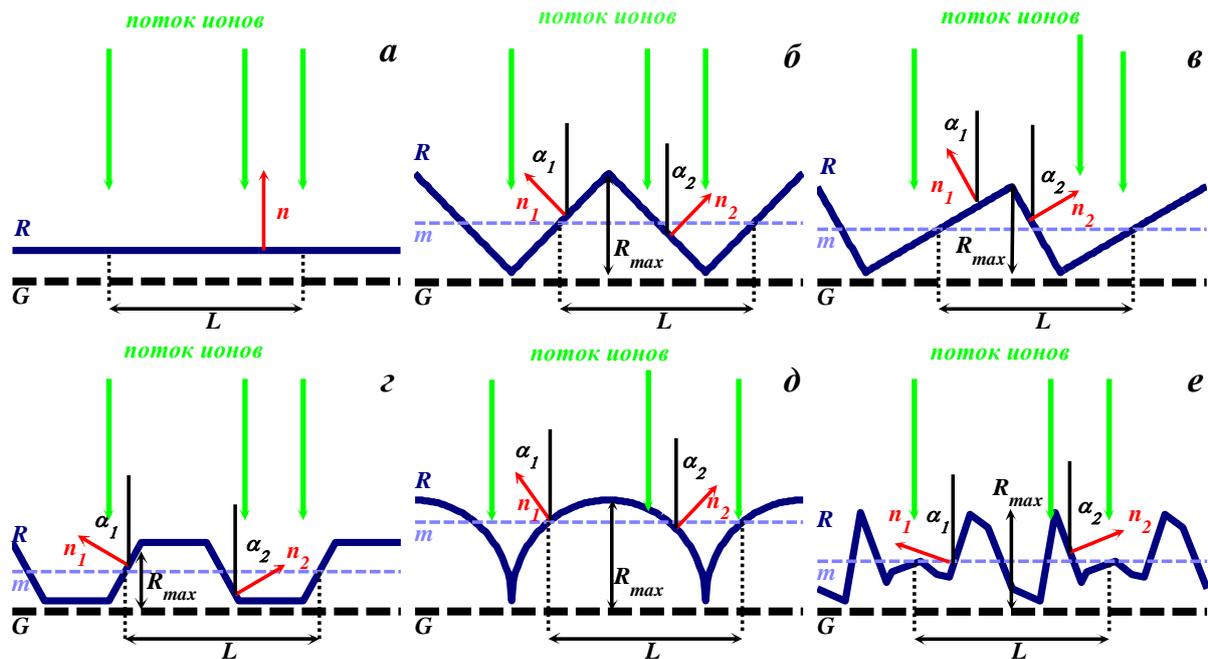


Рисунок 1 – Типы рассмотренных поверхностей: а) – гладкая поверхность; б) – двух-фрагментная симметричная поверхность с углами наклона $\alpha_1 = \alpha_2 = 45^\circ$; в) – двух-фрагментная асимметричная поверхность с $\alpha_1 =$ и $\alpha_2 = 60^\circ$; г) – полугексагональная поверхность; д) – полукруглая поверхность; е) – 10-фрагментная поверхность с произвольной ориентацией фрагментов. G – базовая плоскость поверхности; R – профиль, L – период, R_{max} – амплитуда шероховатости; n_i – локальные нормали; α_i – локальные углы падения ионов; m – срединная линия профиля.

Произвольная поверхность была получена следующим образом: задается число k – количество различно-ориентированных фрагментов, содержащихся в L ; случайным образом интервале $[0 \div 1]$ разыгрывается длина их проекций на базовую плоскость и нормируется на L ; вводится величина R_{max} – амплитуда

шероховатости (в данном случае $R_{max} = L/2$); случайным образом в интервале $0 \div R_{max}$ разыгрывается у-координата фрагмента; углы α_i определяются исходя из пространственной ориентации фрагментов.

Если $S(E_0, \alpha)$ – зависимость коэффициента распыления от локального угла падения (при энергии

ионов E_0) для плоской поверхности сегментов, то

$$S_R(E_0) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^k S(E_0, \alpha_i) \cdot \Delta x_i \quad (4)$$

представляет собой коэффициент распыления шероховатой поверхности длиной L , состоящей из k фрагментов Δl_i , имеющих проекции на базовую плоскость Δx_i [5].

На рисунке 2 представлены результаты расчетов зависимости отношения коэффициента $S_R(E_0)$ распыления шероховатой поверхности к коэффициенту $S(E_0)$ вольфрама при облучении ионами аргона с энергиями 30 эВ – 150 кэВ.

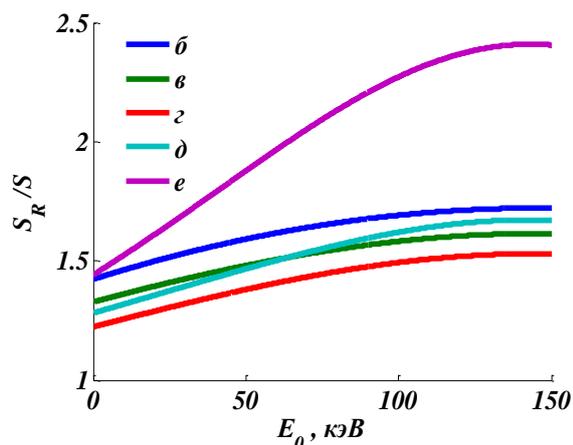


Рисунок 2 – Энергетическая зависимость коэффициентов распыления W , облученного ионами Ar^+ , при нормальном глобальном падении потока на поверхности из рисунка 1

Из рисунка видно, что учет шероховатости поверхности приводит к значительному (в $1.2 \div 2.5$ раза) увеличению коэффициента распыления по сравнению с гладкой поверхностью. Степень увеличения

зависит от структуры распыляемой поверхности, причем в наибольшей мере этот эффект проявляется на поверхности со случайной разориентировкой фрагментов.

Одним из основных параметров, характеризующих шероховатость поверхности, является наибольшая высота неровностей профиля R_{max} . Для широкого класса поверхностей горизонтальный шаг неровностей находится в пределах от 1 до 1000 мкм, а высота – от 0,01 до 10 мкм. Таким образом, можно оценить пределы изменения R_{max} как $10^{-5}L < R_{max} < 10L$. В то же время под категорию шероховатости (в отличие от субмикрошероховатости и волнистости) подпадают микронеровности с $L/R_{max} < 50$, и, следовательно, $0.02L < R_{max} < 10L$.

Очевидно, что увеличение R_{max} должно приводить к изменению коэффициента распыления вследствие изменения локальных углов падения ионов β_i . Для иллюстрации этого проведены расчеты зависимости отношения коэффициента распыления шероховатой поверхности вольфрама к коэффициенту распыления плоской поверхности при облучении ионами аргона. Поток ионов перпендикулярен оси x – базовой плоскости распыляемой поверхности. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.

В отличие от энергетической зависимости S_R , угловая зависимость имеет ряд особенностей, выражающихся в образовании и развитии “освещенных” и “затененных” участков поверхности. Под

“затененными” подразумеваются участки поверхности, огражденные от прямого попадания ионного потока соседними выступами.

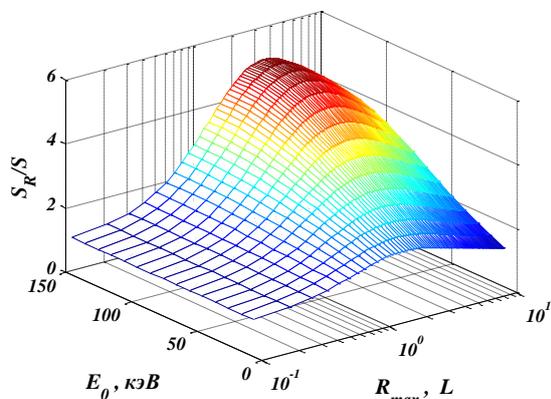


Рисунок 3 – Зависимость отношения коэффициента распыления двухфрагментной симметричной поверхности к коэффициенту распыления гладкой поверхности от энергии ионов E_0 и амплитуды шероховатости R_{max} .

С изменением угла облучения β соотношение между величинами “освещенных” и “затененных” участками меняется, так же как и вероятность попадания иона на тот или иной фрагмент поверхности. Поскольку фрагменты имеют различные пространственные ориентировки, это отражается на поведении коэффициента распыления.

В этом случае вместо (4) необходимо использовать более точное выражение

$$S_R(E_0, \beta) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^k S(E_0, \beta - \alpha_i) \cdot P_i(\beta - \alpha_i), \quad (5)$$

где $P_i(\beta - \alpha_i)$ – вероятность попадания иона на i -ый фрагмент, равная отношению проекции освещенного

участка этого фрагмента на ось, перпендикулярную β .

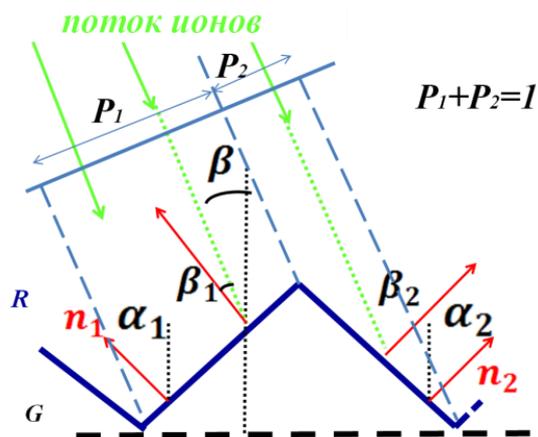


Рисунок 4 – Схематическое представление направлений и вероятностей для поверхности б) из рисунка 1

Для двухфрагментных поверхностей вероятности P_i имеют вид

$$P_1 = 1; P_2 = 0; \quad 0 < \beta \leq \alpha_1;$$

$$P_i = \frac{a_i \cos(\alpha_i - \beta)}{L \cos \beta}; \quad \alpha_1 < \beta \leq \alpha_2;$$

$$P_1 = 0; P_2 = 1; \quad \alpha_2 \leq \beta < 90;$$

где a_i – длина i -го сегмента.

Вероятности P_i для более сложных структур не приводятся вследствие их громоздкости; на рисунке 5 графически представлены вероятности P_i для поверхности z из рисунка 1.

Рассчитанные согласно (5) отношения угловой зависимости коэффициента распыления поверхности из рисунка 1 к коэффициенту распыления при нормальном глобальном падении ионов приведены на рисунке 6.

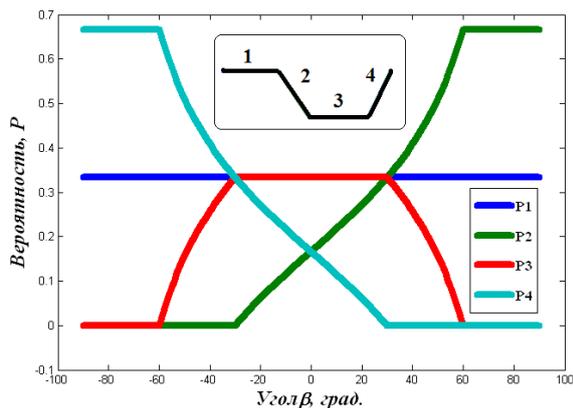


Рисунок 5 – Зависимость вероятности попадания иона на i -й фрагмент полугексагональной поверхности от глобального угла падения β

Причем под $S(\beta)$ в данном случае понимается как коэффициент распыления гладкой (a), так и шероховатой поверхности ($b - d$).

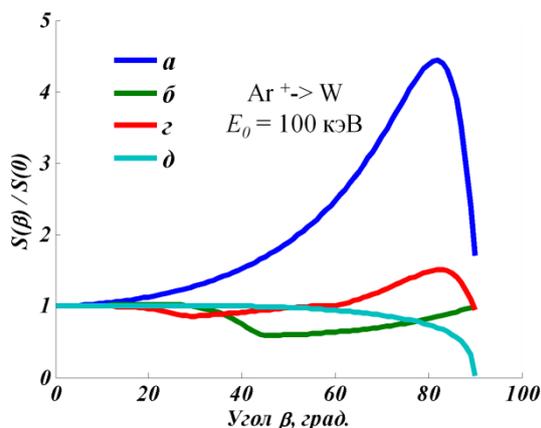


Рисунок 6 – Угловая зависимость коэффициента распыления рассмотренных поверхностей

Как следует из рисунка, учет структуры поверхности приводит к значительному изменению вида угловой зависимости коэффициента распыления. Это проявляется в некотором увеличении S_R по сравнению с S при небольших β ($\sim 30^\circ$) и значительном (до 3-х раз) умень-

шении S_R при больших углах облучения, которое сопровождается исчезновением ярко выраженных пиков при $\beta \sim 80^\circ$.

Закключение. Проведенные расчеты показали, что учет микрорельефа поверхности согласно предложенному механизму, основанному на несовпадении локального и глобального углов падения ионов, приводит к следующему:

- при нормальном глобальном падении ионов коэффициент распыления шероховатой поверхности выше, чем гладкой, во всем исследованном интервале энергий. Величина эффекта зависит от конкретного типа микрорельефа и энергии ионов;

- увеличение амплитуды шероховатости R_{max} приводит к повышению коэффициента распыления в 2÷5 раз, достигая максимума при $R_{max} \approx (2.5 \div 3.5)L$, в зависимости от энергии ионов. Дальнейший рост R_{max} характеризуется некоторым понижением S_R ;

- учет микрорельефа поверхности приводит к значительному изменению вида угловой зависимости коэффициента распыления. Это проявляется в некотором увеличении S_R по сравнению с S при небольших β ($\sim 30^\circ$) и значительном (до 3-х раз) уменьшении S_R при больших углах облучения, которое сопровождается исчезновением ярко выраженных пиков на кривой $S_R(\beta)/S_R(0)$ при углах $\beta \sim 80^\circ$.

Таким образом, учет структуры поверхности необходим для кор-

ректного выбора перспективных реакторных материалов и дальней-

шей оптимизации их эксплуатационных свойств.

Список использованной литературы:

1. **An Evaluated Data Base for Sputtering** / E.W. Thomas, R.K. Jannev, J. Botero [et al].—Vienna: IAEA, 1993. – 48 p.

2. **Particle Induced Erosion of Be, C and W in Fusion Plasmas. Part B: Physical Sputtering and Radiation-Enhanced Sublimation** [Текст] / W. Eckstein, J. A. Stephens, R. E. H. Clark [et al]. – Vienna: IAEA, 2001. – 196 p.

3. **Козырева, М.С.** Теоретическое исследование распыления вольфрама при облучении ионами водорода, гелия и аргона [Текст] / Козырева М.С., Карпиков А.Н.,

Кислицын С.Б. // Вестник НЯЦ РК. – 2014. – Выпуск 3 (59). – С.23-28.

4. **Sputtering by Particle Bombardment.** Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies [Текст] / R. Behrisch, W. Eckstein. – Berlin: Springer., 2007. – 470 p. – ISBN 987-3-540-44500-5.

5. **Kozyreva, M.S.** The contribution of a surface roughness to physical sputtering of metals [Текст] / Kozyreva M.S., Karpikov A.N., Kislytsyn S.B. // Book of abstracts «Nuclear science and its application» VII Eurasian Conference. – Baku, 2014. – P. 250–251.

© А. Н. Карпиков, 2015

СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ СЛОЕВ ИЗ СПЛАВА БАББИТА,
СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Л. И. Кобелева¹, И. Е. Калашиников¹, Л. К. Болотова¹, Н. В. Коберник²,
Р. С. Михеев²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г. Москва, Россия

²Московский Государственный Технический Университет
им. Н. Э. Баумана, г. Москва, Россия

Исследована структура и трибологические характеристики слоев, полученных плазменной наплавкой порошка баббита SnSb8Cu4с УНТ и без УНТ. Дисперсная структура наплавленных слоев обеспечивает устойчивость процесса трения, а введение УНТ увеличивает износостойкость покрытия.

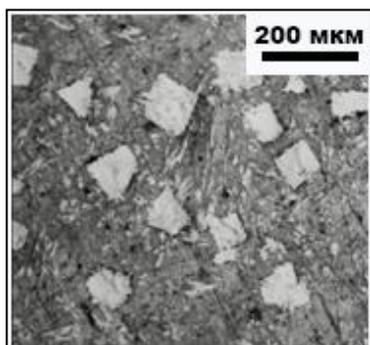
Ключевые слова: сплавы олова, углеродные нанотрубки, наплавка, сухое трение скольжения, износостойкость

Решающее влияние на работоспособность подшипников скольжения оказывают такие свойства их поверхностных слоев как высокие износостойкость, противозадирные свойства, низкий коэффициент трения. Сплавы олова – баббиты – во многих случаях удовлетворяют этим требованиям. Поверхность вкладышей в процессе эксплуатации подвергается интенсивному изнашиванию и поэтому периодически необходим ремонт узлов подшипника скольжения. Для этой цели возможно применение технологии плазменного напыления или дуговой наплавки. В настоящей работе проведено сравнение свойств исходного литого сплава баббита и наплавленных слоев из сплава баббита в исходном состоянии и содержащего углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ вводили для повышения антифрикционных свойств покрытий

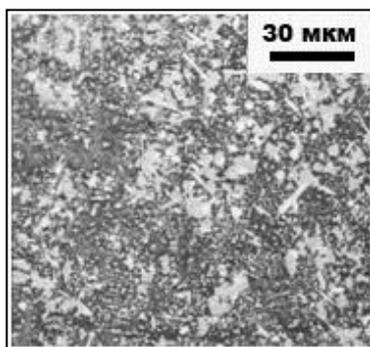
(УНТ предоставлены ВлГУ). Плазменную наплавку осуществляли с помощью установки фирмы CastolinEutecticEuTronicGAP 3002 AC/DC в хвост дуги по режимам: ток 20 - 80 А, напряжение 25 В, скорость наплавки 12 м/ч. Плазмообразующий газ – смесь Ar+6% H₂, защитный газ – аргон. Преимуществом данного способа наплавки является прочная адгезионная связь покрытий с подложкой. Наплавку осуществляли на пластины из низкоуглеродистой стали толщиной 8 мм порошком SnSb8Cu4 (Sn – основа, 7,8% Sb, 3,8% Cu), близким по составу к Б83 (Sn – основа, 11% Sb, 6% Cu), или композиционными гранулами (сплав SnSb8Cu4 + 0,25 масс.% УНТ).

Структура литого Б83 состоит из α-твердого раствора сурьмы и меди в олове, в котором расположены крупные включения кубиче-

ской формы β -фазы (интерметаллид SnSb) и более мелкие кристаллы химического соединения Cu_3Sn . Структура наплавленных слоев более дисперсная, кубические кристаллы β -фазы отсутствуют (рисунок 1).



а



б

Рисунок 1 – Структура литого сплава Б83 (а) и наплавки порошком SnSb8Cu4 (б).

Известно, что измельчение β -фазы и изменение формы интерметаллидов от остроугольной к глобулярной способствует повышению износостойкости и усталостной прочности баббитового вкладыша [1,2].

Структурных изменений в наплавленном слое при введении УНТ не выявлено. Измерения твердости показали, что введение УНТ не повышают ее значений (твёр-

дость наплавки без УНТ составила 21,6 НВ, твёрдость наплавки с УНТ – 21,5). Несмотря на то, что наплавку производили низколегированным порошком баббита SnSb8Cu4, твёрдость наплавленных покрытий близка к значениям твёрдости литого баббита Б83 (23,9 НВ), что является результатом диспергирования структуры при наплавке.

Испытания образцов на сухое трение скольжения проводили на установке МТУ-01 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме: вращающаяся втулка (контртело из стали 40Х, HRC>45) по шайбе (КМ) при нагрузках от 18 до 60 Н и скорости скольжения 0,39 м/с. В процессе испытания регистрировали момент трения и изменение массы путем взвешивания каждого образца до и после испытания (Δm). Поведение образцов при сухом трении оценивали по коэффициенту трения (f), коэффициенту стабильности процесса трения (q_{cm}) и величине интенсивности изнашивания (I_m). Значения коэффициентов рассчитывали по формулам: $f=M/R_{cp}F$; $q_{cm}=(f_{max}-f_{min})/f_{cp}$; $I_m=\Delta m/L$, где M – момент трения, Н·м; R_{cp} – средний радиус контртела, мм; F – приложенная осевая нагрузка, Н; f_{cp} – средний коэффициент трения; f_{max}, f_{min} – максимальный и минимальный коэффициенты трения соответственно; L – путь трения, м. Коэффициенты трения наплавленных покрытий близки к коэффициентам трения литого сплава Б83.

Для наплавленных слоев характерен более устойчивый процесс сухого трения скольжения, характеризующийся меньшим разбросом значений момента трения по сравнению с литым баббитом Б83 (таблица).

Таблица

F _{уд} , Н	Коэффициент стабильности		
	Б83	SnSb8Cu4	КМ
0,21	0,34	0,25	0,29
0,34	0,29	0,34	0,35
0,46	0,41	0,36	0,27
0,59	0,27	0,21	0,20
0,71	0,26	0,24	0,22

При всех рассмотренных нагрузках испытаний, у наплавки износостойкость выше, чем износостойкость литого баббита Б83;

Список использованной литературы:

1. Барыкин, Н. П. Влияние структуры баббита Б83 на интенсивность износа трибосопряжений [Текст] / Н.П.Барыкин, Р.Ф. Фазлыяхметов, А.Х. Валеева /Металловедение и термическая обработка металлов. 2006, №2. С.44-46.
2. Коберник, Н. В. Антифрикционные свойства покрытий, полученных плазменной наплавкой баббита с углеродными нанотрубоками

наличие УНТ в наплавленном покрытии обеспечивает наиболее заметное повышение износостойкости (рисунок3). Так, при максимальной нагрузке 60Н, $I_m \times 10^{-2}$ мг/м литого баббита Б83 – 7,2, наплавки без УНТ – 6,1, наплавки, содержащей УНТ – 4,9.

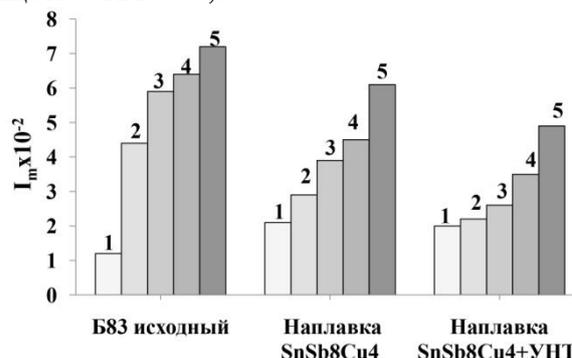


Рисунок 2 – Интенсивность изнашивания образцов при нагрузках, Н: 1 – 18; 2 – 28,4; 3 – 39,1; 4 – 49,8; 5 – 60,5.

[Текст] / Н. В. Коберник, Г. Г. Чернышов, П. П. Гвоздев, Т. А. Чернышова, Л. И. Кобелева, В. Е. Ваганов / Сварка и диагностика. – 2013, №3. – С. 27–31.

©Кобелева Л.И., Калашиников И.Е., Болотова Л.К., Коберник Н.В.⁽¹⁾, Михеев Р.С.⁽¹⁾, 2015.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-02865_a

**ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ
 $XGeP_2$ ($X= Mg, Zn, Cd$)**

А. В. Копытов¹, А. С. Поплавной¹, И. С. Рябчиков¹

¹*Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия*

В данной работе проведен расчет фононных спектров в наиболее симметричных точках и направлениях зоны Бриллюэна и плотности колебательных состояний в модели Китинга для $XGeP_2$ ($X= Mg, Zn, Cd$). Исследована зависимость фононного спектра данных кристаллов от состава подрешеток.

Ключевые слова: *фононный спектр, динамика решетки, плотность состояний, подрешетки, халькопирит.*

Тройные алмазоподобные полупроводники типа $A^2B^4C_2^5$ с решеткой халькопирита широко используются в качестве электрооптических материалов и материалов квантовой электроники. Решеточная динамика этих соединений достаточно хорошо изучена как экспериментально, так и теоретически. Среди таких кристаллов есть большая группа гипотетических соединений с катионом Mg, для которой проведены лишь теоретические исследования. В работе [1] была исследована электронная структура и рассчитаны частоты длинноволновых фононов тройных фосфидов, в том числе и кристаллов $MgBP_2$ ($B=Si, Ge, Sn$). Экспериментальное исследование фононного спектра соединения $ZnGeP_2$ методами комбинационного рассеяния проводилось в работах [2, 3] и методом ИК спектроскопии в работе [4]. Соединение $CdGeP_2$ исследовалось в работах [5, 6]. Целью данной работы

является исследование зависимости фононных спектров кристаллов $XGeP_2$ ($X= Mg, Zn, Cd$) от состава подрешеток.

Расчёты проводились в модели Китинга, которая успешно используется для описания динамики решетки сложных полупроводниковых соединений с тетраэдрической координацией атомов. Подобные исследования проводились в работе [7]. Общее число параметров в модели для халькопиритов – шесть, из которых четыре константы короткодействия – две константы центрального взаимодействия α_1 и α_2 , две угловые константы β_1 и β_2 ; кулоновское взаимодействие описывается двумя эффективными зарядами q_1 и q_2 в единицах заряда электрона (таблица 1).

Из таблицы 1 видно, что параметр α_2 , отвечающий за связь Ge-P, во всех трех соединениях практически одинаковый и соответствует переносимости связи.

