

Вісник українського
матеріалознавчого
товариства
імені І.М. Францевича

Випуск десятий
2017 рік
Київ



існик Українського
матеріалознавчого
товариства
ім. І.М. Францевича

Випуск десятий

Київ
2017

УКРАЇНСЬКЕ МАТЕРІАЛОЗНАВЧЕ ТОВАРИСТВО ім. І.М.ФРАНЦЕВИЧА

Вісник
Українського матеріалознавчого товариства
ім. І.М.Францевича

1 (10) 2017
ЛИСТОПАД КИЇВ

Науково-виробничий збірник
Заснований в 2008 році

Головний редактор

В. В. Скороход

Заст. головного редактора

Л. І. Чернишев

Редакційна колегія: *А.В. Рагуля, К.О. Гогаєв, М.П. Гадзира, І.І. Білан,
В.Ф. Зінченко, П.І. Лобода, В.О. Лотоцька, В.Д. Рудь, Л.О. Рябічева,
О.М. Сизоненко*

Європейський код видання ISSN 2310-9688

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
інформації — серія КВ № 22150-12050 ПР від 25 березня 2016 р.

Видання є фаховим згідно з переліком наукових фахових видань України за №47
(Бюлетень ВАК України, 2010 р., № 3)

Адреса редакції:

вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, Україна
Українське матеріалознавче товариство імені І.М. Францевича
Тел./факс: (044) 424-20-73
E-mail: chern@ipms.kiev.ua, umrs2004@ukr.net
Web site: umrs.kiev.ua

Засновник:

Українське матеріалознавче товариство ім. І.М. Францевича

Співзасновник:

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

Рекомендовано до друку Вченою Радою Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М.Францевича НАН України

Матеріали до друку підготували:

Д. А. Левіна

Комп'ютерна верстка:

Видавництво «КІМ»

Художник *І. Л. Суркова*

Зміст

I. Хроніка

Склад бюро Українського матеріалознавчого товариства ім. І.М. Францевича	4
Керівники регіональних осередків УМТ ім. І.М. Францевича	5
Звіт про діяльність УМТ ім. І.М. Францевича	8
В. В. СКОРОХОД. Памяти Учителя, Ученого, Друга и Человека посвящается.	10

II. Результати наукових досліджень

<i>Т. О. Пріхна, Н. О. Олійник, Г. Д. Льницька, О. І. Боримський, О. М. Сизоненко, В. В. Смоквина, Г. А. Базалій, І. М. Зайцева, В. В. Тимошенко, А. Д. Зайченко</i> Розвиток технології переробки продукту синтезу та виготовлення шліф- і мікропорошків алмазу спеціальних марок	14
<i>В. Д. Клипов, В. П. Сергеев, И. В. Кононко, Н. В. Кононко</i> Полимерные формовочные препараты для базальтовых волокон и их влияние на свойства композиционных материалов	26
<i>В. К. Медюх, І. В. Кудь, І. В. Уварова, Р. М. Медюх</i> Одержання та дослідження покриттів на основі тугоплавких сполук хрому з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційним и властивостями І. Електрофоретичні покриття на основі CrSi_2 і Cr_3C_2	35
<i>В. Ф. Зинченко, Г. И. Кочерба, В. П. Соболев, О. В. Мозговая</i> Кислотно-основное взаимодействие в системе $\text{MGF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{NAF}$ и его влияние на свойства тонкопленочных покрытий	45
<i>О. М. Отиченко, Т. Є. Бабутіна, О. М. Будиліна, Л. С. Проценко, І. В. Уварова</i> Навантажені антибіотиком біоматеріали медичного призначення на основі біогенного гідроксиапатиту з феромагнітними добавками	52
<i>Э. В. Парусов, А. Б. Сычков, И. Н. Чуйко, Л. В. Сагура, А. И. Сивак, Т. Н. Голубенко</i> Влияние химического состава стали на образование бейнит-мартенситных участков в структуре бунтового проката сварочного назначения	60
<i>Д.Л. Старокадомский, А.А. Ткаченко, А.Г. Образков, Н.М. Мошкова, И.И. Гаращенко, А.А. Ищенко</i> Эпоксидные полимеры с 1 мас% нанокремнезёмов различной удельной поверхности: прочность, химическая и термическая стойкость	67
<i>В. А. Дубок, В. В. Лашнева, О. В. Шинкарук, О. В. Дубок</i> Сучасний ринок біоактивних керамічних матеріалів і перспективи його розвитку	73

<i>Н. К. Давидчук, М. П. Гадзира, Я. Г. Тимошенко, І. Д. Гнилиця</i> Вплив продуктів взаємодії високодисперсних карбідів з оксидами металів на структуру та міцність зерен спеченої алюмооксидної кераміки	81
<i>С.И. Губенко</i> Особенности скоростного плавления и затвердевания неметаллических включений в стали при лазерном воздействии	88
<i>В. Ю. Карпов, С. И. Губенко, В. В. Карпов</i> Влияние пластической деформации на структуру и свойства газаров	96
<i>А. В. Мовчан, С. И. Губенко, Е. А. Черноиваненко</i> Трансформация структуры высокоуглеродистого сплава Fe-V-C при обезуглероживании	103
<i>И.И. Белан, Д.А. Левина</i> Уровень технологической готовности научных разработок как фактор для принятия управленческих решений	109
Правила для друку в журналі «ВІСНИК УМТ»	115

I. ХРОНІКА

СКЛАД БЮРО УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

Скороход Валерій Володимирович, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України – Президент товариства; vvk@ipms.kiev.ua

Чернишев Леонід Іванович, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України – виконавчий директор товариства; chern@ipms.kiev.ua, umrs2004@ukr.net

Білан Ірина Іванівна, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України – вчений секретар товариства; belanira@ipms.kiev.ua, belanira2014@gmail.com

ЧЛЕНИ БЮРО:

Баглюк Геннадій Анатолійович, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, gbag@ Rambler.ru;

Константинова Тетяна Євгеніївна, Фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна, Донецьк; matscider@aim.com;

Крижанівський Євстахій Іванович, Національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ; rector@nung.edu.ua;

Кунтий Орест Іванович, Львівська політехніка, Львів; kunty@polynet.lviv.ua;

Лобода Петро Іванович, НТУУ «Київський політехнічний інститут», Київ; decan@iff.kpi.ua;

Назарчук Зіновій Теодорович, Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, Львів; rminasu@ipm.lviv.ua;

Поліщук Володимир Сидорович, НТЦ «РЕАКТИВЕЛЕКТРОН» НАН України, Донецьк; office.re@nas.gov.ua;

Рагуля Андрій Володимирович, ПІМ ім. І.М.Францевича НАН України, Київ; ragulya@ipms.kiev.ua;

Рудь Віктор Дмитрович, Державний технічний університет, Луцьк; vikdmrud@ukr.net;

Санін Анатолій Федорович, Національний університет ім. О.Т. Гончара, Дніпропетровськ; sinter@ukr.net; sanin56@mail.ru;

Семченко Галина Дмитрівна, НТУ «Харківський політехнічний інститут», Харків; sgd@kpi.kharkov.ua;

Смертенко Петро Семенович, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є Лашкарьова НАН України, національний координатор програми EUREKA, Київ; petrosmertenko@mail.ru, smertenko@isp.kiev.ua;

Туркевич Володимир Зіновійович, Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М.Бакуля НАН України, Київ; vturk@ism.kiev.ua;

**КЕРІВНИКИ РЕГІОНАЛЬНИХ ОСЕРЕДКІВ
УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**

№ п/п	Назва місцевого осередку та колективу засновників	Прізвище, ім'я та по-батькові голови осередку	Адреса керівника осередку, № телефону, факс, e-mail
1	2	3	4
1	Вінницький місцевий осередок	Савуляк Валерій Іванович	Національний технічний університет, м. Вінниця, тел.: (093)75-39-147 e-mail: vsavulyak@mail.ru;
2	Волинський місцевий осередок	Повстяной Олександр Юрійович	Національний технічний університет, м. Луцьк, Тел.: 050-66-11-333 e-mail: povstjanoj@mail.ru;
3	Дніпровський місцевий осередок	Санін Анатолій Федорович	Національний університет, м. Дніпро, тел.: (0562)47-22-50 моб.: 067-563-62-55 e-mail: sanin56@mail.ru;
4	Донецький місцевий осередок	Метлов Леонід Семенович	Фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Донецьк, тел.: (062)311-11-21 факс: (062)337-75-13 095-8518-076 e-mail: lsmet@fti.dn.ua;
5	Житомирський міський осередок	Мельник Олександр Леонідович	Технологічний університет, м. Житомир, моб.: 096-166-47-22 e-mail: o.l.melnyk@ukr.net;
6	Запорізький місцевий осередок	Зубкова Валентина Терентіївна	Український науково-дослідний інститут спеціальних сталей, сплавів і феросплавів, м. Запоріжжя, моб.: (050)322-02-01 тел.: (0612)79-48-55 (Зубкова В.Т.) e-mail: yaispector@mail.ru; ntoved@yandex.ru;
7	Київський обласний місцевий осередок	Безуглий Сергій Григорович	Броварський завод порошкової металургії, Київська обл., м. Бровари тел. (294)501-82; 522-65 факс: (294)505-85; 629-24 067-944-30-58 e-mail: pmplant@pmplant.com; volfman@pmplant.com;

1	2	3	4
8	Кропивницький місцевий осередок	Гаврилюк Юрій Миколайович	Національний технічний університет, м. Кропивницький тел.: (098)418-23-85
9	Кримський осередок	Мурзін Лев Михайлович	Севастопольський національний технічний університет, м. Севастополь тел.: (0692)54-06-67 моб.: (050)-271-23-21 e-mail: murzin60@rambler.ru;
10	Луганський місцевий осередок	Рябічева Людмила Олександрівна	Східноукраїнський національний університет ім. В.Далі, м. Луганськ тел.: (0642)500-728, 417-412 (050)593-62-39 факс: (0642)413-160 e-mail: material@snu.edu.ua; ryabic@gmail.com;
11	Львівський місцевий осередок	Кунтий Орест Іванович	Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів тел.: (032)258-27-21 моб. 096-42-681-28 e-mail: kunty@ukr.net;
12	Миколаївський місцевий осередок	Сизоненко Ольга Миколаївна	Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, м. Миколаїв тел. (067)294-37-71 e-mail: sizonenko43@rambler.ru;
13	Одеський місцевий осередок	Зінченко Віктор Федосійович	Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України, м. Одеса тел.: (048)766-23-98 (098)731-70-30 e-mail: vfzinchenko@ukr.net;
14	Прикарпатський місцевий осередок	Крижанівський Євстахій Іванович	Національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ тел.: (03422)4-22-64 моб.тел.: (050)338-80-54 e-mail: rector@nung.edu.ua;
15	Харківський місцевий осередок	Лотоцька Вікторія Олександрівна	Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І.Веркіна НАН України, м. Харків тел.: (057)341-09-51 e-mail: lototskaya@ilt.kharkov.ua;

1	2	3	4
17	Черкаський місцевий осередок	Унрод Володимир Ізяславович	Державний технологічний університет, м. Черкаси Моб.: (050)443-63-66 тел.: (0472)430-022 факс: (0472)434-481 e-mail: unrod@mail.ru;
18	Чернівецький місцевий осередок	Лавська Людмила Петрівна	Інститут термоелектрики НАН України, м. Чернівці тел.: (03722)90-31-65 факс: (03722)41-917 e-mail: lavskaya@mail.ru;
19	Чернігівський місцевий осередок	Старчак Валентина Георгіївна	Чернігівський національний технологічний університет тел.: (04622)307-64 факс: (04622)241-369 <STCIBULA@yandex.ru>

ЗВІТ ПРО ДІЯЛЬНІСТЬ УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА У 2017 РОЦІ

УМТ спільно з Інститутом проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України організували і провели на Загальних Осінніх зборах Європейського матеріалознавчого товариства – E-MRS, що пройшов у Варшавському технологічному університеті з 18 по 20 вересня 2017 року, симпозіум D «Спеціальні матеріали», присвячений передовим композиційним матеріалів, новим технологіям їх виробництва, унікальним властивостям і новим застосуванням. Зокрема, на симпозіумі були висвітлені такі питання:

- Комплексні керамічні та композитні матеріали для екстремальних застосувань, особливо в авіаційній і космічній промисловості.
- Нанокompозити, зокрема, нанокерамічні: особливості їх структури і властивостей.
- Нові технології для поліпшення характеристик керамічних і композиційних матеріалів.
- Нові галузі застосування передових керамічних і композиційних матеріалів, в тому числі для космосу і транспорту; біоматеріали, мікро- і наноелектронні, конструкційні матеріали.
- Результати та перспективи міжнародного співробітництва в галузі створення передових керамічних і композиційних матеріалів.

Організаційними зусиллями і за безпосередньою участю УМТ ім. І.М. Францевича було проведено у м. Луцьку міжнародну конференцію «МАТЕРІАЛИ І ПОКРИТТЯ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ: ТЕОРЕТИЧНІ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЙ ВИГОТОВЛЕННЯ»

За підсумками конкурсу, проведеного керівництвом Українського матеріалознавчого товариства ім. І. М. Францевича серед молодих матеріалознавців – членів Українського матеріалознавчого товариства ім. І. М. Францевича, постановлено присудити Премії УМТ імені академіка В. І. Трефілова за кращі наукові роботи наступним молодим ученим:

Кононенко Ганні Андріївні – кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику Інституту чорної металургії ім. З.І.Некрасова НАН України (м. Дніпро);

Омелько Лілїї Григорівні – молодшому науковому співробітнику Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України (м. Київ);

Бездорожжєву Олексію Володимирович – аспіранту Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (м. Київ);

Полярус Олені Миколаївні – кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України (м. Київ);

Добровецькій Оксані Ярославівні – кандидату технічних наук, науковому співробітнику Національного університету “Львівська політехніка” (м. Львів);

Повстяному Олександрю Юрійовичу – кандидату технічних наук, доценту Луцького національного технічного університету (м. Луцьк);

Зайченко Андрію Дмитровичу – кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України (м. Миколаїв).

Роботи матеріалознавців, які прийняли участь в конкурсі, будуть опубліковані в наступному номері Вісника.

Л. І. Чернишев,
виконавчий директор УМТ
ім. І.М. Францевича



ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ СКОРОХОД

памяти Учителя, Ученого, Друга и Человека посвящается.

60 лет до самого конца жизни этого удивительного человека отданы науке и Институту проблем материаловедения, с коллективом которого он познал и счастливые времена интенсивного развития и расцвета и трудные годы непростого выживания.

На протяжении этого очень немалого периода В. В. Скороход был настоящим Творцом. Это относится ко всем аспектам деятельности – научной, организационной, педагогической и, что можно считать уникальным явлением, личностной.

Трудно без боли говорить и вспоминать, кого мы потеряли в лице Валерия Владимировича! Он был с нами, кажется, знал каждого и удивительно помнил наши достижения и неудачи, лепил нас как настоящий творец, был большой частью жизни каждого из нас. Все происходило просто: мягко, терпеливо, толерантно, часто молча, но настойчиво, и только с теми, кого он выбирал сам. Для всякого из нас в его пространстве находилось место. Часто можно услышать такое суждение – с ним можно было на любую тему содержательно и основательно поговорить. Для нас это был бесценный духовный и нравственный дар.

Валерий Владимирович с самого начала своего научного пути, понимая исключительную важность сущности технологических процессов порошковой металлургии для разработки новых материалов современной техники, посвятил свои научные исследования созданию фундаментальных основ этих процессов и обоснованию инженерных методов управления ими.

Еще студентом дипломником в ИПМ он начал заниматься вопросами спекания, тогда же определились его научные интересы и стали формироваться его собственные, уникальные взгляды на явление спекания.

Будучи в аспирантуре, он провел ряд расчетов свойств пористых дисперсных смесей, которые позже легли в основу построенной им феноменологической теории деформирования пористых материалов, дающей строгое представление о спекании как о реологическом процессе, связанном с механизмом сверхпластического и диффузионно-вязкого течения. В 80-х и 90-х годах развитие реологической теории спекания для случая неоднородных пористых сред набрало силу в его работах с М.Б. Штерном и Е.А. Олевским, получив широкое международное признание.

Большое внимание В. В. Скороход уделял спеканию как структурообразующему процессу, разработке определяющих технологических принципов сквозного управления структурой и физико-механическими свойствами – структурной инженерией спеченных материалов. Он показал преобладающую роль дислокационных и зернограницных процессов при активированном спекании металлических порошков. Предложенное им описание пористой структуры с помощью коэффициента матричности и полученные зависимости ряда физико-механических свойств от матричности порового пространства являются рабочим инструментом для технологов при планировании структуры, технологии и свойств разрабатываемых материалов.

Руководимые В. В. Скороходом работы по спеканию непрессованных порошков, исследование зонального обособления усадки, стабилизация пористости и усадки при жидкофазном спекании, изучение влияния межфазной поверхности на диффузию и сплавообразование при спекании показали определяющую роль макрогеометрического фактора спекающейся системы. Эти работы особенно актуальны для развития наноматериаловедения. В. В. Скороходом разработана теория быстрого и неизотермического спекания нанодисперсных систем, предложено теоретическое обоснование создания нанокomпозиционных керамических материалов.

Большой вклад внесен Валерием Владимировичем в порошковое материаловедение интерметаллидов. Изучение процессов синтеза прессования и спекания интерметаллических соединений с особыми свойствами позволили разработать новые пористые композиционные интерметаллические сорбенты водорода и создать отечественный никель-металлогидридный аккумулятор, превосходящий по свойствам лучшие никель-кадмиевые аккумуляторы. Исследования пористого никелида титана завершились созданием нового поколения материалов с повышенной жесткостью, высокими демпфирующими характеристиками в широком интервале температур и частот механических колебаний.

Вся научная деятельность В. В. Скорохода отмечена стремлением внести в материаловедческую науку глубокое понимание физических явлений и их количественное описание. Он считал, что это является необходимым условием успешного решения сложных задач создания новых материалов для современной техники. Все его работы потребовали концентрации знаний физики и механики твердого тела, атомных механизмов переноса, молекулярной физики, природы химической связи.

Труды В.В. Скорохода обобщены в более чем 500 статьях, в т.ч. 10 монографиях.

Он сплотил вокруг себя достойных людей, разделявших с ним взгляды на жизнь и на отношение к науке. В. В. Скороход воспитал около 20 докторов и 30 кандидатов наук.

Деятельность В. В. Скорохода как ученого и руководителя Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича (в 1976–2001 гг. он – заместитель директора, а в 2001–2015 гг. – директор Института) во многом способствовала превращению института во всемирно известный центр современного материаловедения.

Именно Валерию Владимировичу Скороходу уже после распада Союза ССР суждено было сохранить научный потенциал Института на новом этапе жизни в реалиях независимой Украины, выполнить высокую миссию хранителя традиций, хранителя целостности и самобытности Института. Следуя традициям свободы научного творчества и выполнения исследований на «передовой кромке», сохраняя верность своему систематическому подходу в достижении результата, Валерий Владимирович утвердил за ИПМ новые направления исследований – наноматериалы, нанотехнологии, материалы водородной энергетики и способствовал значительному обновлению традиционных направлений.

Под влиянием В.В. Скорохода существенную диверсификацию претерпело международное сотрудничество Института, начатое в 90-е годы. Более 100 международных проектов состоялись в рамках актуальных мировых трендов. Все эти усилия директора и его соратников позволили Институту осуществить национальное лидерство в науке о материалах, отмеченное самым высоким рейтингом среди научных организаций страны по данной специальности, самое высокое цитирование и международную известность.

Более 40 лет В. В. Скороход – яркий пример последовательного развития не только научного направления, но и ученого и человеческой личности. Такой подход Валерий Владимирович стремился использовать в формировании исследовательских проектов, тематических планов института, осуществлении кадровой политики отдела и института в целом. Его ключевые решения отличались дальновидностью и неуклонным осуществлением. Он доверял своей интуиции и не спешил принимать ситуационные решения.

В. В. Скороход, понимая важность творческого объединения украинских материаловедов, стал одним из инициаторов и первым президентом Украинского материаловедческого общества (УМО).

Память о выдающемся ученом и человеке останется в сердцах его друзей, учеников и коллег.

Редакционная коллегия

II. Результати наукових досліджень

УДК 666.233: 61.666. 2:620.173.24

**Т. О. Пріхна, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, О. І. Боримський,
О. М. Сизоненко, В. В. Смоквина, Г. А. Базалій, І. М. Зайцева,
В. В. Тимошенко, А. Д. Зайченко**

РОЗВИТОК ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПРОДУКТУ СИНТЕЗУ ТА ВИГОТОВЛЕННЯ ШЛІФ- І МІКРОПОРОШКІВ АЛМАЗУ СПЕЦІАЛЬНИХ МАРОК

ПРІХНА Тетяна Олексіївна – член-кореспондент НАН України, професор, Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (ІНМ), 04074, вул. Автозаводська, 2, Київ, Україна, м. т. +380974671827, e-mail: prikhna@iptelekom.net.ua; **ІЛЬНИЦЬКА Галина Дмитрівна** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІНМ, р.т. +380444675831; **ОЛІЙНИК Нонна Олександрівна** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІНМ, р.т. +3804463648, e-mail: oleynik_nonna@ukr.net; **БОРИМСЬКИЙ Олександр Іванович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІНМ, р.т. +380444675831, м.т. +380674088116, e-mail: lab7@ism.kiev.ua; **СМОКВИНА Володимир Віталійович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІНМ, р.т. +380444675831, e-mail: bazgal@ukr.net; **БАЗАЛІЙ Галина Андріївна** – науковий співробітник ІНМ, р.т. +380444675831, e-mail: bazgal@ukr.net; **ЗАЙЦЕВА Ірина Миколаївна** – кандидат технічних наук, науковий співробітник ІНМ, р.т. +380444675831, e-mail: bazgal@ukr.net; **ТИМОШЕНКО Вікторія Вікторівна** – молодший науковий співробітник ІНМ, р.т. +380444675831, e-mail: bazgal@ukr.net; **СИЗОНЕНКО Ольга Миколаївна** – доктор технічних наук, професор, провідний науковий співробітник Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України (ІПТТ), 54018, пр. Богоявленський, 43а, Миколаїв, Україна, м.т. +380672943771, e-mail: dioo@ipt.com.ua; **ЗАЙЧЕНКО Андрій Дмитрович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник ІПТТ, м.т. +380935374896, e-mail: a.d.zaichenko@gmail.com.

Представлено результати розробки прогресивної технології переробки продукту синтезу алмазу з отриманням алмазної сировини та виготовлення з неї порошків алмазу спеціальних марок для алмазно-абразивної обробки. Нова технологія базується на максимальному застосуванні фізичних методів обробки матеріалу та формуванні під їх дією технологічних, фізико-механічних, фізико-хімічних характеристик матеріалу.

Ключові слова: алмаз, графіт, продукт синтезу алмазу, руйнування, розкриття, порошки, екологія

ВСТУП

Для розвитку машинобудівної галузі важливим є створення сучасних новітніх інструментальних матеріалів, які містять порошки синтетичного алмазу, та розробка екологічно безпечних технологій їх обробки та виготовлення.

З розвитком і вдосконаленням процесу синтезу, а також зростанням вимог до алмазних інструментів, зростають вимоги до характеристик якості алмазних

порошків. Основні визначальні характеристики алмазного порошку - це зернистість, зерновий склад, міцність, абразивна здатність, які внаормовані ДСТУ 3292-95, та стан поверхні зерен порошку, що відображається їх адсорбційно-структурними, фізико-хімічними характеристиками [1-3].

Алмазні порошки, що отримують згідно сучасних технологій, розрізняються між собою за розміром зерен, формою кристалів, кількістю та різноманітністю їх структурних дефектів. Результатами досліджень встановлено, що розмір кристалів алмазу і кількість включень має безпосередній вплив на їх властивості і міцність та залежать від умов і швидкості росту кристалів [4-6]. Виробити порошки необхідної якості з сировини, отриманої в результаті синтезу алмазів, можна тільки за допомогою її класифікації та сортування.

Процес виготовлення та застосування алмазних порошків складається із декількох етапів: синтезу алмазу, переробки продукту синтезу, виготовлення порошків та виготовлення інструменту.

З точки зору системного аналізу ієрархічну структуру процесу необхідно розглядати як послідовність виробництв, що об'єднані єдиною ціллю та різноманітними технологічними, економічними та організаційними зв'язками. Тому тільки на основі взаємних компромісів та узгоджень можна досягти оптимізації технології та отримання порошків високої якості [7].

Традиційно покращення характеристик алмазного порошку (міцність, вміст включень та домішок, абразивна здатність, шорсткість, форма зерен, зерновий склад, однорідність за фізико-механічними характеристиками) здійснюється екологічно небезпечними методами з залученням хімічних реагентів 1-3 класів небезпеки, наприклад, хімічною обробкою сумішами кислот чи лугів.

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України розроблено та впроваджено у виробництво ресурсозберігаючу комплексну технологію видобування алмазу з його продукту синтезу (ПС), яка включає сортування за розмірами, формою, міцністю, вмістом в кристалах алмазу внутрішньокристалічних домішок та включень, що забезпечують отримання шліфпорошків алмазу марок, не нижчих за АС2-АС32, а також виготовлення мікропорошків [8, 9].

Слід зазначити, що ПС алмазу – композиційні матеріали технологічного призначення, що містять алмаз, металеву і графітову складові, розрізняються за структурою, складом металів-розчинників (Ni-Mn, Fe-Co, Fe-Ni та інші), що використовуються при їх синтезі, вмістом, розмірами та якістю синтезованих кристалів. Розрізняють два типи ПС, які отримують у ростовій системі Ni-Mn-C: ПС першого типу – для виготовлення алмазних порошків марок АС10 та вищих марок і ПС другого типу – для виготовлення порошків марок АС4-АС6.

Синтез кристалів алмазу, з яких виготовляються порошки марок АС4-АС6, відбувається за більших швидкостей росту. Кристали алмазу у процесі росту захоплюють включення та домішки, які присутні у реакційній камері, що призводить до утворення об'ємних дефектів в кристалах алмазу та істотно впливає на експлуатаційні характеристики порошків алмазу [10,11].

Дослідження можливостей ефективного вилучення алмазної сировини з ПС другого типу, виготовлення з неї шліф- та мікропорошків, а також дослідження властивостей цих порошків є актуальною науковою задачею. Дана стаття присвячена результатам створення прогресивної технології переробки ПС алмазу з отриманням алмазної сировини та виготовлення з неї шліф- та мікропорошків алмазу спеціальних марок для алмазно-абразивної обробки.

Удосконалення дезінтеграції ПС під дією ультразвукової (УЗ) обробки та технології видобування алмазної сировини із ПС

Відомо, що мікроструктура ПС, одержаного в ростовій системі Ni-Mn-C, являє собою кристали розмірами до 630 мкм та зростки алмазів, які розташовані в металевій матриці, що містить карбіди марганцю голчастої форми (до 50 мкм) та евтектику (твердий розчин нікель-марганець-карбід марганцю – вуглецева фаза, причому розмір зерен карбідної фази становить 5–10 мкм) [12].

Для ефективного застосування фізичних методів обробки ПС, які можуть забезпечити високий ступінь розкриття алмазу, було проведено моделювання напруженого стану елементарного об'єму ПС (до його подрібнення) з урахуванням мікроструктури у вигляді трьохшарової кулі: ядро – алмаз, наступний прошарок – пружна та однорідна металева ($\text{Ni}_{0,40}\text{-Mn}_{0,60}$) оболонка, далі графітова оболонка. За результатами моделювання та експериментів було встановлено, що для досягнення високого ступеню розкриття алмазу фізичними методами необхідно змінити структурний стан елементарного об'єму, наприклад, шляхом поетапного подрібнення ПС з проміжним розчиненням металевої складової [13].

В результаті сформульовано концепцію комплексної переробки ПС алмазу [14], яка передбачає:

отримання високоякісної алмазної сировини; повне розкриття та вилучення складових ПС алмазу з урахуванням його типу; повторне використання вилучених складових ПС алмазу: графіту, металів, промислових стоків; мінімальне використання токсичних речовин 1 та 2 класів небезпеки.

Для створення комплексних технологій переробки ПС було проведено науково-дослідні роботи, результатом яких стали нові методи інтенсифікації процесу розчинення металевої складової за рахунок застосування електрохімічного методу; ресурсозберігаючі методи дезінтеграції алмазо-графітового матеріалу: хімічний та механічний; оптимізація методів магнітного, флотаційного та гравітаційного розподілу складових ПС; удосконалення методів рекуперації металу і графіту [15].

При розробці методів та нових комплексних технологій значну увагу приділяли ресурсозбереженню та екологічним аспектам: мінімізації об'єму матеріалу, який перероблюють із застосуванням речовин 1–2 класів небезпеки, нейтралізації та знешкодженню промислових стоків і шкідливих викидів (рис. 1).

Значною перевагою схеми стали не тільки нові процеси видобування алмазу, але й екстракція металів з промислових зливів, переробка графітового продукту, повторне використання графіту, металу, електролітів та води. На жаль, наразі цю технологію застосовують лише для отримання алмазної сировини. Застосування перспективної схеми для переробки ПС першого типу скоротило до 30 разів витрати хімічних реагентів, до 2 разів – обсяги промислових зливів порівняно з процесом переробки ПС «пряма хімія», до якого входять різні види хімічної обробки продукту із застосуванням значних витрат речовин 1 та 2 класу небезпеки.

Використання розробленого процесу зіткнулось із труднощами при переробці ПС другого типу. За рахунок лише хімічної або механічної дезінтеграції не вдалось повністю розкрити алмаз (тобто отримати його вільні частинки), що призводило до погіршення еколого-економічних показників переробки ПС.

В процесі пошуку екологічно безпечного способу дезінтеграції ПС другого типу з урахуванням, що найбільш повне розкриття алмазу в ПС першого типу відбувається при обробці ультразвуковими хвилями (УЗ обробка) [16], було проведено дослідження впливу УЗ обробки на технологічні характеристики ПС другого типу, такі як сумарні характеристики крупності (розподіл продуктів дезінтеграції за розмірами частинок), ступінь розкриття.

Відомо, що в процесі УЗ обробки у рідині виникають локальні області стиску та розтягування. Рідина в локальних зонах підпадає під тиск, що вище порогового значення напруги розтягування, тобто вище тиску насичення пари при даній температурі в кавітаційних пухирцях. Кавітаційні пухирці виникають через порушення цілісності рідини внаслідок виникнення порожнин з газами, які виділяються з рідини в середину пухирців. Пухирці ростуть і під впливом зовнішнього тиску миттєво руйнуються. У частинках матеріалу, що знаходиться в зоні кавітації, формується напружений стан, який призводить до виникнення мікротріщин. На поверхні, що утворилася, абсорбуються молекули рідини, які розклинюють матеріал. Під дією миттєвої локальної зміни тиску в рідині пухирці можуть різко стискатись і розширюватись, а температура газу

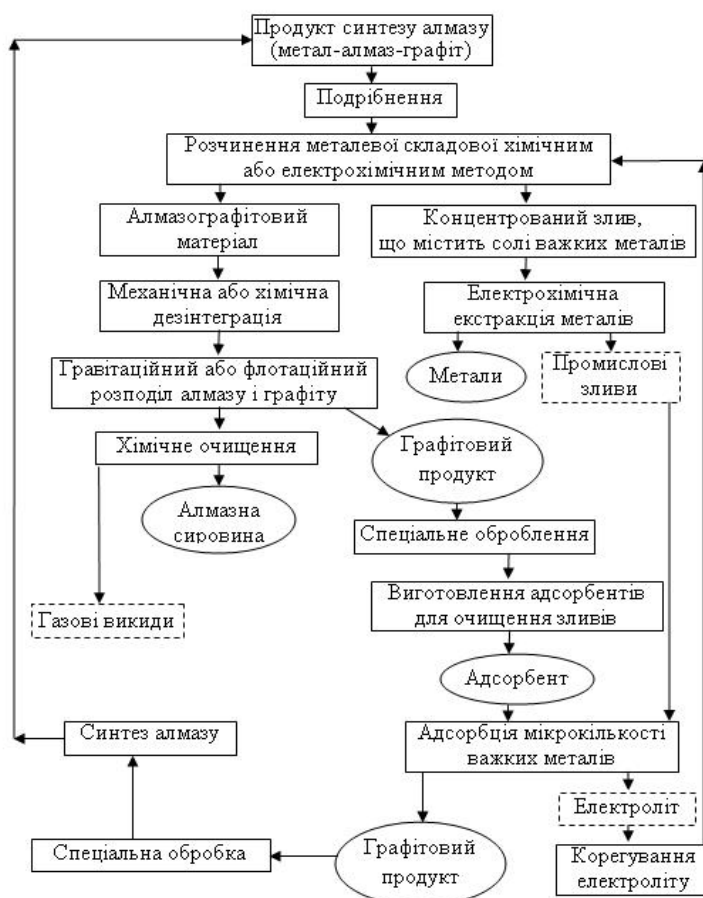


Рис. 1. Перспективна схема ресурсозберігаючої технології комплексної переробки ПС

в середині пухирців може коливатися у широких межах та досягати кількох сотень градусів за Цельсієм. Циклічне навантаження частинок матеріалу сприяє дезінтеграції продукту синтезу та його розкриттю [17].

Результати досліджень свідчать, що розподілення за розміром зерен алмазу алмазної сировини ПС першого та другого типів суттєво розрізняється (рис. 2) [18].

Основна маса алмазної сировини ПС другого типу має розміри 60÷250 мкм, а маса сировини ПС першого типу – 100÷500 мкм. З урахуванням цього ПС другого типу, у порівнянні з ПС першого типу, можна вважати продуктом синтезу з тонковкрапаними алмазами.

При застосуванні УЗ дезінтеграції для тонковкрапленого ПС після розчинення металевої складової можна досягти високої однорідності за розмірами одержаного алмазо-графітового матеріалу (60-70% маси концентрується в класі крупності –630+100 мкм) (рис.3).

Дезінтеграцію доцільно проводити у рідинному середовищі ультразвуковими хвилями, які генеруються з частотою 20-35 кГц при сумарній енергії 60-770 кДж/л, що виділяється в одиниці об'єму середовища. Такі умови створюються, коли співвідношення маси матеріалу до рідинного середовища змінюється від 1:2 до 1:30 [19].

Ультразвукова дезінтеграція дозволяє досягти високого ступеня розкриття алмазу (0,95-0,97) при збереженні крупності синтезованих алмазів (вихід кристалів та їх зростків, крупніших за 250 мкм, як і при інших способах дезінтеграції, становить 30%). Гравітаційний розподіл алмазу та графіту після дезінтеграції матеріалу дозволяє вивести з технологічного циклу до 35% маси матеріалу (графітового продукту), знизити витрату хімічних реагентів 1-2 класу небезпеки (рис. 4) [20].

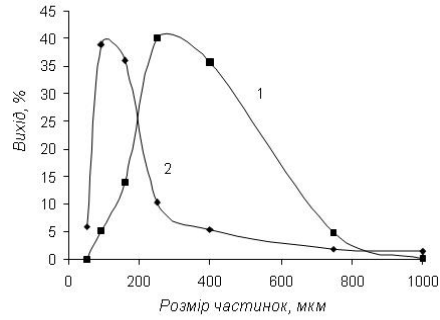


Рис. 2. Розподілення за розміром зерен алмазу алмазної сировини ПС першого (1) та другого (2) типів

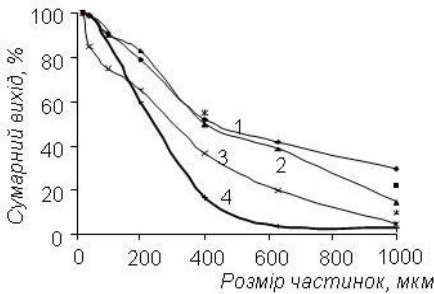


Рис. 3. Сумарні характеристики крупності матеріалу після різних видів обробки: подрібнення (1); розчинення металевої складової (2); подальшої дезінтеграції: механічної (3) та ультразвукової (4) при оптимальних параметрах обробки

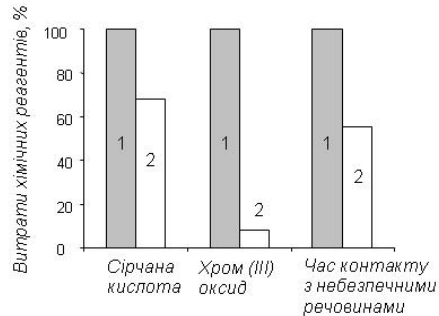


Рис. 4. Витрати хімічних реагентів на переробку 1 кг тонковкрапленого ПС: 1 –механічна дезінтеграція; 2 – УЗ дезінтеграція.

Для дослідження технологічних характеристик ПС алмазу та графітових продуктів, якості сировини та порошків алмазу в роботі застосовували хімічний, гравіметричний методи, ситовий аналіз, метод визначення питомої магнітної сприйнятливості та питомого електроопору, також застосовували нові розроблені методики. Визначення адсорбційно-структурних характеристик порошків здійснювали шляхом аналізу ізотерм низькотемпературної адсорбції азоту.

Науково-технологічні основи отримання спеціальних марок шліфпорошків алмазу із застосуванням УЗ дезінтеграції

Як зазначено вище, вміст та вид включень у кристалах алмазу та стан їх поверхні значною мірою впливають на якість алмазно-абразивної обробки.

Традиційно для отримання шліфпорошків алмазу марок спеціального призначення з розвинутою поверхнею зерен послідовно проводять дроблення алмазної сировини, хімічну обробку з подальшою промивкою та сушкою, класифікацію за розміром зерен. Алмазний порошок кожної зернистості розділяють за формою зерен. Для одержання шліфпорошків з більш розвинутою поверхнею використовують термохімічну обробку зерен алмазу з витратою реактивів 2-го класу небезпеки (на обробку 1000 каратів порошку витрачають 1 кг лугу, 0,025 кг пероксиду водню, 0,2 кг азотної кислоти) [21]. Для отримання шліфпорошків з різним вмістом внутрішньокристалічних домішок і включень найчастіше застосовують розподіл порошку конкретної зернистості в магнітному полі.

З метою визначення впливу УЗ дезінтеграції тонковкрапленого ПС на характеристики шліф-порошків з алмазної сировини, яку отримали із застосуванням УЗ дезінтеграції ПС, традиційним методом виготовили порошки з вузькими межами зернистості (від 250/200 до -40 мкм), провели розділення кожної зернистості у магнітному полі на чотири фракції з різною магнітною сприйнятливістю та визначили їх характеристики (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристики магнітних властивостей шліф-порошку алмазу марки АС6 зернистістю 125/100

Фракція розділення	Загальний вміст включень та домішок, мас. %	Питома магнітна сприйнятливість, $\chi, \times 10^{-8}, \text{м}^3/\text{кг}$	
		фракції	включень
1	3,2715	77,7	2393,1
2	2,9136	50,8	1764,2
3	2,5950	20,3	805,5
4	2,5714	7,8	326,8
Вихідний порошок	2,4985	18,7	—

При виготовленні з сировини порошків у вузьких межах зернистості було встановлено, що зерна алмазу, в основному, містяться в межах зернистості порошку 160/125–63/50 і за міцністю вони всі відповідають марці АС6.

Як випливає з табл. 1, під дією магнітного поля шліф-порошки алмазу розділяються за вмістом в них домішок і включень сплаву-розчинника [10, 22].

Як видно з рис. 5, після розподілу в магнітному полі дефектність поверхні та абразивна здатність чотирьох виділених фракцій з порошку зернистості 125/100 суттєво розрізняються.

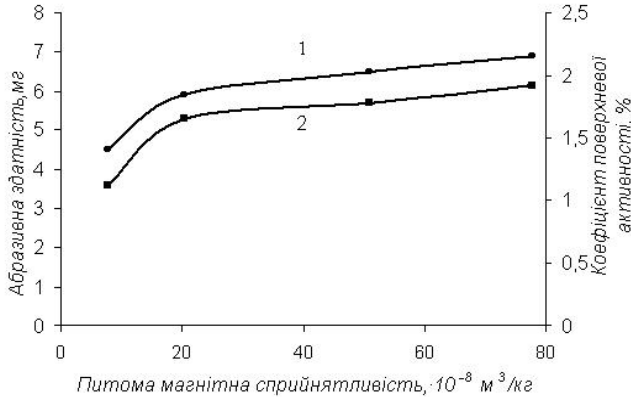


Рис. 5. Абразивна здатність (1) та дефектність поверхні (2) алмазів зернистості 125/100 після розподілу у магнітному полі

Як випливає з рис.5, з ростом питомої магнітної сприйнятливості фракції порошку з $7,8$ до $11,7 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ зростає коефіцієнт поверхневої активності (дефектність поверхні) в 1,7 рази та абразивна здатність – в 1,5 рази. Зростання поверхневої активності порошку відбувається за рахунок підвищення на 26% питомої площі його поверхні у порівнянні з серійними порошками.