Таблица 1 – Параметры модели

	$\alpha_1, (10^3 \text{дин/см})$	$\alpha_2, (10^3 \text{дин/см})$	$\beta_1, (10^3 \text{дин/см})$	$\beta_2, (10^3 \text{дин/см})$	$q_1(\epsilon_0)$	$q_2(\epsilon_0)$
MgGeP ₂	26,65	44,34	1,45	7,25	0,15	0,80
ZnGeP ₂	40,12	46,46	5,85	1,32	0,84	0,20
CdGeP ₂	39,02	46,30	5,59	5,55	1,32	0,17

В тоже время параметр α_1 для Mg-P существенно отличается от параметров связей Zn-P и Cd-P, что связано со специфическим характером химической связи в MgGeP₂.

Количественные значения ча-

стот и вклады колебаний подрешеток представлены в таблице 2. Анализ этой таблицы позволяет выявить влияние как массового эффекта, так и сил связывания на поведение частот.

Таблица 2 – Значения частот и вклады колебаний подрешеток для MgGeP₂, ZnGeP₂, CdGeP₂

Симметрия	MgGeP ₂				ZnGeP ₂				CdGeP ₂			
	$\omega, \text{см}^{-1}$	Вклады, %			$\omega, \text{см}^{-1}$	Вклады, %			$\omega, \text{см}^{-1}$	Вклады, %		
		Mg	Ge	P		Zn	Ge	P		Cd	Ge	P
Γ_1	311	0	0	100	332	0	0	100	343	0	0	100
Γ_2	330 277	0	0	100	347 315	0	0	100	369 303	0	0	100
		0	0	100		0	0	100		0	0	100
Γ_3	353 253 142	32	8	60	363 224 121	9	16	75	352 187 139	1	17	82
		50	42	8		70	30	0		46	48	6
		18	50	32		21	54	25		52	35	13
Γ_4 (TO/LO)	364/378	44	5	51	389/401	1	25	74	388/403	0	22	78
	350/353	6	23	71	342/353	30	0	70	297/319	14	3	83
	146/150	34	27	39	121/124	36	39	25	134/142	38	48	14
Γ_5 (TO/LO)	381/396	28	15	57	390/403	2	25	73	391/409	5	20	75
	364/365	46	4	50	370/377	12	17	71	360/368	3	22	75
	343/344	13	22	65	334/337	28	1	71	289/297	14	0	86
	265/267	52	41	7	222/224	60	40	0	193/200	42	52	6
	144/146	20	39	41	134/135	57	15	28	139/143	25	54	21
	138/138	23	38	39	104/105	8	66	26	133/133	67	19	14

Следует отметить, что оптические частоты симметрии Γ_1 и Γ_2 связаны исключительно с колебаниями анионных подрешеток, поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать лишь оптические частоты с симметрией Γ_3 , Γ_4 и Γ_5 . Верхние оптические частоты в основном отвечают колебаниям одной из катионных и анионной P подрешеток (таблица 2). При

переходе от катиона Mg к Zn и далее к Cd увеличивается доля анионной составляющей. Для следующей группы оптических частот характер колебаний существенно меняется и определяется уже в основном вкладом катионов. Для нижних оптических частот происходит увеличение доли вклада катиона II группы по мере увеличения его массы.

В кристалле MgGeP_2 массы катиона II группы и аниона мало отличаются ($M_{\text{Mg}}=24,31$, $M_{\text{P}}=30,97$), тогда как масса катиона IV группы более чем в два раза больше ($M_{\text{Ge}}=72,59$). В

связи с этим «оптическая» (по происхождению из сфалеритного аналога) связка частот отделена от «акустической» узкой запрещенной зоной (рисунок 1, а).

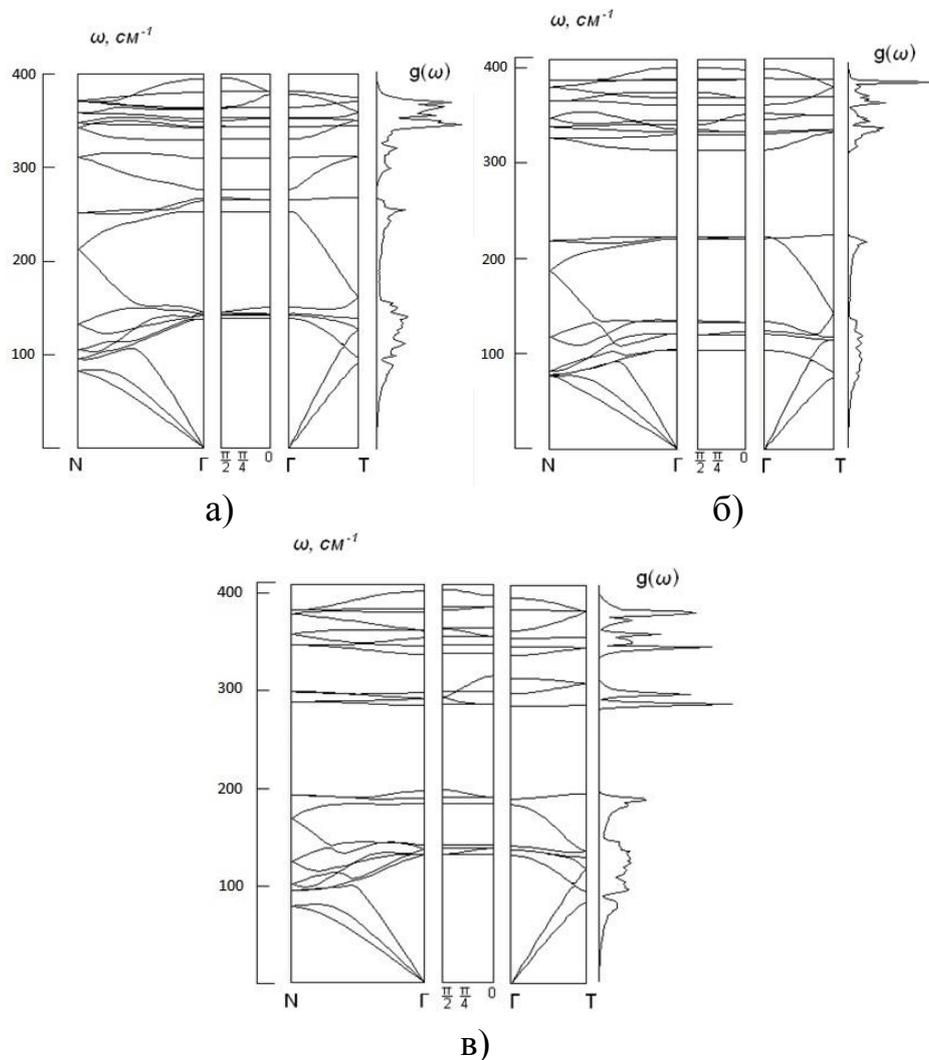


Рисунок 1 – Фононные спектры и плотности состояний кристаллов MgGeP_2 (а), ZnGeP_2 (б), CdGeP_2 (в)

В соединении ZnGeP_2 массы катионов примерно равны ($M_{\text{Zn}}=65,37$, $M_{\text{Ge}}=72,59$), а масса аниона меньше более чем в два раза, а в соединении CdGeP_2 массы всех элементов существенно отличаются ($M_{\text{Cd}}=112,41$, $M_{\text{Ge}}=72,59$, $M_{\text{P}}=30,97$). Поэтому в ZnGeP_2 запрещенная полоса составляет ~ 100

см^{-1} , как и в CdGeP_2 , но для последнего кристалла она расположена ниже (рисунок 1, б и в). Также в CdGeP_2 верхняя «оптическая» связка состоит из двух связок частот, отделенных друг от друга запрещенной полосой $\sim 20 \text{ см}^{-1}$.

Следует обратить внимание на особенности фононного спектра

MgGeP₂ по сравнению с ZnGeP₂ и CdGeP₂, которые в конечном счете

обусловлены учетом d-электронов в катионах Zn и Cd.

Список литературы:

1. **Басалаев, Ю.М.** Решеточная динамика кристаллов MgBX₂ (B=Si, Ge, Sn; X=N, P, As, Sb) со структурой халькопирита / Ю.М. Басалаев, П.В. Демушин // Известия вузов. Физика. 2010. № 10. С. 108.
2. **Bettini, M.** Optical Phonons in ZnGeP₂ and CdGeP₂ / M. Bettini, A. Miller // phys. stat. sol. (b). 1974. №66. P. 579-586.
3. **Shirakata, Sho.** Raman scattering and its hydrostatic pressure dependence in ZnGeP₂ crystal // J. Appl. Phys. 1999. V.85. №6. P. 3294-3300.
4. **Miller, A.** Infrared dielectric dispersion of ZnGeP₂ and CdGeP₂ / A. Miller, G.D. Holah, W.C. Clark // Phys. Chem. Solids. 1974. №35. P. 685-693.
5. **Artus, L.** Vibrational properties of CdGeP₂ / L. Artus, J. Pascual, J. Pujol, J. Camassel, R.S. Feigelson // Physical Review B. 1991. V43. №3. P. 2088-2096
6. **Choi, I. H.** Optical and Vibrational Properties of the Chalcopyrite // Journal. of the Korean Phys. Soc. 2004. V.44. №2. P. 403-407.
7. **Копытов, А.В.** Генезис фононных спектров кристаллов A²B⁴C⁵₂ и A¹B³C⁶₂ с решеткой халькопирита из колебательных состояний их подрешеток / А.В. Копытов, А.С. Поплавной, М.К. Уфимцев // Журнал структурной химии. 2013. Т.54. №12. С. 815-821.

© Копытов А.В., Поплавной А.С., Рябчиков И.С., 2015

ДЛИННОВОЛНОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА LiGaS_2

А. В. Копытов, Н. Г. Кравченко, А. С. Поплавной

Кемеровский государственный университет, г. Кемерово, Россия

В рамках теории функционала плотности в полноэлектронном варианте для LiGaS_2 выполнены вычисления структурных параметров, упругих постоянных и частот колебаний в центре зоны Бриллюэна. Обсуждаются упругие свойства кристалла. Установлена симметрия колебаний, их активность в ИК- и КР- спектрах, состав векторов поляризации.

Ключевые слова: упругие постоянные, частоты колебаний, халькогениды лития.

Соединения $A^I B^{III} C_2^{IV}$, где А – литий, В – галлий, индий, таллий, С – халькоген, как и аналогичные тройные халькогениды на основе меди и серебра, являются перспективными нелинейными оптически, электрооптическими и полупроводниковыми материалами [1].

LiGaS_2 , находящийся в этом ряду, кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа №33 (C_{2v}^9), $Z=4$ (рисунок 1). Его кристаллическая структура, а также оптические свойства экспериментально исследовалась в работах [1–5], найденные параметры элементарной ячейки представлены в таблице 1. Обнаружено, что все атомы в кристалле тетраэдрически координированы, так что можно выделить кластеры LiS_4 и GaS_4 . Проведенный в [1] анализ межатомных расстояний показал, что связь между атомами Li-S имеет преимущественно ионный характер, а связь Ga-S – в основном ковалентна. Кристалл является прямозонным, ширина запрещенной зоны при ком-

натной температуре составляет по результатам различных экспериментальных исследований от 3.76 эВ [1] до 4.15 эВ [3] и является максимальной среди известных тройных халькогенидов.

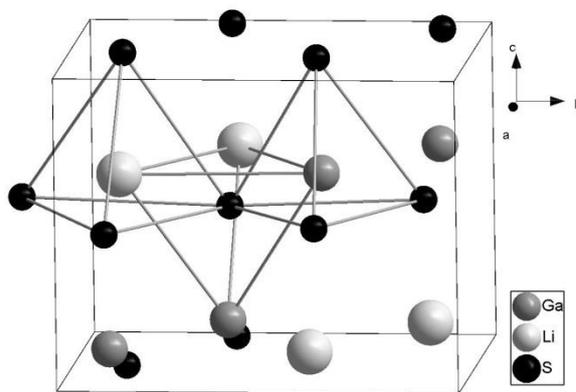


Рисунок 1 – Кристаллическая структура LiGaS_2 .

Это дает возможность применять LiGaS_2 в качестве нелинейного оптического материала в более коротковолновой области спектра, чем, к примеру, AgGaS_2 (2.75 эВ) или CuGaS_2 (2.43 эВ).

Теоретическому изучению зонной структуры, а также электронной плотности состояний посвящены работы [6–9].

Таблица 1 – Структурные параметры LiGaS₂.

Ссылка	Параметры элементарной ячейки, Å
[1], эксп.	$a=6.51, b=7.86, c=6.23$
[2], эксп.	$a= 6.519(6), b= 7.872(7), c= 6.238(4)$
[3], эксп.	$a= 6.5133(6), b= 7.8629(8), c= 6.2175(5)$
[8], расчет	$a=6.550, b=7.854, c=6.272$
[9], расчет	$a=6.600, b=7.940, c=6.310$
наша работа	$a=6.543, b=7.855, c=6.235$

В [8–9] дополнительно изучались упругие свойства LiGaS₂, LiGaSe₂, полученные в работе упругие постоянные и объемный модуль упругости приведены в таблице 2.

В настоящей работе расчеты структурных параметров, упругих постоянных и частот колебаний в центре зоны Бриллюэна проводились программным кодом Crystal 09 [10, 11]. В качестве основного приближения применялась теория функционала плотности, в рамках которой использовался полноразмерный подход в приближении ЛКАО, применялся гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0. В качестве базисных функций был выбран базисный набор TZVP [12].

Вычисление упругих постоянных и частот колебаний требует численного нахождения производных от полной энергии кристалла, и соответственно точных вычислений полной энергии кристалла как функции кристаллических деформаций и смещений атомов. Именно поэтому в расчетах была выбрана достаточно густая сетка. Так, интегрирование в прямом пространстве

проводилось на радиальной сетке (75,974), включающей 75 радиальных точек и максимально 974 угловых точки в области химической связи. Для интегрирования по зоне Бриллюэна в обратном пространстве использовалась сетка 16x16x16, генерированная по методу Монкхорста-Пака.

Найденные при оптимизации геометрии постоянные решетки представлены в таблице 1. Видно, что полученные здесь результаты находятся в несколько лучшем согласии с экспериментальными данными, чем в работах [8, 9].

Для орторомбических кристаллов независимыми являются девять упругих постоянных, для нахождения которых в применялись шесть деформаций ε_i ($i=1, \dots, 6$), в которых отличным от нуля является только один диагональный элемент. Для каждой из применяемых деформаций проводилась релаксация геометрии. Недостающие элементы тензора упругости получались с использованием компонент напряжений, вычисляемых при оптимизации геометрии на каждом шаге. Результаты приведены в таблице 2. Не-

трудно видеть, что все критерии механической стабильности выполняются.

Таблица 2 – Упругие постоянные $C_{\alpha\beta}$ (ГПа), объемный модуль упругости B_0 (ГПа)

	[8]	[9]	наша работа
C_{11}	77.7	81.3	94.2
C_{22}	61.8	68.3	77.4
C_{33}	85.6	89.8	100.0
C_{44}	22.4	22.4	28.2
C_{55}	17.8	17.3	23.7
C_{66}	25.0	23.9	29.8
C_{23}	18.9	29.9	29.1
C_{13}	16.6	27.6	26.8
C_{12}	31.7	38.0	37.9
B_0	39.6	47.6	50.9

Однако обращает на себя внимание то, что хотя общая закономерность с работами [8, 9] в настоящем расчете соблюдается, все упругие постоянные, и, как следствие, объемный модуль упругости, являются несколько завышенными. Здесь интересно то, что расчет в [8, 9] проводится по одной методике с использованием программного кода CASTEP, использовались ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербильдта, а также градиентная аппроксимация обменно-корреляционного функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Интегрирование по зоне Бриллюэна в обратном пространстве проводилось на достаточно редких сетках $4 \times 3 \times 4$ [8] и $4 \times 4 \times 4$ [9]. При этом полученные авторами результаты от-

личаются. Но в любом случае, говорить о том, какой из расчетов дает более достоверный результат, можно только на основании сравнения с экспериментом.

Однако общие выводы относительно упругих свойств LiGaS_2 можно предсказать в любом случае. Полученное значение модуля всестороннего сжатия достаточно мало (50,88 ГПа), таким образом данный материал по сравнению, например, с керамиками (например, ZrO_2 , где $B_0 \sim 212$ ГПа) является мягким. Полученные значения модуля Юнга E , модуля сдвига G и коэффициент Пуассона ν оказались равны соответственно 70,60 ГПа, 27,82 ГПа и 0,27. Интерес представляет отношение B_0/G , которое составило 1,83. Условная граница хрупкости-пластичности составляет 1,75, так что кристалл находится достаточно близко от этой границы, хотя не-

много склонен к проявлению пластичности.

Частоты колебаний в точке Γ вычислялись в гармоническом приближении. Динамическая матрица вычислялась путем численного нахождения производных от аналитических найденных градиентов \vec{v} полной энергии E .

В случае ионных кристаллов для учета длинноволновых кулоновских эффектов возникающих вследствие когерентных смещений ядер атомов и нахождения продольных оптических мод использовалась аналитическая добавка, учитывающая макроскопическое поле, вызывающее LO-TO расщепление, для нахождения которой необходимо знать борновский эффективный заряд и тензор высокочастотной диэлектрической проницаемости. В точке Γ LO-TO расщепление проявляется как разрывы фононных мод.

Высокочастотная и электри-

ческая проницаемость вычислялась по теории возмущений на основе приближения Хартри-Фока, компоненты тензора приведенного к главным осям равны $\epsilon_{11}^{\infty}=3,993$, $\epsilon_{22}^{\infty}=3,871$, $\epsilon_{33}^{\infty}=4,000$. Тензор эффективного заряда Борна вычислялся методом фазы Берри.

Теоретико-групповой анализ показывает, что для центра зоны Бриллюэна LiGaS_2 мы имеем 48 нормальных фононных мод, которые распределены по одномерным неприводимым представлениям группы C_{2v}^9 следующим образом:

$$\Gamma^{\text{кол}}=12A_1+12A_2+12B_1+12B_2,$$

где три акустические моды имеют симметрию A_1 , B_1 и B_2 . Остальные 45 оптических мод являются КР активными. Кроме того, моды с симметрией A_1 , B_1 и B_2 ИК активны. Длинноволновые фононные частоты, рассчитанные в настоящей работе, приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Частоты оптических колебаний в центре зоны Бриллюэна

Симметрия A1	Симметрия A2	Симметрия B1	Симметрия B2
$\omega_{\text{LO}}/\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	ω, cm^{-1}	$\omega_{\text{LO}}/\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$	$\omega_{\text{LO}}/\omega_{\text{TO}}, \text{cm}^{-1}$
92/92	87	135/135	92/92
132/132	111	167/166	134/134
140/140	153	181/181	171/167
179/175	175	214/214	207/206
301/301	187	326/326	313/313
329/329	293	341/340	356/356
357/353	349	372/371	370/366
375/364	357	384/375	381/375
386/377	373	391/388	384/382
394/387	380	398/393	412/391
451/398	393	465/400	458/412
	424		

Анализ этой таблицы и векторов поляризации колебательных частот показывает, что нижняя группа оптических частот до 214 см^{-1} формируется с участием всех ионов и отделена от верхней группы частот интервалом $\sim 80\text{ см}^{-1}$. Верхняя группа оптических частот

в основном определяется за счет колебаний легкого иона Li, для некоторых частот этой группы присутствует значительная доля вклада ионов серы.

Следует отметить, что доля вклада от ионов Ga в эти частоты не превышает 10%.

Список использованной литературы

1. **Киш, З.З.** и др. Неорганические материалы. 1989. т. 25. №12. С. 1959-1962.
2. **Leal-Gonzalez, J.**, et al. Acta Cryst. C. 1990. V. 46. №11. P. 2017-2019.
3. **Isaenko, L.**, et al. Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38, №3-5. P. 379 - 387.
4. **Isaenko, L.**, et al. Journal of Crystal Growth 2005, V. 275. №1-2. P. 217-223.
5. **Isaenko, L.**, et al. Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. №23-25. P. 2439-2443.
6. **Atuchin, V.V.**, et al. Solid State Communications. 2009. V. 149. – № 13–

14. – P. 572-575.

7. **Reshak, A.H.**, et al. Appl. Phys. A. 2009. V. 94. – № 2. – P. 315-320.

8. **Ma Tian-hui**, Physica B. 2010. V. 405. № 1. P. 363-368.

9. **Lagoun, B.**, et al. Computational Materials Science. 2013. V.68. P. 379-383.

10. **Dovesi, R.**, et al. CRYSTAL14 User's Manual. University of Torino, Torino, 2014.

11. **Dovesi, R.**, et al. International Journal of Quantum Chemistry. 2014. V. 114. № 19. – P. 1287-1317.

12. **Peintinger, M.F.** Comput. Chem. 2013.V.34. № 6. – P. 451-459.

© А. В. Копытов, 2015

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Е. В. Королев, Г. А. Александрова

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева, г. Красноярск, Россия

Представлены результаты исследований процессов формирования оксидных наноразмерных структур (ОНС) методом локального анодного окисления (ЛАО). Исследовано влияние величины прикладываемого напряжения к системе «зонд-поверхность» и относительной влажности на геометрические размеры ОНС. Установлено, что увеличение относительной влажности с (45 ± 3) до (85 ± 3) % приводит к увеличению высоты и диаметра ОНС кремния и сопровождается снижением порогового напряжения начала процесса ЛАО с -6 до -5 В.

Ключевые слова: локальное анодное окисление, атомно-силовая микроскопия, нанолитография, оксидные наноразмерные структуры.

Введение. В настоящее время в связи с развитием нанотехнологий востребованы методы исследования и модификации поверхности подложки с нанометровым разрешением. Одним из распространенных методов исследования и формирования наноразмерных структур на поверхности полупроводников и металлов является ЛАО с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) [1-2].

Нанолитография методом ЛАО с использованием АСМ является одним из перспективных методов формирования элементной базы нанoeлектроники, который позволяет переводить полупроводниковые (металлические) подложки в диэлектрические структуры и одновременно проводить контроль сформированных объектов [2]. Модификация поверхности этим методом не вызывает возмущение в нетронутых областях, тогда как, напри-

мер, ионная или электронная литография сильно искажают потенциальный профиль получаемой структуры, легируют материал подложки, иногда даже разрушают его атомный порядок. Следует отметить, что метод не критичен к чистоте поверхности, для него не требуется вакуумных условий [3].

На данный момент, несмотря на большое количество экспериментальных исследований метода ЛАО, механизм ЛАО и метод его оптимизации является дискуссионной темой.

Целью настоящей работы является исследование процессов формирования наноразмерных структур методом ЛАО с помощью АСМ.

Особенности эксперимента. В процессе исследования в качестве исследуемого образца использовалась поверхность Si(111) n-типа, покрытая слоем естественного ок-

сида. По АСМ данным средне-квадратичная шероховатость такой поверхности не превышала 0,4 нм. Исследование проводилось с помощью АСМ на базе платформы зондовой нанолаборатории ИНТЕГРА Аура компании НТ-МДТ. ЛАО осуществлялось последовательно в заранее заданных с помощью программных средств АСМ местах в виде массива из 49 точек. Для ЛАО был использован кремниевый зонд (NSG01) с вольфрамовым проводящим покрытием. Формирование ОНС проводилось при приложении импульсов напряжения к системе «зонд-поверхность» от -3 до -10 В, сигнале цепи обратной связи АСМ (параметр SetPoint) 0,1 нА и длительности импульсов напряжения 2000 мс. В результате на поверхности слоя Si формировались объекты, состоящие из 49 оксидных наноструктур. Процесс модификации осуществлялся в полуконтактном режиме АСМ, что позволило существенно повысить долговечность одного и того же проводящего кантилевера и повысить воспроизводимость процесса зондового окисления при многократном сканировании подложки.

Исследование особенностей процесса проводилось на воздухе при различной влажности. Для создания условий с повышенной влажностью под колпак АСМ устанавливалась емкость с водой. С течением времени под колпаком создавались условия повышенной влажности вследствие испарения воды. Влажность среды контроли-

ровалась специальным датчиком, которым оснащен микроскоп.

Обработка полученных АСМ-изображений проводилась с помощью модуля обработки изображений ImageAnalysis.

Результаты. При исследовании влияния приложенного отрицательного потенциала между зондом и поверхностью образца при относительной влажности $(45 \pm 3) \%$ происходило локальное окисление. На рисунке 1 представлено АСМ-изображение модифицированной поверхности Si(111) после проведения ЛАО при различных напряжениях между зондом и поверхностью образца от -5 до -10 В. Увеличение потенциала от массива к массиву на рисунке схематично показано ниже.

Смещение рядов массива точек окисления обусловлено гистерезисом пьезосканера АСМ и термодрейфом образца, т. к. измерения проводились при достаточно высокой температуре, порядка $(28 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

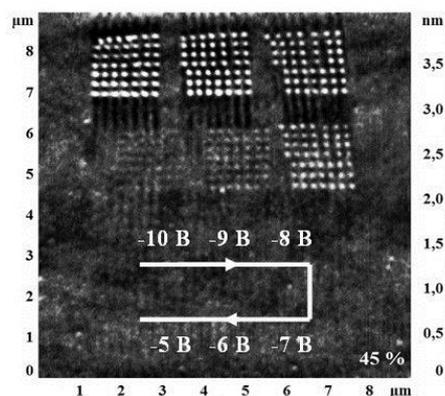


Рисунок 1 – АСМ-изображения поверхности Si(111) с массивами точек окисления после проведения ЛАО

В результате по полученным данным были построены зависимости средних значений высоты (рисунок 2) и диаметра (рисунок 3) ОНС Si от приложенного потенциала между зондом и поверхностью при различных значениях относительной влажности.