Таким чином, застосування УЗ дезінтеграції тонковкрапленого ПС та фізичних методів дозволило отримати шліф-порошки з більш розвиненою поверхнею та знизити екологічну небезпеку отримання порошків алмазу за рахунок усунення застосування хімічних реактивів 2-го класу небезпеки.

Науково-технологічні основи отримання спеціальних марок мікропорошків алмазу для алмазно-абразивної обробки

Відомо, що алмазно-абразивна обробка матеріалів найбільш ефективна при застосуванні алмазних мікропорошків з підвищеною абразивною здатністю та розвиненою поверхнею. Тому при виготовленні мікропорошків для руйнування слабо міцних зерен алмазної сировини традиційно застосовують механічне подрібнення у дробарках ударної дії. Після подрібнення відбувається розподіл порошку за його фізико-механічними, магнітними або фізико-хімічними властивостями [9]. Традиційні механічні способи подрібнення за своєю фізичною суттю є процесами неселективного руйнування [17]. Імпульсна обробка матеріалів високовольтними електричними розрядами (ВЕР обробка) є циклічним імпульсним процесом з фронтом ударної хвилі $\sim 10^{-10} \text{ м}$ і часом дії на частинку алмазу протягом $\sim 10 \text{ мкс}$, що надає можливість тонкого диспергування мікропорошку алмазу та сприяє зміні його фізико-механічних характеристик [23].

На прикладі мікропорошку марки АСМ зернистості 20/14, 28/14, 14/10 досліджено вплив властивостей поверхні мікропорошку, набутих в результаті ВЕР обробки, на створення контрастності магнітних характеристик зерен при нанесенні на їх поверхню катіонів заліза. Досліджено ефективність адгезійно-магнітного (АМ) розділення та характеристики порошку в продуктах, виготовлених за технологією АМ розділення.

ВЕР обробку здійснювали на експериментальному стенді Інституту імпульсних процесів і технологій НАН України за таких умов: тиск у каналі розряду від 260 до 800 МПа, сумарна енергія обробки від 425 до 1600 кДж [23].

Дослідження встановили, що в процесі ВЕР обробки відбувається розвинення мікро-мезопористої структури, збільшення площі поверхні порошку на 5–15 %, активація енергетичного стану поверхні (підвищення адсорбційного потенціалу на 15 %, поверхневої активності до катіонів заліза на 0,1 %) [24, 25].

Ці зміни характеристик мікропорошку сприяють адгезії катіонів заліза на дефектах поверхні кристалів, що у свою чергу, підвищує контрастність магнітних характеристик кристалів та поліпшує умови їх розподілу. Цим забезпечується ефективний розподіл кристалів у поліградієнтному магнітному полі, що відображається на зміні параметрів сепараційної характеристики порошку [24]. Як видно з рис. 6, сепараційні характеристики зростають від нуля до одиниці та суттєво розрізняються за тангенсом кута нахилу та границею розподілу.

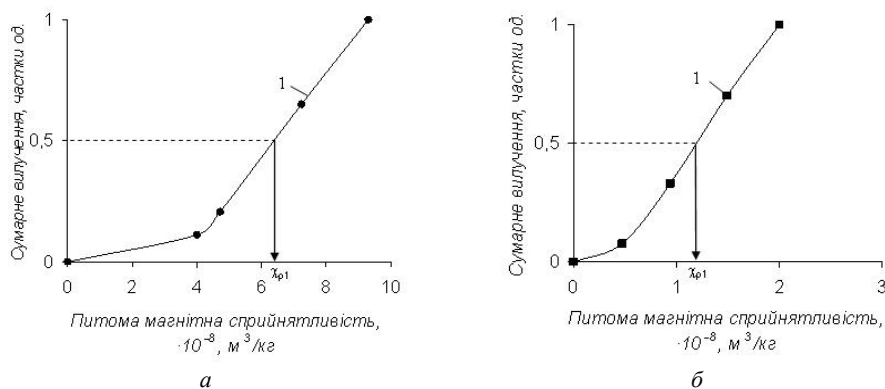


Рис. 6. Побудовані за результатами АМ розподілу сепараційні характеристики мікропорошку АСМ 20/14, виготовленого за традиційною технологією (а) та з застосуванням ВЕР обробки (б)

Величини границь розподілу (χ_p) вихідного порошку, виготовленого за допомогою адгезійно-магнітного (АМ) розподілу ($6,43 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) та із застосуванням ВЕР обробки ($1,19 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), різняться у 5,4 рази. Величина тангенсу кута нахилу кривих складає: у вихідного порошку 0,1775; у порошку, виготовленому із застосуванням ВЕР обробки, 0,6325, що у 3,6 рази більша, ніж у вихідного порошку [25].

За результатами дослідження характеристик складових мікропорошку встановлено, що послідовне застосування ВЕР обробки, АМ розподілу та хімічного очищення дозволяє поліпшити якість мікропорошків алмазу: збільшити вміст основної фракції до 75 %, збільшити абразивну здатність на 10–20 %, знизити вміст металевих включень та домішок в 2 рази.

При цьому новий спосіб дозволяє значну економію хімічних реагентів. Так, за новим процесом на виготовлення 1000 каратів мікропорошку витрачається лише 0,1 кг нітратної кислоти, тоді як за традиційним – 0,15 кг натрій гідроксиду; 0,025 кг – гідрогену пероксиду; 0,1 кг – соляної кислоти.

Прогресивна технологія переробки ПС алмазу, виготовлення шліф- та мікропорошків для алмазно-абразивної обробки

Концепція комплексної переробки ПС алмазу, покладена в основу даного дослідження, дозволила створити прогресивну технологію переробки ПС з

отриманням алмазної сировини з високим розкриттям матеріалу та виготовлення шліф- та мікропорошків алмазу спеціальних марок для алмазно-абразивної обробки (рис. 7).

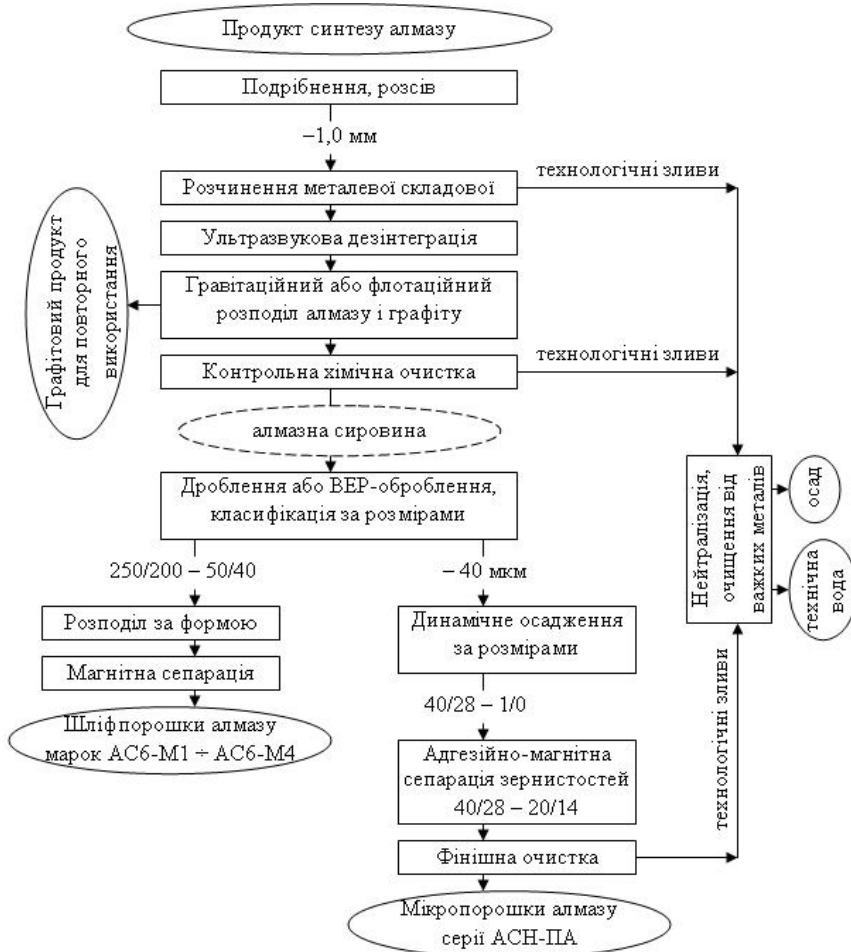


Рис. 7. Принципова схема прогресивної технології переробки ПС алмазу з отриманням алмазної сировини та виготовлення шліф- та мікропорошків алмазу спеціальних марок

Після УЗ дезінтеграції матеріал підлягає розділенню гравітаційним або флотаційним методами з подальшою хімічною обробкою, яка дозволяє знизити витрати хімічних реагентів (сірчаної кислоти – на 31,8-45,5 %, хром (III) оксиду – на 92,3-93,8 %). Суттєво зменшується час контакту людини з хімічними реагентами – на 55-65 %).

Для переробки ПС з УЗ дезінтеграцією розроблено нормативно-технологічну документацію ТІ 25000.00802 «Малотоксична технологія переробки продукту синтезу алмазу з застосуванням ультразвукової дезінтеграції».

Для руйнування друз, слабких дефектних зерен, які містяться у алмазній сировині, передбачається подрібнення в універсальній дробарці, овалізаторі, планетарному млині або на експериментальному стенді імпульсної ВЕР обробки.

Отриманий матеріал класифікують за розмірами ситовим методом з отриманням шліф-порошків певної зернистості та фракції крупністю - 40 мкм. Шліф-порошки кожної окремої зернистості піддають розподілу за формою зерен у магнітному полі за вмістом металевих домішок сплаву-розчиннику (магнітна сепарація).

Технологія дозволяє з підвищеною екологічною безпекою отримувати серію порошків спеціального призначення марок АС6-М1 – АС6-М4 для шліфувального інструменту, які відрізняються за величиною питомої магнітної сприйнятливості в 10 разів, за дефектністю поверхні – в 1,7 рази, за абразивною здатністю – в 1,5 рази.

Технічні вимоги до характеристик чотирьох категорій алмазних шліфпорошків спеціального призначення для шліфувального інструменту відображено у технічних умовах ТУ У 23.9-05417377-284:2015 «Алмазні шліфпорошки спеціального призначення для шліфувального інструменту».

Для виготовлення мікропорошків фракцію крупністю - 40 мкм алмазної сировини піддають динамічному осадженню за розмірами та наступній адгезійній магнітній (АМ) сепарації. Така обробка має позитивний вплив на однорідність та абразивну здатність мікропорошків, що дозволяє виготовити мікропорошки серії АСН-ПА зернистістю 40/28 та 20/14. Для практичної реалізації технології розроблено нормативно-технологічну документацію: ТІ 25000.00803 «Виготовлення мікропорошків алмазних синтетичних серії АСН-ПА». Технічні вимоги до алмазних мікропорошків спеціального призначення відображено у технічних умовах ТУ У 23.9-05417377-285:2015 «Мікропорошки алмазні синтетичні серії АСН-ПА».

Таким чином, застосування фізичних методів обробки дозволяє отримувати мікропорошки з поліпшеними функціональними характеристиками та знизити екологічне навантаження на довкілля.

Прогресивна технологія переробки ПС алмазу з отриманням алмазної сировини та виготовлення шліф- та мікропорошків алмазу спеціальних марок для алмазно-абразивної обробки включає в себе процес очищення технологічних зливів від важких металів. За допомогою реагентного методу шляхом повторення циклів очищення технологічних зливів від важких металів скорочено їх вміст до норм ГДК. Додаткове очищення за допомогою флокулянтів та фільтрів з добавками нанопорошків алмазу забезпечує відповідність їх нормам ГДК для питної води.

ВИСНОВКИ:

1. Розроблено прогресивну технологію переробки ПС алмазу з отриманням алмазної сировини та виготовлення з неї шліф- та мікропорошків алмазу спеціальних марок для алмазно-абразивної обробки, що базується на максимальному застосуванні фізичних методів обробки матеріалу, в тому числі, ультразвукової дезінтеграції ПС та гравітаційному розподіленні його складових; механічному подрібненні та ВЕР обробці алмазної сировини; розсіві, магнітному та адгезійно-магнітному розподіленні порошків. Застосування розробленої технології дозволяє знизити екологічне навантаження на навколишнє середовище за рахунок зниження витрат хімічних реагентів, необхідних для видалення графіту та металів, не менше, ніж у 1,5 рази та очищення технологічних зливів за допомогою флокулянтів та фільтрів до відповідності нормам ГДК для питної води. Суттєво зменшується час контакту людини з хімічними реагентами.

2. Встановлено, що частинки алмазної сировини, виділені з ПС із застосуванням УЗ обробки та магнітного розділення, відрізняються за магнітними властивостями через різну кількість захопленого металу-розчинника та розвиненість поверхні, яка корелює з абразивною здатністю порошку. На підставі цього створено шліф-порошки алмазу з підвищеною абразивною здатністю та розвиненою поверхнею марок АС6-М1 – АС6-М4.

3. Результати дослідження свідчать, що послідовне застосування методів УЗ дезінтеграції ПС, ВЕР обробки, хімічного очищення, адгезійно-магнітного розподілу порошку дає змогу забезпечити руйнування слабоміцних частинок алмазу, збільшення площі поверхні порошку та розвинення мікро-мезопористої структури кристалів, активацію енергетичного стану поверхні, підвищення контрастності магнітних властивостей та абразивної здатності кристалів. Це обумовлює створення мікропорошків, однорідних за розмірами, з підвищеною абразивною здатністю та розвиненою поверхнею – мікропорошків нових марок серії АСН-ПА.

Представлены результаты разработки прогрессивной технологии переработки продукта синтеза алмаза с получением алмазного сырья и изготовления из него порошков алмаза специальных марок для алмазно-абразивной обработки. Технология базируется на максимальном применении физических методов обработки материала и формировании под их воздействием технологических, физико-механических, физико-химических характеристик материала

Ключевые слова: алмаз, графит, продукт синтеза алмаза, разрушение, раскрытие, порошки, экология.

The paper presents the results of the development of progressive processing technology of diamond synthesis product to obtain raw diamonds and to make from it special grades diamond powders for the diamond-abrasive treatment. Technology is based on maximum using physical methods of material processing and formation of technological, physical, mechanical and chemical characteristics of the material under their influence.

Keywords: diamond, graphite, product of diamond synthesis, destruction, apartness, powders, ecology

1. *Сверхтвердые материалы. Получение и применение:* В 6 т. / Под общей ред. Н.В. Новикова. Т.6: Алмазно-абразивный инструмент в технологиях механообработки / Под ред. А.А. Шепелева. – К.: ИСМ им. В.М. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2007. – 340 с.
2. *Алешин В.Г., Химия поверхности алмаза.* / А. А.Смехнов, Г. П. Богатырева, В. Б. Крук // – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
3. *ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические.* Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 72 с.
4. *Бокий Г.Б. Природные и синтетические алмазы* / Г. Б. Бокий, Г. Н. Безруков, Ю. А. Клюев и др. // – М.: Наука, 1986. – 222 с.
5. *Чепуров А.И. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования.* / А. И. Чепуров, И. И. Федоров, В. М. Сонин //– Новосибирск: Из-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997.–196 с.
6. *Ильницькая Г.Д. Влияние структуры кристаллов алмаза на физико-механические свойства алмазных порошков* // Надтверді матеріали: створення та застосування. – Київ: ІНМ НАН України, 2007. - С. 189–196.
7. *Новиков Н.В. Оптимизация единой системы технологии от синтеза алмазов до их использования* / Ресурсосберегающие технологии комплексной переработки алмазо-содержащего сырья / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Г. Ф. Невструев, Г. Д. Ильницькая // Сверхтвердые материалы. –2001. – №6 – С. 19–22.
8. *Ильницькая Г.Д. Получение высококачественных алмазных шлифпорошков* / Ильницькая Г.Д., Богатырева Г. П., Невструев Г.Ф. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 63–71.

9. *Никитин Ю.И.* Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.
10. *Богатырева Г.П.* Примеси и включения в порошках синтетических алмазов марки АС4 и АС6 / Г. П. Богатырева, В. М. Маевский, Г. Д. Ильницкая и др. // Сверхтвердые материалы. – 2006. – №4. – С. 62–69.
11. *Богатырева Г.П.* Объемные макродефекты в кристаллах алмаза низкопрочных марок АС4 и АС6 / Г. П. Богатырева, Г. Ф. Невструев, Г. Д. Ильницкая, А. Г. Гонтарь // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научных. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – Вып. 8. – С. 184–188.
12. *Богатырева Г.П.* Исследование микроструктуры спеков системы графит – сплав никель-марганец – алмаз / Г. П. Богатырева, В. Г. Делеви, Н. А. Олейник, А. Н. Ващенко // Сверхтвердые материалы. – 1994. – № 2 (89). – С.15–19.
13. *Майстренко А.Л.* Обоснование концепции избирательного разрушения продукта синтеза алмаза / А. Л. Майстренко, Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Н. А. Олейник // Сверхтвердые материалы. – 2005. – №1. – С. 17–27.
14. *Богатырева Г.П.* Ресурсосберегающие технологии комплексной переработки алмазо-содержащего сырья / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, Н. А. Олейник // Сверхтвердые материалы. – 2001. – №6. – С. 23–33.
15. *Богатырева Г.П.* Извлечение алмазов из продуктов синтеза. / Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 т. / Под общей редакцией Н.В.Новикова. Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов. Отв. ред. А.А.Шульженко. / Г. П. Богатырева, Н. А. Олейник, Г. А. Базалий и др. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля. ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. – С. 298–309.
16. *Богатырева Г.П.* Практика и перспективы применения механо-физико-химических воздействий в технологии получения порошков алмаза / Г. П. Богатырева, Г. Ф. Невструев, Г. Д. Ильницкая и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев, 2008. – Вып. 11. – С. 222–226.
17. *Биленко Л.Ф.* Приоритетные направления повышения раскрытия минералов в процессах подготовки руды к обогащению / Л. Ф. Биленко // Вісник НТУ «ХП», 2012. № 59. – 196 с.
18. *Олійник Н.О.* Особливості дезінтеграції алмазографітового матеріалу при переробці тонковкраплених продуктів синтезу/ Н .О. Олійник // Наукові нотатки, міжвуз. зб. – Луцьк: Луцький національний технічний університет, 2015. – Вип. №51. – С. 119–123.
19. *Пат. на корисну модель № 99217, Україна, МПК С01В 31/06 (2006.01).* Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г.Д. Ильницкая, Н. О. Олійник, Г. А. Базалій, І. М. Зайцева, В. В. Тимошенко, Г. Г. Пюра. – Опубл. 25.05.2015, Бюл. № 10.
20. *Олійник Н.О.* Перероблення тонковкрапленого продукту синтезу алмазу з ультразвуковою дезінтеграцією / Н. О. Олійник, Г. Д. Ильницкая, О. І. Боримський і др.// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Киев, 2016. – Вып. 19. – С.276–283.
21. *Пат. на корисну модель № 42049, В24В 3/06; С01В 31/06.* Спосіб овалізації зерен порошків алмазу / Г. П. Богатырьова, Г. Д. Ильницкая, М. А. Мариніч, Г. Ф. Невструев. – Заявка № 2008 14573, Опубл. 25.06.2009, Бюл. № 12.
22. *Физические свойства алмаза.* Справочник. – К.: Наук. думка, 1987. – С. 85–89.
23. *Сизоненко О.Н.* Влияние электроразрядной обработки алмазных порошков на изменение их физико-механических характеристик / О. Н. Сизоненко, Н. А. Олейник, Г. А. Петасюк и др. // Порошковая металлургия. – 2013 – № 7/8. – С. 3–8.
24. *Ильницкая Г.Д.* Разделение алмазных микропорошков в магнитном поле // Прогресивні системи машинобудування/ Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник: Сб. науч. тр. – Донецьк:ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», 2013. – Вип. 1,2 (46) – С. 126–133.
25. *Олейник Н.А.* Влияние физико-химических характеристик микропорошков алмаза на эффективность их разделения в магнитном поле / Н. А. Олейник, Г. Д. Ильницкая, О. Н. Сизоненко и др. // Порошковая металлургия. – 2016. – № 7/8. – С.25–36.