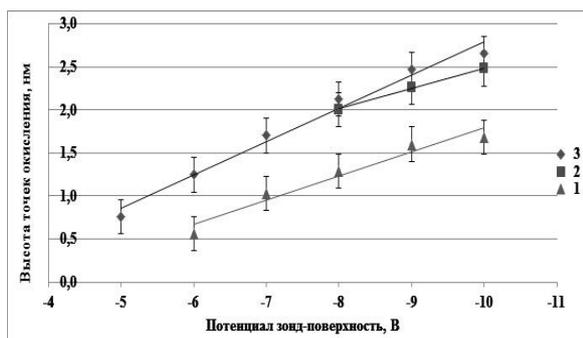


Рисунок 2 – Зависимость высоты ОНС Si от величины приложенного потенциала при относительной влажности: 1 – (45±3) %; 2 – (75±3) %; 3 – (85±3) %

Анализ полученных зависимостей показывает, что при повышении относительной влажности и напряжения увеличивается высота и диаметр ОНС.

Кроме того, при повышении относительной влажности с (45±3) до (85±3) % происходит снижение порогового напряжения, при котором начинают формироваться ОНС с – 6 до – 5 В. Зависимость порогового напряжения ЛАО экспериментального образца Si может быть обусловлена количеством молекул воды в водном мениске.

При невысокой относительной влажности количества молекул адсорбированной на поверхности подложки влаги недостаточно, чтобы обеспечить протекание реакции

ЛАО. Поэтому пороговое напряжение, при котором начинается реакция окисления, будет снижаться с увеличением относительной влажности.

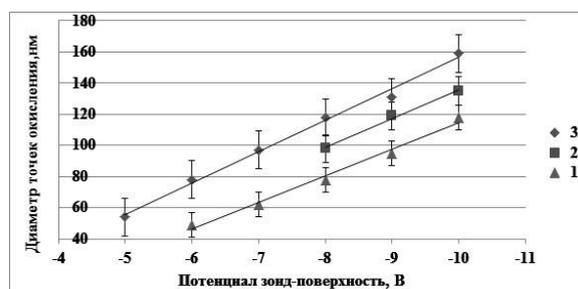


Рисунок 3 – Зависимость диаметра ОНС Si от величины приложенного потенциала при относительной влажности: 1 – (45±3) %; 2 – (75±3) %; 3 – (85±3) %

Затем, с использованием полученных данных была построена зависимость высоты и диаметра ОНС Si от относительной влажности для оксидов, сформированных при напряжении – 10 В (рисунок 4).

Анализ зависимости (рисунок 4) показывает, что при повышении относительной влажности с (45±3) до (85±3) % происходит увеличение высоты ОНС Si с (1,7±0,2) нм до (2,7±0,2) нм и диаметра с (118,0±1,2) нм до (159,0±0,9) нм соответственно.

Относительная влажность является одним из основных параметров процесса ЛАО, характеризующим количество адсорбированной на поверхности подложки воды.

С увеличением относительной влажности растет высота и диаметр наноструктур, что можно объяснить увеличением concentra-

ции кислородосодержащих ионов.

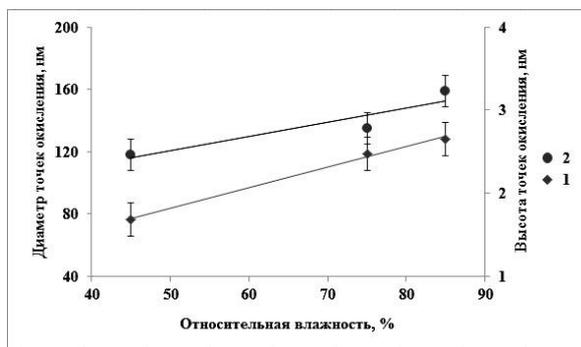


Рисунок 4 – Зависимость высоты (1) и диаметра (2) ОНС Si от относительной влажности под колпаком АСМ

Стоит отметить, что конфигурация получаемого оксида при повышении влажности изменяется за счет преобразования формы водного мениска, возникающего между зондом и поверхностью образца. Предположительно при увеличении относительной влажности при постоянной силе прижима зонда к поверхности водный мениск становится шире, в результате чего уве-

Список использованной литературы:

1. Агеев, О. А. Методы формирования структур элементов нанoeлектроники и наносистемной техники / О.А. Агеев, А. А. Федотов, В. А. Смирнов // Учеб.пособие. Часть 1. Издательство технологического института Южного федерального университета ГСП 17А, Таганрог, 2010. – 73 с.
2. Морфология и структура локальных анодных пленок оксида кремния, полученных зондовым окислением с ис-

личивается диаметр оксида.

Заключение. В результате работы проведено исследование процессов формирования наноразмерных структур на поверхности Si(111) методом ЛАО с помощью АСМ. Получены зависимости геометрических размеров ОНС от приложенного напряжения к системе «зонд-поверхность» и относительной влажности. Увеличение приложенного напряжения приводит к увеличению геометрических размеров формируемых наноструктур. Установлено, что повышение влажности под колпаком АСМ также приводит к увеличению геометрических размеров ОНС и уменьшению порогового напряжения, что может быть связано с увеличением количества кислородосодержащих ионов, обеспечивающих протекание реакции окисления.

- пользованием атомно-силового микроскопа / С.А. Ковалева, В.А. Пилипенко, В.С. Сякерский и др. // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: материалы VIII международного семинара – Минск, 2008. – С. 210..
3. Щеглов, Д. В. Наноразмерная модификация поверхности полупроводников и металлов зондом атомно-силового микроскопа // Реферат кандидатской диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Новосибирск, 2004.

УДК 666.762

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ Ti_3SiC_2

О. К. Ленакова, В. Д. Китлер, Н. И. Афанасьев

*Томский научный центр, отдел структурной макрокинетики СО РАН,
Томск, Россия*

Представлены результаты исследования фазового состава и микроструктуры пористых материалов на основе соединения Ti_3SiC_2 после различных режимов обработки. Показано, что отжиг и спекание измельчённого СВС-композиата $Ti_3SiC_2 - TiC$ приводят к получению практически однофазного материала Ti_3SiC_2 .

Ключевые слова: *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, фазовый состав, микроструктура, Ti_3SiC_2 .*

Материалы на основе соединения Ti_3SiC_2 с наноламинатной структурой сочетают в себе свойства керамики и металлов и обладают микропластичностью (10^{-4} %), высокими значениями модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа), значительными вязкостью разрушения ($7 \div 12$ МПа \cdot м^{0,5}), прочностью, трещиностойкостью, термостойкостью, химической стойкостью и низкой плотностью (4,52 г/см³). Механическое поведение и микроструктура титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 и композитов на его основе в плотном и пористом состояниях изучены в работах [1–4].

Установлено, что при комнатной температуре механическое воздействие приводит к образованию в базисных плоскостях краевых дислокаций и дефектов упа-

ковки [1]. Предложен ряд механизмов пластической деформации, которые действуют при нагружении титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 [2–4]. Первый из них – сдвиг вдоль базисных плоскостей зерна, который реализуется на границе последнего. Второй механизм обусловлен внутризёренным и межзёренным микрорасслоениями. Образование в зёрнах полос изгиба и сдвига по мере развития микрорасслоения и последующее микрорасслоение в полосах изгиба и сдвига представляют собой третий и четвёртый механизмы пластической деформации соответственно. Таким образом, микрорасслоение является основным механизмом релаксации внутренних напряжений, обеспечивающим псевдопластическое поведение керамического материала на основе Ti_3SiC_2 [2–6].

Существенное влияние на механизмы деформации керамик (ламинатов) оказывают пористость и дисперсная вторая фаза, в частности, частицы карбида титана, которые образуются в процессе синтеза [5–6]. Эти два фактора влияют на процесс протекания микрорасслоения и позволяют регулировать механическое поведение и прочностные свойства керамик на основе наноламинатов.

Цель настоящего исследования – изучить фазовый состав и структуру пористых материалов на основе Ti_3SiC_2 , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Материалы и методы исследования

Титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 получали синтезом из элементов в режиме послойного горения, используя химическую реакцию:



Так как в процессе синтеза часть кремния, обладающего высокой упругостью паров, испаряется, то кремний вводили с избытком 15-20 мас. % относительно стехиометрического состава.

Для приготовления реакционных смесей использовали просушенные в вакууме при температуре 200 °С в течение 2 часов по-

рошки титана марки ТПП 8 (ОАО «Ависма», г. Березники), кремния марки КР-1 (<20 мкм) и углерода (сажа марки ПМ75 с размером частиц < 0,033 мкм). Порошки тщательно перемешивали в фарфоровой ступке. Из приготовленных смесей на гидравлическом прессе формовали пористые (40 – 45 %) цилиндрические образцы диаметром 20 и длиной 30-32 мм. Процесс СВС проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона. Волну безгазового горения инициировали раскалённой вольфрамовой спиралью. Максимальную температуру горения определяли вольфрам-рениевой термопарой ВР5-ВР20 диаметром 100 мкм. Регистрация температуры осуществлялась с помощью аналогоцифрового преобразователя (АЦП) ЛА-20USB производства ЗАО «Руднев–Шиляев», соединённого с персональным компьютером.

Микроструктурные и рентгеноструктурные исследования проводили на образцах трёх типов: 1 – СВС-образцах, 2 – СВС-образцах после отжига и 3 – спекённых образцах. Для спекания СВС-образцы измельчали до дисперсности менее 80 мкм. Из полученного порошка прессовали образцы цилиндрической формы диаметром 15 и высотой ~30 мм с ис-

ходной пористостью ~ 40 %. Отжиг и спекание проводили в вакуумной электропечи СНВЭ-1.3.1 в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. при температурах 1523 и 1673 К в течение 4 часов.

Фазовый состав полученных материалов определяли на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 (CuK α -излучение) и ДРОН-УМ1 (CoK α -излучение). Расчёт объёмной доли фаз проводили с помощью программы POWDERCELL 2.4. Для изучения

микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, KarlZeiss) и растровый электронный (SEM 515, Philips) микроскопы. Для определения концентрации компонентов применяли микрорентгено-спектральный анализ (установка САМЕВАХМИСРОВЕАМ).

Термограмма горения системы Ti-Si-C (Ti₃SiC₂) представлена на рисунке 1.

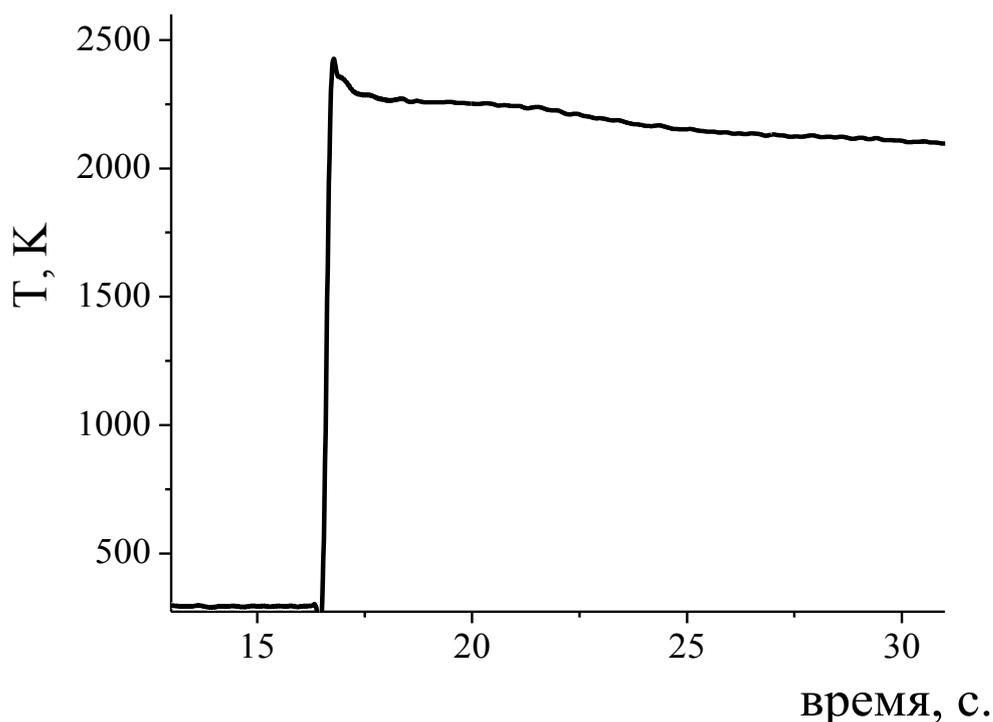


Рисунок 1 – Термограмма процесса горения системы 3Ti-Si-2C

Максимальная температура горения составляет (2373 ± 25) К, что заметно ниже адиабатической температуры горения (3008 К), но выше температур плавления титана

(1973 К), кремния (1723 К), а также двойных и тройных эвтектик в исследуемой системе.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в си-

стеме Ti-Si-C приводит к образованию композиционного материала Ti_3SiC_2 – (12-18) об. % TiC. В синтезированном продукте в небольшом количестве фиксируется фаза $TiSi_2$. После дополнительной термической обработки СВС - продукта в виде спёка (2 тип) или спечённого образца (3тип) при температуре 1523 К в течение 4 ч в вакууме 10^{-4}

мм рт. ст. содержание фазы Ti_3SiC_2 повышается до 92-93 об.%, а фазы TiC, соответственно, понижается. Следы силицидов при этом сохраняются. Увеличение температуры отжига до 1670 К при сохранении продолжительности спекания приводит к образованию практически однофазного материала Ti_3SiC_2 (рисунок 2).

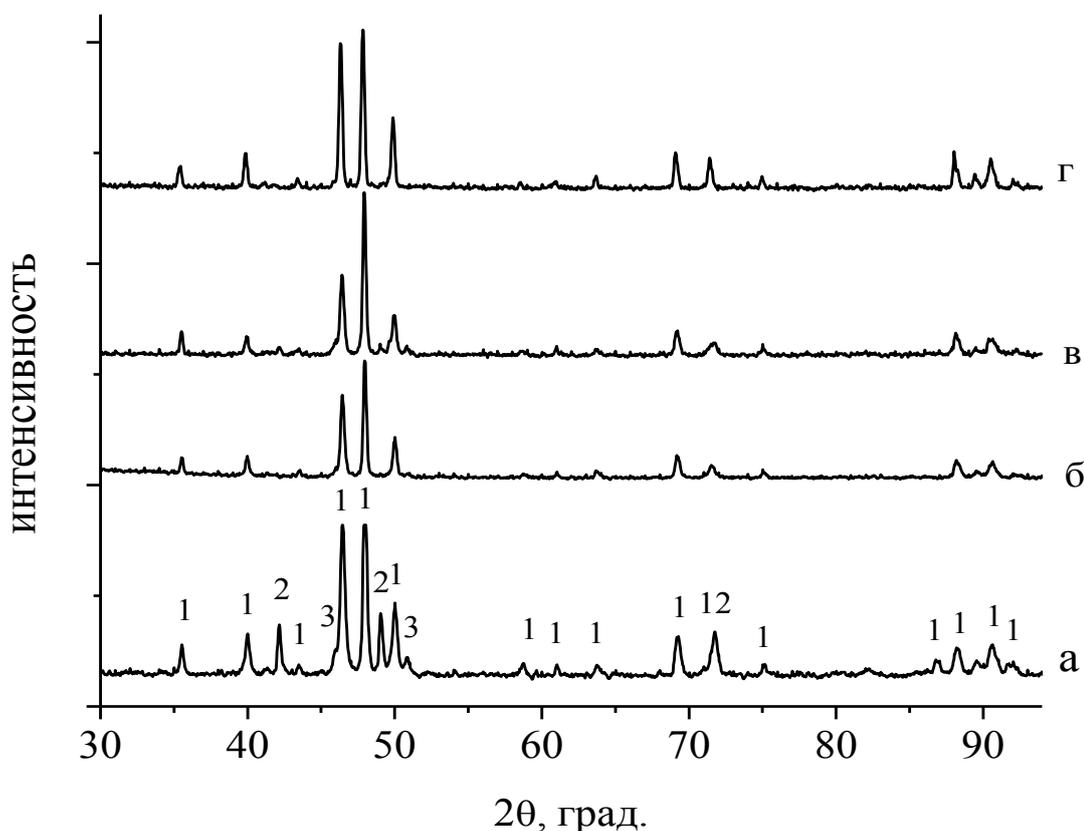
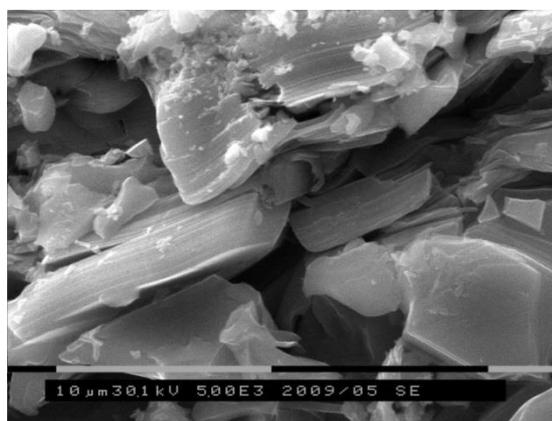


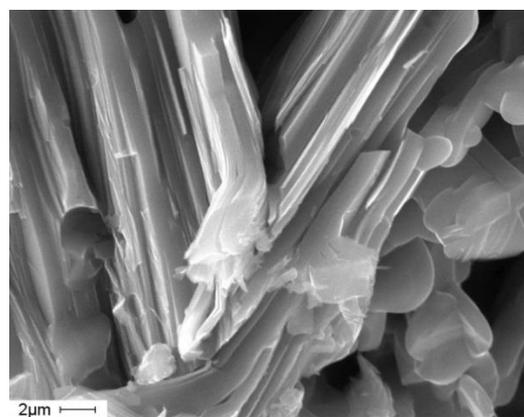
Рисунок 2 – Дифрактограммы композиционного материала Ti_3SiC_2 – 15об.% TiC в зависимости от режима обработки: а – СВС - продукт; б – СВС+отжиг пористого продукта при 1670 К, 4 ч; в – СВС - продукт + дробление пористого продукта + спекание порошка при 1520 К, 4 ч; г – СВС – продукт + дробление пористого продукта + спекание порошка при 1670 К, 4ч. 1– Ti_3SiC_2 , 2–TiC, 3– $TiSi_2$

Таблица 1 – Фазовый состав пористых материалов в зависимости от режима обработки

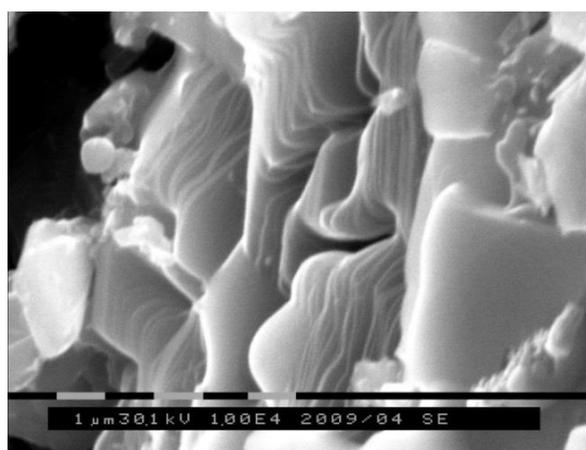
№	Режим обработки	Пористость, П, %	Фазовый состав, об. %		
			Ti ₃ SiC ₂	TiC	TiSi ₂
1.	СВС (пористый продукт)	40	80	15	5
2.	СВС+отжиг пористого продукта при 1670К, 4ч	38	98		следы
3.	СВС + дробление пористого продукта + спекание порошка при 1520К, 4ч	30	93	6	следы
4.	СВС + дробление пористого продукта + спекание порошка при 1670К, 4ч	20	100		



а



б



в

Рисунок 3 – Фрактограммы поверхности разрушения пористых материалов на основе Ti₃SiC₂: а – СВС (пористый продукт), б – СВС+отжиг пористого продукта при 1670 К, 4 ч, в – СВС + дробление пористого продукта + спекание порошка при 1670 К, 4 ч

Методом СВС получены композиционные материалы на основе Ti_3SiC_2 с различным содержанием фаз TiC, $TiSi_2$. В процессе отжига СВС-композитов и спекания

композиционных порошков при температуре 1670 К образуется однофазный титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2 стехиометрического состава.

Список использованной литературы:

1. **Faber, L.** Dislocations and Stacking Faults in Ti_3SiC_2 / Faber, L., Barsoum M.W., Zavaliangos A., El-Raghy T. // J. Am Ceram. Soc. – 1998.– № 6. – P. 1677–1681.
2. **Barsoum, M.W.** The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids. Thermodynamically Stable nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. – 2000. – № 28. – P. 201–281.
3. **Barsoum, M.W.** Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile carbide. / Barsoum, M.W., El-Raghy T., Radovic M. // Interceram. – 2000. –V. 49. – № 4. – P. 226–233.
4. **Горбань, В.Ф.** Микро- и макроиндетирование титанокремнистого

карбида Ti_3SiC_2 . / Горбань В.Ф., Винокуров В.Б., Григорьев О.Н. и др. // Порошковая металлургия. – 2005. – № 3/4. – С. 93-105.

5. **Бродниковский, Н.П.** Структура и механические свойства пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 . / Бродниковский Н.П., Бурка М.П., Вербило Д.Г. и др. Структура // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7/8. – С. 109–120.

6. **Фирстов, С.А.** Влияние состава и пористости спечённых титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах./ Фирстов С.А., Печковский Э.П., Иванова И.И. и др. // Проблемы прочности. – 2006.– № 6. – С.79–94.

© О. К. Лепаква, В. Д. Китлер, Н. И. Афанасьев, 2015

ХАОС И ПОРЯДОК В СТРУКТУРЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА ПО ДАННЫМ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

К. М. Мукашев

Национальный педагогический университет им. Абая, Казахстан,
г. Алматы

Обсуждается возможность применения метода позитронной спектроскопии для исследования структурных дефектов в бинарных сплавах титана, легированных Ge, Sn и In, созданных облучением альфа- частицами высокой энергии и пластической деформацией.

Ключевые слова: сплавы титана, позитроны, аннигиляция, заряженные частицы, дефекты структуры

Введение. В физике радиационных повреждений правильная постановка задачи и грамотный выбор объектов исследований имеют решающее значение в достижении поставленной цели, особенно если основным средством исследований является метод позитронной спектроскопии. По данным [1] по степени изученности с точки зрения проявления эффекта захвата позитронов, все металлы можно было разделить на три класса.

На основании всестороннего анализа этих данных, был выработан следующий критерий отбора объектов исследований методами электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА). В качестве базового металла из числа элементов 2-класса был выбран титан, который во всех отношениях является перспективным конструкционным материалом и без особой сложности образует систему бинарных сплавов с представителями как среди своего, так и других классов. В качестве второго компонента при изготовле-

нии бинарных сплавов были выбраны In и Sn, отнесенные в 1-класс, и Ge из числа элементов 2 – класса. Для исследования характера радиационной повреждаемости при одновременном установлении эффекта захвата позитронов были приготовлены сплавы на основе иодидного титана, содержащие 0; 1,2; 2,5; 3,3; и 4,1 ат. % Ge; 0; 1,2; 2,5; 4,3; 6,2 и 7,6 ат.% Sn и 0; 1,4; 2,9; 5,1 и 10,3 ат.% In. Концентрации второго компонента были выбраны так, чтобы все сплавы находились в области твердых растворов. По форме образцы имели вид диска диаметром 15 мм, толщиной 1 мм. Исходное состояние материалов достигалось отжигом при температуре 900°C и вакууме 10^{-7} торр. в течение 1 часа.

Методика эксперимента. Поскольку методы позитронной аннигиляции чувствительны в основном к дефектам вакансионного характера, то здесь ставилась задача сохранения в ходе облучения исследуемого материала дефектов именно

этого типа. Как показали результаты предыдущих исследований [2], вакансионные дефекты становятся подвижными при температуре выше 100°C. Междоузельные атомы в этих условиях мигрируют к стокам и на результаты исследования методами ЭПА не оказывают существенного влияния [3].

Обычно при облучении металлов заряженными частицами (электроны, протоны, α -частицы), последние теряют свою энергию на образование радиационных дефектов и на нагрев образца [4, 5]. С учетом этих обстоятельств, облучение образцов на изохронном ускорителе У-150 проводилось в воздушной атмосфере с водоохлаждаемым основанием с принудительным воздушным обдувом образца или парами жидкого азота [6]. При интенсивности α -частиц $(1,5-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и энергии $E=50 \text{ МэВ}$, температура образца не превышала 60-70°C. Измерив среднее значение тока пучка I , можно определить дозу облучения в течение заданного времени t или время, необходимое для достижения требуемой дозы при данной величине тока пучка через образец:

$$D = 6,25 \cdot 10^{12} It / S,$$

где S – площадь образца.

Обсуждение результатов.

Для интерпретации результатов исследований были использованы следующие аннигиляционные параметры: F - перераспределение вероятности аннигиляции позитронов между электронами проводимости

и связанными электронами; угол, соответствующий импульсу Ферми из $P_F = mc\theta_F$, а также соответствующие их приращения ΔF и $\Delta\theta_F$ относительно значений для исходного состояния, извлекаемые в результате обработки спектра угловой корреляции аннигиляционного излучения [7, 8]. При обсуждении результатов данные радиационных исследований будем сопоставлять с данными, полученными после пластической деформации этих же материалов на величину $\epsilon=50\%$. Следует отметить, что облучение α -частицами с $E=50 \text{ МэВ}$ приводит к значительной деформации формы спектра, существенно превышающей влияние пластической деформации достаточно высокой степени $\epsilon=50\%$. При анализе результатов исследования воздействия α -частиц на изучаемые объекты следует отметить общую тенденцию в характере изменения аннигиляционных параметров (рисунок 1). Вероятность аннигиляции позитронов с электронами проводимости в результате облучения α -частицами во всех случаях значительно превышает таковую не только для исходного состояния сплавов, но и после воздействия сильной пластической деформации при одновременном существенном уменьшении угла Ферми $P_F = mc\theta_F$. И что очень важно, кроме того, сохраняется и характер изменения концентрационной зависимости этих параметров от сплава к сплаву. При этом те сплавы, которые обна-

руживают аномально высокое возрастание аннигиляционного параметра в результате пластической деформации, проявляют эту склонность и после облучения α -частицами. Для некоторых сплавов эти изменения более чем вдвое превышают соответствующие показатели для деформированного состояния. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что достигнутые при этом изменения в значениях аннигиляционного параметра не является предельным для метода ЭПА и указывает на то, насколько воздействие α -частиц на структурные изменения в металлах оказывается эффективнее, чем пластическая деформация.

Устойчивость каждой системы сплавов к действию быстрых α -частиц определенным образом зависит от природы и концентрации легирующего элемента. Мерой устойчивости является относительное изменение параметра F , характеризующего перераспределение свободных электронов в местах локализации позитронов. Наибольшее изменение аннигиляционного параметра F в результате пластической деформации показали сплавы, содержащие 0,8 ат.% Ge; 1,2 и 7,6 ат.% Sn, а также 1,4 и 7,4 ат.% In. Именно эти сплавы обнаруживают аналогичный, но в значительно большей степени рост параметра в результате облучения α -частицами. Данное обстоятельство, вероятно, связано с тем, что пластическая деформация создает равномерно рас-

пределенные по объему нарушения кристаллической структуры, тогда как радиационные повреждения, возникающие в результате бомбардировки α -частицами, имеют максимальную плотность в непосредственной близости к поверхности образца в пределах пробега позитронов. Кроме того, возможно, что внедренные в металл в результате облучения ионы гелия, образуют такие связанные состояния с вакансионными комплексами, которые по эффективности захвата позитронов значительно превышают аналогичные показатели для простых вакансионных ловушек.

Подобного рода факты могут свидетельствовать о том, что радиационные дефекты представляют для термолизированных позитронов более глубокие потенциальные ямы захвата, чем деформационные. Следовательно, можно полагать, что повреждаемость сплавов указанных составов по отношению к титану выше, чем других составов.

Важно отметить, что метод ЭПА дает возможность получить информацию, касающуюся не только общего уровня радиационной повреждаемости, определяемой концентрацией и размером дефектов, но и о характере изменений электронной плотности в этих повреждениях.

Поэтому преимущественный рост ΔF_α по сравнению ΔF_ε можно было объяснить образованием в сплавах дефектов с пониженной плотностью, благодаря чему они становятся высокоэффективными

центрами захвата позитронов. В этом отношении легирование Ti индием в 1,4 ат.%, оловом в 7,4 ат.% и германием в 0,8 ат.% в значительной степени усиливает повреждаемость сплавов.

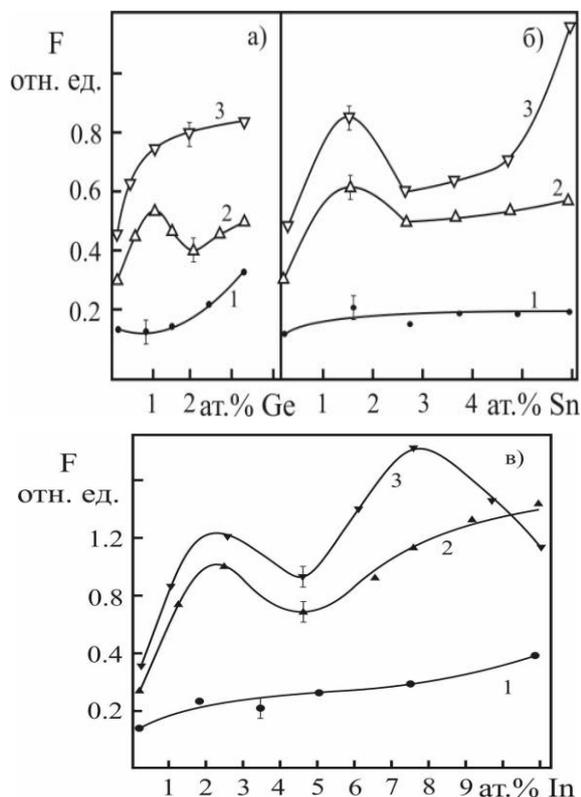


Рисунок 1 – Перераспределение вероятности аннигиляции позитронов в сплавах Ti-Ge (а), Ti-Sn (б) и Ti-In (в), имеющих различные состояния: 1 – отожженное; 2 – деформированное на $\epsilon=50\%$; 3 – облученное α -частицами ($E=50$ МэВ).

Об уровне концентрации радиационных дефектов в зависимости от содержания легирующих элементов можно судить и по изменению отношения $\Delta F_\alpha / \Delta F_\epsilon$, представленного на рисунке 2. Видно, что облучение α -частицами по-разному влияет на характеристики позитронной аннигиляции в зависимо-

сти от типа сплава. Если для системы Ti-Ge отмечается достаточно резкое возрастание этого отношения уже при малых концентрациях Ge, то для сплавов Ti-Sn заметное увеличение начинается с 4 ат.% Sn, а для системы Ti-In отношение параметров практически не зависит от состава.

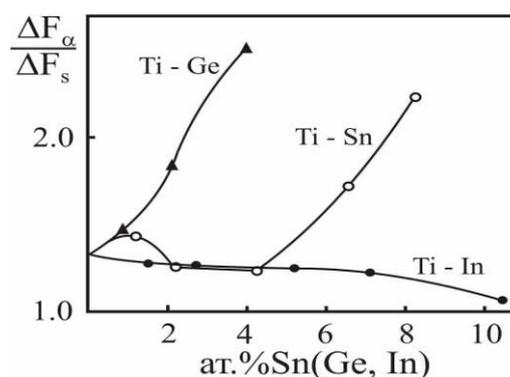


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости параметров аннигиляции для альфа-облученных сплавов титана

Наблюдаемые закономерности могут свидетельствовать не только о соотношениях между концентрациями радиационных и деформационных дефектов, в каждом случае созданных при одинаковых условиях, но и о том, что устойчивость каждой системы к воздействию быстрых альфа-частиц определенным образом зависит от природы и концентрации легирующего элемента. Например, для сплава Ti – 3,1 ат.% Ge превышение радиационного эффекта над деформационным составляет более чем 2,5 раза. Практически для всех изученных систем наблюдается резкое снижение угла Ферми θ_F в результате облучения по сравнению с их исход-

ным состоянием. Причем пластическая деформация в этом случае по степени влияния на изменение θ_F занимает промежуточное положение между исходным и облученным состояниями сплавов. К указанным исключениям относится прежде всего сам титан, для которого угол $\theta_{FВ}$ в результате пластической деформации приобретает меньшее значение, чем при облучении, тогда как для сплавов наблюдается обратная картина. Это обстоятельство может быть свидетельством того, что характер распределения плотности электронов в дефектных областях чистого металла и сплава может значительно отличаться, что, безусловно, является следствием легирования титана. Увеличение концентрации легирующих элементов сопровождается постепенным повышением вероятности аннигиляции позитронов со свободными электронами, тогда, как и пластическая деформация, и облучение α -частицами сопровождается не монотонными изменениями этих параметров, степень отклонения которых от исходных значений определенным образом зависит от типа и концентрации легирующих элементов.

При этом на эти процессы может оказывать влияние возможность инициирования решеточной неустойчивости. С этой точки зрения сплавы отмеченных составов, при которых наблюдаются аномально высокие изменения аннигиляционного параметра ΔF под воз-

действием мощных α -частиц, следует считать наименее устойчивыми. Поэтому, исходя из анализа полученных данных, при облучении α -частицами, можно сделать предположение, что облучение, как и деформация, может инициировать такие фазовые превращения, потенциал захвата которых для позитронов гораздо больше, чем для простых дефектов типа вакансии и дислокации. Но радиационные явления, сопровождающие эти превращения, очевидно, представляют для термолизированных позитронов более глубокие потенциальные ямы захвата, чем те, которые сопутствуют полиморфным превращениям, инициированным деформацией. На основе модели захвата позитронов, допуская вероятность образования новых выделений в структуре кристалла в результате облучения альфа-частицами, можно оценить средний размер этих областей. Полагая равномерное распределение этих выделений по объему образца, а насыщающей - концентрацию дефектов, равной $C_v = 10^{-4}$ ат.%, при коэффициенте диффузии позитронов $D_+ = 0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $\lambda_f = 6,3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ из выражения [9]:

$$K = 4\pi D_+ r C_v$$

можно определить размеры указанных выделений, которые составили для сплава Ti – 1,4 ат.% Ge равной $\bar{r} = 16 \text{ \AA}$; для сплава Ti-1,4 ат.% In равной $\bar{r} = 15 \text{ \AA}$; а для сплава Ti – 7,6 ат.% Sn – около 20 \AA . Если размеры выделений, вызванных под

действием α -облучения не сильно отличаются между собой в зависимости от типа легирующего элемента, то повышение концентрации в сплаве совершенно по-разному сказывается на изменении отношения $\Delta F_\alpha/\Delta F_\varepsilon$. При этом легирование титана индием приводит к возникновению в структуре радиационных дефектов, сравнимых по эффективности захвата позитронов с дефектами деформации, проявляющихся в практическом постоянстве указанного соотношения.

Результаты изохронного отжига облученных сплавов Ti-Ge, представленные на рисунке 3, независимо от концентрации Ge в сплаве обнаруживают только одну стадию возврата, которая завершается в области температур 300-320 °С с энергией активации миграции радиационных дефектов $E_a=1,50-1,55$ эВ. Разумеется, интерпретация экспериментальных данных, полученных методами позитронной аннигиляции как по измерению спектров угловой корреляции, так и по результатам отжига, является не простой задачей даже для простейших закалочных процессов, не говоря уже о результатах исследования облученных металлов, тем более, сплавов, содержащих примесные атомы значительной концентрации, как в данном случае.

Поэтому реальная картина наблюдаемого явления определяется не столько точностью расчета искомого параметра, сколько правильностью понимания физических

процессов, протекающих при этом.

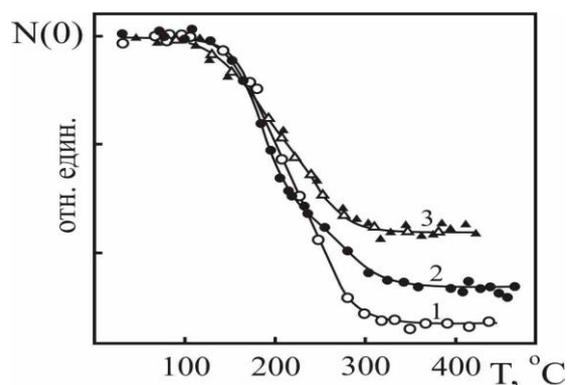


Рисунок 3 – Кинетика отжига сплавов титана, облученных α -частицами $sE = 50$ МэВ: 1 – 1,2 ат.%Ge, 2 – 1,2 ат.%Sn, 3 – 2,9 ат.%In

Следовательно, полученное значение энергии активации миграции радиационных дефектов в сплавах Ti-Ge, облученных α -частицами высокой энергии, вероятно, отвечает уходу вакансионных комплексов и фазовых выделений в структуре α -фазы Ti.

Выводы. Таким образом, совместное действие радиационных повреждений – вакансий, вакансионных комплексов, о также новых фазовых выделений, возникающих в результате облучения α -частицами высокой энергии, являются причиной аномально больших, в то же время не равномерных по концентрациям компонентов, значений наблюдаемых аннигиляционных параметров изученных сплавов титана, свидетельствующих о различной степени их повреждаемости. И если авторы известной работы [1] утверждали об отсутствии эффекта захвата позитронов дефектами в кристаллах Sn

и In, то доказывать обратное здесь никто не собирается, но то, что легирование ими титана значительно усиливает эффективность радиационных дефектов в Ti к захвату по-

зитронов и резко снижает его стабильность по отношению к воздействию мощных α -частиц является установленным фактом.

Список использованной литературы:

1. **Tanigawa, S.** The phenomenological Interpretation of positron lifetime and Trapping effect in metals with the special reference to the state of Hydrogen / Tanigawa S., Hinode K., Owada N., Doyama M. // Proc. 5th. Int. Conf. of Positron Annihilation Japan, Tokyo. 1979. – P.159–165.
2. **Mukashev, K. M.** Hydrogen behavior in electron – irradiated titanium alloys studied by positron annihilation method / Mukashev K.M., Umarov F.F. // Radiation Effects and Defects in Solids. -2007. -V.162. №6. – P. 395-403.
3. **Паршин, А. М.** Структура и радиационное распухание сталей и сплавов. – М. : Энергоатомиздат.1983. 56 с.
4. **Шалаев, А. М.** Изменение показаний термопары под воздействием потока заряженных частиц // Металло-физика.1975, N5. – С. 84–87.
5. **Takeda, Michihino.** Integrator for use in bombardment experiments.//Rev.of Sci. Instr.1978.Vol.49,

N12. – P. 1743 – 1744.

6. **Kelly, M. J.** Effects of Nuclear Radiation of Thermocouples /Kelly M.J., Johnston W., Bauman C. //Fourth Symp. On temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry. – Columbus, Ohio. – 1961. – P. 127 – 129.

7. **Mukashev, K. M.** Positron annihilation in titanium alloys modified by proton irradiation /Mukashev K. M., Umarov F. F. // Radiation Effects & Defects in Solids. 2012. Vol. 167, №. 1, PP. 1–11.

8. **Мукашев, К. М.** Кинетика взаимодействия дефектов деформационного характера с дефектами радиационного происхождения в сплавах тугоплавких металлов /Мукашев К.М., Шадинова К.С. // Фундаментальное и прикладное материаловедение. Сб. трудов УШМ/н. конф. 2011. – С. 24–29.

9. **Мукашев, К. М.** Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы, 2009. 507 с.

© К. М. Мукашев 2015

РОЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛЗУЧЕСТИ СВЯЗУЮЩЕГО В КИНЕТИКЕ РАЗРУШЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА

М. Г. Петров

ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации
имени С. А. Чаплыгина», г. Новосибирск, Россия

Проведён термоактивационный анализ прочности и долговечности образцов стеклопластика при продольном изгибе и растяжении. Характерные отклонения в силовой зависимости энергии активации его разрушения и изменения в законах распределения долговечности указывают на участие ползучести связующего в перераспределении внутренних напряжений в композите в зависимости от температурно-временных условий нагружения. Показана возможность отражения этих закономерностей в реологических моделях материала и прогнозирования его долговечности.

Ключевые слова: *стеклопластик, разрушение, ползучесть, прочность, долговечность, реология.*

Введение. Исследование зависимости долговечности и её частного случая – прочности – от температурно-силовых и температурно-временных условий нагружения с позиций физики конденсированного состояния показывает, что композиционный материал (КМ) проявляет такие же свойства, какие присущи металлическим сплавам и полимерам, но имеет и свои отличительные черты поведения под нагрузкой [1]. Поскольку он составлен из разных материалов, его прочностные характеристики зависят от реологических свойств материалов, образующих данную «конструкцию», и от кинетики их взаимодействия.

Естественно ожидать, что течение связующего как фактор изменения структурного состояния КМ будет влиять на перераспределение нагрузок между волокнами композита в зависимости от температурно-силовых условий работы

материала. Причём, имея только экспериментальные данные испытаний, увидеть это влияние невозможно. Требуется специальная их обработка – термоактивационный анализ данных о долговечности или прочности, по результатам которого можно определить условия нагружения, когда ползучесть связующего проявляет себя благоприятным образом или наоборот – её отсутствие неблагоприятно сказывается на прочностных характеристиках КМ. Это согласуется также с изменением законов распределения долговечности или «прочности» – напряжений окончания процесса разрушения – в данных температурно-временных условиях.

Результаты испытаний. В статье [2] представлены данные о «прочности» и долговечности стержневых образцов из стеклопластика при нагружении их продольным изгибом с постоянным или нарастающим по разным законам

(или траекториям) изгибающим моментом. При термоактивационном анализе экспериментальных данных получена силовая зависимость энергии активации разрушения (ЭАР), представляющая собой статистическое поле значений $U(\sigma) = RT \ln(\tau v_0)$ и удовлетворяющая уравнению прямой для ряда режимов испытаний. Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, τ – долговечность (время разрушения), $v_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ – характерная дебаевская частота [3].

Прямая $U(\sigma) = U_0 - \gamma \sigma$ с постоянным значением коэффициента γ характеризует структурно-стабильное состояние материала при разрушении. Однако при длительном разрушении данного КМ или монотонном нагружении его при повышенной температуре наблюдаются отклонения от этой зависимости в сторону больших её значений. На рисунке 1 показаны результаты термоактивационного анализа с добавлением последних данных более длительного эксперимента.

Здесь на каждом режиме испытано по 20 или 40 образцов. Круглые значки соответствуют данным о долговечности, а ромбики – испытаниям на «прочность», когда время разрушения задаётся скоростью нагружения, и определяются напряжения, соответствующие этому времени. Эквивалентные значения долговечности τ^* при нагружении с различными скоро-

стями приведены в этом случае к напряжениям разрыва образцов σ^* . Они вычисляются через интеграл от скорости разрушения по времени, где под условной скоростью разрушения понимается величина, обратная долговечности при действующих в данный момент времени напряжениях [2].

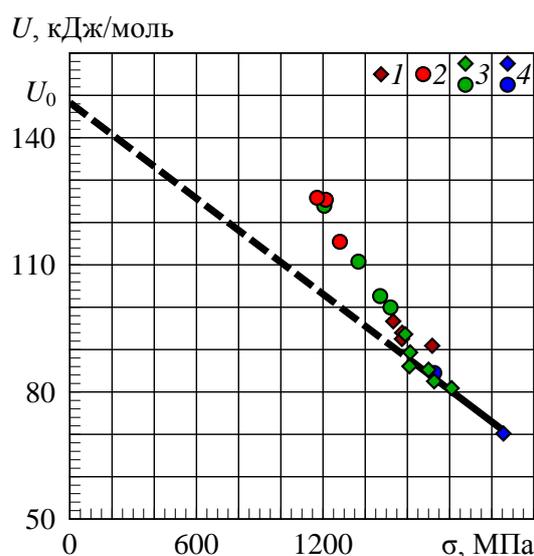


Рисунок 1 – Средние значения ЭАР образцов $\varnothing 5,5$ мм при различных температурно-силовых программах нагружения продольным изгибом; температура, °С:
1 – +60, 2 – +50, 3 – +20, 4 – –30

Обращает на себя внимание совпадение значений ЭАР при напряжениях порядка 1200 МПа и температуре 20 и 50 °С. В первом случае среднее значение ЭАР соответствует долговечности 238950 часов (или 27,3 года: получено экстраполяцией значений логарифма долговечности по данным разрушения 16 образцов из 40 – по медиане распределения), во втором – 5099 часов [2].

Сопоставим законы распределения логарифма долговечности для разных режимов испытаний, характеризующихся величиной отклонений ЭАР от прямой $U_0 - \gamma\sigma$. Коэффициент γ (тангенс угла наклона прямой $U(\sigma)$) связывают с уровнем внутренних напряжений в материале в тех местах его структуры, в которых появляются, развиваются и накапливаются повреждения, приводящие к макроразрушению (излом образца или разделение его на части) [3]. На рисунке 2 приведены гистограммы распределения логарифма долговечности для трёх режимов испытаний разной длительности с указанием вероятности соответствия нормальному закону распределения, вычисленной по критерию χ^2 (S – среднее квадратичное отклонение).

Если значения ЭАР для среднего логарифма долговечности или средней величины «прочности» попадают на прямую $U(\sigma)$, то закон их распределения соответствует нормальному закону (рис. 2,а). А по мере увеличения длительности разрушения он всё более отличается от нормального (рисунки 2,б и 2,в).

То же можно сказать и о законах распределения «прочности».

На рисунке 3 изображены аналогичные гистограммы распределения напряжений изгиба, при которых наступает излом образца. Более медленное нагружение (то есть более длительное разрушение) приводит соответственно к мень-

шим напряжениям излома σ^* , и появляется отличие их распределения от нормального закона. В этом случае значение ЭАР отклоняется от прямой $U_0 - \gamma\sigma$.

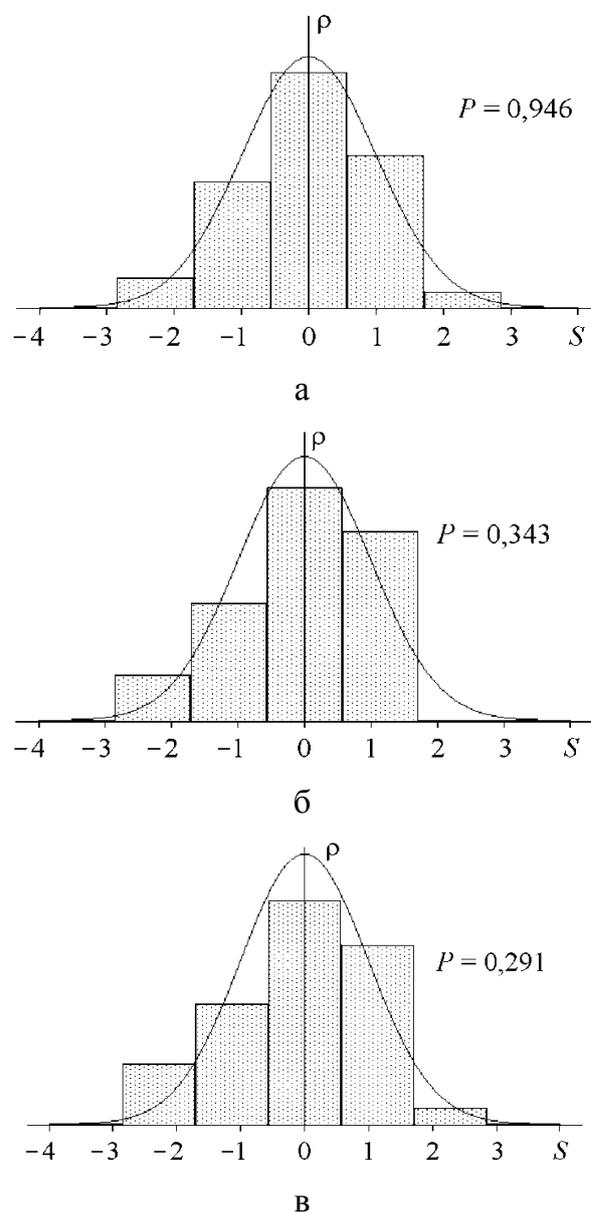


Рисунок 2 – Гистограммы распределения логарифма долговечности для разных режимов испытаний [2]: а – 1727 МПа, -30°C , $\tau = 38,9$ часа; б – 1520 МПа, $+20^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ часов; в – 1368 МПа, $+20^{\circ}\text{C}$, $\tau = 673$ часа

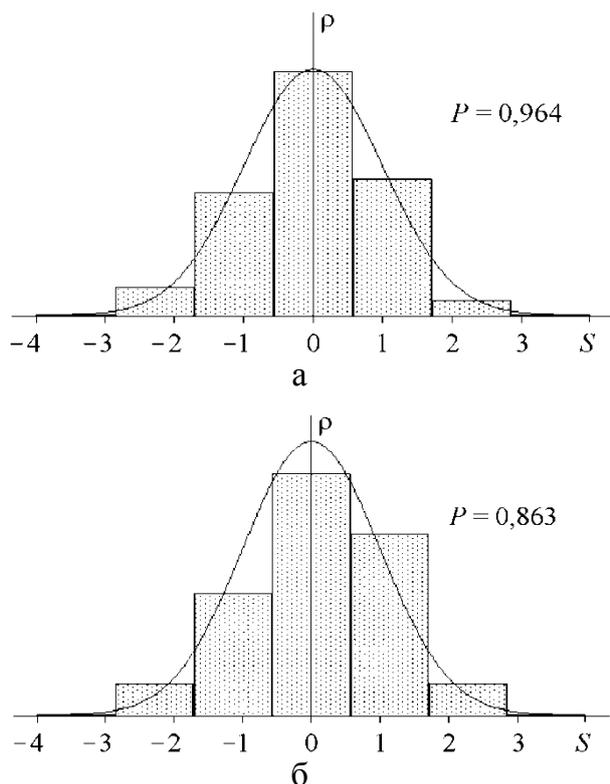


Рисунок 3 – Гистограммы распределения напряжений излома образцов при ступенчатом нагружении по перемещению с разными интервалами времени (+20°C) [2]:

а – 1,5 мм/1 мин, $\sigma^* = 1700$ МПа;
 б – 1,5 мм/30 мин, $\sigma^* = 1589$ МПа

Здесь и далее под напряжениями понимаются условные величины, вычисленные по классической теории изгиба, основанной на гипотезе плоских сечений. Они характеризуют нам лишь нагруженность КМ. Учёт деформации сечений при изгибе показывает, как распределены напряжения в сечении бруса [4]. Однако расчёты по теории упругости не могут дать правильного ответа о внутренних напряжениях для реального неупругого материала. А ползучесть связующего ещё больше изменяет их величину.

Термоактивационный же анализ выявляет именно уровень тех внутренних напряжений, каковые действуют в т. н. «центрах разрушения», а отклонения структурночувствительного коэффициента γ и будут характеризовать их изменения, происходящие в материале в процессе разрушения [3]. Изменяющийся определённым образом вид гистограмм распределения логарифма долговечности демонстрирует эти изменения.