678.8: 678.026

В. Д. Клипов, В. П. Сергеев, И. В. Кононко, Н. В. Кононко

ПОЛИМЕРНЫЕ ФОРМОВОЧНЫЕ ПРЕПАРАЦИИ ДЛЯ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

КЛИПОВ Валерий Дмитриевич – научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ (ИПМ НАН Украины), ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина, т. д. (044) 234-67-0437, т. р. (044) 424-15-01, м. т. 0500186892, факс. (044) 424-21-31, e-mail: klipov.v@ukr.net; **СЕРГЕЕВ Владимир Петрович** – ведущий научный сотрудник, ИПМ НАН Украины, т. р. (044) 424-15-01, т. д. (044) 452-88-30, м. т. 0674473425; **КОНОНКО Ирина Васильевна** – старший научный сотрудник ИПМ НАН Украины, т. р. (044) 424-61-23, м. т. 0974036479; **КОНОНКО Наталья Васильевна** – главный химик, ИПМ НАН Украины, т. р. (044) 424-61-23, т. д. (044) 450-41-07, м. т. 0673795461.

С целью получения высокопрочных конструкционных базальтоволоконистых композиционных материалов изучена технология нанесения аппретирующих композиций на основе полимеров виниловых эфиров, поливинилхлорида, полиамида и эпоксидных олигомеров и их влияние на прочность базальтовых волокон.

Представлена сравнительная характеристика исходного базальтового волокна и упрочненного обработкой аппретирующими композициями. Показано влияние рецептур аппретов на физико-механические свойства базальтонаполненных композиционных материалов. Даны рекомендации по применению аппретирующих композиций для трудногорючих композиционных материалов на основе различных полимерных матриц.

Ключевые слова: базальтовое волокно, базальтовые композиционные материалы, аппреты.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наряду с гомогенными полимерами все большее распространение в промышленности получают армированные полимеры, представляющие собой гетерогенные системы, состоящие из различных армирующих волокон и полимерных связующих. Эти армированные полимеры, успешно конкурируя с металлами и древесиной, прочно вошли в число конструкционных композиционных материалов (ККМ) и получили широкое применение в строительстве, авиакосмической технике, изготовлении тары для боеприпасов и т.п..

Основными факторами, определяющими физико-механические характеристики ККМ, являются: прочность и структура поверхности армирующих волокон, физико-химические процессы, протекающие на ней, а также механические и физико-химические свойства полимерной матрицы (связующего); прочность межфазной адгезионной связи на границе раздела «волоконно-связующее»; ориентация волокон в ККМ. Большое влияние на свойства таких материалов оказывают также и технологические факторы: метод получения ККМ, способ изготовления из него изделий, технологические параметры при их изготовлении - давление, температура, время формования и пр. [1, 2].

Наиболее перспективными армирующими волокнами для ККМ, являются базальтовые волокна, обладающие необходимым комплексом функционально-эксплуатационных характеристик, неограниченной сырьевой базой, экологичностью производства изделий, дешевизной и долговечностью [3]. В

частности, ровинг из базальтовых непрерывных волокон (БНВ) с диаметром элементарного волокна 7-15 мкм все чаще находит свое применение при изготовлении крупногабаритных изделий из КKM [4]. Учитывая специфические особенности ровинга – высокую разрывную прочность, упругие свойства, хрупкость и малые удлинения при разрыве, возникает необходимость в использовании наряду с традиционными текстильными методами (многократная перемотка на стадии трощения, скручивание и последующее переплетение волокон в ткани, сильно повреждающие их поверхность и снижающие прочность как волокон, так и готовой ткани и увеличивающие уровень пылеобразования) дополнительных методов обработки [3].

В последнее время при изготовлении КKM применяют жгутовые ткани и ткани из ровинга, в которых используют нескрученные нити [5]. В таких тканях лучше сохраняется прочность элементарных волокон, чем в тканях из крученых нитей, однако не решается полностью вопрос получения высокопрочных композиционных материалов, поскольку остаются неизменными остальные стадии процесса (нанесение замасливателя, трощение, перемотка и ткачество).

Авторы работы [6,7,8] считают, что увеличение прочностных свойств КKM может быть достигнуто путем сокращения механического и термического воздействия на армирующие волокна. Были проведены исследования по определению возможности исключения операции трощения и крутки волокна. Предложено использовать операцию прямой пропитки непрерывных базальтовых волокон (НБВ) различными полимерными аппретирующими композициями (ПАК) для дальнейшего получения базальтовой композиционной нити (БКН).

МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве исходного материала для всех БКН была использована первичная комплексная нить из БНВ с номинальной линейной плотностью 38,6 текс (1 текс=1г/км=1 мг/м), изготовленная из андезито-базальта Подгорнянского месторождения по ТУ 88 УССР 023.004-92 со следующим химическим составом: SiO_2 – 52,43; TiO_2 – 1,19; Al_2O_3 – 18,33; Fe_2O_3 – 8,97; FeO – 1,56; CaO – 7,68; MgO – 4,07; P_2O_5 – 0,17; MnO – 0,13; K_2O – 1,07; Na_2O – ,88.

Номинальная линейная плотность ровинга определяется как произведение номинальной линейной плотности комплексной нити и количества комплексных нитей в ровинге.

При изготовлении ровинга применялся прямой силановый замасливатель № 39, применяющийся при производстве материалов на основе эпоксидных, фенольных, эпоксифенольных и др. связующих.

Ровинг поставлялся в виде бобин. Хранение бобин ровинга осуществлялось в термостате с нормальными условиями и минимальной (5%) влажностью, что обеспечивало надежную защиту поверхности базальтовых волокон, склонной к повреждениям под воздействием атмосферной влаги.

Технология получения БКВ включала в себя следующие основные операции: пропитка нитей аппретирующими композициями (ПАК 01 – ПАК 04), сушка с удалением растворителей, термоотверждение нанесенных композиций, охлаждение и смотка полученной БКВ на бобину.

В качестве основного компонента для получения наносимых на БНВ аппретирующих композиций были использованы:

- ПАК 01 – полимеры виниловых эфиров;
- ПАК 02 – поливинилхлорид;
- ПАК 03 – полиамиды (олигоамиды);
- ПАК 04 – эпоксидные олигомеры.

Композиции представляют собой низковязкие жидкости с массовой долей полимера 1,5-2 %. Кроме основного полимера в растворах содержится ряд вспомогательных веществ и модификаторов. Так, для обеспечения необходимой эластичности композиции пластифицируются в зависимости от состава глицерином, полиэтиленоксидами, диоктилфталатом, трикрезилфосфатом, дибутилсебагинатом, хлорпарафином и др. (табл. 1).

С целью снижения горючести в качестве антипиренов (ПАК03, ПАК04) использовали как инертные, так и химически активные соединения (эфир фосфорных кислот, галогеносодержащие органические соединения, фосфорсодержащие полиолы и др.). В качестве антистатиков применяли поверхностно-активные вещества. В зависимости от состава композиции и, главным образом основного полимера, использовали разные растворители (вода, ацетон, спирты, циклогексан, метилен-хлорид, хлороформ и др.

Таблица 1

Рецептуры аппретирующих полимерных композиций

№ п/п	Наименование компонента	Нормативный документ	Обозначение композиций			
			ПАК 01	ПАК 02	ПАК 03	ПАК 04
			% масс.			
1	Антипирен	-		1,50		
2	Аммоний двуххромовоокислый	ГОСТ 3764	2,40			
3	Ацетон	ГОСТ 2603			5,95	17,92
4	Кислота борная	ГОСТ 18704	1,60			
5	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	205,00	13,92		
6	Глицерин	ГОСТ 6259	5,00			
7	Диоктилфталат	ГОСТ 8728				0,64
8	Каучук «Акрилан»	ТУ 408482			0,196	
9	Олигомер эпоксидный ЭД-20	ГОСТ 10587			0,67	
10	Олигомер эпоксидный УП-606/2 (Алкофен)	ТУ 2494-068-18777143-15			0,23	
11	Олигоамид Л19 (отвердитель)	МРТУ 6-05-1123-70			1,35	
12	Полиамид ПА-54	ОСТ6.05.438		1,00		
13	Поливинилхлорид ПВХ-МС-6602-С	ТУ6-01-1268				2,03
14	Пента бромфенил оксид				0,314	0,21
15	Спирт поливиниловый марка 11/2	ГОСТ 10779	8,00			
16	Спирт изобутиловый	ГОСТ 6016			37,27	
17	Спирт бензиловый	ГОСТ 8751		28,85		
18	Спирт этиловый	ГОСТ 17299	8,00	54,73		
19	Циклогексаном	ТУ6-09-05-227				79,20

Нанесение аппретирующих композиций на поверхность БНВ проводилось при нормальных условиях в специальном кондиционированном боксе.

Разработка и изготовление экспериментальной лабораторной установки

Для повышения физико-механических и физико-химических связей в системе «минеральное волокно-полимерная матрица» выбрана технологическая операция аппретирования. Аппретирующие полимерные композиции обеспечивают необходимую структуру, свойства и протяженность слоя между поверхностью армирующего наполнителя и полимерной матрицей (связующим).

Для нанесения полимерных аппретирующих композиций на ровинг из НБВ была разработана, изготовлена и введена в эксплуатацию опытная лабораторная установка (см. рис.). В процессе разработки установки экспериментальным путем подбирали оптимальные технологические параметры – скорость движения ровинга, его натяжение, температуру сушки и термообработки.

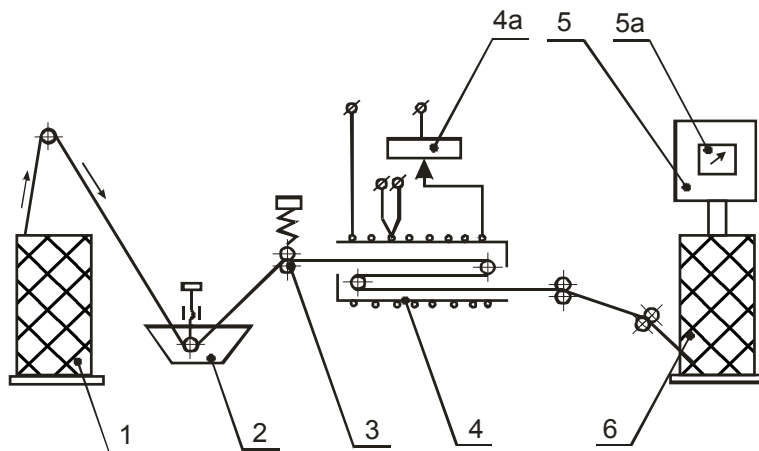


Рис. 1. Схема лабораторной пропиточной установки

- 1 – бобина с ровингом; 2 – пропитывающее устройство; 3 – отжимные валки;
4 – сушильное устройство; 4а – устройство регулирования нагрева; 5 – устройство перемотки волокна; 5а – система регулирования оборотов; 6 – бобина с БКН

Полимерные аппретирующие составы наносили на лабораторной пропиточной установке с последующей сушкой при температурах по зонам от $50 \pm 5^\circ\text{C}$ до $120 \pm 5^\circ\text{C}$ со скоростью протяжки $0,5\text{ м/мин}$ и подъемом температуры 10°C/мин . Окончательное термоотверждение аппретирующей композиции проводилось при температуре $150 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 25 мин. Аппретированные образцы подвергали термической стабилизации при температуре 100°C в течение 30 мин.

Влияние аппретов оценивали по прочности образцов БКН при температуре 20°C . Одновременно изучали содержание аппрета в БКН и режимы термообработки.

Образцам БКН с ПАК03 и ПАК04, отобранным для дальнейших исследований, были присвоены условные обозначения, соответственно: БКН-С10-38,5х4 и БКН-С10-38,5х8, где:

- БКН – базальтовая композиционная нить;
- С – элементарное базальтовое волокно;
- 10 – номинальный диаметр базальтового моноволокна (БМ), мкм;
- 38,5 – линейная плотность первичной базальтовой нити, текс;
- х 4 – количество сложений;
- ПАК – полимерная аппретирующая композиция (матрица);
- 03 – номер рецептуры аппретирующей композиции.

Образцам пресс-материалов на основе БКН с ПАК01 и ПАК03, отобранным для дальнейших исследований, были присвоены условные обозначения, соответственно: МБ-Р38,5х4хФФ (О) Ш1, МБ-Р38,5х4хФФ (О) Ш2, где:

- МБ – материал базальтовый;
- Р – ровинг базальтовый;

38,5 – линейная плотность первичной базальтовой нити, текс;

x 4 – количество сложений;

x ФФ – фенолформальдегидное связующее

(О) – марка

Ш1, Ш2 – обозначение полимерной аппретирующей композиции (матрица) ПАК03 и ПАК04;

Изготовленные образцы ККМ на основе пресс-материалов с использованием БКН с различными ПАК подвергались механическим испытаниям согласно ГОСТ 9550, ГОСТ 4648 и ГОСТ 4647.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На лабораторной установке были наработаны опытные партии БКН с применением ПАК для изготовления образцов пресс-материалов, композитов и огнеблокирующих тканей.

Результаты испытаний опытных образцов БКН приведены в табл. 2.

Таблица. 2

Физико-механические характеристики БКН с нанесенной ПАК по сравнению с исходной базальтовой и капроновой нитями

Обозначение образца	Количество сложений ровинга	Массовая доля композиции % сух. в-а	Средняя линейная плотность БКН, текс	Средняя разрывная нагрузка БКН, Н	Средняя удельная разрывная нагрузка, мН/текс	Массовая доля, %	
						влаги	Замасливателя
Ровинг из НБВ	4	0	169,0	63,5	376	0,15	0,75
БКН +ПАК02	4	3,1	166,0	118,0	710	0,3	–
БКН +ПАК03	4	2,62	158,7	95,0	603	0,27	–
БКН +ПАК04	3	2,3	173,0	99,0	571	0,01	–
Капрон	–	0	31,9	23,0	710	–	–

Анализируя результаты испытаний, следует отметить, что средняя удельная разрывная нагрузка полученных БКН увеличилась в 1,7 раза (соответственно ПАК 02 и ПАК 03) по сравнению с ровингом из НБВ (с замасливателем) без покрытия ПАК. Отмеченное упрочнение после аппретирования БКН, по-видимому, связано с тем, что при удалении влаги с ее поверхности, происходит образование слоев мономера и снижение количества гидроксильных групп, выступающих основными центрами адсорбции влаги в БМ.

Установлено, что сушка пропитанных аппретирующими составами нитей БКН +ПАК при $150 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 25 мин создает условия, при которых ПАК, активно взаимодействуя с поверхностью базальтового ровинга и связующего, обеспечивает высокую адгезионную связь на границе раздела «базальтовое волокно-связующее».

Получение пресс-материала и ККМ на его основе

Как известно, использование при производстве композиционных материалов полуфабрикатов в виде пресс-материалов, значительно расширяет возможности и ассортимент изделий из ККМ, снижая экологическую нагрузку [3]. Для решения данной проблемы были опробованы ПАК 01 и ПАК 03 в сочетании с базальтовыми нитями БКН-С10-38,5x4-КМ для изготовления

пресс-материалов МБ-Р38,5-4-ФФ (О) Ш1 и МБ-Р38,5-4-ФФ (О) Ш2, а также для сравнения с пресс-материалом без ПАК – ДСВ-4р-2м марки (О) на основе стеклянных ровингов и МБ-Р38,5-4-ФФ (О) на основе базальтовых ровингов. На основе вышеперечисленных пресс-материалов были изготовлены образцы ККМ, физико-механические характеристики которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние ПАК на физико-механические характеристики ККМ, изготовленных из пресс-материалов на основе стеклянных и базальтовых ровингов

№ п/п	Наименование материала, его обозначение	Аппретирующая композиция, нанесенная на нить	Характеристики образцов ККМ		
			Модуль упругости при изгибе, $E_{изг} \cdot 10^4$ (МПа)	Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$ (МПа)	Ударная вязкость, a , (кДж/м ²)
1	Пресс-материал (стекло) ДСВ-4р-2м (О)	отсутствует	2,25– 2,52	220-250	59-70
2	Пресс-материал (базальт) МБ-Р38, 5-4-ФФ (О)	отсутствует	2,55–2,81	294– 325	200–300
3	Пресс-материал (базальт) МБ-Р38, 5-4-ФФ (О) Ш1	ПАК 01	2,60–2,82	294– 325	277– 315
4	Пресс-материал (базальт) МБ-Р38, 5-4-ФФ (О) Ш2	ПАК 03	2,60–2,96	325– 356	325– 363

Изготовленные образцы композиционных материалов из пресс-материалов с применением ПАК03 по сравнению с образцами композитов без применения ПАК обладают улучшенными прочностными характеристиками. При использовании ПАК01 прочностные характеристики БКН остались на уровне исходного базальтового волокна, однако увеличилась ударная вязкость полученного композита. ККМ на основе базальтовых волокон по физико-механическим характеристикам превосходят традиционные ККМ на основе стеклянных волокон.

Получение огнеблокирующей ткани

Стойкость базальтовых волокон к воздействию высоких температур хорошо известна [10]. Это открывает огромные перспективы применения НБВ в качестве негорючих и огнестойких ККМ для атомных и теплоэлектростанций, нефтеперерабатывающих и химических заводов, огнепреграждающих конструкций высотных зданий и других промышленных объектов, где недопустимо возникновение и распространение пожаров.

Из нитей БКН-С10-38,5х4 с нанесенной трудногорючей композицией ПАК03, была изготовлена огнеблокирующая ткань для шахтных перемычек, технические характеристики которой приведены в табл. 4.

С целью определения горючести огнеблокирующей базальтовой ткани были проведены испытания ее образцов на стойкость к горению согласно UL-94 (ГОСТ 28157).

В ходе испытаний образцов ткани, покрытых ПАК03, определялось время горения и тления вертикально закрепленных образцов ткани. Исследования

показали, что время горения образца ткани не превышало 10 с после каждого приложения пламени; суммарное время горения пяти образцов тканей после двукратного приложения пламени не превышало 45 с; ни один из образцов тканей не горел и не тлел у зажима; гигроскопическая хирургическая вата, находящаяся на расстоянии 300 мм под образцом, не воспламенялась от падающих частиц; ни один из образцов ткани не горел более 60 с после второго удаления пламени.

Таблица 4

Характеристики огнеблокирующей базальтовой ткани

Наименование показателя	Единицы измерения	Величина
Толщина	мм	0,33
Поверхностная плотность	г/м ²	292
Разрывная нагрузка для полоски размером 50 x 200 мм, по основе по утку	Н (кГс)	2860 (292) 2640 (269,4)
Относительное удлинение: по основе по утку	%	3,4 2,4
Категория горючести по UL-94 (ГОСТ 28157) V-0 (ПВ-1)	с	10

Примечание: Уток – поперечная (горизонтальная) система направления параллельных друг другу нитей в ткани, располагающихся под прямым углом к системе основы, и проходящих от одной кромки ткани до другой.

В процессе подготовки основы и на стадии ткацкого передела было отмечено значительное снижение уровня количества пыли, отсутствовала ее ворсистость и распушивание. Переработка БКН с использованием ПАК03 в ткань не вызывала трудностей и не отличалась от традиционного технологического процесса.

Полученные результаты показали, что огнеблокирующая базальтовая ткань, пропитанная АК03, соответствует категории горючести V-0 (ПВ-0) и может быть рекомендована к применению в шахтных перемиках.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных работ были разработаны: рецептуры составов аппретирующих полимерных композиций для получения БКН, технология нанесения композиций в процессе изготовления БКН, опытная лабораторная пропиточная установка для изготовления нитей.

Анализируя результаты испытаний полученных БКН, следует отметить, что большинство композиции АК оказали благотворное влияние на прочностные физико-механические характеристики ровингов из БНВ. Полученные нити, ткани и композиты по своим физико-механическим и технологическим характеристикам превосходят аналогичные изделия, изготовленные из базальтовых ровингов, необработанных полимерными композициями. Так, по сравнению с исходными ровингами без нанесения на них полимерной композиции, средняя удельная разрывная нагрузка при использовании композиций увеличилась в 1,7– 2 раза.

Изготовленные образцы пресс-материалов МБ-Р38, 5–4–ФФ (0) Ш1 и МБ-Р38, 5–4–ФФ (0) Ш2, в которых были использованы полученные БКН обладают улучшенными физико-механическими характеристиками (модуль упругости увеличился на 10 %, а предел прочности при изгибе – на 20 %) по сравнению с образцами композита МБ-Р38, 5–4–ФФ (0), изготовленного из базальтовой нити и композита ДСВ-4р-2м (О) на основе стеклянного волокна.