В исходном состоянии КМ всегда имеет неравномерное натяжение волокон, и в начальный момент пребывания под нагрузкой будет происходить некоторое перераспределение усилий между ними. Это иллюстрируется первоначальным увеличением изгибной жёсткости стержней [1]. Далее процесс стабилизируется, а последующее её падение свидетельствует о появляющихся повреждениях и снижении несущей способности образцов КМ. Поэтому для поддержания заданной нагруженности стержней использовалась корректировка приложенной силы [2].

При каждом режиме испытаний наиболее быстро разрушающиеся образцы будут иметь более неравномерное поле внутренних напряжений по сравнению с теми, которые разрушаются медленнее ввиду различия в прочностных характеристиках волокон. Ползучесть связующего, приводящая к уменьшению напряжений в наиболее

нагруженных волокон, даёт дополнительный эффект в замедлении процесса разрушения. Понятно, что этот эффект связан с неоднородностью деформаций в сечении образца. В результате распределение логарифма долговечности становится несимметричным с преобладанием доли длительно разрушающихся образцов, что мы и видим на гистограммах распределения.

Такие же эффекты наблюдаются и при испытаниях на растяжение. В отличие от изгиба неоднородность поля деформаций в сечении образца, где происходит его разрыв, связана с утолщением стержней на торцах за счёт коническо-цилиндрического вкладыша, раздвигающего волокна. Утолщение предназначено для закрепления стержней в конструкциях и при испытаниях. Разрыв образца происходит, понятно, в месте перехода цилиндрической рабочей части образца в коническую. На рисунке 4 изображена схема разборного захвата, позволяющего легко извлекать обломки образцов после испытаний.

В результате искривления волокон в месте перехода в коническую часть утолщения стержня уровень внутренних напряжений здесь выше, чем при изгибных деформациях параллельно расположенных прямых волокон. Это естественно отражается на силовых зависимостях ЭАР. На рисунке 5 они изображены в тех же координатах, что и

для изгиба, и имеют похожий вид.

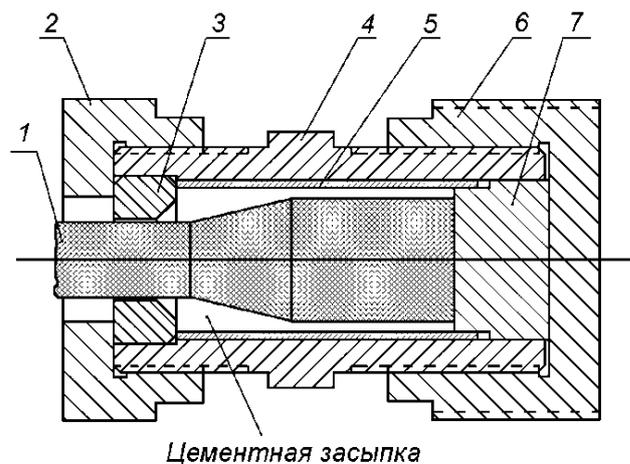


Рисунок 4 – Схема разборного захвата для испытания круглых образцов стеклопластика на растяжение: 1 – образец, 2 – опорная гайка, 3 – разъёмный вкладыш, 4 – корпус, 5 – разрезная втулка, 6 – гайка-переходник к захвату испытательной машины, 7 – поджимающий сухарик

Для демонстрации разброса экспериментальных данных показаны значения ЭАР каждого испытанного образца. Разброс значений ЭАР вдоль оси абсцисс соответствует испытаниям на «прочность», когда время разрушения задано скоростью нагружения. Разброс ЭАР в вертикальном направлении соответствует испытаниям на долговечность при постоянных напряжениях.

На примере стеклопластика наглядно демонстрируется зависимость «прочности» от скорости нагружения: при 20 °С нагружение со скоростью 50 кгс/с даёт среднее значение «прочности» 1226 МПа, а при скорости 0,43 кгс/с она становится равной 1033 МПа, практически совпадая «прочностью» при

50°C, если скорость нагружения оставить такой же.

По ЭАР, мы видим, в данной температурно-временной области результаты испытаний удовлетворяют уравнению прямой $U_0 - \gamma\sigma$, отклоняясь от неё при более длительном разрушении или с понижением температуры, что эквивалентно увеличению скорости нагружения [2].

$$U(\sigma) = RT \ln(\tau^*v_0), \text{ кДж/моль}$$

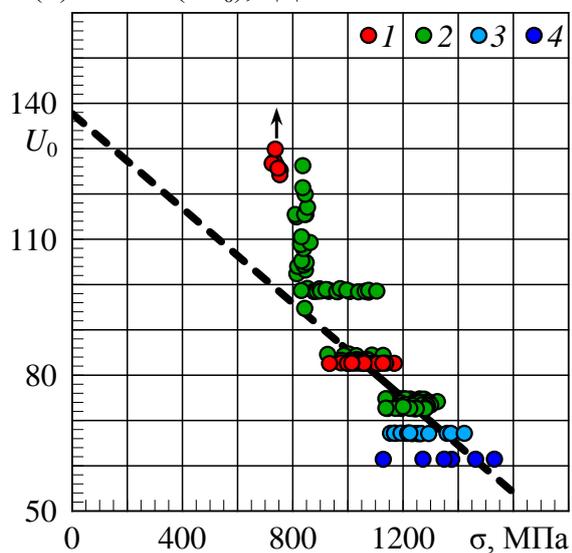


Рисунок 5 – Значения ЭАР образцов Ø5,5 мм при различных температурно-силовых программах нагружения растяжением; температура, °С:
1 – +50, 2 – +9÷20, 3 – –8, 4 – –30

При ступенчатом нагружении при 20°C по 50 кгс через каждые 4 часа «прочность» становится ещё ниже (966 МПа), но не настолько, если бы выполнялась та же зависимость $U(\sigma)$. А испытания на долговечность при напряжениях в среднем 836 МПа вызывают ещё большие отклонения ЭАР от этой зависимости.

Для выявления характерных особенностей разрушения стеклопластика при повышенных скоростях нагружения были проведены испытания на растяжение стержней Ø7,5 мм такой же конструкции. Силовая зависимость ЭАР указывает на то, что с увеличением скорости нагружения (уменьшения времени разрушения) «прочность» должна прирастать пропорционально приращению логарифма скорости. На рисунке 6 показана зависимость напряжений разрыва образцов в этом эксперименте от скорости нагружения.

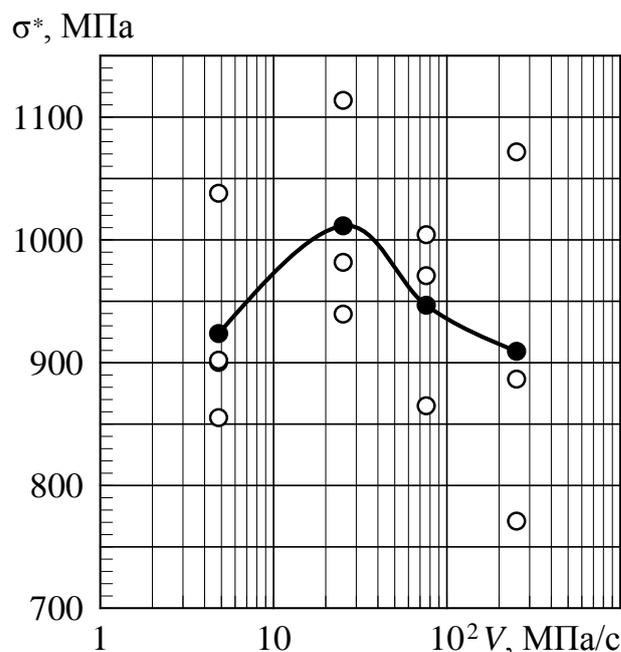


Рисунок 6 – Зависимость напряжений разрыва образцов Ø7,5 мм при различных скоростях нагружения растяжением; температура 20°C

При небольших скоростях нагружения (время нагружения 190–40 с) так и происходит: с увеличением логарифма скорости идёт примерно пропорциональный при-

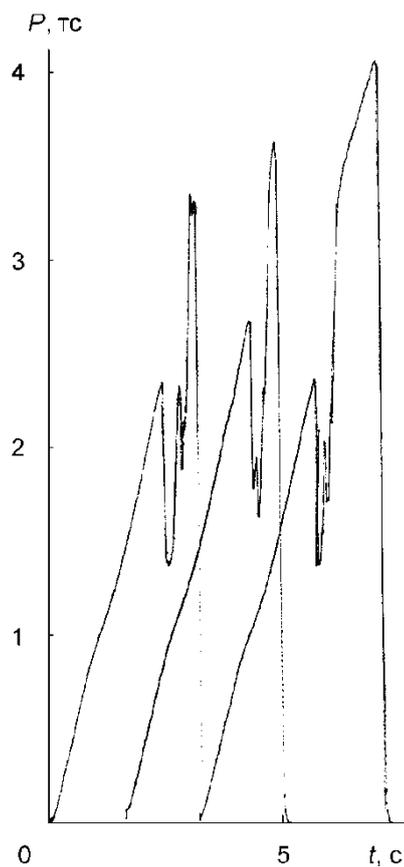
рост σ^* . Эта область соответствует уравнению прямой $U(\sigma)$ для стержней $\varnothing 5,5$ мм. При увеличении же скорости нагружения «прочность» начинает снижаться и тем больше, чем больше скорость. На диаграммах, записанных при этих испытаниях в координатах сила–время, видны характерные сбросы нагрузки, говорящие о последовательном разрыве отдельных групп волокон.

На рисунке 7 изображены эти записи для трёх образцов, испытанных с наибольшей скоростью нагружения. Производительности маслонасосной станции машины MTS-50 оказалось недостаточно, чтобы компенсировать скачкообразные увеличения податливости стержней при каждом разрыве какой-либо части волокон.

Такие же сбросы нагрузки происходят и при меньших скоростях нагружения, если температура испытаний понижена. В этих случаях и наблюдаются отклонения в ЭАР от прямой в сторону её меньших значений (рис. 5). То есть активационный объём γ возрастает.

Анализ и обсуждение результатов испытаний. Сопоставляя результаты термоактивационного анализа данных о разрушении однонаправленного стеклопластика при продольном изгибе и растяжении, видим, что значения начальной ЭАР при обеих схемах нагружения совпадают в пределах их обычных погрешностей определения, связанных с дальней экстраполяцией экспериментальных данных

[2]. Среднее из двух полученных значений U_0 равно 143 кДж/моль, что практически совпадает с ранее определённым её средним значением по совокупности ряда других ограниченных данных (144,5 кДж/моль [2]).



6

Рисунок 7 – Временные зависимости силы, действующей на образцы $\varnothing 7,5$ мм, при скорости нагружения растяжением 1000 кгс/с

Отличие в распределении деформаций в структуре данного композита в той и другой схемах нагружения приводят к различию в активационном объёме – в структурно-чувствительном коэффициенте γ . При растяжении он существен-

но больше (примерно в 1,4 раза), так как искривление волокон в местах утолщения образцов создаёт больший градиент их деформаций, чем изгиб пучка прямых волокон.

В данном представлении результатов испытаний мы подходим к разрушению композита как к материалу, обладающему в каждом случае своей структурной неоднородностью. Структурная неоднородность КМ выявляется по амплитудной зависимости неупругости и связана с теми же явлениями, какие присущи металлам и полимерам, – с локальными пластическими деформациями [5, 6]. Они играют главную роль при переменных нагрузках, приводящих к усталостному разрушению. Здесь же в процессе нагружения происходит некоторая релаксация внутренних напряжений в структуре материала до той величины, которая и соответствует получаемому значению коэффициента γ .

Естественно ожидать, что в неравномерном поле деформаций ползучесть связующего будет оказывать влияние на процесс релаксации внутренних напряжений, уменьшая их неравномерность за счёт выравнивая усилий на волокнах. Следовательно, чем более длителен будет процесс разрушения, тем ниже должен быть уровень внутренних напряжений. Это мы и наблюдаем в виде всё возрастающих в большую сторону отклонений в ЭАР по мере уменьшения действующих нагрузок. Сходство в

характере этих отклонений при изгибе и растяжении образцов демонстрирует общую тенденцию такого поведения материала.

Помимо изменений в законах распределения логарифма долговечности или «прочности», связанных с длительностью разрушения и температурой, подтверждающих влияние процесса ползучести связующего на эти характеристики, об этом же свидетельствует и разброс механических характеристик. В целях наглядности его представления для логарифма долговечности удобно пользоваться средней квадратичной кратностью разброса (СККР) – антилогарифмом среднего квадратичного отклонения логарифма долговечности [2].

Чтобы связать разброс с длительностью процесса разрушения при различной температуре, построим зависимость СККР от отношения действующих напряжений к абсолютной температуре. Это отношение будет в определённой мере отражать скорость разрушения и сделает различные температурно-силовые режимы сопоставимыми. На рисунке 8 показана зависимость разброса от этого отношения параметров нагружения, построенная по экспериментальным данным, приведённым в [2].

Снижение уровня нагруженности приводит обычно к увеличению разброса долговечности. В той области значений σ/T , когда разрушение для данной температуры происходит быстро, разброс возрастает

по мере увеличения долговечности, но с минимальной интенсивностью (на рисунке 8 изображено сплошной линией). Этот разброс соответствует области значений ЭАР, лежащих на прямой $U_0 - \gamma\sigma$ (рис. 1). Для режимов испытаний с большей долговечностью разброс начинает нарастать интенсивнее по мере того, как увеличиваются отклонения значений $U(\sigma)$ от этой прямой.

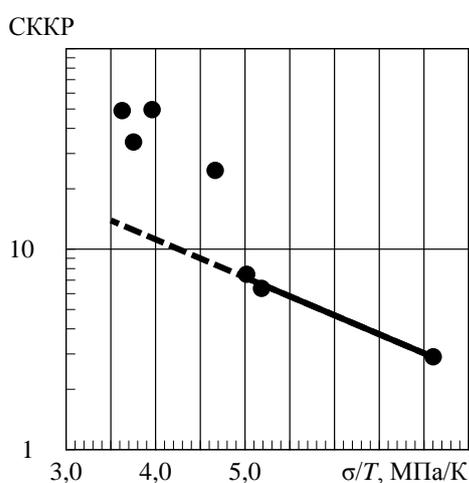


Рисунок 8 – Связь разброса долговечности образцов стеклопластика, нагруженных продольным изгибом при постоянных значениях изгибающего момента, с величиной действующих напряжений и температурой

Таким образом, длительное разрушение приводит к увеличению значений ЭАР, отклонениям от нормального закона распределения логарифма долговечности и увеличению её разброса. Это может быть вызвано только ползучестью связующего, изменяющей (уменьшающей) неоднородность поля внутренних напряжений в КМ. При больших скоростях разрушения результат будет зависеть от соотно-

шения скорости разрушения и начальной скорости ползучести, которая определяет некоторый начальный этап в релаксации внутренних напряжений [2]. В этом случае поведение стеклопластика ничем не отличается от любого другого материала, находящегося в структурно-стабильном состоянии. На рисунке 9 показаны диаграмма деформирования стержня из стеклопластика $\varnothing 5,5$ мм и длиной 350 мм, нагружаемого продольным изгибом, и изменение условного усреднённого модуля упругости E' , пропорционального изгибной жёсткости. Последний характеризует как начальный период стабилизации структуры КМ, так и последующий ход процесса разрушения. Он вычислялся по теоретическому решению задачи продольного изгиба идеально упругого стержня [1].

Из рисунка видно, что в начальный момент деформирования изгибная жёсткость возрастает, стабилизируясь на некоторое время. А затем процесс разрушения начинает всё больше сказываться на её снижении.

Если же скорость разрушения окажется больше определённого значения, когда скорость ползучести связующего весьма мала, КМ разрушается подобно конструкции с последовательным выходом из строя её наиболее нагруженных элементов (рисунок 7). Этот случай соответствует более высокому уровню внутренних напряжений в материале, когда их релаксация

практически отсутствует. Соответственно значения ЭАР становятся заниженными по отношению к структурно-стабильному состоянию материала.

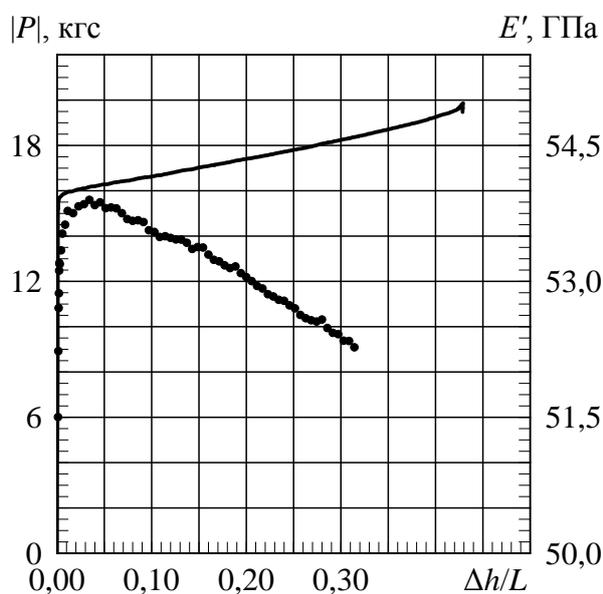


Рисунок 9 – Типичная диаграмма нагружения образца $\varnothing 5,5$ мм и длиной $L = 350$ мм из стеклопластика продольным изгибом со скоростью перемещения подвижной опоры $\Delta h/dt = 0,1$ мм/с (сплошная кривая) и вычисленные значения условного модуля упругости E' на различных стадиях процесса (точки), температура 290 К

Ограничиваясь случаями разрушения с начальной релаксацией внутренних напряжений, приводящей к стабилизации структуры композита, и с последующей ползучестью связующего при более длительном разрушении, можно попытаться сделать прогноз «прочности» и долговечности. Поскольку речь идёт о единственном сечении образца, разрушение в котором

определяет прочностные характеристики всей конструкции, можно воспользоваться одномерной реологической моделью разрушающегося объёма материала. Результаты такой попытки приведены в [1] на основе модели с последовательной инициализацией процессов пластического течения [7]. Сравнение расчётных значений «прочности» и долговечности с экспериментальными данными, опубликованными в [2], приведены на рисунках 10 и 11. Экспериментальные значения прочностных характеристик показаны с доверительными интервалами для вероятности 0,95.

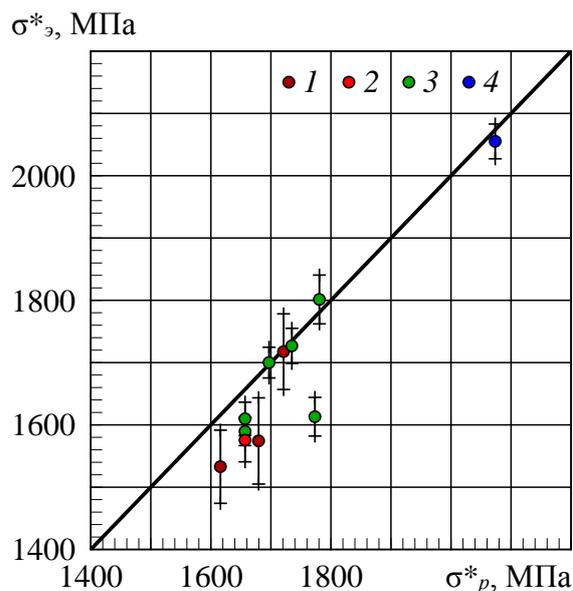


Рисунок 10 – Сравнение расчётных и экспериментальных значений «прочности» образцов $\varnothing 5,5$ мм при различных режимах нагружения продольным изгибом; температура, °С: 1 – +60, 2 – +50, 3 – +18÷25, 4 – –30

По напряжениям излома образцов σ^* часть результатов расчёта хорошо согласуется с эксперимен-

том, а другая имеет до 10 % отличающиеся результаты. Расхождения вполне закономерны, так как параметрическая идентификация реологической модели приведена по данным испытаний одной партии образцов, а испытывались разные партии в разных лабораториях. Определение напряжений в эксперименте связано с величиной прогиба, который лишь вычислялся по эмпирической формуле [2]. Торцы образцов были скруглены и опирались на сферические лунки винтовых зажимов, что создавало погрешности в положении образцов относительно шарнирного опирания.

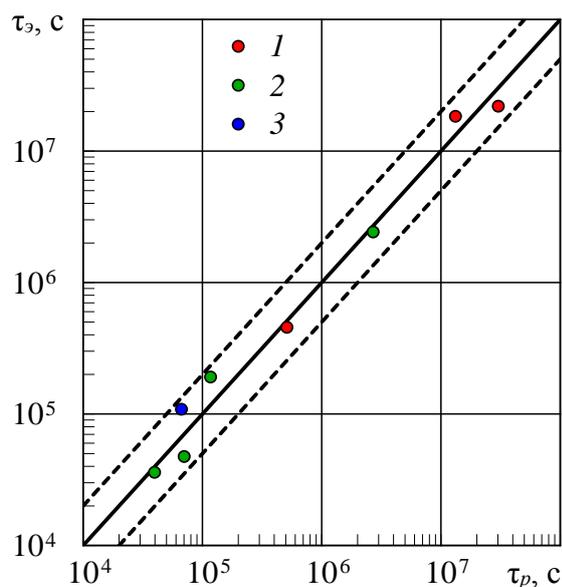


Рисунок 11 – Сравнение расчётных и экспериментальных значений долговечности образцов $\varnothing 5,5$ мм при различных режимах нагружения продольным изгибом; температура, °C:
1 – +50, 2 – +20÷23, 3 – -30

Для образцов, испытывавшихся на долговечность, её расчётные средние логарифмические зна-

чения находятся в пределах доверительных границ экспериментальных данных и лежат в двукратном коридоре отклонений. Именно по этой совокупности экспериментальных значений проводилась параметрическая идентификация реологической модели. Погрешности задания величины действующих напряжений и их поддержания в процессе разрушения образцов здесь связаны с теми же факторами, что и при испытаниях на «прочность».

Таким образом, в частных случаях возможен довольно простой подход к прогнозированию несущей способности КМ. Если же нагрузка переменная, то процесс разрушения происходит гораздо быстрее, а ползучесть связующего мало заметна и меньше сказывается на долговечности. При нагружении по перемещению (продольный изгиб) появляются характерные изменения в изгибной жёсткости стеклопластика, качественно согласующиеся с последовательностью процессов расслоения композита и разрыва волокон [5]. В этом случае целесообразно оценивать долговечность КМ по моменту начала разрыва волокон, рассматривая процесс расслоения композита как усталостное разрушение, связанное с микропластическими деформациями [8]. В равномерном же поле деформаций (циклическое растяжение стержней) кривые усталости имеют обычный вид, и накопление разрывов волокон можно рассмат-

ривать как обычное накопление повреждений в материалах, происходящее во времени.

На рисунке 12 показана зависимость долговечности (то есть времени разрушения) от размаха напряжений цикла нагружения. Место разрушения здесь также расположено в области перехода рабочей части образца к утолщённой. Разброс получился незначительным, как и при продольном циклическом изгибе, когда за долговечность был принят момент времени начала разрыва волокон [5].

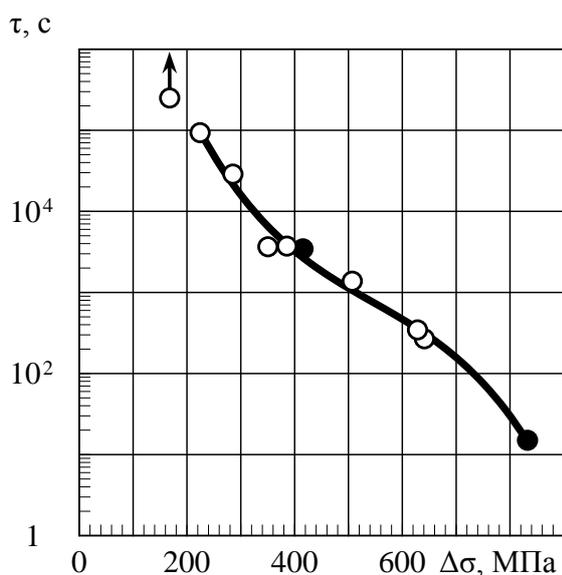


Рисунок 12 – Зависимость долговечности образцов $\varnothing 5,5$ мм от размаха напряжений цикла при растяжении ($\sigma_{\min} = 46-91$ МПа, 4 Гц, 273 К):
●, ○ – образцы двух разных партий

Если же испытывать на изгиб, взяв за критерий разрушения определённую потерю стержнем изгибной жёсткости, то разброс увеличивается. Это метод удобен при испытаниях и использовался

ранее другими исследователями [9].

На рисунке 13 показан результат таких испытаний. Испытания велись по относительному перемещению концов стержней, а величина размаха напряжений обозначена здесь для первого цикла нагружения. Отличие состоит в том, что время наработки определялось в этих опытах одинаковыми минимальными значениями изгибной жёсткости, независимо от её первоначального значения у каждого образца.

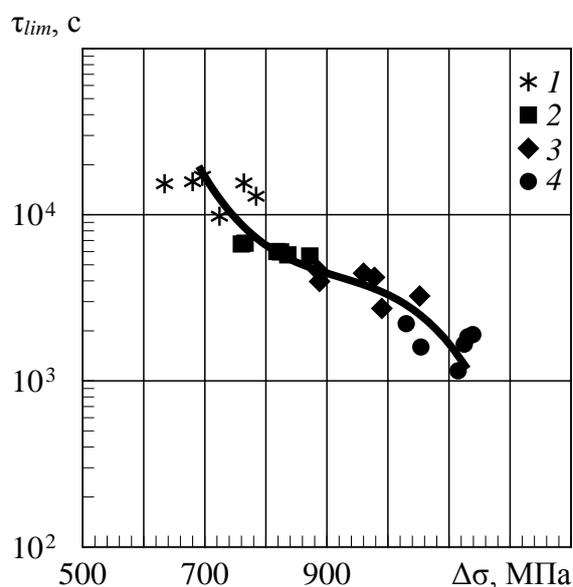


Рисунок 13 – Зависимость долговечности от размаха напряжений цикла при продольном изгибе образцов $\varnothing 5,5$ мм и длиной 265 мм до достижения силой сжатия величины 25 кгс в момент наибольшего значения перемещения (частота 0,5 Гц, 265 К):
1 – $\Delta h = 5 \leftrightarrow 30$ мм, 2 – $\Delta h = 5 \leftrightarrow 36$ мм, 3 – $\Delta h = 5 \leftrightarrow 41$ мм, 4 – $\Delta h = 5 \leftrightarrow 51$ мм

Представление долговечности в единицах времени разруше-

ния, а не в циклах нагрузки, имеет цель подчеркнуть, что усталостное разрушение является таким же временным процессом, как и ползучесть [6]. Только сопоставляя результаты испытаний в одних единицах измерений, имеющих физическое обоснование и эталонное значение, можно изучать и понимать какие-либо явления [10]. Только в этом случае и можно увидеть влияние процесса ползучести связующего на кинетику разрушения КМ.

Кроме того, долговечность при усталостном разрушении определяется, прежде всего, амплитудой нагружения, а среднее значение напряжений в гораздо меньшей степени изменяет её. Но эта зависимость тем существеннее, чем меньше амплитуда нагружения [6].

Для сопоставления усталостной долговечности, полученной при различных схемах и режимах нагружения, приведём ещё данные из [1], перестроенные как функции от размаха напряжений, так как при продольном изгибе их зависимость от амплитуды перемещения не линейна. Кривая долговечности, полученная по моменту начала разрыва волокон, в этом случае приобретает вид, показанный на рисунке 14.

Теперь сопоставим данные, приведённые на рисунках 12–14. Если формально данные, изображённые на рисунке 14 и приведённые к максимальным напряжениям цикла через интеграл от скорости

разрушения по времени представить аналогично металлическим сплавам в виде силовой зависимости ЭАР, зная величину U_0 [6], то получим такую же картину (рисунок 15). Экстраполяция данных до пересечения с осью ординат даёт меньшую, чем U_0 величину. Угол наклона этой прямой также другой и должен зависеть от частоты и температуры испытаний [6].

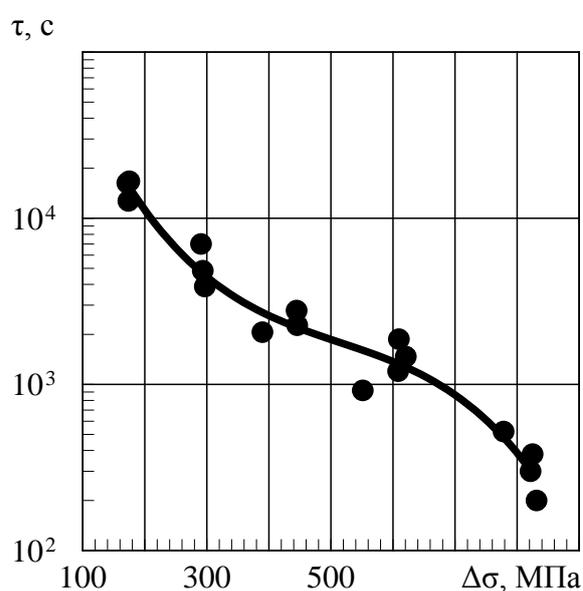


Рисунок 14 – Зависимость долговечности от размаха напряжений цикла при продольном изгибе образцов $\varnothing 7,5$ мм и длиной 400 мм до достижения момента начала разрыва волокон (1 Гц, 290 К)

Такое расположение данных циклического нагружения говорит о том же: о присутствии другого параллельно идущего процесса разрушения, имеющего свою природу. То есть, как и в металлических сплавах, мы имеем здесь дело с усталостным разрушением.

Циклический изгиб до допу-

стимого уровня падения изгибной жёсткости (рисунок 13) требует естественно больше времени или такого же времени при значительно больших нагрузках (ср. с рисунком 14). При циклическом растяжении (рисунок 12) общий характер кривой долговечности сохраняется, но схема нагружения композита в местах разрушения принципиально другая. По сравнению с изгибом более равномерная нагруженность всех волокон при растяжении приводит к увеличению долговечности при малых нагрузках и её значительному уменьшению при больших.

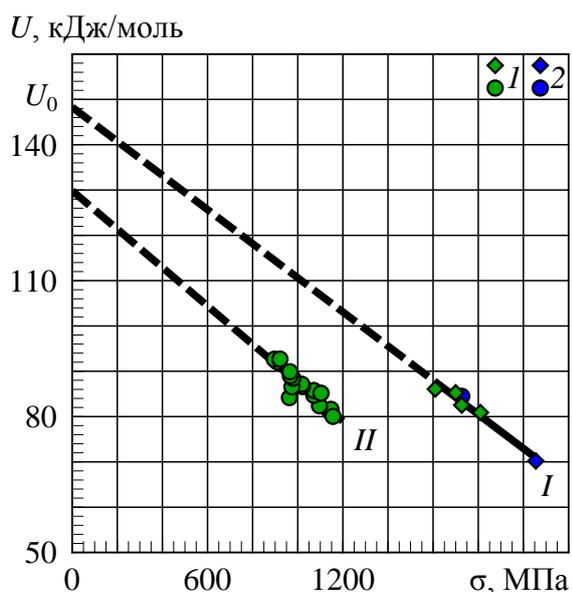


Рисунок 15 – Сравнение значений ЭАР образцов $\varnothing 5,5$ мм при статическом и циклическом нагружении продольным изгибом; температура, °C: 1 – +20, 2 – –30; I – разрушение при постоянных и монотонно нарастающих напряжениях (рис. 1), II – разрушение при циклическом нагружении (рисунок 14)

Влияние ползучести связующего при циклическом нагружении также зависит от условий нагружения: температуры испытаний, величины напряжений и частоты нагружения. Их комбинация будет определять, с каких позиций следует рассматривать процесс разрушения. Например, если долговечность КМ описывается единой силовой зависимостью ЭАР, не зависимо от частоты испытания, то такой случай разрушения следует рассматривать вместе с данным монотонного нагружения или разрушением при постоянных напряжениях [11]. Параллельно идущий процесс усталостного разрушения требует отдельного анализа, моделирования и оценки взаимовлияния поврежденный различного происхождения [6].

В качестве иллюстрации эквивалентности различных режимов нагружения на рисунке 16 приведены силовые зависимости ЭАР кольцевых образцов из стеклопластика, испытывавшихся на сжатие [12]. Разрушение происходило в той части кольца, которая работает на продольный изгиб. Партии 1 и 2 отличались маркой стеклоровинга, партия 3 – образцы, вырезанные из одного из изделий после его разрушения в эксплуатации.

Образцы партий 1 и 2 (в исходном состоянии, изготовленные методом косослойной продольно-поперечной намотки) показали примерно одинаковое значение U_0 , в среднем равное 146,9 кДж/моль, что совпадает с ранее приведён-

ными данными для однонаправленного стеклопластика. Формальная обработка данных партии 3 даёт более низкое значение U_0 , которое в отличие от циклического нагружения, вызывающего усталостное разрушение (рисунок 15), означает пониженные прочностные характеристики из-за полученных в эксплуатации повреждений. Их оценка, разумеется, требует специальной методики анализа, изложенной в [6, 12].

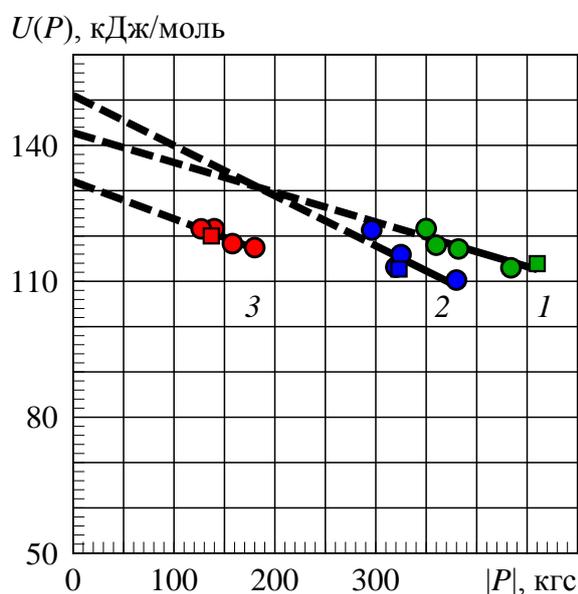


Рисунок 16 – Сравнение значений ЭАР кольцевых образцов из стеклопластика при монотонно нарастающем (□) и циклическом (○) сжатии (125°C): 1 – партия 1, 2 – партия 2, 3 – партия 3 (после эксплуатации)

Для всех трёх партий образцов монотонное и циклическое нагружения характеризуются общей силовой зависимостью ЭАР, свидетельствующей об общем течении материала во всём объёме твёрдого тела. Имея эту зависимость,

можно делать прогноз «прочности» и долговечности материала при произвольных изменениях температуры и напряжений точно так же, как это делается для металлических сплавов [6].

То есть для каждого материала существует область температурно-силовых и температурно-временных условий, в которых происходит общее течение и разрушение материала. И КМ тоже имеет такие области, которые для гомогенных материалов называются общим термином «пластическое течение» или «ползучесть». Им свойственна распределённая по объёму значительная величина концентрации повреждений. При переменных нагрузках попадание в эту область определяется комбинацией температуры, напряжений и частоты нагружения или в общем случае – спектром нагружения.

Выводы. Из представленных экспериментальных данных и результатов их обработки видно, что КМ принципиально обладает такими же свойствами как и любой другой. Но поскольку он состоит из разных материалов, имеющих различные реологические характеристики, ему присущи отличительные черты, которые становятся видны при изменении длительности пребывания материала под нагрузкой. Нагруженные волокна и связующее, имея различные скорости пластического течения, особые свойства их взаимного контакта и соответственно вызванную всем этим

кинетику их взаимодействия, определённым образом изменяют механические характеристики КМ. Исходная неравномерность распределения усилия между волокнами благодаря начальной стадии ползучести связующего приводит вначале к некоторому его выравниванию. При быстром разрушении, когда этот процесс не успевает происходить, прочностные характеристики КМ понижаются из-за большой неравномерности усилий на волокнах. При длительном же разрушении в

неравномерном поле деформаций продолжающаяся ползучесть связующего способствует дальнейшему выравниванию усилий на волокнах и увеличению долговечности. При переменных нагрузках результат процесса ползучести связующего будет зависеть от температурно-силовых и температурно-временных условий разрушения, определяющих соотношение скоростей ползучести связующего и разрушения волокон.

Список использованной литературы:

1. **Петров, М.Г.** Особенности и закономерности разрушения однонаправленного стеклопластика при продольном изгибе // Численные методы решения задач теории упругости и пластичности: материалы XXIV Всероссийской конференции. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2015. – С. 167–170.

2. **Петров, М.Г.** Анализ прочности и долговечности однонаправленного стеклопластика с позиций кинетической концепции разрушения // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2003. – Т. 9, № 3. – С. 376–397.

3. **Петров, В.А.** Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. / Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттерн В.И. – СПб.: Политехника, 1993. – 475 с.

4. **Горик, А.В.** Теоретические и экспериментальные параметры деформирования композитных брус-

ев с учётом депланации сечений при изгибе // Механика композитных материалов. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 79-88.

5. **Петров, М.Г.** Оценка структурного состояния композиционных материалов в процессе разрушения // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2014. – № 4 (65). – С. 61-67.

6. **Петров, М.Г.** Прочность и долговечность элементов конструкций: подход на основе моделей материала как физической среды. – Saarbrücken: LambertAcademicPublishing, 2015. – 472 с.

7. **Петров, М.Г.** Некоторые структурные модели для описания реологических свойств материалов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2007. – Т. 13, № 2. – С. 191-208.

8. **Степанов, В.А.** О причинах снижения долговечности полимеров при циклическом нагружении / Степанов В.А., Никонов Ю.А., Бе-

ляева Л. А., Власов А.С. // Механика полимеров. – 1976. – № 2. – С. 279-283.

9. **Парфеев, В.М.** Оценка поврежденности стеклопластика при циклическом изгибе /Парфеев В.М., Олдырев П.П. // Механика полимеров. – 1977. – № 6. – С. 1058-1061.

10. **Камке, Д.** Физические основы единиц измерения. /Камке Д., Кремер К. – М.: Мир, 1980. – 208 с.

11. **Петров, М.Г.** Оценка долговечности конструкционных материалов при климатических и других эксплуатационных воздействиях //

IX международная научная конференция по гидроавиации «Гидроавиасалон-2012»: сб. докладов Часть II. – М.: ЦАГИ. – С. 166-170.

12. **Петров, М.Г.** Прочность, долговечность и диагностика композиционных материалов и конструкций // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности: Материалы V Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных с международным участием. Ч. 1. – Бийск: АлтГТУ, 2012. – С. 110-115.

© М. Г. Петров, 2015

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ

А. З. Исагулов¹, В. Ю. Куликов¹, Д. А. Исагулова¹, Е. П. Щербакова¹

¹Карагандинский государственный технический университет

В настоящее время ведется создание программы по моделированию теплопроводности при твердении и спекании оболочковой формы, а также реологической и математической модели образования оболочковой формы. Очевидно, необходимо иметь реальную возможность оценить напряженно-деформированное состояние формы, проследить причины возникновения брака в отливках, определить оптимальные технологические параметры с учетом максимально возможного числа факторов, что существенно скажется на себестоимости и качестве отливок.

Ключевые слова: моделирование, компьютерная программа, обучение студентов, металлургия.

Введение. Применение компьютерных технологий позволяет сделать расчеты параметров машин и оборудования и технологических процессов литья значительно более производительным и точно, что существенно повышает качество разработок литейной техники и технологии.

Постановка задачи. Студенты должны уметь определять рациональные параметры технологических процессов (таких как температура, давление) посредством использования имеющихся компьютерных программ.

Инновационные методы обучения относятся к активным методам обучения и позволяют формировать опыт творческой и инновационной деятельности студентов.

Требуется отход от статичных способов передачи какой-то информации или объяснения поло-

жений. Современному обществу требуются специалисты с качественной подготовкой, которая непосредственно зависит от эффективности учебного процесса. На кафедре «Металлургия, материаловедение и нанотехнологии» имени профессора Е.И. Шевцова (ММ и Н) обучение студентов проводится с использованием активных методов обучения.

Инновационное обучение является реальным инструментом, позволяющим получать высокообразованных специалистов, способных решать задачи не только традиционными прямолинейными методами, но и находить нетрадиционные креативные модели решения поставленных задач, сочетая техническую точность с умением вообразить и реализовывать самые смелые идеи. К тому же подобные способы обучения позволяют при-

обрести опыт взаимодействия в коллективе. Новые информационные технологии как средства активизации учебной деятельности обладают более широкими, по сравнению с традиционными, педагогическими возможностями. В развитии умений и навыков самоорганизации, самоуправления, самоконтроля учебной деятельности благодаря ее алгоритмизации; приучают к осознанному выбору способов, средств учебной деятельности; развивают способность более точно оценивать степень полезности информации, возможностей ее практического использования; формируют потребность в овладении недостающими знаниями; обогащают опыт преодоления барьеров в процессе усвоения знаний; развивают профессиональные мотивы, что, в конечном счете, обеспечивает целостность, системный характер процесса усвоения знаний. Применение новых информационных технологий в образовательном процессе способствует повышению эффективности учебной деятельности благодаря превращению студентов в субъект процесса перевода информации в знание, что объективно требует усиления внутренней активности. Применение информационных технологий на основе принципов педагогической целесообразности, достаточности и активизирует у студентов функции самоуправления, самоорганизации, что придает учебной деятельности активный характер.

В тоже время расширение компьютеризации промышленности требует от специалистов литейного производства совершенствования навыков постановки и решения инженерных задач с помощью компьютерного моделирования. Источником обеспечения народного хозяйства сырьем является ресурсосбережение. Главными факторами в литейном производстве, обеспечивающими ресурсосбережение, являются: разработка моделей, позволяющих заранее определять свойства форм и отливок; внедрение новых ресурсосберегающих технологий на основе комплексной автоматизации производства; совершенствование структуры производства. Применение точных методов расчета, систем автоматизированного проектирования дает значительную экономию материалов, используемых в литейном цехе [1].

Основными тенденциями в научном плане являются разработки математических моделей процесса формирования песчано-смоляной оболочки и методик решения их для определения оптимальных показателей процесса, компьютерное моделирование процесса получения оптимальной формы, обоснованной как с технической, так и с экономической точки зрения [2].

Разработана программа по определению оптимальных технологических параметров в зависимости от конфигурации отливки. Язык

программирования – ObjectPascal. Она реализована на кафедре ММ и Н Карагандинского государственного технического университета. Программа «ОТИ ПСФ» предназначена для вычисления технологических параметров изготовления форм в зависимости от конфигурации отливки, вида сплава отливки [3].

1. Пользователем задаются размеры симплекс-элементов (рисунок 1), на которые разбивается отливка. По заданным параметрам производится вычисление веса отливки.

2. Задается требуемый металл или сплав (рисунок 2) определяется технологическое расположение моделей на модельной плите и расположение стояка в форме (расстояния между моделью отливки и моделью стояка, между моделью отливки и окантовочной рамкой и др.).

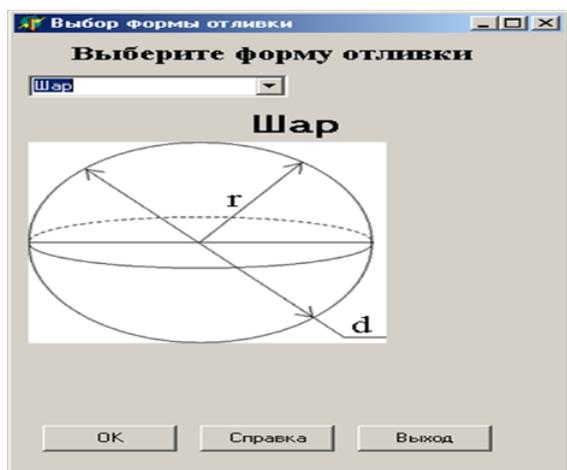


Рисунок 1 – Выбор симплекс-элементов для вычисления веса отливки

3. В соответствии с габаритами формы предлагается оптимальная толщина оболочковой формы. В результате этого определяется

температура нагрева модельной плиты, время выдержки смеси при этой температуре, температура спекания оболочки (рисунок 3).

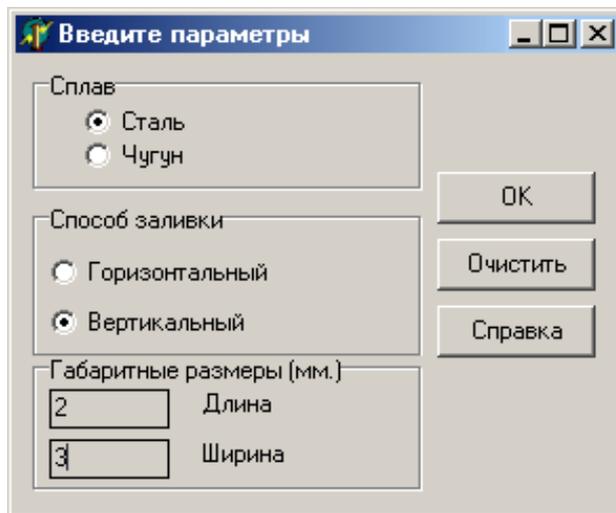


Рисунок 2 – Определение технологических параметров формы в зависимости от используемого сплава

Все это позволяет определить лучшее решение по конструированию формы и технологически необходимые параметры.

Построена математическая реологическая модель объёмного сжатия и чистого сдвига при формообразовании оболочковой формы, изучена теплопроводность в пористой дисперсной песчано-смоляной среде.

Применение компьютерной вычислительной техники позволяет автоматизировать вычислительный процесс и оперативно управлять производством – для каждого конкретного вида изделий рассчитывается вес отливок, определяется наиболее оптимальная в пределах допусковых отклонений техноло-

гическая композиция, расположение отливок на модельной плите, определяется температура нагрева модельной плиты и время выдержки смеси.



Рисунок 3 – Результаты программы

Рассмотрена зависимость напряжения дисперсной среды с использованием легкоплавкого связующего от содержащегося внутрипорового воздуха. Также определена расчётная формула для определения напряжения в зависимости от внутрипорового давления. Учет всех этих факторов и расчет напряженно-деформированного состояния представляется при компьютерном моделировании.

Создание программы и проведенные исследования по определению оптимальной технологии позволили снизить процентный состав связующего (стоимость которого составляет две трети затрат в производстве оболочковых форм) в смеси, что в конечном итоге привело к снижению себестоимости продукции (отопительных радиаторов).

Программа может использо-

ваться при изучении дисциплин «Материаловедение и технология конструкционных материалов» (раздел литейное производство) для студентов специальности 5В072400 – «Технологические машины и оборудование»; «Материаловедение. Технология конструкционных материалов» (раздел литейное производство) для студентов специальности 5В071300 – «Транспорт, транспортная техника и технологии»; «Технологические процессы машиностроительного производства» (раздел литейное производство) для студентов специальности 5В071200 – «Машиностроение»; «Технологические процессы производства материалов» (раздел литейное производство) для студентов специальности 5В071000 «Материаловедение и технология новых материалов»; «Технология литейного производства» 5В070900 – «Металлургия».

В настоящее время ведется создание программы по моделированию теплопроводности при затвердении и спекании оболочковой формы, а также реологической и математической модели образования оболочковой формы. Очевидно, необходимо иметь реальную возможность оценить напряженно-деформированное состояние формы, проследить причины возникновения брака в отливках, определить оптимальные технологические параметры с учетом максимально возможного числа факторов, что существенно скажется на

себестоимости и качестве отливок. Разработка и исследование литейных процессов с непосредственным участием компьютерного мо-

делирования являются одними из приоритетных направлений на кафедре ММ и Н КарГТУ.

Список использованной литературы:

1. **Гуляев, Б.Б.** Формовочные процессы. /Гуляев Б.Б., Корнюшкин О.А., Кузин А.В. – Л.: Машиностроение, 1987. – 264 с.

2. **Матвеев, И.В.** Динамические и импульсные процессы и машины для уплотнения литейных форм./Матвеев И.В., Исагулов А.З., Дайкер А.А. – Алматы: Гы-

лым (Наука), 1998. – 345 с.

3. **Исагулов, А.З.** Информатизация в сфере литейного производства /Исагулов А.З., Куликов В.Ю., Побережный Д.П. // Труды Международной научно-практической конференции “Состояние, проблемы и задачи информатизации в Казахстане” (22-26 ноября 2004 г.) – Алматы, 2004. Стр. 580-584

© А. З. Исагулов, В. Ю. Куликов, Д. А. Исагулова, Е. П. Щербакова, 2015

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОЕННОЙ МЕДИЦИНЕ

В. А. Тихонов, Е. А. Головина

*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)*

Исследование возможности введения в России новой технологии изготовления кровоостанавливающих средства для снабжения Вооруженных Сил на основе синтеза препаратов из морепродуктов.

Введение

Во время боевых действий основной причиной гибели раненых солдат является острая кровопотеря. Для борьбы с наружным кровотечением был разработан большой спектр медицинских средств, который включает в себя различные жгуты, бинты, специальные препараты и т.д. Каждое средство для остановки кровотечения просто оно, или сложное требует знание его использования и умение оказания первой помощи. И только в конце 20 века начались разработки новых средств остановки массивных кровотечений с применением полимерных материалов.

В 2003 г. в вооруженных силах НАТО появились первые местные гемостатические средства (МГС) на основе синтетического цеолита «QuikClot» и хитозана «Hemcon», на замену традиционных средств первой помощи. Эти новые препараты стали фундаментом для создания двух групп Местных Гемостатических средств – концентраторов свертывания крови и мукоадгезивных МГС. Новые препараты показали высокую эф-

фективность предотвращения больших кровопотерь, но в ходе испытаний был выявлен один побочный эффект, нанесении препаратов на основе синтетического цеолита, приводит к экзотермической реакции с повышением температуры в месте нанесения. В свою очередь гемостатик на основе хитозана «Hemcon» лишен данного побочного эффекта и считается более безопасным.

Самой последней разработкой препаратов из мукоадгезивных средств, помимо ранее перечисленных, стал МГС «Celox». Во время полевых испытаний он показал высокую степень безопасности и эффективности.

Пока что в России только начинается замещение табельных и импровизированных жгутов на более современные препараты, завозимых из зарубежья.

Цель исследования

Выявить достоинства и недостатки МГС «Celox»

Материалы и методы изготовления

Гемостатическое средство «Celox» представляет собой грану-

лы на основе хитозана, полученные переработкой хитина, содержащийся в панцирях ракообразных. В России основным источником хитина является краб-стригун, углохвостые креветки и крамчатский краб. Общий объем получаемого хитина составляет 80 тысяч тонн в год.

Хитозан представляет собой полидисперсный по молекулярному весу полимер D – глюкозамина, содержит 5–15% ацетамидных групп, а так же до 1% групп, соединённых и пептидами (рисунок 1).