Опытная партия ткани на основе нитей БКН-С10-38, 5х4-КМ 07 и БКН-С10-38,5х8-КМ 08 для шахтных перемычек обладает не только высокими физико-механическими характеристиками, но и обеспечивает негорючесть при огнеблокировании шахтных взрывов. Изготовление ткани не требует специальных текстильных методов переработки и сопровождается более низким выделением пылевидных частиц в атмосферу.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты показывают, что оптимальный выбор рецептуры аппретирующих композиций позволяет получить высокие физико-механические и упругопластичные характеристики при хорошей адгезии к полимерным матрицам. Лучше сохраняется прочность НБВ и обеспечивается их защита от воздействия атмосферной влаги и механических повреждений. При этом значительно улучшаются санитарно-экономические условия производства за счет сокращения пылевыведения при ткацком переделе.

В зависимости от состава нанесенной аппретирующей композиции на ровинги из НБВ, полученные БКН могут быть рекомендованы:

- при производстве армирующих конструкционных тканей для композиционных материалов;
- при изготовлении композиционных изделий на фенольных, эпоксифенольных, эпокси-фурановых и мочевино-формальдегидных связующих;
- при изготовлении однонаправленных стержневых структур в виде арматуры с повышенными физико-механическими характеристиками.

Базальтовая композиционная нить благодаря аппретирующему покрытию на поверхности непрерывных базальтовых волокон более долговечна при хранении и не подвержена влиянию атмосферной влаги, а за счет эластичности, может храниться намотанной на бобины в течение более продолжительного срока, чем необработанная. Она представляет собой новый армирующий материал, обладающий адгезией к различным полимерным матрицам, используемым в композиционных материалах.

Таким образом, разработана технология получения композиционной нити (БКН) путем нанесения ПАК, позволяющая осуществлять направленную ориентацию НБВ, их натяжение и фиксацию в полимерном связующем, что обеспечивает возможность одновременной работы всех армирующих БКН в ККМ. Предложенная технология позволила заменить несколько технологических операций (нанесение замасливателя, удаление замасливателя при термообработке и нанесение аппрета) одной путем нанесения на поверхность волокна полимерных композиций. Полимерные композиции, нанесенные на поверхность волокна, защищают ее от механического воздействия текстильной переработки и обеспечивают эффективное межфазное взаимодействие его поверхности с полимерной матрицей в композиционном материале.

Замена операции крутки базальтовых ровингов операцией нанесения аппретирующей композиции в перспективе может стать необходимой

подготовкой для сохранения и улучшения физико-механических и технологических характеристик базальтового ровинга при производстве как армирующих, так и композиционных материалов на их основе.

To obtain the high-strength constructional basalt fibrous composition materials, the deposition technology for coupling compositions based on polymers of vinyl ethers, polyvinylchloride, polyamide and epoxy oligomers as well as their influence on durability of basaltic fibres has been studied .

The comparative characteristics of initial basaltic fibre and the hardened basalt fibres strengthened by coupling agents have been presented. The influence of coupling agents receipt on the physical and mechanical properties of basalt-filled composition materials has been shown. Recommendations for using the coupling compositions in hard-burning composite materials based on different polymeric matrices were given.

Keywords: basalt fibres, basalt composites, coupling agents

3 метою отримання високоміцних конструкційних базальтоволокнистих композиційних матеріалів в роботі вивчено технологію нанесення апретуючих композицій на основі полімерів вінілових ефірів, полівінілхлориду, поліаміду і епоксидних олігомерів та їх вплив на міцність базальтових волокон.

Наведено порівняльну характеристику вихідного базальтового волокна та зміцненого обробкою апретуючими композиціями. Показано вплив рецептур апретів на фізико-механічні властивості базальтовмісних композиційних матеріалів. Надано рекомендації стосовно застосування апретуючих композицій для важкогорючих композиційних матеріалів на основі різних полімерних матриць.

Ключові слова: базальтові волокна, базальтові композиційні матеріали, апрету

1. Гемуев Ш. И. Технология производства пресс-материалов и их прочностные характеристики / Ш. И. Гемуев, А. И. Гемуев // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т.2, №3. – С.73-75
2. Зимин Д. Е. Изменение прочности силикатных волокон в процессе изготовления композиционных материалов / Зимин Д. Е., Татаринцева О. С. // Ползуновский вестник. – 2008. – №3. – С.217-219.
3. Сергеев В. П. Базальтові волокнисті матеріали та композити на їхній основі – матеріали ХХІ століття / В. П. Сергеев, В. Д. Кліпов // Новые материалы и инструменты: сб. докл. Международ. науч.-техн. семинара. – 2005. – С. 50-58.
4. Давыдова И. Ф., Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы / И.Ф. Давыдова, Н.С. Кавун //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №5. – С. 253–260.
5. Техничко-економическая ефективність применения капроновой объемно-жгутовой нити «ожилон» в ковровой промышленности: автореферат дис. канд. техн. наук: 594 : защищена 28.12.1970 / А. П. Трушкина. ЛИТЛП им. С. М. Кирова. – Л., 1970. – 20 с.
6. Сергеев В. П. Перспективные направления создания формовочной подготовки для базальтовых и стеклянных волокон (обзор) / В. П. Сергеев, В. Д. Кліпов, О. А. Іващенко // Новые материалы и инструменты: сб. докл. Международ. науч.-техн. семинара. – 2005. – С. 60-78.
7. Бейдер Э. Я. Влияние апретов на свойства термопластичных стеклопластиков / Э. Я. Бейдер, Г. Н. Петрова, Т. Ф. Изотопа // Труды ВИАМ. – 2014. – №9. – С. 50-57.
8. Туисов А. Г. Исследования влияния типа замасливателя на прочностные свойства стеклопластикового стержня / А. Г. Туисов, А. М. Белоусов // Ползуновский вестник. – 2008. – №1-2. – С.97-98.
9. Блазнов А. Н. Влияние температуры на прочность базальто- и стеклопластиков / А. Н. Блазнов, В. Ф. Савин, Е. В. Атясова, Ф. И. Бабенко, Ю. Ю. Федоров // Ползуновский вестник. – 2014. – Т.2, №4. – С.154-157.
10. Цыбуля Ю. Л. Високотемпературні фільтровальні та композиційні матеріали на основі неперервних волокон із базальтових горних порід // автореферат дис. канд. техн. наук 05.23.05: захищена 18.06. 2003 / КНУСА. – Киев. – 2003. – 24 с.

УДК 621.762:621.83

В. К. Медюх, І. В. Кудь, І. В. Уварова, Р. М. Медюх

**ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ
ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ХРОМУ З ПІДВИЩЕНИМИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

І. ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ CrSi_2 І Cr_3C_2

МЕДЮХ Роман Максимович – Інститут проблем матеріалознавства НАН України (ІПМ НАНУ), 03142 м. Київ, вул. Кржижановського 3, р. т. 424-20-55, м. т. 067-508-59-82, e-mail: romanmed@i.ua; **МЕДЮХ Віра Костянтинівна** – ІПМ НАНУ, р. т. 424-20-55, м.т. 067-508-59-87, e-mail: vira.mediukh@gmail.com; **УВАРОВА Ірина Володимирівна** – ІПМ НАНУ, р.т. 424-25-81, м.т. 067-916-97-42, e-mail: uvarovair@ukr.net; **КУДЬ Ірина Володимирівна** – ІПМ НАНУ, р.т. 424-15-01, м.т. 067-935-64-66, e-mail: eli123@ukr.net.

Досліджено процес електрофоретичного осадження покриттів на основі тугоплавких сполук хрому, отриманих методами високотемпературного та низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих реакційних сумішей. Вивчено вплив параметрів технологічного процесу та дисперсності порошків на продуктивність осадження, структуру та морфологію отриманих покриттів. Показано доцільність проведення зміцнюючої термообробки електрофоретичних осадів.

Ключові слова: електрофорез, композиційні гетерогенні покриття, механосинтез, мікро- та нанодисперсні порошки, морфологія поверхні.

ВСТУП

Невід’ємною частиною розвитку сучасної техніки є використання нових матеріалів, що мають високий рівень фізико-механічних та експлуатаційних властивостей при роботі в умовах інтенсивного зносу та дії корозійно-агресивних середовищ в діапазоні підвищених температур. Як головні складові високотемпературних зносостійких та корозійностійких композиційних матеріалів широкое використання знаходять тугоплавкі сполуки, серед яких першість належить хрому та його сполукам, які мають поряд з високою твердістю (90-91 HRA), близькою до твердості WC-Co твердих сплавів, значно вищий рівень корозійної і особливо високотемпературної стійкості. Найчастіше такі матеріали використовують як композиційні покриття для захисту корпусів літальних апаратів, в енергоустановках для захисту камер згоряння, в хімічній та інших споріднених галузях промисловості. Використання покриттів дає можливість поєднати властивості двох і більше матеріалів (підкладки та покриття) і отримати композити з покращеними характеристиками, котрі не можуть бути одержані при використанні одного матеріалу [1, 2, 3]. Окрім того, часто немає необхідності виготовляти всю деталь із твердих сплавів, а достатньо захистити, зміцнити і надати певні властивості тільки поверхні виробу.

Беручи до уваги зазвичай різну фізичну та хімічну природу матеріалів основи та покриттів із тугоплавких сполук, для релаксації термічних напружень, які пов’язані, в першу чергу, з великою різницею коефіцієнтів термічного розширення, захисне покриття повинно мати шарувату композицію із наперед заданим розподілом компонентів, структурою та властивостями у

відповідності до його призначення. Саме це і буде визначати метод нанесення покриття та його подальшу термообробку для надання йому оптимальних характеристик [4].

Одним із перспективних методів створення багатофункціональних гетерогенних покриттів на основі тугоплавких сполук є гальванофоретичний спосіб. Його переваги полягають у можливості створення твердих, зносо-, корозійно- та жаростійких покриттів на деталях складної конфігурації, в тому числі і на внутрішніх поверхнях [5]. Одним із етапів цього методу є електрофоретичне осадження тугоплавких сполук на попередньо нанесений електролітичний поверхневий шар композиційного покриття [6]. Цей метод відрізняється своєю простотою, високою продуктивністю, короткочасністю процесу (1-60сек) при кімнатній температурі, низькими витратами матеріалу, можливістю доволі чітко регулювати товщину покриття.

Електрофорез – це рух твердих дисперсних частинок відносно рідини в електричному полі постійного струму під дією електрокінетичних сил до одного із електродів, де вони осідають у вигляді рівномірного покриття. Причиною цього руху є існування на поверхні частинок електричного заряду, що утворюється завдяки адсорбції певних іонів, що спеціально вводяться у суспензію, утворюючи на частинках подвійний електричний шар. Отримання якісних електрофоретичних осадів можливе тільки зі стійких суспензій з достатньо високим електрокінетичним потенціалом частинок, що пов'язано з вибором дисперсійного середовища, стабілізаторів, електролітів-зарядників та ін. факторів, тому методики приготування суспензій різних дисперсних матеріалів зазвичай індивідуальні.

Для утворення покриттів електрофоретичним методом необхідно мати особливо дисперсні суспензії з розміром частинок не більше 1–5 мкм. При цьому важливо, щоб швидкість седиментації частинок в суспензії, котра спричиняється гравітаційними силами, була меншою за швидкість їх електрофоретичної рухливості. Приймаючи до уваги той факт, що такі дисперсні суспензії мають велику поверхню розділення між фазами, а тому і значний запас вільної енергії, який спричиняє їх швидке старіння та коагуляцію, то однією з найважливіших проблем стає стабілізація суспензії. Для збереження потрібної стабільності в суспензію вводять електроліти-зарядники або високомолекулярні сполуки, що сприяють збільшенню фактора стійкості [5]. Електрофоретичні покриття мають слабе зчеплення осаду з поверхнею та частинок між собою, тому потребують зміцнюючої термообробки, наприклад, припиканням або просочення гальванофоретичним способом [6].

Зміна функціональних властивостей традиційних матеріалів у наноструктурному стані (знижується температура початку плавлення, теплота випаровування, енергія іонізації, робота виходу електронів та ін.) відкривають найширші можливості в області створення найновіших матеріалів та технологій з особливими властивостями [7, 8].

У зв'язку з цим в даній роботі поставлено за мету одержання покриттів на основі сполук хрому з підвищенням їх функціональних властивостей за рахунок створення дрібнозернистої поверхневої структури. В якості сполук, що були досліджені в роботі, обрано силіциди та карбіди хрому різної дисперсності.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ І МАТЕРІАЛИ

Враховуючи той факт, що порошок для електрофоретичних суспензій повинен мати дрібні і близькі за розміром частинки, що дозволяє їм рухатись з однаковою швидкістю у дисперсійному середовищі та запобігати явищу седиментації, в роботі, насамперед, було відпрацьовано технологію одержання порошоків оптимального розміру для забезпечення стабільності суспензії. Розмір частинок порошку визначали лазерним лічильником на приладі Zetasizer методом PCS (фотонно–кореляційної спектроскопії) у водному розчині гексаметафосфату натрію. Середнє значення розміру частинок обирали за трьома вимірами через кожні 15 хв, похибка вимірів не перевищувала 8–10 %.

Для отримання електрофоретичних покриттів в роботі використовували порошки тугоплавких сполук хрому (CrSi_2 і Cr_3C_2) з різною дисперсністю:

- мікронні – з розміром частинок 1–5 мкм, одержані високо-температурним синтезом з подальшим розмелюванням;
- нанорозмірні – з розміром частинок ≤ 150 нм, одержані механосинтезом.

Дисперсні порошки промивали кілька разів дистильованою водою до постійного значення опору змивних вод. Промиті порошки висушували в сушильній шафі 2В-151 при температурі 100–110 °С при періодичному перемішуванні, потім – заливали етиловим спиртом і остаточно висушували при температурі 80–100 °С.

Електричний заряд на поверхні частинок формувався шляхом адсорбції іонів при введенні в суспензію електролітів–зарядників. В роботі випробували – 10% розчин KSCN і 0,1М розчин $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Кращі результати показав розчин нітрату алюмінію. Було досліджено залежність виходу електрофоретичних осадів від різної концентрації зарядника та підібрано його оптимальну концентрацію для кожної суспензії. В суспензію також вводили високомолекулярну сполуку – шелак, котрий підвищує стійкість суспензії та покращує зчеплення сирих осадів з основою.

Суспензію пропрацьовували на електрофоретичній установці, що складається з ємності для суспензії, магнітної мішалки ММ-5, випрямляча електричного струму УНП-1, струмопідводів та анодів. При цьому підбирали оптимальний режим нанесення покриття і за необхідності проводили коригування складу суспензії або режимів осадження покриттів.

Для зняття кількісних залежностей виходу електрофоретичних осадів від параметрів процесу та складу суспензії зразки із Ст.20 зважували (до і після нанесення покриттів) на аналітичних терезах ВАР-200г.

Питома поверхню порошоків визначали методом теплової десорбції азоту.

Товщину покриттів та морфологію вивчали на скануючому електронному мікроскопі Superprobe–733 вздовж поперечного перерізу осаду.

Термообробку сирих електрофоретичних осадів проводили в вакуумі при температурі 1000 °С протягом 1 год.

Структуру припечених покриттів вивчали на поперечному перерізі шліфів, залитих у протакрилі. Для травлення використовували травник – 15% розчин HNO_3 .

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З метою дослідження процесів електрофоретичного осадження тугоплавких сполук різної дисперсності на основі хрому було використано різні технологічні режими проведення реакцій твердофазної взаємодії в

системах Cr – Si і Cr – C, які, в свою чергу, регулювались процесами активації вихідних компонентів реакції. Мікронні порошки CrSi_2 та Cr_3C_2 для дослідження було отримано високотемпературним синтезом у вакуумі при температурах 1100 та 1500 °C, відповідно. При цьому для рівномірного розподілу компонентів вихідні порошки хрому і кремнію піддавали змішуванню в планетарному млині типу Pulverizette-6 у сталевому барабані в середовищі етилового спирту зі швидкістю обертання барабану 100 об/хв протягом 2 год у реверсному режимі. Розмір частинок CrSi_2 не перевищував 50 мкм, в той час як Cr_3C_2 отримували у вигляді спечених зразків, що потребували додаткового подрібнення. На рис.1 приведено морфологію частинок мікронного порошку дисиліциду хрому.

У даній роботі нанорозмірний порошок дисиліциду хрому одержано двома способами: механосинтезом із суміші порошків кремнію та хрому після попереднього змішування у планетарному млині у середовищі етилового спирту протягом 2 год та наступному високоенергетичному подрібненні в тому ж млині протягом 90 хв при співвідношенні куль до маси порошку 20:1; та твердофазною взаємодією у вакуумі при температурі 900 °C і тривалості ізотермічної витримки 2 год попередньо механоактивованої шихти при співвідношення маси розмелювальних тіл до маси порошку – 10:1 протягом 90 хв.

На рис. 2 наведено морфологію одержаного порошку дисиліциду хрому, де присутні як нанорозмірні частинки, так і агломерати з них. Вимірювання розміру частинок порошку методом PCS підтвердило нанорозмірність одержаного порошку (рис. 3).

На рис. 4 та 5 надано морфологію і розподіл частинок за розмірами в порошку дисиліциду хрому, отриманого низькотемпературною твердофазною взаємодією у вакуумі при температурі 900 °C і тривалості ізотермічної витримки 2 год. Електронна мікроскопія порошку і в цьому випадку підтвердила його високу дисперсність (основна маса порошку має розміри до 100 нм, однак зустрічаються і конгломерати, розмір частинок в яких також не перевищує 40–50 нм).

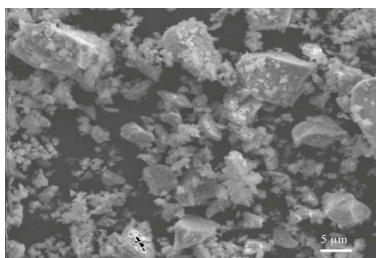


Рис. 1. Морфологія частинок мікронного порошку CrSi_2

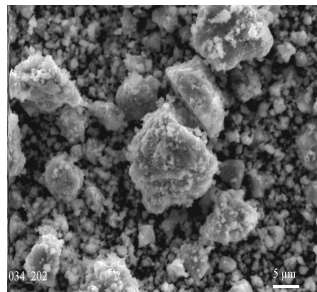
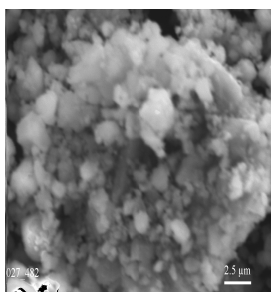


Рис. 2. Морфологія частинок порошку CrSi_2 в продуктах механосинтезу

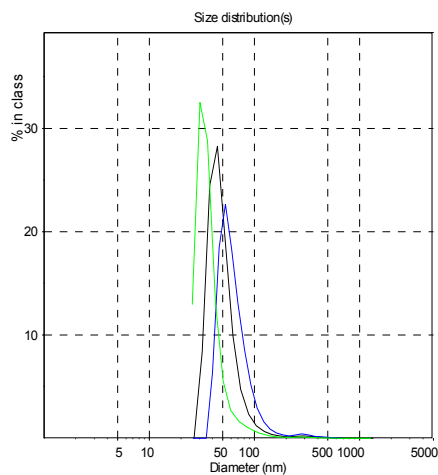


Рис. 3. Розподіл частинок за розмірами в продуктах механосинтезу CrSi_2

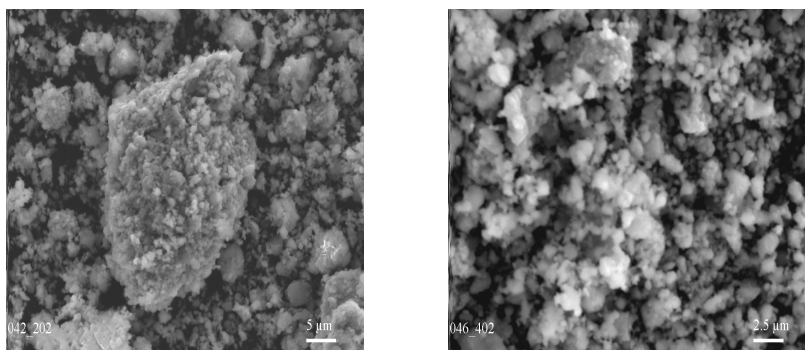


Рис. 4. Морфологія частинок порошку CrSi_2 в продуктах низькотемпературного синтезу

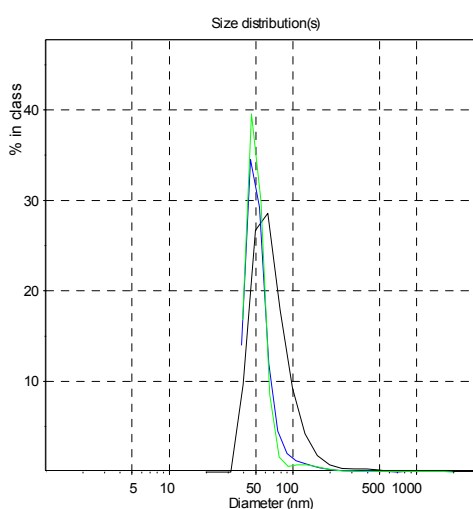


Рис. 5. Розподіл частинок CrSi_2 за розмірами в продуктах низькотемпературного синтезу

Другу систему, а саме нанодисперсний карбід хрому, отримували також механосинтезом із суміші порошків хрому та вуглецю попереднім змішуванням у планетарному млині у середовищі етилового спирту протягом 2 год та наступному високоенергетичному подрібненні в тому ж млині протягом 90 хв при співвідношенні куль до маси порошку 20:1. На рис. 6 та 7 приведено морфологію і розподіл частинок за розмірами в порошку карбіду хрому. При цьому середній розмір частинок в ньому не перевищував 150 нм.

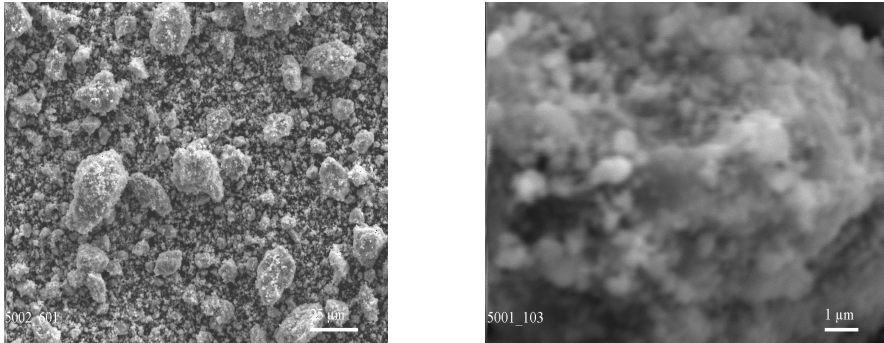


Рис. 6. Мікрофотографії Cr_3C_2 в продуктах механосинтезу

З метою відпрацювання методики нанесення електрофоретичних покриттів з порошків тугоплавких сполук хрому були вибрані дисперсні порошки CrSi_2 і Cr_3C_2 з розміром частинок 1–5 мкм, оскільки саме така розмірність порошку є оптимальною для забезпечення достатньої електрофоретичної рухливості частинок і водночас не є критичною для переважаючого впливу седиментації в суспензії. Це дозволило провести необхідні дослідження для підбору якісного і кількісного складу електрофоретичної суспензії для кожної сполуки хрому окремо і потім екстраполювати отримані результати для приготування суспензій нанодисперсних порошків цих же сполук. Оскільки передбачалось, що нанорозмірність може викликати певні труднощі в методиці приготування суспензії (агломерація частинок, релаксаційне гальмування при порушенні іонних оболонок при русі в електричному полі, енергетичний і морфологічний стан поверхні частинки і т. п.), то було цікаво в даній роботі провести порівняльні дослідження технології для мікронних і нанорозмірних порошків CrSi_2 і Cr_3C_2 .

Приготування дисперсних електрофоретичних суспензій CrSi_2 і Cr_3C_2 проводили за стандартною методикою, хоча склад кожної суспензії відпрацьовували індивідуально і коригували кількісні характеристики виходу електрофоретичного осаду в залежності від параметрів процесу.

Оптимальний хімічний склад суспензій представлено в табл. 1.

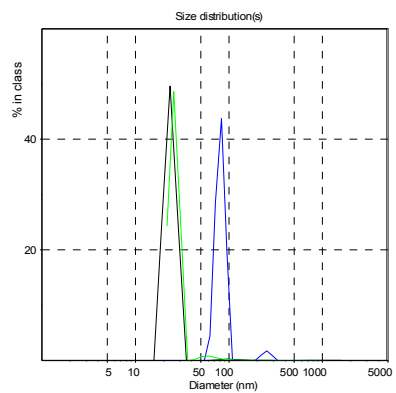


Рис. 7. Розподіл частинок Cr_3C_2 за розмірами в продуктах механосинтезу

Таблиця 1

Оптимальний хімічний склад суспензій для дисперсних порошків Cr_3C_2 і CrSi_2

Склад суспензії/ для порошку	Cr_3C_2	CrSi_2
порошок, г	60	40
пропіловий спирт, мл	100	100
шелак, г	1	1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, мл	0,4	1,2

Оптимальний режим нанесення покриттів визначали шляхом зняття залежностей виходу електрофоретичних осадів від напруженості електричного поля, тривалості процесу, а також шляхом візуальної оцінки якості отриманого покриття.

Для зняття кількісних залежностей виходу електрофоретичних осадів від параметрів процесу та складу суспензії зразки із Ст. 20 розміром 30x10x2 мм зважували на аналітичних терезах до і після нанесення покриттів. Залежності виходу електрофоретичних осадів Cr_3C_2 і CrSi_2 від напруженості електричного поля і тривалості процесу показано на рис. 8 та 9.

З ходу кривих на рис. 8 і 9 видно, що зі збільшенням напруженості електричного поля і тривалості процесу вихід осаду збільшується – спочатку більш стрімко, потім уповільнюється і виходить на певне постійне значення. Вихід осаду CrSi_2 (рис. 9) кількісно у 5 разів нижчий, ніж для Cr_3C_2 .

Електрофоретичні суспензії нанорозмірних порошків Cr_3C_2 і CrSi_2 готували за методикою, описаною вище. Для запобігання агломерації частинок порошок в дисперсне середовище вводили дискретними порціями, інтенсивно перемішуючи вручну, а потім – на апараті для струшування рідин.

Хімічний склад наносуспензій представлено в таблиці 2.

Залежності виходу осадів нанодисперсних порошків Cr_3C_2 , CrSi_2 показано на рис. 10 та 11.

Хід кривих на рис. 10 та 11 подібний до залежностей на рис. 8 і 9, в області низьких значень E і τ він має тенденцію до зростання. Однак, при $\tau > 20\text{с}$ і $E > 150\text{В/см}$ вихід електрофоретичних наноосадів зменшується, що пов'язано із сповзанням покриттів з основи. Для пояснення цієї відмінності було цікаво вивчити і порівняти морфологію сирих осадів дисперсних мікро- і нанопорошків Cr_2C_2 і CrSi_2 .

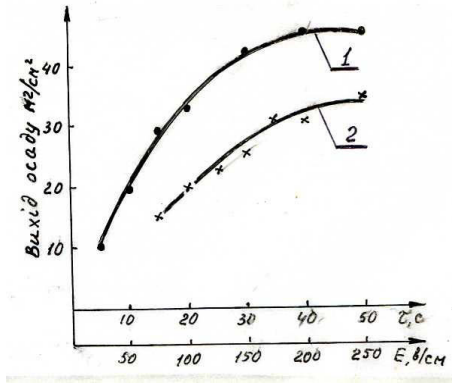


Рис. 8. Залежність виходу осаду Cr_3C_2 від напруженості електричного поля і тривалості осадження:
1- $E = \text{const}$ (150 В/см); 2- $\tau = \text{const}$ (15 с)

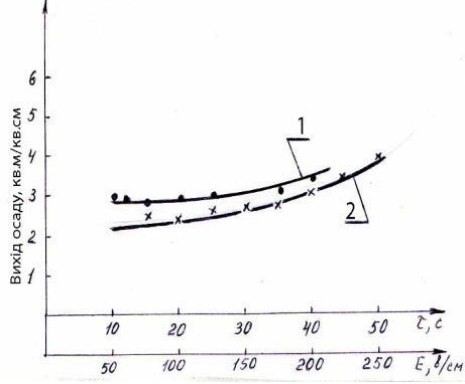


Рис. 9. Залежність виходу осаду CrSi_2 від напруженості електричного поля і тривалості осадження:
1- $E = \text{const}$ (150 В/см); 2- $\tau = \text{const}$ (15 с)

Таблиця 2

Хімічний склад наносуспензій для нанодисперсних порошків Cr_3C_2 і CrSi_2

Склад суспензії /для порошку	Cr_3C_2	CrSi_2
порошок, г	60	60
пропіловий спирт, мл	100	100
шелак, г	1	1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, мл	1,4	1,4

Після відпрацювання режимів нанесення покриттів, як з мікро- так і з нанопорошків, був проведений аналіз впливу дисперсності порошків силіциду та карбіду хрому на структуру покриттів. Морфологія поверхні електрофоретичних осадів різної дисперсності представлена на рис. 12 і 13. Нанорозмірні частинки Cr_3C_2 (рис. 12) у більшості мають специфічну розгалужену форму складної просторової орієнтації і з досить великим діапазоном за розмірами, спостерігається велика кількість агломератів та окремі крупні зерна, що мають огранку. Така форма частинок приводить до збільшення пористості осаду у вигляді глибоких кратерів по поверхні.

Мікродисперсні частинки CrSi_2 (рис. 13), у більшості округлої форми без чітко вираженої огранки і з невеликим діапазоном за розмірами, в структурі також спостерігаються агломерати та глибокі пори з великим діапазоном розподілу по поверхні.

В роботі були також проведені дослідження електрофоретичних осадів Cr_3C_2 і CrSi_2 після їх термообробки при $T=1100^\circ\text{C}$, $\tau=1$ год. Візуально нанодисперсні покриття мають світлий сріблястий колір, однорідні, щільні з хорошою адгезією до основи. Мікродисперсні покриття після термообробки мають темносірий матовий колір, поверхня шорстка і неоднорідна. Морфологія поверхонь покриттів після термообробки приведена на рис. 14а та 14б.

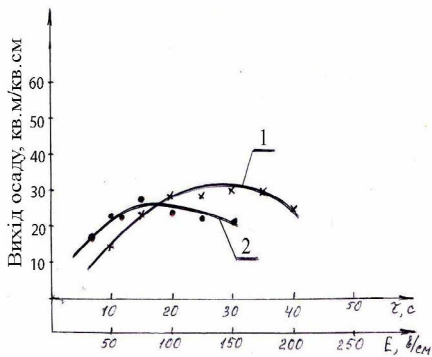


Рис. 10. Залежність виходу нанодисперсного електрофоретичного осаду Cr_3C_2 від тривалості процесу і напруженості електричного поля:
1 – $E = \text{const}$ (150 В/см); 2 – $\tau = \text{const}$ (15 с)

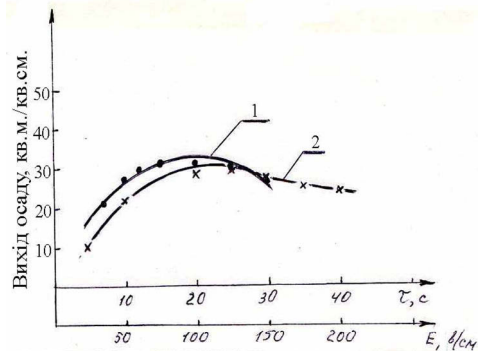


Рис. 11. Залежність виходу нанодисперсного електрофоретичного осаду CrSi_2 від тривалості процесу і напруженості електричного поля:
1 – $E = \text{const}$ (150 В/см); 2 – $\tau = \text{const}$ (15 с)

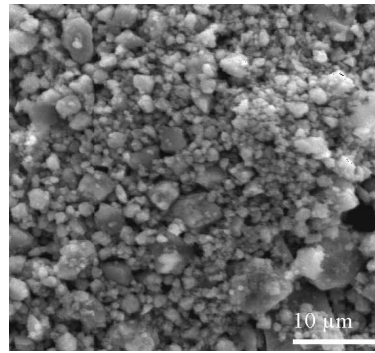
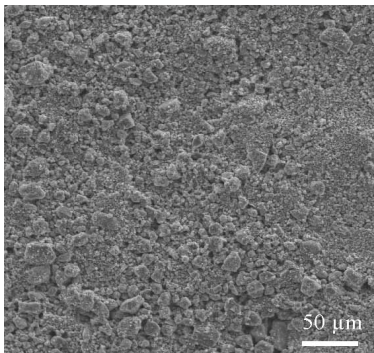


Рис. 12. Морфологія поверхні нанодисперсного електрофоретичного осаду Cr_3C_2

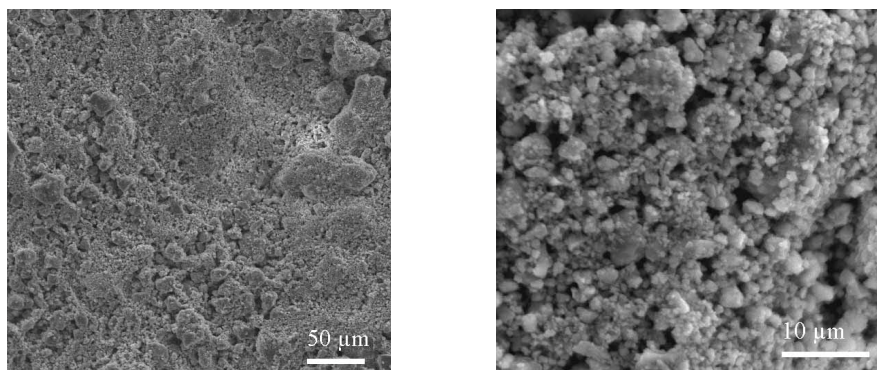
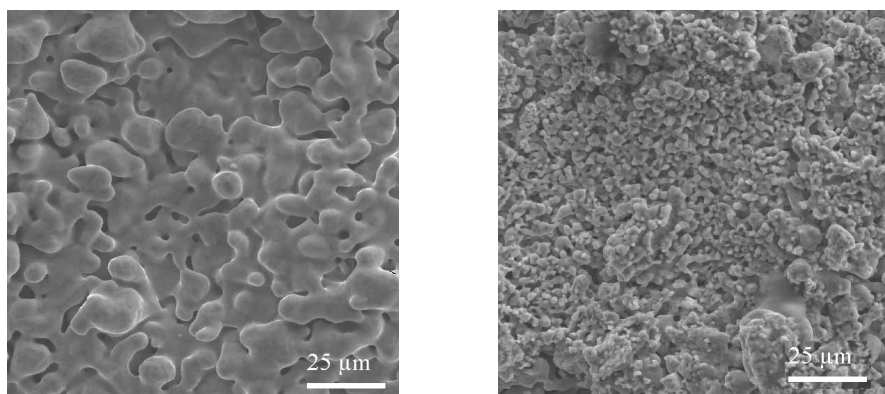


Рис. 13. Морфологія поверхні мікророзмірного електрофоретичного осаду CrSi_2



а) форетичне покриття Cr_3C_2 (x1500)

б) форетичне покриття CrSi_2 (x1500)

Рис. 14. Морфологія поверхні електрофоретичних нанорозмірних осадів після термообробки

Із порівняння морфології нанорозмірного покриття Cr_3C_2 до термообробки і після спікання при $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год (рис. 12 і 14а) видно, що спікання приводить до утворення спеченого каркасу, до агломерації дисперсних зерен, до зміни їх форми від гранеподібної до округло-овальної. Причому, пористість спеченого покриття значно менша, ніж у сирого покриття.

Аналогічні закономірності спостерігаються при спіканні нанодисперсного форетичного покриття CrSi_2 , в ньому також утворюється спечений каркас, видно агломерацію частинок і зміну їх форми (рис. 14 б). Розмір утворених агломератів значно менший у порівнянні з покриттям Cr_3C_2 , але пористість спеченого CrSi_2 залишається досить високою, у порівнянні зі спеченим Cr_3C_2 .

Отже, термообробка нанодисперсних форетичних покриттів приводить до утворення жорсткого каркасу з відкритою пористістю, що сприятиме просоченню даної системи металічною рідкою фазою при формуванні гальванофоретичних покриттів (ГФП) на основі тугоплавких сполук хрому при умові утворення гетерогенної структури на основі нанорозмірної дисперсної фази.

ВИСНОВКИ

В даній роботі відпрацьовано оптимальні технологічні параметри процесів механосинтезу та низькотемпературного синтезу попередньо механоактивованих вихідних компонентів.

Комплекс проведених досліджень процесів нанесення електрофоретичних покриттів дозволив виявити закономірності впливу дисперсності порошків на параметри осадження, структуру та морфологію отриманих осадів.

Исследовано процесс электрофоретического осаждения покрытий на основе тугоплавких соединений хрома, полученных методами высокотемпературного и низкотемпературного синтеза предварительно механоактивированных реакционных смесей. Изучено влияние параметров технологического процесса и дисперсности порошков на продуктивность осаждения, структуру и морфологию полученных покрытий. Показано целесообразность проведения упрочняющей термообработки электрофоретических осадков.

Ключевые слова: электрофорез, композиционные гетерогенные покрытия, механосинтез, микро- и нанодисперсные порошки, морфология поверхности.

The production technology of electrophoretic coatings on the base of refractory chrome compounds obtaining by the methods of high and low temperature synthesis of pre-mechanically activated reaction mixtures has been investigated. The influence of technological parameters and powder dispersion on the effectiveness of the deposition, structure and coatings morphology was examined. The reasonability of the strengthening heat-treatment of electrophoretic coatings has been shown.

Keywords: electrophoresis, composite heterogeneous coatings, mechanosynthesis, micro- and nano-disperse powders, surface morphology.

1. Sidhu T. S. Characterizations and Hot Corrosion Resistance of Cr_3C_2 -NiCr Coating on Ni-Base Super alloys in an Aggressive Environment /T. S. Sidhu, S. Prakash, R. D. Agrawal //Journal of Thermal Spray Technology. – December 2006. – V. 15, N4. – P. 811–816.
2. Guilemany J. M. Comparative Study of Cr_3C_2 -NiCr Coatings Obtained by HVOF and Hard Chromium Coating/ J. M. Guilemany, N. Espallargas, P. H. Suegama, A. V. Benedetti. //Corrosion Science. – 2006. – V. 48, is. 10. – P. 2998–3013
3. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. /М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки. –М.: Мир, 2000. – 518 с
4. Лилиус К.Р. Функциональные градиентные материалы: Новые материаловедческие решения / К.Р.Лилиус, М.М. Гасик //Современная электрометаллургия. – 2003. – № 1. – С.32–38.
5. Костенко В.К. Формирование композиционных гальванодиффузионных покрытий с применением ультрадисперсных порошков Мо и Mo_2C / В.К. Костенко, М.П. Савяк, И.В. Уварова и др. // Порошковая металлургия. – 1992. – №12. – С. 21 – 25.
6. Гуслиенко Ю.А. Электрофоретическое осаждение и структура тугоплавких соединений/ Ю.А.Гуслиенко и др. //Порошковая металлургия. – 1988. – № 19. – С. 38–41.
7. Uvarova I.V. From nanophased powders to composite coatings / I.V.Uvarova, T. E. Babutina, V.K. Kostenko et al. /Func. Mat. – 2001. – Vol. 8. – P. 287.
8. Palumbo J.L. Electrodeposited Nanocrystalline Coatings for Hard-Facing Applications /Palumbo, J.L.McCrea, F.Gonzalez, A.Robertson, K.Panagiotopoulos, K.Tomantschger and U. Erb //Conference Proceedings "EUROMAT 2001" – Rimini, 10–14 July 2001.

УДК 539.216.539.26

В. Ф. Зинченко, Г. И. Кочерба, В. П. Соболев, О. В. Мозговая

**КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ
 $MgF_2 - AlF_3 - NaF$ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
ПОКРЫТИЙ**

ЗИНЧЕНКО Виктор Федосеевич – заведующий отделом химии функциональных неорганических материалов, Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, 65080, Одесса 80, Люстдорфская дорога, 86, e-mail: vfzinchenko@ukr.net; **КОЧЕРБА Григорий Иванович** – главный технолог, СНПП "Новые материалы и технологии"; **СОБОЛЕВ Валерий Петрович** – начальник научно-производственного комплекса – главный технолог по оптике, Казенное предприятие специального приборостроения, г. Киев (КП СПБ "Арсенал"); **МОЗГОВАЯ Ольга Владимировна** – начальник лаборатории оптических покрытий, КП СПБ "Арсенал".

Исследован характер фазовых равновесий в системах $MgF_2 - AlF_3$ и $MgF_2 - Na_3AlF_6$ и проведено их обоснование с позиций концепции кислотности – основности. Установлено, что добавки легколетучих фторидов алюминия (AlF_3 , Na_3AlF_6) способствуют получению рентгеноаморфных покрытий с меньшей, чем у исходного MgF_2 , механической прочностью.