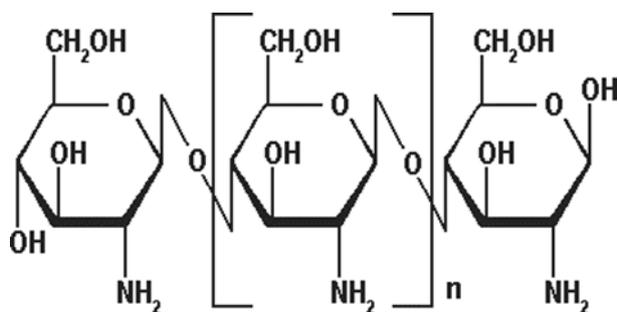


Рисунок 1 – Структурная форма хитозана

Получение хитозана основывается на реакции отщепления от структурной единицы хитина ацетильной группы. Сам процесс деацетилирования производится с помощью NaOH концентрацией от 35 до 50%, при температуре от 20 до 140 °C и временем обработки от 0,5 до 10 дней.

Конечный молекулярный вес полученного продукта зависит от источника сырья и способа его получения [1].

По внешнему виду хитозан выглядит как чешуйки или поро-

шок белого или кремового цвета.

Механизм мукоадгезии

Очевидно, что для использования мукоадгезивных полимеров (МАП) в медицине, должен выполняться ряд требований к данным материалам, а именно:

1. Исключать отторжение организмом.

Так как МАП природного происхождения, то мы можем с достаточной уверенностью использовать этот материал.

2. Растворимость.

При длительном нахождении хитозана в крови, он постепенно растворяется в ней.

3. Оптимальная молекулярная масса полимера.

Она должна составлять от 10^4 до 4×10^6 Да. Полимеры имеющие большую молекулярную массу не будут быстро увлажняться и раскрывать свободные группы для взаимодействия с субстратом, но и полимеры с маленькой молекулярной массой будут быстро растворяться.

4. Гибкость полимерных цепей.

Гибкость обеспечивает диффузию и переплетение цепей полимера с тканями и кровяными тельцами.

5. Степень набухания полимера.

Набухание позволяет возникновению механических переплетений и последующем образованию электростатического взаимодействия между полимером и компонентами крови.

И всё-таки как происходит процесс взаимодействия? В момент нанесения кровоостанавливающего средства на пораженный участок происходит плотный контакт между МАП и тканью, обусловленный достаточным увлажнением ткани и набуханием адгезива. Затем происходит диффузия цепей полимера и механическое переплетение. Шероховатости поверхностей способствуют надежному закреплению материала и электростатического взаимодействия, в следствии переноса электронов между положительно заряженным полимер и отрицательно заряженными тканями [2].

Методы испытаний препаратов на основе МАП

Для исследования мукоадгезивных свойств хитозана используются методы:

1. Испытание на животных.

В данном методе воспроизводится модель обильного кровотечения, на животных со схожими с человеческим организмом физиологическими параметрами.

2. Механический метод.

Суть метода состоит в определении мукоадгезивных свойств при воздействии на место аппликации некоторой нагрузкой. В ходе испытания определяется нагрузка, которую способна выдержать мукоадгезивная система на отрыв, сдвиг или отслаивание от поврежденной ткани (рисунок 2).

В эксперименте на отрыв нагрузка распределена равномерно

по всей площади контакта, а при отслаивании нагрузка приходится на края соединения.

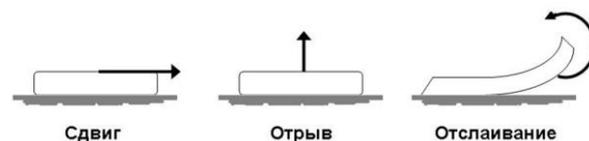


Рисунок 2 – Механическое определение силы мукоадгезивного взаимодействия: варианты приложения нагрузки

В процессе проведения теста кронштейн анализатор текстуры с тензодатчиком и кровоостанавливающей формой опускаются до контакта с зафиксированной моделью, эмитирующая живую ткань. Тест производится в течении некоторого времени (t_c), при постоянном давлении (P_c) и с возвращением в исходное положение с фиксируемой скоростью ($V_{отр}$).

Полученные данные с приборов обрабатываются вычислительной техникой, с последующем построением кривых напряжения (σ) (рисунок 3).

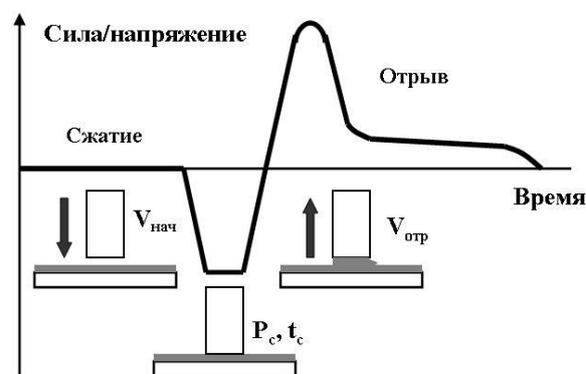


Рисунок 3 – Схема исследования мукоадгезивных объектов с помощью анализатора текстуры

Для определения характеристик полимеров нам нужно знать следующие параметры материала при испытании:

- Напряжение отрыва (σ)
- Деформация отрыва (d)
- Работа мукоадгезии ($W_{адг}$)

Хотя метод достаточно приближен к физиологическим условиям, но нужно учитывать продолжительность и сила начального контакта МАП и ткани [3].

Вывод

Список использованной литературы:

1. **Грицюк, А. И.** Практическая гемостазиология / Грицюк А. И., Амосова Е. Н., Грицюк И. А. – Киев: Здоровье, 1994.

2. **Яхонтов, Л. Н.** "Синтетические лекарственные средства"/Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. М.: Медицина, 1983.

3. **Коваленко, Р.А.** Разработка и оценка эффективности местного гемостатического средства на основе хитозана для остановки массивных наружных кровотечений / автореф. дис. ... канд. мед. наук / Р.А. Коваленко. – СПб, 2010. – 22с.

4. **Самохвалов, И.М.** Боевая травма кровеносных сосудов. Кровотечение и кровопотеря. Инфузионно-трансфузионная терапия у раненых / И.М. Самохвалов, С.В. Гаврилин // Военно – полевая хирургия локальных войн и воору-

В ходе эксперимента было установлено:

1. Применение гемостатического препарата «CELOX» эффективно для остановки продолжающегося артерио – венозного кровотечения.

2. Так как в России имеется большое количество ресурсов морепродуктов, то будет достаточно легко ввести новую технологию изготовления кровоостанавливающих средства для снабжения Вооруженных Сил.

женных конфликтов: рук. для врачей / под. Ред. Е.К. Гуманенко, И.М. Самохвалова. – М. : ГЕОТАР – Медиа, 2011. – С. 135 – 147.

5. **Рева, В.А.** Обоснование системы временной остановки наружного кровотечения при ранениях магистральных сосудов конечностей на догоспитальном этапе: / дис. ... канд. мед. наук / В.А. Рева. – СПб., 2011. – 237с.

6. **Самохвалов, И.М.** Местные гемостатические средства: новая эра в оказании догоспитальной помощи / И.М. Самохвалов [и др.] // Политравма. – 2013. - №1. – С. 80 – 86.

7. **Granville – Chapman, J.** Pre – hospital haemostatic dressings: a systemic review / J. Granville – Chapman, N. Jacobs, M.J. Midwinter // Injury. – 2011. – Vol. 42, № 5. – P.447 – 459.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОСНАСТКИ ИЗ ПРЕПРЕГА

Е. С. Черных, Е. А. Головина

Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

При изготовлении качественной детали, необходимо создать оснастку с не менее высокими требованиями, чем у самой детали, так как от качества изготовленной оснастки будет зависеть качество будущего изделия. Если оснастка выполнена с изъянами, то это обязательно отразится на детали, соответственно это приведет к браку, финансовым издержкам и задержке производственного цикла.

Изготовление оснастки – это очень важный и ответственный этап производственного процесса. От качества изготовленной оснастки будет зависеть качество будущего изделия. Если оснастка выполнена с изъянами, то это обязательно отразится на детали, соответственно это приведет к браку, финансовым издержкам и задержке производственного цикла.

Чтобы изготовить оснастку необходимо учитывать ряд требований:

1) материал оснастки и её конструкция должны обеспечивать многократное формование деталей из КМ при температуре 170–190 °С;

2) коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) материала оснастки и будущего изделия должны быть соизмеримы;

3) оснастка должна иметь наименьшую массу с целью сокращения времени прогрева (не более 40 кг/м², конструкции оснастки);

4) оснастка должна обеспечивать равномерность и постоянство распределения давления по

всей поверхности детали, равномерность прогрева детали, возможность монтажа ограничительной рамки;

5) оснастка должна иметь четкую линию обреза, в соответствии с требованиями чертежей изделия, и обеспечить возможность переноса ее на деталь путем отпечатка.

На практике, материал и конструкция оснастки являются не единственной гарантией долговечности, также она зависит от качества

работы с ней обслуживающего персонала.

Если к её поверхностной обработке и при транспортировке относятся бережно, то и служить она будет долго.

Для начала необходимо изготовить мастер-модель. Мастер-модель – это первичная модель, с которой впоследствии снимаются формы для изготовления копий с помощью различных технологий. Мастер-модель изготавливается по чертежам в натуральную величину

со всеми входящими в конструкцию деталями и узлами. Материалы для её изготовления могут быть различными: пенопласт, модельные пасты, плиты, МДФ. Технологии их изготовления также весьма разнообразны.

Рассмотрим мастер-модель из модельного пластика. Для обработки фрезерованием, модельный пластик является очень удобным и пластичным материалом, с помощью которого можно произвести модель максимально высокой точности. Кроме того, модельный пластик имеет небольшой вес, поэтому из него можно изготавливать формы для различных целей и буквально любых масштабов. Также этот материал прекрасно обрабатывается как станками с ЧПУ, так и вручную. Модельный пластик является долговечным материалом, к тому же изделия из него можно ремонтировать и склеивать между собой. Это вещество можно смело считать крайне неприхотливым в использовании – модельный пластик отлично справляется с механическим воздействием, не подвергается влиянию влаги и не оставляет каких-либо следов на готовом изделии, обладает термостойкостью 200 °С, что очень важно для высокотемпературной оснастки (170–190 °С).

Выбор материала матрицы напрямую зависит от материала, из которого будут изготавливать деталь. По удельным характеристикам стеклопластик уступает уг-

лепластикам, но не уступает традиционным. Стеклопластики – материалы на основе полимерного связующего, упрочняющим наполнителем является непрерывное стеклянное волокно, стеклонити, стекложгуты, ткани различного переплетения, стеклонити в виде листов или непрерывной ленты. Стеклопластики являются одним из наиболее распространенных композиционных материалов, сочетающих высокую прочность (1700 МПа), небольшую плотность (1800–1900 кг/м³), хорошие диэлектрические свойства и приемлемую цену.

Использование различных сочетаний армирующих и связующих компонентов позволяет создавать материалы с широким диапазоном регулируемых свойств, что предопределяет большое разнообразие сфер применения стеклопластиков.

Изготавливать оснастку можно несколькими способами: методом контактного формования, но при этом будут низкие физико-механические свойства изделия из-за низкого давления уплотнения; методом RTM можно изготовить качественные с точными геометрическими параметрами изделие, но главный недостаток этого метода высокая цена и сложность процесса. Так же метод инфузии является достаточно дорогостоящим. Наиболее эффективным и оптимальным методом получения оснастки является использование препреговой технологии. На рисунке 1 представлен

препрег. Это материал уже готов к использованию, не имеет излишек смолы и воздушных включений.

Рассмотрим основные этапы изготовления высокотемпературной оснастки из препрега:

1) входной контроль исходных компонентов (соответствие требованиям соответствующих стандартов, документации, подтверждающих их качество);

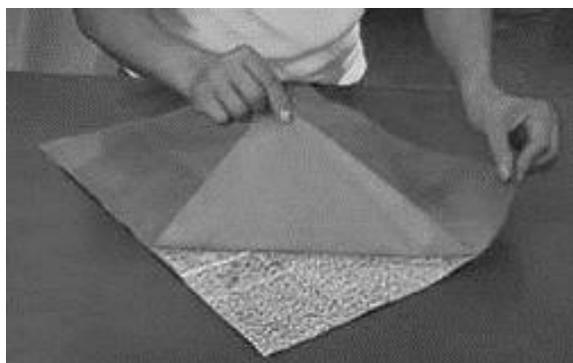


Рисунок 1 – Препрег – слоистый наполнитель, пропитанный термореактивным связующим, частично отвержденный

2) раскрой модельного пластика с применением станка ЧПУ. Раскрой производится в соответствии с техническим заданием. Необходимо оставить припуск на линию обреза и на зону приклейки вакуумного мешка, она составляет 150 мм;

3) чистовая обработка на ЧПУ;

4) контроль шероховатости ГОСТ 10632-89, допускается шероховатости поверхности $\sqrt{0,16}$;

5) антиадгезионная обработка поверхности (разделительным составом Frecote);

6) нанесение наружного защитного слоя (Гелькоут марки Infusioncoat). Очень важно нанести равномерный слой толщиной не более 1 мм, в зависимости от качества проделанной работы, будет зависеть лицевая поверхность выкладываемой оснастки. Отверждается в течение 4-х часов при комнатной температуре «до отлипа», после чего можно начинать выкладку;

7) укладка препрега. Важно чтобы крайние слои имели тонкую поверхностную структуру A1, A2, для получения более ровной и гладкой поверхности, середину можно заполнить более толстым препрегом, чтобы набрать толщину. Необходимо 10–12 слоев;

8) укладка вспомогательных элементов и изготовление вакуумного мешка;

9) контроль герметичности вакуумного мешка. Ультразвуковой датчик утечки DIATEX;

10) термоформование. Нагрев в автоклаве до 125 °С с 3-х часовой выдержкой под давлением, дополнительная термообработка при 180 °С в свободном состоянии;

11) механическая обработка изделия. Окончательная обрезка, зачистка кромок и полировка декоративного слоя после полного отверждения на станке ЧПУ;

12) маркировка изделия согласно требованиям чертежа и СТП 08.015-05;

13) контроль качества сформованной детали. Визуально-

оптический метод контроля, а также механические и теплофизические испытания.

В качестве технологии изготовления высокотемпературной оснастки препреговый метод является наиболее целесообразным и экономически выгодным, так как количество смолы уже заложено в материале, не нужно тратить на дорогостоящее оборудование, метод относительно чистый. При отверждении в автоклаве можно получать равнотолщинные изделия с

качественно отформованными стенками. За счет равномерного распределения давления физико-механические характеристики повышаются.

Температура отверждения определяет температуру эксплуатации и температуру стеклования. Чем выше температура стеклования, тем лучше материал. Для этого необходимо изготовление высокотемпературной оснастки (170–190 °С).

Список использованной литературы:

1. **Бабичев, А. П.** Справочник инженера-технолога в машиностроении, [текст] / Рысева Т. Н., Чукарина И. М, Мотренко П. Д.М.:Машиностроение,1990 – 382 с.

2. **Васильев, В. В.** Композиционные материалы: справочник [Текст] /В. В. Васильев, Д. В. Протасов, В. В. Болотин и др.; под ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского – М.: Машиностроение, 1990. – 150 с.

3. **Справочник по композиционным материалам:** В 2-х кн. Кн. 1 [Текст] / Под ред. Дж.

Любина; Пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; Под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 448 с.

4. **Киселев, Б.А.** Стеклопластики. [Текст] / Б. А. Киселев – М.: Госхимиздат. 1961.–120 с.

5. **Композитные материалы, стеклопластики, технологии изготовления:** Статья. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.stroimsamolet.ru>

6. **Попов, А.Г.** Способ изготовления многослойной панели из композиционного материала [Текст] / И.А., Лебедев С.А., Ривин Г.Л. Патент RU 95109951 А1.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СТОМАТОЛОГИИ

Ю. В. Фукс, Е. А. Головина

Алтайский государственный технический университет
им. И. И. Ползунова, г. Барнаул

Создание экологически чистых материалов с полезными свойствами остается одной из ключевых проблем современности. Актуальность и необходимость разработки новых биоматериалов обусловлена существующим высоким спросом на полимерные материалы для различных сфер деятельности и прежде всего, биомедицины.

На сегодняшний день наиболее распространенными материалами для изготовления имплантатов различного назначения являются: титан и сплавы на его основе, сплавы железа, никеля, хрома, кобальта. Но одним из главных требований, предъявляемых к материалам медицинского назначения, является биологическая совместимость с живым организмом.

Настоящая работа направлена на решение прикладных проблем, связанных с производством биомедицинских материалов в стоматологии. Прогресс в области медицинского материаловедения обусловлен разработкой новых биосовместимых керамических и стеклокристаллических материалов, которые применяются в медицине как для изготовления имплантатов, так и в качестве конструкционных материалов в стоматологии. Такие проблемы как непереносимость съемных протезов и дефекты зубного ряда в современном мире приобретает все большую актуальность, миллионы людей нуждаются в прогрессивном способе восстановления утраченных зубов.

Круг материалов, используемых в медицине, весьма широк и включает материалы природного и искусственного происхождения, среди которых – металлы, керамики, синтетические и естественные

полимеры. Одним из основных требований, предъявляемым к материалам медицинского назначения, является биосовместимость с живым организмом. Это материалы, которые при вживлении в организм и пребывая в нем длительное время, не вызывают негативных реакций в нем.

В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяют покрытия на основе гидроксиапатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ). Керамика является практически единственным материалом, не вызывающим аллергическую реакцию. Для целей имплантации в настоящее время активно внедряется керамика, содержащая гидроксиапатит – максимально безопасное для применения в ротовой полости человека соединение – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Ряд кальций-фосфатных материалов, таких как гидроксиапатит, трикальцийфосфат, некоторые

составы силикатного стекла и стеклокерамики, относятся к биоактивным материалам, близким по своему составу костной ткани человека. Одним из недостатков кальцийфосфатной керамики является незначительная механическая прочность данного вида имплантатов. С целью повышения прочности импланта обладающего остеоиндуктивными и остеокондуктивными свойствами, биоактивные покрытия наносят на имплант изготовленный из титана или его сплава, а назначение покрытия - повысить надежность эндопротезирования за счет улучшения контакта импланта с окружающими тканями.

Покрытия обычно формируют на поверхности окисленного титанового сплава, поэтому очень важно, чтобы оксидный слой на титане обладал хорошей адгезией к поверхности титана и обладал достаточной поверхностью для обеспечения адгезии вторичного биоинертного или биосовместимого покрытия (рисунок 1).

Наиболее распространенные способы получения покрытий из оксида титана это: окисление на воздухе, плазменное напыление и анодирование титана и его сплавов импульсным током в условиях искрового разряда – электрохимический метод. Затем наносится дополнительное биоинертное и/или биоактивное покрытие, которое включает оксиды алюминия, кальция, фосфора и/или другие элементы, необходимые для улучшения свойств имплантата.

Нанесение покрытий проводится в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, в который добавляются биологический ГА, поскольку он является основной минеральной фазой костной ткани, вследствие чего обладает высокой биосовместимостью, и карбонат кальция (CaCO_3) для повышения содержания кальция.

Для решения вопроса оценки эффективности применения фосфатно-кальциевой керамики и данного технологического процесса в условиях нагружения необходимо произвести имитационное моделирование изделия.

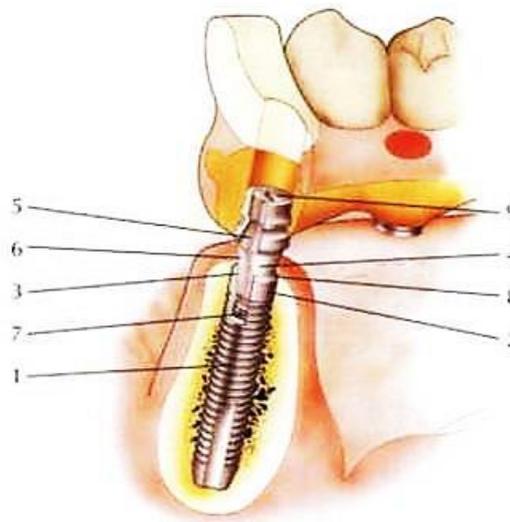


Рисунок 1 – Конструкция дентального имплантата

Для испытаний на воздействие нагрузок создан объект в форме зуба с $m=2,8$ гр, плотностью 2300 кг/м^3 (рисунок 2).

С помощью программы SolidWorks проведен анализ готового изделия, с помощью которого определены свойства материала.

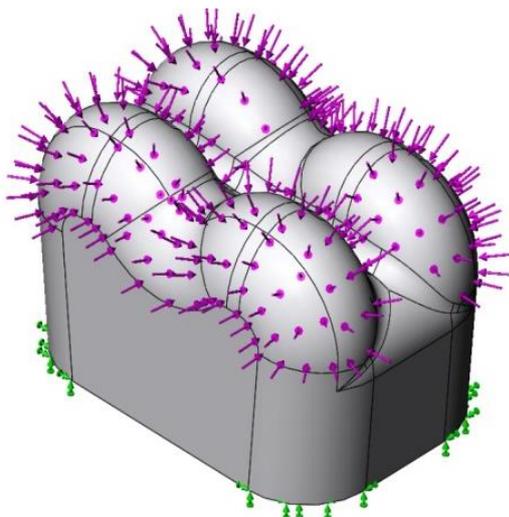


Рисунок 2 – Модель зуба

Масса готового изделия составляет 0.0028 кг.

Имя	Тип	Мин	Макс
Напряжение1	VON: <u>Напряжение Von Mises</u>	3002.37 N/m ² Узел: 9934	151609 N/m ² Узел: 10838

В одной из самых нагруженных областей организма имплантат

выдерживает нагрузки без разрушения (рисунок 3).

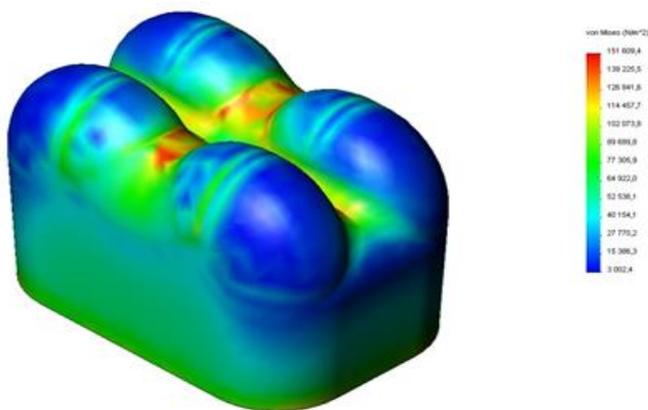


Рисунок 3 – Напряжения при действующей нагрузке

В результате выбора технологического процесса, а также подбора компонентов для создания дентального имплантата спроектирован композиционный материал, армированный частицами

гидроксиапатита, нанесенный на ультрадисперсный титановый сплав. Таким образом, можно сделать вывод о применимости детали в условиях естественной среды организма.

Список использованной литературы:

1. **Баринов, С. М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция [Текст] / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2005. – 400 с.

2. **Вересов, А. Г.** Достижения в области кальций-фосфатных биоматериалов [Текст] / В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков // Российский химический журнал. 2000. – №6 (ч.2). С. 32 – 46.

3. **Смирнов, В. В.** Каль-

ций - фосфатный костный цемент [Текст] / В. В. Смирнов, С. М. Баринов, В. М. Ивлев, Д. Ферро, А. Ю. Федотов // Перспективные материалы. – 2008. – №1. – С. 26–30.

4. **Хлусов, И. А.** Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей [Текст]: учебное пособие / И. А. Хлусов, В. Ф. Пичугин, М. А. Рябцева. – Томск: Томский политехнический университет, 2007. – 149 с.

© Ю. В. Фукс, Е. А. Головина 2015

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ОРГАНОПЛАСТИКОВ ПОСЛЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ
МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩИХ
ОРГАНОВОЛОКОН**

Е. А. Головина

*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

Задача повышения адгезионной прочности в пластиках представляется очень важной и может быть решена только методом специальной обработки поверхности, включающей увеличение количества активных центров, создание и закрепление барьерных и промежуточных слоев на поверхности волокна.

Развитие авиационной, космической, судостроительной и др. областей промышленности потребовало создание новых материалов, обладающих высокими значениями прочности и жесткости в сочетании с малым весом, долговечностью, стойкостью к воздействию высоких температур и другими заданными свойствами.

Наибольший интерес представляют виды органических волокон на основе ароматических полигетероариленов, прочность и модуль упругости которых достигает соответственно 4,5 и 160 ГПа. Удельные характеристики свойств таких волокон (вследствие малой плотности 1450 кг/м³) значительно выше, чем у стекловолокон.

Важной особенностью органических волокон является гетерогенная структура, которая аппроксимирует одномерной структурой в отличие от углеродных, стеклянных и др. волокон, что предполагает совершенно новый комплекс физико-механических свойств. Анизотро-

пия свойств армирующих волокон предопределяет анизотропию свойств композитов на их основе. В отличие от композитов на основе углеродных и стеклянных волокон, особенностью таких композитов является то, что взаимодействие волокон с полимерной матрицей происходит не только на границе раздела фаз, но и в объеме самих волокон, вызывая изменение их свойств. Поэтому степень реализации механических свойств волокон в композите зависит от устойчивости волокон к связующему.

Установлено, что олигомерные компоненты связующего различным образом оказывают влияние на довольно распространенные арамидные волокна: поли-п-фенилентерефтамид (ПФТА) и поли-п-амидбензимидазол (ПАБИ).

Установлено, что у ПФТА изменение надмолекулярной структуры более слабое, чем у ПАБИ волокон, что является следствием:

- большой активности полимера по отношению к компо-

нентам связующего (молекулы эпоксидной смолы способны образовывать с указанными полимерами химические связи).