Ключевые слова: фториды металлов, фазовый состав, кислотно-основное взаимодействие, тонкопленочные покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка материалов, обладающих заданными функциональными свойствами, является одним из важнейших научных направлений, определяющих научно-технический потенциал страны. Значительное внимание в оптическом материаловедении и оптическом приборостроении привлекают т.н. пленкообразующие материалы, или материалы для интерференционной оптики. В УФ диапазоне спектра наиболее широко используются в качестве такого рода материалов фториды металлов, их композиты либо сложные фториды [1-5]. Фторид магния, MgF_2 является одним из наиболее распространенных материалов для нанесения покрытий с низким показателем преломления (1.38), прозрачным вплоть до глубокого (вакуумного) УФ диапазона, а именно, 0.115 мкм и, с другой стороны – до 8 мкм. Другим важнейшим представителем материалов этого типа является сложный фторид Na_3AlF_6 (технологическое наименование – криолит), прозрачный в широком диапазоне спектра – от 0.13 до 14 мкм. Его компоненты, т.е. AlF_3 и NaF обладают низкой технологичностью, а покрытия из них – незначительной прочностью и климатической стойкостью. Таким образом, криолит благодаря рекордно низкому значению показателя преломления ($1.34 \div 1.35$) является одним из наиболее привлекательных материалов для интерференционной оптики. Представляло интерес изучить влияние добавок AlF_3 и Na_3AlF_6 на фазовый состав систем на основе MgF_2 и свойства получаемых при их термическом испарении тонкопленочных покрытий.

Теоретическая часть

Фазовый состав и свойства образующихся в системе $MgF_2 - AlF_3 - NaF$ соединений изучены достаточно подробно [6-8]. Соединения в квазибинарной

системе $\text{MgF}_2 - \text{AlF}_3$ не установлены, имеется эвтектика с температурой плавления $\sim 1000^\circ\text{C}$. В аналогичной системе $\text{MgF}_2 - \text{NaF}$ обнаружено лишь одно соединение состава NaMgF_3 , конгруэнтно плавящееся при 1030°C . Более разнообразен фазовый состав в системе $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$. Кроме уже упоминавшегося выше криолита Na_3AlF_6 , обладающего конгруэнтным характером плавления ($T_{\text{пл.}}=1000-1010^\circ\text{C}$), следует упомянуть также фазу состава $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хиолит), плавящуюся по перитектическому типу, т.е. с разложением при 725°C , а также весьма нестабильное соединение состава NaAlF_4 (разлагается в твердой фазе при $T < 680^\circ\text{C}$), обладающее наиболее высоким давлением насыщенного пара в системе $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$. Стабильными сечениями тройной системы являются $\text{NaMgF}_3 - \text{NaAlF}_4$; $\text{NaMgF}_3 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{MgF}_2 - \text{NaAlF}_4$, в которых установлено существование инконгруэнтно плавящихся тетрачных фаз (соединений) состава NaMgAlF_6 и $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ (табл. 1).

Таблица 1

Термические характеристики и параметры основности компонентов и сложных соединений системы $\text{MgF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$

Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{усл.}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta F_{298}^\circ$, кДж/моль	В
MgF_2	1290	2270	1166	1124	0.253
AlF_3	возг.	1279*	760	1510	0.104
NaF	997	1700	843	577	0.915
NaMgF_3	1030	разл.	?	?	0.481
Na_3AlF_6	1010	разл.	860	3317	0.536
$\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	725 (инконгр.)	разл.	?	?	?
NaAlF_4	разл. $< 680^\circ\text{C}$	возг.	565	?	0.481
NaMgAlF_6	846	разл.	?	?	?
$\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	856 (инконгр.)	разл.	?	?	?
MgO^{**}	2640	3600	1700	601	0.395
$\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$	2046	2900	2050	1675	0.145

Примечание: * – температура возгонки; ** – примесь.

Как следует из представленных в табл.1 данных, компоненты тройной системы довольно сильно различаются своими термическими и термодинамическими параметрами, в том числе температурами плавления, кипения и условной (технологической) температуры. Последняя является характеристикой процесса термического испарения в вакууме, а именно: это температура, при которой суммарное давление паров материала составляет 10^{-2} мм. рт. ст., или 1.33 Па [1,2]. Из-за существенного различия $T_{\text{усл.}}$ ожидать конгруэнтного характера испарения образцов тройной системы не приходится.

Попытаемся проанализировать характер фазовых равновесий с позиций концепции кислотности – основности [9,10]. В качестве параметра основности В ранее была предложена расчетная величина размерно-зарядового фактора ионов, составляющих соединение:

$$B_{M-X} = I_{M-X} \cdot z_X \cdot r_M^2 / (z_M \cdot r_X^2), \quad (1)$$

где I_{M-X} – ионность связи металл-неметалл (фтор) (близкая к 1), z_X , z_M – номинальные заряды аниона и катиона, r_X , r_M – их ионные радиусы (значения последних взяты из [11]). Рассчитанные таким образом значения B_{M-X} для значительного числа фторидов и оксидов представлены в [10] и приведены в табл. 1 для MgF_2 , AlF_3 , NaF , а также MgO и Al_2O_3 . Несколько сложнее оказалось оценить значение В для сложных (тройных) фторидов состава

NaMgF_3 , Na_3AlF_6 и NaAlF_4 . Для этого было предложено рассчитывать его как среднее геометрическое из значений B бинарных фторидов с учетом стехиометрического соотношения:

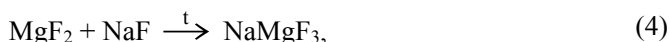
$$\bar{B} = \sqrt[n]{\prod B_i^{n_i}}. \quad (2)$$

Соответствующие значения B приведены в табл.1

Для NaAlF_4 возможно проведение прямого расчета по уравнению (1). Для этого необходимо воспользоваться значениями термохимических радиусов, приведенных автором [11]. Поскольку значение $r([\text{AlF}_4]^-)$ в таблице отсутствует, воспользовались значением $r([\text{BF}_4]^-)$ с перерасчетом на соотношение $r([\text{AlCl}_4]^-) / r([\text{BCl}_4]^-)$. В итоге получено значение $r([\text{AlF}_4]^-) = 2.07 \text{ \AA}$, откуда $B=0.314$, что достаточно близко к расчетному значению по среднему геометрическому в соответствии с формулой:

$$\bar{B} = \sqrt{B_{\text{NaF}} B_{\text{AlF}_3}}. \quad (3)$$

Отсюда можно оценить возможность протекания реакций комплексообразования и обменных реакций в исследуемой системе. Действительно, в случае реакций образования тройных фторидов:

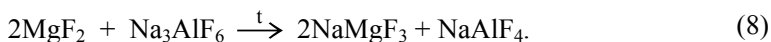


значения разностей B исходных реагентов составляют, соответственно, 0.662 и 0.811. Таким образом, большее значение ΔB соответствует большему химическому разнообразию, т.е. большему числу фаз-продуктов реакции. Термодинамическая оценка последней из реакций ($\Delta H_{298} = -76 \text{ кДж/моль}$) подтверждает вероятность образования термически прочного соединения. Что касается реакций образования более сложных (тетрарных) фторидов по схемам:



значения ΔB которых составляют 0.17 и 0.057, то их вероятность уже заметно ниже, что согласуется с фактом их незначительной стабильности.

С позиций концепции кислотности - основности также возможна и оценка вероятности протекания обменной реакции:



Для этого необходимо оценить значения разностей B для исходных реагентов (ΔB_1) и продуктов реакции (ΔB_2). Расчет дает значения $\Delta B_1 = 0.283$ и $\Delta B_2 = 0.171$ для данной реакции, что указывает на значительную вероятность ее протекания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов исследуемой системы, а именно, MgF_2 , AlF_3 , Na_3AlF_6 использовались образцы, полученные в СНПП "Новые материалы и технологии". Синтез осуществляли путем фторирования кислородсодержащих соединений высокой чистоты фторидом аммония. Все

материалы обладали белым цветом. Образцы системы $\text{MgF}_2\text{--AlF}_3\text{--NaF}$ получали сплавлением исходных материалов в графитовых тиглях, помещенных в индукционную печь.

Их идентификацию проводили методом рентгеновской дифракции порошков на автоматизированной установке ДРОН-3 с использованием Cu-K_α монохроматического рентгеновского излучения (анодное напряжение 30 кВ, сила тока 25 мА, входные щели 2, 4 мм, щель на детекторе 0.1 мм). Дифрактограммы записывали в дискретном режиме: шаг сканирования 0.05° , время экспозиции в каждой точке 4с для порошков и 8с для покрытий. Интервал углов дифракционных спектров (2θ) для фазового анализа составлял $20\text{--}70^\circ$; дифракционные спектры для расчета кристаллической структуры (параметров решеток) получали в полном угловом интервале. Рентгеновский фазовый анализ проводили для каждого исследуемого образца с использованием банка эталонных дифракционных спектров. Относительная ошибка определения периодов кристаллической решетки фаз не превышала 0.3-0.03%.

Тонкопленочные покрытия фторидов металлов наносили на нагретые подложки из различных материалов: оптического стекла К8, кварцевого стекла и др. методом термического испарения подготовленных таблеток в вакуумной установке ВУ-1А при остаточном вакууме $(2\text{--}3) \cdot 10^{-3}$ Па. Испарение проводили резистивным путем из молибденовых испарителей (лодочек-нагревателей), обеспечивающим скорость нанесения покрытия 25-30 нм / мин. Оптическая толщина (nd) покрытий составляла 0.8-2.4 мкм. Для определения показателя преломления покрытия из фторидов металлов наносили на клиновидную (угол клина $\sim 12^\circ$) пластину из тяжелого стекла марки ТФ4 или ТФ5 с показателем преломления $n=1.73\text{--}1.75$. Определение n покрытия проводили на микро-спектрофотометре МСФУ путем измерения коэффициента отражения (R) от клиновидной пластины, измеряя экстремальные значения R на интерференционной картине. Расчет производили по стандартной методике [12].

Коэффициент рассеивания измерялся для покрытия, нанесенного на подложку из кварцевого оптического стекла, подвергнутую глубокому шлифованию и полированию. Измерение проводилось на лазерном стенде с применением He-Ne лазера ($\lambda=682$ нм) путем определения относительного диффузного отражения от подложки в сфере, покрытой MgO .

Из эксплуатационных свойств покрытий исследовали механическую прочность и термическую стойкость. Механическую прочность покрытий определяли на устройстве СМ-55 методом стирания покрытия резиновым стержнем, обернутым батистовой тканью, по количеству оборотов до начала разрушения покрытия (появления кольцеобразной царапины). Термическую стойкость оценивали по способности выдерживать термический удар в диапазоне перепада температур $\pm 60^\circ\text{C}$ за время выдержки 3-5 мин. путем качественной оценки состояния покрытия.

После завершения процесса испарения проводили рентгеновский фазовый анализ остатков после испарения (содержимого лодочек) и тонкопленочных покрытий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения фазового состава образцов систем $\text{MgF}_2\text{--AlF}_3$ и $\text{MgF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ и параметров решетки базового материала (стандарта), MgF_2 представлены в табл. 2.

Таблица 2

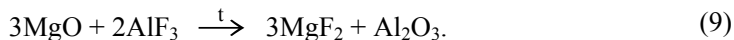
Фазовый состав и структура композитов на основе MgF_2

Тип образца	Фазовый состав	Параметры решетки MgF ₂ , Å	
		a	c
Чистый MgF ₂			
Исходный материал	MgF ₂	4.619	3.049
Остаток после испарения	MgF ₂	4.619	3.049
Покрытие	MgF ₂	4.611	3.038
Система MgF ₂ – AlF ₃			
Исходный материал	MgF ₂ , AlF ₃ , α-Al ₂ O ₃ (следы)	4.619	3.050
Остаток после испарения	MgF ₂ , AlF ₃ , α-Al ₂ O ₃ (следы)	4.620	3.049
Покрытие	MgF ₂ +рентгеноаморфн.	4.617	3.035
Система MgF ₂ – Na ₃ AlF ₆ (5.0 % мол.)			
Исходный материал	MgF ₂ , NaMgF ₃ +рентгеноаморфн.	4.619	3.049
Остаток после испарения	MgF ₂ , NaMgF ₃ +рентгеноаморфн.	4.620	3.050
Покрытие	рентгеноаморфное		
Система MgF ₂ – Na ₃ AlF ₆ (62.7 % мол.)			
Исходный материал	MgF ₂ , NaMgF ₃ , Na ₃ AlF ₆ +рентгеноаморфн.	4.616	3.054
Остаток после испарения	NaMgF ₃ , Na ₃ AlF ₆ +рентгеноаморфн.	-	-
Покрытие	рентгеноаморфное		

Как и следовало ожидать, синтезированный материал магний фторид, как и остаток, после его испарения состоит лишь из одной фазы – тетрагонального MgF_2 с параметрами решеток, близкими к стандартным значениям и практически совпадающими между собой. Тонкопленочное покрытие имеет кристаллическую структуру того же типа, однако с уменьшенными параметрами решетки MgF_2 . Возможно, это обусловлено внутренними напряжениями в покрытии, а также нельзя исключить эффект наноструктурирования.

Иной фазовый состав имеют образцы системы $\text{MgF}_2\text{--AlF}_3$. Во-первых, уже заметным становится искажение параметров решеток MgF_2 . Естественным является наличие фазы AlF_3 ; однако, несколько неожиданно появление дополнительной фазы, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, отсутствующей в исходном AlF_3 . Возможно, она возникает при повторном совместном прокаливании (спекании и плавлении) MgF_2 и AlF_3 .

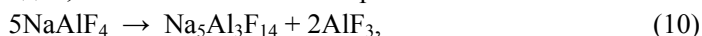
Одним из источников появления Al_2O_3 может быть обменная реакция между примесью MgO , скрытой в матрице MgF_2 , и фторидом алюминия по схеме:



Термодинамическая оценка указанной реакции ($\Delta H_{298}^0 = -224 \text{ кДж/моль}$) подтверждает принципиальную возможность ее протекания. Прогнозирование с позиций концепции кислотности -основности, а именно, оценка разностей фактора основности ($\Delta B_1 = 0.291$ и $\Delta B_2 = 0.108$) также говорят в пользу ее значительной вероятности. Возможность подобного рода обменных реакций с "извлечением" MgO в менее реакционноспособную форму показана нами ранее и для других систем на основе фторида магния [13,14]. Покрытие

состоит из кристаллической фазы MgF_2 и аморфной компоненты (скорее всего, AlF_3), причем, параметры решетки первой также значительно отличаются от стандартных значений.

Образцы системы $\text{MgF}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$, содержащие малые (5.0 % мол.) и значительные (62.7 % мол.) количества второго компонента, несколько различаются своим фазовым составом; он, очевидно, определяется протеканием реакции (8) между компонентами, а также избытком непрореагировавшего компонента. Второй из продуктов этой реакции, а именно, NaAlF_4 , очевидно, исчезает из-за полного разложения по схеме:



продукты которого, по-видимому, находятся в рентгеноаморфном состоянии. Наличие фазы MgF_2 при значительном избытке Na_3AlF_6 , очевидно, обусловлено неполнотой протекания реакции (8). В то же время, после интенсивной термообработки при термическом испарении эта фаза исчезает. Параметры решеток фазы MgF_2 во всех случаях достаточно искажены. Неудивительно, что в случае системы $\text{MgF}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$ покрытия целиком рентгеноаморфны, поскольку их основу, видимо, составляют NaAlF_4 с низкой $T_{\text{усл.}}$ (табл. 1) либо продукты разложения этого нестабильного в твердом состоянии соединения. Оптические и эксплуатационные параметры покрытий на основе исследуемой системы весьма различаются (табл. 3).

Таблица 3

Оптические и эксплуатационные свойства покрытий,
полученных из систем на основе MgF_2

Система	Показатель преломления	Коэффициент рассеяния, %	Механическая прочность, число оборотов (группа)	Термостойкость
MgF_2	1.38	0.04-0.06	2500 (1)	+
$\text{MgF}_2 - \text{AlF}_3$	1.40	0.02-0.05	1000 (3)	+
$\text{MgF}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$, 5.0 % мол.	1.38	0.08-0.10	1000 (3)	+
$\text{MgF}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$, 62.7 % мол.	1.39	0.08-0.10	1500 (2÷3)	+

Так, значения показателя преломления ($1.38 \div 1.40$) покрытий близки к таковым для MgF_2 и AlF_3 , заметно отличаясь от соответствующего значения для Na_3AlF_6 , что косвенно указывает на состав и структуру покрытий.

Покрытие, полученное из образца системы $\text{MgF}_2 - \text{AlF}_3$, содержащее в своем составе MgF_2 , заметно уступает по механической прочности покрытию, полученному из чистого MgF_2 (группа 3 и 1, соответственно), что, видимо, связано со значительным содержанием AlF_3 в нем.

В то же время оно отличается меньшим коэффициентом оптического рассеяния, возможно, благодаря реакции (9) с "устранением" MgO . Покрытия, полученные из образцов систем $\text{MgF}_2 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$, практически не различаются своими оптическими свойствами; в то же время механическая прочность покрытия, полученного из богатого криолитом образца, обладает более высокой механической прочностью.

ВЫВОДЫ

Система $\text{MgF}_2 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$ представляет значительный интерес с точки зрения моделирования и прогнозирования на основе концепции кислотности -

основности. В то же время, прикладное значение системы для оптического материаловедения является неопределенным в связи со значительным различием летучести компонентов и недостаточно высокой термической прочностью образующихся в ней сложных фторидов.

Досліджено характер фазових рівноваг у системах $MgF_2 - AlF_3$ і $MgF_2 - Na_3AlF_6$ і проведено їхнє обґрунтування з позицій концепції кислотності – основності. Установлено, що добавки легколетких фторидів алюмінію (AlF_3 , Na_3AlF_6) сприяють одержанню рентгеноаморфних покриттів з меншою, ніж у вихідного MgF_2 , механічною міцністю.

Ключові слова: фториди металів, фазовий склад, кислотно-основна взаємодія, тонкоплівкові покриття.

Character of phase equilibria in systems $MgF_2 - AlF_3$ and $MgF_2 - Na_3AlF_6$ is investigated and their substantiation from positions of the concept of acidity – alkalinity is carried out. It is established that additives of volatile aluminium fluorides (AlF_3 , Na_3AlF_6) promote reception of X-ray amorphous coatings with smaller, than at initial MgF_2 , mechanical strength.

Keywords: fluorides of metals, phase composition, the acid-alkaline interaction, thin-film coatings.

1. Окатов М.А. Справочник технолога-оптика / М.А.Окатов, Э.А.Антонов, А.Байгожин. // Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Политехника, 2004. – 679 с.
2. Абильшиитов Г.А. Технологические лазеры: Справочник в двух томах. Т.2 / Г. А. Абильшиитов, В. Г. Гонтарь, Ю. А. Горохов и др. // Под общ. ред. Абильшиитова Г. А. М.: Машиностроение, 1991. – 436 с.
3. Петровский Г.Т. Оптические кристаллы и поликристаллы / Г.Т. Петровский, С.Н. Бороздин, В.А. Демиденко, и др.// Оптический журнал. – 1993. – Т.60, №11. – С.77-93.
4. Friz M and Waibel F. Coating materials / article_coating_materials_12 June 00.pdf.-P.105-130.
5. Окатов М. А. Справочник технолога-оптика / М. А. Окатов, Э. А. Антонов, А. Байгожин. // Под ред. М.А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Политехника, 2004. – 679 с.
6. Коршунов Б. Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах В. В. Сафонов, Д. В.Дробот. – М.: Металлургия, 1979. – 182 с.
7. Коршунов Б. Г. Галогенидные системы. / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафронов. – М.: Металлургия, 1984 – 304 с.
8. Коршунов Б. Г. Галогениды. Диаграммы плавкости. Справочник / Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов. – М.:Металлургия, 1991. – 288 с.
9. Зинченко В. Ф. Оптимизация состава пленкообразующих материалов и свойств тонкопленочных покрытий интерференционной оптики на основе принципа основности–кислотности / В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин., В. П. Соболев // Оптический журнал. – 2012. – Т.79, №7. – С. 75-83.
10. Зинченко В. Ф. Основность-кислотность и растворимость фторидов и оксидов металлов в солевых расплавах / В. Ф. Зинченко, Е. В. Тимухин, С. А. Павлинчук // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 10. – С. 1100-1104.
11. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. -М.: -Химия, 1987, 696 с.
12. Зинченко В. Ф. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ / В. Ф. Зінченко, Н. П. Єфреюшина, Г. І. Кочерба и др.// Фізика і хімія твердого тіла.–2001.–Т.2, №3.–С.351–360
13. Зинченко В. Ф. Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) / В. Ф. Зінченко, В. П. Соболев, Г. І. Кочерба и др.// Фізика і хімія твердого тіла.–2007.–Т.8, №3.–С.441-450.
14. Zinchenko V. Fluorides of some s-, p-, d-, and f-metals as perspective materials for interference optics: present status and development / V. Zinchenko // Journal of Fluorine Chemistry. – 2010. – V. 131, iss. 2. – P.159-164.