- спецификой надмолекулярной структуры ПАБИ-волокон, заключающейся в отсутствии областей с трехмерной упорядоченностью, что облегчает диффузию в объем волокна. Для ПФТА волокон, обладающих высокой упорядоченной структурой, характеризующейся чередованием кристаллических областей с трехмерным порядком и аморфных областей с высокой плотностью, близкой к плотности кристаллитов, диффузия олигомеров в объем волокна существенно затруднена.

В связи с вышесказанным, а также меньшей химической активностью амидных групп ПФТА по сравнению с ПАБИ, связанной, в частности, с разным развитием системы внутримолекулярных π -сопряжений, видимо, и обусловлено минимальное изменение структуры ПФТА-волокна после обработки его компонентами связующего и незначительное изменение физико-механических свойств.

Важнейшим фактором, определяющим прочностные свойства композиционных материалов при различных видах нагружения, является прочность контакта на границе раздела наполнитель-матрица, именно на ней происходит зарождение трещин, ведущих в конечном итоге к разрушению материала.

Параарамидные волокна,

имея различную структуру (фибрилярную, кристаллическую, смешанную), обладают различной поверхностной активностью, играющей важную роль при реализации его свойств в композите (сдвиговая прочность КМ). В свою очередь, рост прочности КМ при сдвиге приводит к росту прочности при растяжении и сжатии.

Наиболее существенным в тенденциях развития модификации поверхности наполнителя является переход от универсальных способов к принципиально селективным, в которых, к поверхности волокон прививаются соединения, способствующие эффективному взаимодействию с компонентами связующего. Кроме того, условие обеспечения должного взаимодействия с матрицей требует прививки строго определенных соединений. Совокупность таких достаточно жестких требований приводит к необходимости применения более тонких методик. Эффективными и перспективными в настоящее время являются радиационно-химические способы обработки поверхности наполнителя.

В данной работе проводилась модификация поверхности органических волокон, способствующая появлению границ, способных более легко взаимодействовать с функциональными группами адгезива. Важным элементом всех использованных методик является адсорбция диэпоксида поверхностью волокон из раствора, так как в фак-

те адгезии адсорбция играет перво-степенную роль, определяет взаимодействие смолы с наполнителями и, отсюда, качество и физико-механические свойства получаемых материалов.

В нашей работе в качестве растворителя использовались ацетон, толуол, амидные растворители, а также более сложные системы, различные значения рН, добавка солей и т.д., так как именно природа растворителя оказывает существенное влияние на конформацию полимерной цепи, определяя размеры макромолекулы в растворе, асимметрию полимерного клубка, что в свою очередь определяет условия контакта полимерной молекулы с поверхностью, возможность ориентации макромолекул на поверхности и структуру адсорбированного слоя.

Радиационная прививка на поверхность волокна СВМ проводилась по нескольким методикам. Прививка на поверхность волокна СВМ бифункционального олигомера (изоцианат ТРАСП) для того, чтобы активные группы изоцианата могли взаимодействовать как с поверхностью волокна, так и обеспечивать связь со связующим.

Проводилась дополнительная обработка поверхности волокна раствором хлорида алюминия в эфире, затем после подсушки пропитка в растворе ТРАСП в толуоле.

Цель дополнительной обработки сводилась к тому, чтобы активизировать поверхность волокна,

т. е. обеспечить большую концентрацию активных центров для последующей прививки бифункционального соединения.

Результаты проведенных исследований позволили отобрать группу наиболее эффективных методик. Проведенные исследования показали, что методы обработки обладают резко выраженной селективностью. При этом существенную роль играют как химическая природа связующего, так и свойства поверхности обрабатываемых волокон. Причем для волокон играет роль не только химическая природа, но и надмолекулярная структура волокна, что особенно четко проявилось при обработке органо-наполнителей.

Наиболее существенные результаты заключаются в следующих фактах:

1) при различных радиационно-химических обработках арамидного волокна Терлон в совместных растворах позволила повысить разрывную прочность пластика в 1,5 раза и сдвиговую прочность микропластиков на основе модифицированных волокон в 1,2–1,9 раза;

2) получено увеличение сдвиговой прочности микропластика на основе гетероариленового волокна СВМ в зависимости от концентрации смоляной части связующих и различных типов растворителей в 1,5 – 1,8 раза;

3) применение радиационно-химического воздействия на

волокно Армос позволило повысить предел разрывной прочности микропластика на основе данного наполнителя и связующих эпоксидной группы в 1,2 раза.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что радиационно-химические методы модификации поверхности наполнителей для композиционных материалов являются достаточно эффективными. Очевидно, что природа волокна, его надмолекулярная

структура, свойства поверхности обрабатываемых волокон, химическая природа прививаемых соединений, природа растворителя являются определяющим фактором разработки методик радиационной прививки различных функциональных групп, способных вступать во взаимодействие с активными центрами связующего для образования адгезионного контакта на границе раздела волокно – матрица.

Список использованной литературы:

1. **Аникеева, Л.М.** Расчетная оценка вязкоупругих характеристик межфазного слоя и их влияние на механические свойства полимерных композитов наполненных органонитями [Текст]: / Аникеева, Л. М., Маркин В. Б., Тарасов А. В., Головина Е.А. Тез. докл. международной научно-технической конференции "Композиты – в народное хозяйство России". – АлтГТУ. – Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 1997. – С. 18.

2. **Аникеева, Л.М.** Влияние модификаций поверхности армирующих волокон на прочностные характеристики органопласти-
© Е.А. Головина 2015

ков [Текст]: // Аникеева Л.М., Маркин В.Б., Головина Е.А., Кметь В.А. Тезисы докладов 50 Юбилейной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Алтайского политехнического института. Барнаул, 1992. – С.12.

3. **Головина, Е.А.** Влияние радиационно-химической модификации поверхности армирующих волокон на прочностные характеристики органопластиков [Текст]: // Головина, Е.А. Аникеева Л.М., Маркин В. Б. САКС-2002: Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. (6 – 7 дек.2002 г. Красноярск) / СибГАУ. – Красноярск, 2002. – С. 220.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

С. В. Степичева, Е. А. Головина

*Алтайский государственный технический университет
им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия*

В статье обсуждается возможность регулирования свойств эпоксидных композиций введением различных модификаторов, способствующих в значительной степени улучшению прочностных характеристик композиционных материалов.

Композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров нашли широкое применение из-за высокой адгезии, теплостойкости, малой усадке при отверждении и ряду других свойств [6]. Несмотря на большое количество эпоксидных соединений их характеристики не всегда соответствуют требованиям современной техники, особенно при «холодном» отверждении. Поэтому получение эпоксидных материалов, обладающих улучшенными показателями, имеет важное научно-техническое значение [3].

Одним из способов регулирования свойств эпоксидных композиций является введение модификаторов. Использование модификаторов позволяет направленно изменять структуру эпоксидных композиций, которая в значительной степени определяет прочностные характеристики [3].

В настоящее время существуют достаточно эффективные модификаторы для эпоксидных связующих, наиболее распростра-

ненными из которых являются эластомеры [2].

В отличие от других модификаторов эластомеры позволяют повысить ударные характеристики, понизить хрупкость материалов. Введение эластомеров в состав композиционных эпоксидных материалов позволяет регулировать свойства конечных материалов в широких пределах. Однако эластомерные модификаторы плохо совмещаются с эпоксидными олигомерами, поэтому в настоящей работе использовались каучуки, содержащие реакционноспособные полярные группы [4].

Строение и свойства эпоксидных полимеров из одних и тех же эпоксидных олигомеров, получаемых тремя основными способами (с помощью отвердителей аминного и ангидридного типов и путем катионной гомополимеризации) принципиально различны.

Эпоксидный полимер, образованный с помощью аминного сшивающего агента, характеризуется большим содержанием ОН-групп в единице объема, тогда как

при отверждении ангидридами содержание ОН-групп несколько снижается [3], а при гомополимеризации олигомеров новые гидроксильные группы не появляются. Химическое строение сетки определяет, в частности, термостойкость эпоксидного полимера. Так полимеры, полученные ангидридным отверждением более термостойки, чем полученные остальными методами, однако для отверждения такого типа требуются и повышенные температуры [1].

Химическая природа и строение отвердителей во многом определяют структуру сетки и оказывают влияние не только на технологические свойства исходных композиций, но и на эксплуатационные характеристики полимеров [6].

Использование различных отвердителей эпоксидных олигомеров позволяет создавать композиции с широким диапазоном свойств. Разрабатываемая композиция должна отверждаться без нагревания, быть стойкой в условиях повышенной влажности и температуры, иметь жизнеспособность не менее 1 часа и процесс отверждения не должен сопровождаться большим тепловым эффектом [4].

Важной характеристикой отверждающихся материалов является теплота, выделяемая в процессе отверждения. Материалы на основе ЭТАЛ-45 характеризуются наименьшим тепловым эффектом в

процессе отверждения, а также наименьшим водопоглощением и более высокой адгезионной прочностью [5].

Для регулирования свойств и процесса отверждения эпоксидных композиционных материалов в полимеры могут вводиться модифицирующие добавки [2]. Так для регулирования свойства эпоксидных композиционных материалов можно использовать малеинизированный полибутадиен, содержащий различные количества малеиновых групп [4].

Эффективность действия модификатора оценивается по изменению физико-механических свойств полученных материалов, скорости и глубине отверждения [5].

С повышением содержания модификатора, значения прочности при изгибе и прочности при сжатии уменьшается, что свойственно для каучуксодержащих композиций [3]. При любых содержаниях малеинового ангидрида в ПБН-М наибольшие значения этих прочностных характеристик достигается, когда содержание модификатора составляет не более 5–7%. Значительное улучшение физико-механических свойств эпоксидных композиций с добавкой модификатора происходит в случае повышения содержания малеинового ангидрида (МА) в составе ПБН-М.

При использовании ПБН-М, содержащего 15% МА, прочность при сдвиге и ударная вязкость по-

вышаются в 2 и 1,8 раза соответственно (таблица 1) [5].

Таблица 1 – Свойства эпоксидного полимера, модифицированного ПБН-М, содержащего 15% МА

Содержание модификатора, %	$\sigma_{н\tau}$, МПа	$\sigma_{сдв}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	A, КДж/м ²
0	57	5,5	88	3,8
3	62	8,3	84	5,2
5	61	11,5	81	6,7
7	59	12,3	82	6,9
10	58	7,8	73	5,9

Об активном влиянии ПБН-М на процесс отверждения и возможности химического взаимодействия свидетельствуют данные о повышении температуры и вязкости систем во времени при отверждении без нагревания [3]. Введение ПБН-М повышает максимальную температуру саморазогрева системы и способствует

быстрому нарастанию вязкости и уменьшению жизнеспособности материала (рисунок 1) [4].

Так же зависимость адгезионной прочности носит экстремальный характер, максимальное значение $\sigma_{сдв}$ при температуре отверждения +60 °С достигается через 80 минут, а при +80 °С через 60 минут (рисунок 2).

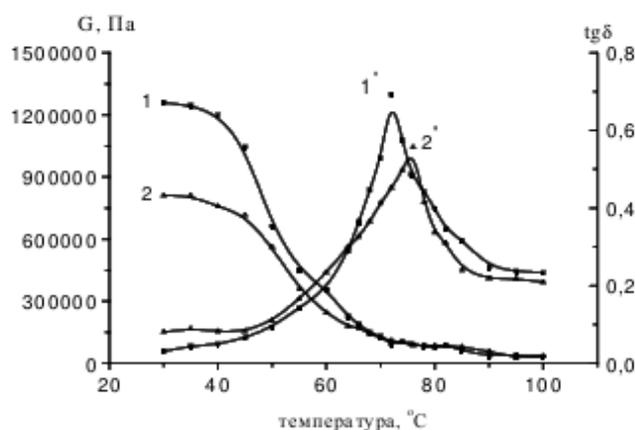


Рисунок 1 – Зависимость модуля упругости и тангенса угла механических потерь от температуры 1, 1': ЭД-20 + ЭТАЛ-45; 2, 2': ЭД-20 + ЭТАЛ-45 + 7% ПБН-М

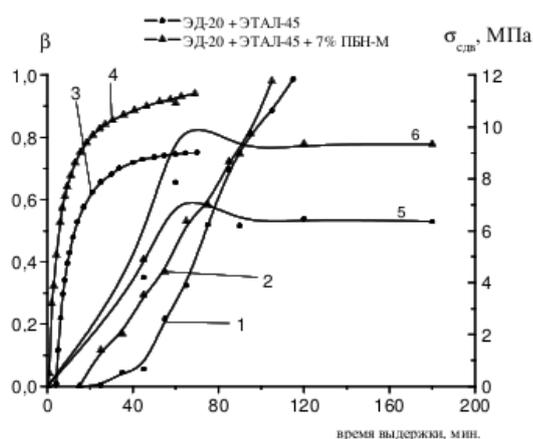


Рисунок 2 – Изменение степени превращения β и разрушающего напряжения при сдвиге $\sigma_{сдв}$ от времени отверждения эпоксидной композиции при $+80^{\circ}\text{C}$

Дисперсные наполнители используют главным образом для снижения стоимости и улучшения технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных материалов[3]. Выбор природы наполнителя основывался на возможности

придания повышенных характеристик композиционному материалу. Одной из важных характеристик наполнителя, характеризующих его активность, является концентрация и сила активных центров на его поверхности (центров адсорбции)[6].

Список использованной литературы:

Берлина А.А. – СПб.: Профессия, 2009.

1. Ричардсон, М. Промышленные полимерные композиционные материалы перевод с английского П. Г. Бабаевского, А. А. Грабильникова, С. Г. Кулика. –М., 1980.

4. Хоанг, Тхе Ву. Влияние добавок эластомера на свойства эпоксидных композиции./Хоанг Тхе Ву, В. С. Осипчик, С. А. Смотров, И. Ю. Горбунова // Пластические массы. – 2008. № 4. - с. 32 - 34.

2. Справочник по композиционным материалам. Под ред. Дж. Любина, – М.: Машиностроение, 1988. в 2 кн.

5. Михайлин, Ю.А. Термостойчивые полимеры и полимерные материалы // СПб.: Профессия, 2006.

3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред.

6. Энциклопедия полимеров: в трёх томах. – М.: Советская энциклопедия, 1972.

© С. В. Степичева, Е. А. Головина 2015

ABSTRACT

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN HEAT-RESISTANT CERAMIC COATINGS AND SURFACE LAYERS ZS6U ALLOY DURING HIGH TEMPERATURE ANNEALING

N. I. Afanasyev, O.K. Lepakova, V. D. Kitler

The Tomsk scientific center of the SB RAS, the Division of structural macrokinetics, Tomsk, Russia

Structural and chemical transformations in heat-resistant coatings and surface layers ZS6U alloy during high temperature annealing and creep. It is shown that inflicting additional ceramic coating increases by 10% of the time before the destruction of the samples of the alloy ZS6U during high temperature creep in air.

INFLUENCE OF COMPLEX DEOXIDIZERS FOR FORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN CALM AND LOW-ALLOYED STEELS

A.B. Ahmetov¹, V.A. Yudakova², G.D. Kulsainova¹

¹Himiko-metallurgical Institute. J. Abisheva, Karaganda

²Karagandinskij State Technical University

This paper presents the results of comparative research designs and metallographic low-alloyed steels, derived from experimental-industrial melts using traditional (ferrosilicon and recycled aluminum) and experienced (ferrosilikoaluminium) deoxidizer. Particular attention was paid to the study of non-metallic inclusions, violate the uniformity of structure and significantly affect the mechanical and other properties of the steel.

SPRAYING OF SURFACE ROUGHNESS DURING ION IRRADIATION METALS

A.N. Karpikov, S.B. Kislitsin, M.S. Kozyreva

The Republican State Enterprise "Institute of nuclear physics, Almaty, Republic of Kazakhstan

*In the present model, dependence of sputtering yield from surface roughness is expressed in the fact that the local hade of ions on surface segment mismatch with the global hade of ion flow to the base surface. The product of *i*-th local sputtering yield to the expectancy of hitting ion on this fragment is a contribution of each *i*-th fragment in the rough surface sputtering with the global hade β . The sputtering yield of rough surface is the sum of the contributions of all fragments on the period *L*. The local sputtering yields were computed using the program package SRIM-2012. The calculations were performed for *W* and *Mo*, irradiated by ions He^+ and Ar^+ with energies in the range $10 \div 150$ keV.*

PROPERTIES OF OVERLAID LAYERS BABBIT ALLOY CONTAINING CARBON NANOTUBES

Kobeleva L. I., Kalashnikov I. E.¹ Bolotova L. K¹, Kobernyk N.V.², Mikheev R.S.²

¹Institute of metallurgy and materials science to them A.A. Baikov of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia ²Moskov State Technical University to them N. E. Bauman, Moscow, Russia

Studied structure and tribological characteristics of layers derived plasma powder cladding babbitt $SnSb_8Cu_4$ with carbon nanotubes and without carbon nanotubes. Dispersed structure of overlaid layers ensures the sustainability of friction, and the introduction of carbon nanotubes increases wear resistance coatings.

FEATURES of VIBRATIONAL SPECTRA of CRYSTAL $XGeP_2$ ($X = Mg, Zn, Cd$)

Kopytov A.V.¹, Poplavnoj A.S.¹, Grouse I.S.¹

¹Kemerovskij State University, Kemerovo, Russia

In this work calculation of phonon spectra in the most symmetrical locations and directions of the Brillouin zone and density of vibrational States in the Keating model for $XGeP_2$ ($X = Mg, Zn, Cd$). Dependence of phonon spectrum of data crystals from freezing.

LONG-WAVELENGTH VIBRATIONS AND ELASTIC PROPERTIES OF $LiGaS_2$

A.V. Kopytov, N.G. Kravchenko, A.S. Poplavnoj

Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

Within the framework of density functional theory in fully electronic $LiGaS_2$ version performed calculations of structural parameters of elastic constant and frequencies in the Centre zone of the Brillouin zone. Discusses the elastic properties of a crystal. Installed symmetry fluctuations, their activity in the infrared and red spectra, composition of vectors of polarization.

FORMATION OF NANOSCALE STRUCTURES ON SILICON SUBSTRATE METHOD LOCAL ANODIC OXIDATION

E.V. Korolev, G.A. Alexandrova

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev, Krasnoyarsk, Russia

Results of research of oxide formation processes of nanoscale structures using the method of the local anodic oxidation. The

influence of the magnitude of the voltage applied to the probe-surface and relative humidity on the geometric dimensions of oxide nano-sized structures. Found that increasing the relative humidity (45 ± 3) till (85 ± 3)% leads to an increase in height and diameter of oxide nanosized Silicon structures and accompanied by a decline in the beginning of the process of threshold voltage local anodic oxidation with 6-to-5 V.

SYNTHESIS, PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF POROUS MATERIALS ON THE BASIS OF CONNECTIONS Ti_3SiC_2

D.C. Lepakova, V.D., M.I. Kitler, N.I. Afanasyev

Tomsk scientific Center, Division of structural macrokinetics of SB RAS in Tomsk, Russia

Presented the results of a study of the phase composition and microstructure of porous materials based on Ti_3SiC_2 connection after different modes of processing. It is shown that the annealing and sintering of grinded Self-propagating high temperature synthesis-composite Ti_3SiC_2 -TiC result in a virtually one-phase material Ti_3SiC_2 .

CHAOS AND ORDER IN THE STRUCTURE OF BINARY TITANIUM ALLOYS ACCORDING TO POSITRON SPECTROSCOPY

K.M. Mukashev

National Pedagogical University named after Abai, Kazakhstan, Almaty

Discusses the possibility of the Positron Spectroscopy for the investigation of structural defects in binary alloys of titanium doped Ge, Sn and In established Alpha irradiation of high energy particles and plastic deformation.

THE ROLE OF CREEP FRACTURE KINETICS OF BINDER IN FIBERGLASS

M.G. Petrov

Federal State unitary enterprise "Siberian Scientific Research Institute of aviation S.A. Chaplygin, Novosibirsk, Russia

Carried out thermoaktivacion analysis of the strength and durability of fiberglass samples with a longitudinal bending and stretching. Characteristic deviation of power dependence of the activation energy of its destruction and changes in the laws of distribution of longevity indicate participation creep Binder redistribution of internal stresses in the composite, depending on temperature and time conditions of loading. Shows the ability to reflect those patterns in rheological material models and forecasting of its durability.

THE USE OF COMPUTER SIMULATION IN THE FIELD OF METALLURGY

A.Z. Isagulov¹, V.Y. Kulikov¹, D.A. Isagulova¹, E.P. Shcherbakova¹

¹Karagandinskij State Technical University

Is currently creating a program for modeling thermal conductivity during hardening and sintering shell forms, as well as rheological mathematical model of education and shell form. Obviously, you must have a real opportunity to evaluate stress-strain State of the form to trace the cause of marriage in casts, determine the optimal technological options taking into account to the greatest possible number of factors that significantly affect the cost and quality of castings.

APPLICATION OF POLYMER MATERIALS IN MILITARY MEDICINE

V.A. Tikhonov, E. A. Golovina

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Study the possibility of introducing new technology in Russia hemostatic manufacturing means to supply the Armed forces on the basis of the synthesis drugs.

FABRICATION OF HIGH TEMPERATURE TOOLING FROM PREPREG

E.S. Chernyh, E.A. Golovina

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

In the manufacture of high-quality parts, you must create the snap-in with not less demanding than the details, because the quality of custom snap-in will depend on the quality of future products. If you performed a flawed, then it is sure to affect the details accordingly it will lead to marriage, financial costs and delay the production cycle.

FORMATION OF STRUCTURE OF BIOCOMPATIBLE MATERIALS USED IN DENTISTRY

Ju.V.Fuchs, E. A. Golovina

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Creating environmentally friendly materials with useful properties remains one of the key issues of the day. The relevance and necessity of the development of new biomaterials due to existing high demand for polymer materials for various spheres of activity and, above all, biomedicine. By far the most common materials are for making implants for various purposes: Titanium and its alloys, ferrous alloys, nickel, chromium, and cobalt. But one of the main requirements for materials for medical purposes, is biocompatibility with the living organism.

STUDY ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF ORGANOPLASTIKOV AFTER THE RADIATION-CHEMICAL SURFACE MODIFICATION OF REINFORCEMENT ORGANIC FIBERS

E.A. Golovina

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Greater adhesive strength in plastics is very important and can be solved only by a special surface treatment, including an increase in the number of active centers, establishment and consolidation of the barrier and

intermediate layers on the surface of the fiber.

MODIFYING PROPERTIES of EPOXY COMPOSITIONS

S.V. Stepicheva, E. A. Golovina

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Article discusses the possibility of regulating properties of epoxy compositions introduction various modifiers, conducive to greatly improve the strength characteristics of composite materials.

СОДЕРЖАНИЕ

Афанасьев Н. И., Лепаква О. К., Китлер В. Д. СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖАРОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ СПЛАВА ЖС6У В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОТЖИГОВ	4
Ахметов А. Б., Юдакова В. А., Кусаинова Г. Д. ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО РАСКИСЛИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СПОКОЙНЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ	9
Карпиков А. Н., Кислицин С. Б., Козырева М. С. РАСПЫЛЕНИЕ ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	14
Кобелева Л. И., Калашников И. Е., Болотова Л. К., Коберник Н. В., Михеев Р. С. СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ СЛОЕВ ИЗ СПЛАВА БАББИТА, СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ.....	21
Копытов А. В., Поплавной А. С., Рябчиков И. С. ОСОБЕННОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ $XGeP_2$ ($X= Mg, Zn, Cd$)	24
Копытов А. В., Кравченко Н. Г., Поплавной А. С. ДЛИННОВОЛНОВЫЕ КОЛЕБАНИЯ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА $LiGaS_2$	28
Королев Е. В., Александрова Г. А. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ.....	33
Лепаква О. К., Китлер В. Д., Афанасьев Н. И. СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ Ti_3SiC_2	37
Мукашев К. М. ХАОС И ПОРЯДОК В СТРУКТУРЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА ПО ДАННЫМ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	43
Петров М. Г. РОЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛЗУЧЕСТИ СВЯЗУЮЩЕГО В КИНЕТИКЕ РАЗРУШЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА.....	50
Исагулов А. З., Куликов В. Ю., Исагулова Д. А., Щербакова Е. П. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ОБЛАСТИ МЕТАЛЛУРГИИ.....	67
Тихонов В. А., Головина Е. А. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОЕННОЙ МЕДИЦИНЕ.....	72

Черных Е. С., Головина Е. А. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОСНАСТКИ ИЗ ПРЕПРЕГА.....	76
Фукс Ю. В., Головина Е. А. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СТОМАТОЛОГИИ.....	80
Головина Е. А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНОПЛАСТИКОВ ПОСЛЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩИХ ОРГАНОВОЛОКОН	84
Степичева С. В., Головина Е. А. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	88
ABSTRACT	92

**ТРУДЫ XII МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ «ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ И ПРИКЛАДНОЕ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**

Издано в авторской редакции

Подписано в печать 30.09.2015. Формат 60x84 1/8.

Печать – цифровая. Усл.п.л. 11,39.

Тираж 100 экз. Заказ 2015 –

Издательство Алтайского государственного
технического университета им. И.И. Ползунова,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
<http://izdat.secna.ru>

Лицензия на издательскую деятельность
ЛР № 020822 от 21.09.98 г.

Отпечатано в типографии АлтГТУ,
656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46
тел.: (8-3852) 29-09-48

Лицензия на полиграфическую деятельность
ПЛД №28-35 от 15.07.97 г.