УДК 616-77/617-3/577.181.5/577.181.24

О. М. Отиченко, Т. Є. Бабутина, О. М. Будиліна,
Л. С. Проценко, І. В. Уварова

НАВАНТАЖЕНІ АНТИБІОТИКОМ БІОМАТЕРІАЛИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ БІОГЕННОГО ГІДРОКСИПАТИТУ З ФЕРОМАГНІТНИМИ ДОБАВКАМИ

ОТИЧЕНКО Оксана Миколаївна — провідний інженер, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (ІПМ НАН України), вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна, р. т. +38(044)4243364, 8(095)1202905, e-mail: Ciliega0402@ukr.net; **БАБУТИНА Тетяна Євгенівна** — науковий співробітник, ІПМ НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна, e-mail: babutina@ukr.net; **БУДИЛІНА Ольга Миколаївна** — науковий співробітник, ІПМ НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна, р. т. +38(044)4246123; **ПРОЦЕНКО Людмила Семенівна** — науковий співробітник, ІПМ НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна, р. т. +38(044)4246123; **УВАРОВА Ірина Володимирівна** — д.т.н., завідувача відділом, ІПМ НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна, р. т. +38(044)4242581; д. т. +38(044)4401884; м. т. +38(067)9169742, e-mail: uvarovaira@ukr.net

Показано можливість використання композиційних матеріалів біологічного походження, і зокрема, біогенного гідроксиапатиту (БГА) з феромагнітними домішками та без них, в якості накопичувача антибіотиків широкого спектру дії для потреб ортопедії та травматології. Встановлено, що нелегований зразок у порівнянні з легованим має меншу швидкість біорезорбції, особливо за перші 2 дні перебування у модельному середовищі – 0,70 % мас./добу та 1,11 % мас./добу відповідно. При цьому обидва матеріали мають однакову тенденцію до максимального насичення антибіотиком за 2 год, однак композиційна система БГА/Fe₃O₄ має вдвічі менше значення адсорбційної активності у порівнянні з БГА.

Ключові слова: біогенний гідроксиапатит, феромагнітні домішки, біорезорбція, адсорбційна активність, цефтріаксон.

ВСТУП

Пошук можливостей та розробка способів відновлення і заміщення пошкоджених у результаті механічних травм, вроджених аномалій чи хірургічних втручань [1] кісткових тканин не втрачає своєї актуальності вже кілька десятиліть [2–5]. При цьому одним із найважливіших етапів у остеопластиці є вибір матеріалів із високою біологічною сумісністю. До них передусім відносять гідроксиапатит (ГА), як основну мінеральну складову кісткової тканини, який, однак, має лише остеокондуктивні властивості [5, 6]. Водночас, у більшості випадків для покращення тих чи інших властивостей, його використовують як основу при виготовленні композиційних систем із такими різноманітними домішками, як Ag [7–10], Si [11, 12], Fe [5, 13] та їхні сполуки, біоскло [14] тощо.

У медичній практиці вказані вище композиційні біоматеріали на основі ГА широко застосовують як складові частини: підкладки (scaffolds) [1]; покриття на металевих імплантатах [13, 15, 16]; матеріали-заповнювачі (порошок, гранули) незначних кісткових дефектів, що не піддаються значному навантаженню [5]. Магнітні наночастинки та суспензії на їх основі

використовуються для діагностики різних захворювань на ранніх стадіях, при очищенні та сепарації різних біологічних субстанцій, терапії злоякісних новоутворень, адресній доставці ліків [17–20].

У системі БГА / Fe_3O_4 магнетит виступає в ролі магніточутливої складової з реакційно-здатною поверхнею, яка потенційно дозволяє реалізувати хімічний дизайн та конструювати необхідну архітектуру поліфункціонального нанокompозиту, тоді як ГА – у ролі шару-стабілізатору [21]. Між поверхнею керамічного імплантату та довколишніми тканинами відбувається активна взаємодія, у результаті якої імплантат піддається біологічній резорбції з формуванням кісткової тканини [4, 22]. У випадку імплантації взаємодія такого матеріалу з довколишніми тканинами зумовлюється не лише виділенням характерних для ГА іонів Ca^{2+} , PO_4^{4-} , а й іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} , які слугуватимуть додатковим мікроелементом. Це також сприятиме контрастуванню зображення при КТ-, ЯМР- чи МРТ-дослідженнях відновлених повноцінних кісткових тканин.

У зв'язку зі значним зростанням кількості імплантацій у хірургічній ортопедії, травматології та стоматології, зусилля вчених наразі зосереджені не лише на фізико-механічних властивостях біоматеріалів, а й на вивченні взаємодії бактерій із поверхнею імплантату і розробці сучасних матеріалів, які б протидіяли їх адгезії та розвитку гнійно-запальних ускладнень [23]. Одним із варіантів вирішення цієї проблеми є адсорбція антибіотиків широкого спектру дії на поверхнях імплантованих біоматеріалів [24–26].

Метою цієї роботи є:

- дослідження взаємодії чистого і легованого магнетитом БГА з антибіотиком широкого спектру дії;
- встановлення ступеня впливу феромагнітних домішок на адсорбційну активність композиційних систем типу БГА/ Fe_3O_4 .

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Вихідним матеріалом для досліджень використано порошок «Остеоapatит керамічний»[®] (Україна) – біоматеріал, одержаний з кісткової тканини великої рогатої худоби [27]. Легування зазначеного матеріалу проводили шляхом введення біогенного гідроксиapatиту безпосередньо в процесі одержання оксалату заліза: стабілізовану сумішшю цукрози та ізопропанолу гідросуспензію БГА змішували з розчинами залізного купоросу і дигідрату щавлевої кислоти. В результаті цієї взаємодії дигідрат оксалату заліза осідав на поверхнях частинок вихідного матеріалу. Кількість реагентів обирали з розрахунку на одержання у кінцевому підсумку не більше 1,5 % мас. заліза [28, 29]. У подальшому проводили фільтраційне зневоднення та просушування цієї конденсаційної дисперсної системи з наступним низькотемпературним термолізом у відновлювальному вуглеводневому середовищі протягом 2 годин при $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ (нижче точки Кюрі T_K , яка для магнетиту дорівнює $572\text{ }^\circ\text{C}$). Особливістю термообробки виготовленої суміші за таких умов є використання автономного вуглеводневого середовища, яке утворюється за рахунок термодеструкції високомолекулярних вуглеводнів при вказаній температурі. Розклад оксалату заліза відбувається до бажаного фазового складу, а саме магнетиту, при збереженні його у нанодисперсному стані [30].

Вміст заліза, кальцію та фосфору в досліджуваних порошках визначали фотоколориметричним методом із використанням приладу «ФЕК-56М» (Росія). Кількість загального вуглецю встановлювали із застосуванням

експрес-аналізатора «АН-7529» (Білорусь). Значення питомої поверхні порошкових біоматеріалів встановлювали методом теплової десорбції азоту з використанням установки «МРР2» (Чехія). Фазовий склад визначали, використовуючи рентгенівський дифрактометр «ДРОН 3,0» (Росія), у CoK_α -випромінюванні.

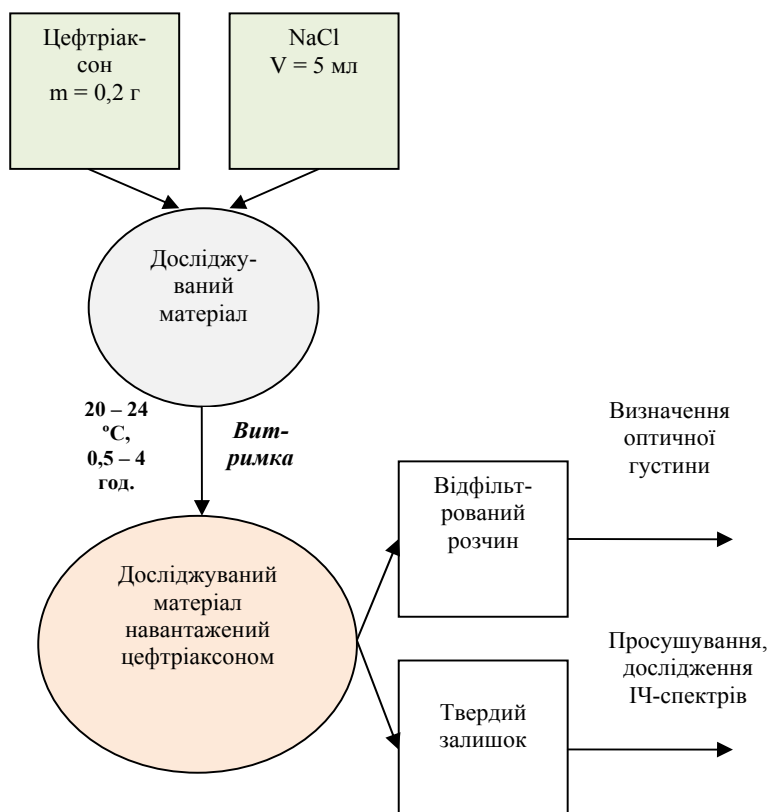


Рис.1. Схема дослідження адсорбційної активності біоматеріалів

Дослідження питомої втрати маси проводили в експерименті *in vitro* шляхом занурення порошків у ізотонічний фізіологічний 0,9%-й розчин NaCl («Arterium», Україна) за термостатичних умов при температурі, подібній до нормальної температури тіла людини (36,5–37 °C), на 2, 5 та 7 діб. Швидкість розчинності, як характеристики питомої втрати маси, визначали за формулою (1):

$$Q_p = \frac{\Delta m}{m_{ob} \cdot t} \cdot 100, \quad (1)$$

де Δm – зміна маси зразка за час перебування у модельному середовищі, г; m_{ob} – початкова маса зразка, г; t – час перебування зразка у модельному середовищі, діб [31].

Адсорбційну активність одержаних зразків визначали із використанням цефтріаксону (Ceftriaxon®, «Arterium», Україна) – β -лактамного напівсинтетичного антибіотика широкого спектру дії. Розчини антибіотика були приготовані безпосередньо перед експериментом за розробленою авторами

цієї статті методикою з урахуванням періоду його напіввиведення (рис. 1). Розчинником обрано 0,9%-й розчин NaCl («Arterium», Україна).

Концентрацію антибіотика визначали з використанням фотоелектроколориметра «ФЕК-56М» за калібрувальним графіком залежності оптичної густини розчинів цефтріаксону від їхньої концентрації. Адсорбційну активність стосовно цефтріаксону визначали за формулою (2):

$$X = \frac{(C_1 - C_2 K) 0,005}{m}, \tag{2}$$

де C_1 – масова концентрація вихідного розчину антибіотика, мг/л; C_2 – масова концентрація розчину антибіотика після контактування з матеріалом, мг/л; K – коефіцієнт розбавлення розчину, взятого для аналізу; m – маса зразка, г; 0,005 – об’єм розчину антибіотика взятого для дослідження, мл.

Масу зразків вимірювали на аналітичних вагах «OHAUS Pioneer PA214C» («OHAUS Corporation», Китай) із точністю до 0,0001 г.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Технологічний процес виготовлення будь-яких матеріалів передбачає стадію контролю хімічного складу. Вміст заліза та вуглецю в досліджуваних матеріалах наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати хімічного аналізу досліджуваних матеріалів

Матеріал	Вид термообробки	Вміст елементів, % мас.	
		Fe	C
БГА		0,08	0,30
БГА/Fe ₃ O ₄	вуглеводневе середовище, 500 °С, 2 год	0,81	0,73

Наведені значення вмісту елементів корелюють із даними рентгенофазового аналізу (рис. 2), відповідно до якого, крім основних піків БГА та магнетиту, дифрактограми відображають вміст вуглецю, переважно у модифікації C, із незначними включеннями графену, котрі виникають внаслідок термообробки у вуглеводневому середовищі.

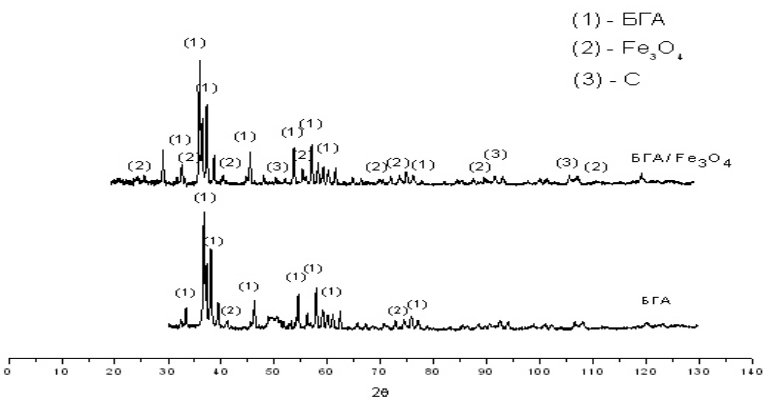


Рис. 2 . Дифрактограми досліджуваних порошкових матеріалів

Як зазначають автори роботи [32], така незначна кількість зазначеного елемента при імплантації до організму не призведе до значного дистрофічно-атрофічного процесу, оскільки навіть повністю вуглецеві матеріали не спричинювали клітинної інфільтрації як біля імплантату, так і по всій зоні видимості.

Характер імовірного поведіння БГА та БГА/Fe₃O₄ у живому організмі досліджували шляхом визначення величини біорезорбції в експерименті *in vitro* протягом 2, 5 та 7 діб при температурі, аналогічній до нормальної температури тіла людини (36,5–37 °C). Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення розчинності порошків в експериментах *in vitro*

Матеріал	Середовище термообробки	Розчинність, % мас./добу		
		2 доби	5 діб	7 діб
БГА (<160 мкм)	–	0,70	0,29	0,24
БГА/Fe ₃ O ₄	вуглеводневе середовище, 500 °C, 2 год	1,11	0,34	0,25

Різниця у величинах швидкості розчинності може бути пов'язана не тільки з присутністю домішок оксидів заліза, а й із відмінностями у величинах питомої поверхні порошків: 5,35 м²/г для БГА та 8,82 м²/г для БГА/Fe₃O₄.

Хімічний аналіз фільтратів показав, що за перші 2 доби перебування порошків у фізіологічному розчині БГА втрачає масу за рахунок кальцію (0,33 мг) та фосфору (0,02 мг), тоді як композиційна система БГА/Fe₃O₄ – за рахунок кальцію (0,34 мг), фосфору (0,02 мг) і заліза (0,073 мг). На 5-ту добу у фільтраті БГА були присутні лише 0,39 мг кальцію та незначна кількість фосфору (сліди). Фільтрат же БГА/Fe₃O₄ характеризувався 0,44 мг кальцію та 0,01 мг заліза. На 7-му добу в фільтраційних розчинах обох порошків спостерігалось 0,49–0,52 мг кальцію, що відповідає даним табл. 2.

Для визначення адсорбційної активності досліджуваних матеріалів щодо цефтріаксону було обрано мінімальну концентрацію 4000 мг/л. Маса порошку для кожного експерименту складала 0,2 г. Результати дослідження наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Адсорбційна активність досліджуваних матеріалів

Матеріал	Адсорбційна активність, мг/г				
	0,5 год	1 год	2 год	3 год	4 год
БГА (<160 мкм)	380	650	880	667	480
БГА/Fe ₃ O ₄ вуглеводневе середовище, 500 °C, 2 год	350	300	380	280	0

З даних табл. 3 бачимо, що наявність феромагнітних домішок у біоматеріалі призводить до зменшення адсорбційної активності щодо цефтріаксону майже вдвічі. Це можна пояснити меншою адсорбційною активністю самих домішок магнетиту, що не пройшли попередню активацію в деяких розчинах, як на це вказувалося в роботі [33], а також агрегацією їхніх частинок за рахунок великої питомої поверхні [17]. Крім того, на величину адсорбції можуть впливати залишки вуглецю.

ВИСНОВКИ

У результаті експериментальних досліджень встановлено, що використання конденсаційного фізико-хімічного методу легування з подальшим низькотемпературним термолізом у відновлювальному вуглеводневому середовищі дає можливість отримати композиційну систему БГА/ Fe_3O_4 , яка має більшу швидкість біорезорбції (1,11 % мас./добу) за перші 2 доби перебування у модельному середовищі порівняно з нелегованим БГА (0,70 % мас./добу). При цьому аналіз фільтратів обох матеріалів показав, що така різниця зумовлена не лише відмінностями у питомих поверхнях порошків, а й присутністю Fe (0,07 мг). Зменшенню адсорбційної активності щодо антибіотика широкого спектру дії у часовому проміжку 0,5–4 год можна запобігти попередньою активаційною обробкою готових композитів, як це рекомендовано в роботі [33].

Для обох досліджених матеріалів, при різних за модулем значеннях, характерна тенденція до збільшення адсорбції за перші 2 год із подальшим зменшенням. Максимальна кількість антибіотика для БГА становить 880 мг/г, а для БГА/ Fe_3O_4 – 380 мг/г, і цього цілком достатньо для профілактики інфікування ранової поверхні при імплантації.

Показана возможность использования композиционных материалов биологического происхождения, и в частности, биогенного гидроксиапатита (БГА) с ферромагнитными добавками и без них, в качестве накопителя антибиотиков широкого спектра действия для потребностей ортопедии и травматологии. Установлено, что нелегированный образец по сравнению с легированным имеет меньшую скорость биорезорбции, особенно за первые 2 суток пребывания в модельной среде – 0,70 % масс./сутки и 1,11 % масс./сутки соответственно. При этом оба материала имеют одинаковую тенденцию к максимальному насыщению антибиотиком за 2 ч, однако композиционная система БГА/ Fe_3O_4 имеет вдвое меньшее значение адсорбционной активности по сравнению с БГА.

Ключевые слова: биогенный гидроксиапатит, ферромагнитные добавки, биорезорбция, адсорбционная активность, цефтриаксон.

The possibility of using the composite materials of biological nature, in particular biogenic hydroxyapatite (BHA) with magnetic additives and without it, as broad spectrum antibiotic carrier for orthopedics and traumatology was shown. It was found that the unalloyed sample being in the model medium has a lesser velocity of bioresorption (0.70 % mass./ day) especially in a first 2 days than alloyed sample (1.11 % mass./ day). At the same time both materials have an identical tendency into maximal saturation by antibiotic for 2 hours, however the composite system BHA / Fe_3O_4 has a twice less value of adsorption activity compared with BHA.

Keywords: biogenic hydroxyapatite, ferromagnetic additions, bioresorption, adsorption activity, ceftriaxon.

1. Кузнецова Д. С. Костные имплантаты на основе скаффолдов и клеточных систем в тканевой инженерии (обзор) / Д. С. Кузнецова, П. С. Тимашев, В. Н. Баграташвили и др. // Современные технологии в медицине. – 2014. – Т. 6, №4. – С. 201 – 212.
2. Elliott J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates: studies in inorganic chemistry. – Amsterdam: Elsevier, 1994. – 389 p.
3. White T. J. Structural Derivation and Crystal Chemistry of Apatites / T. J. Webster, D. ZhiLi // Acta Crystallographica. – 2003. – Vol. 59. – P. 1 – 16.
4. Zhang L. Nanotechnology and Nanomaterials: promises for improved tissue regeneration / L. Zhang, T. J. Webster // Nano Today. – 2009. – No. 4. – P. 66 – 88.
5. Panseri S. Magnetic Hydroxyapatite Bone Substitutes to Enhance Tissue Regeneration: evaluation *in vitro* using osteoblast-like cells and *in vivo* a bone defect / S. Panseri, C. Cunha, C. D'Alessandro et. al. // PLoS ONE. – 2012. – Vol. 7, No. 6. – P. 1 – 8.

6. Пилипчук Є. В. Синтез та властивості нанокompозитів Fe_3O_4 / гідроксиапатит /памідроновна кислота/діетилентріамінпентаоцтова кислота / Gd^{3+} / Є. В. Пилипчук, Ю. О. Зубчук, А. Л. Петрановська та ін. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, №3. – С. 326 – 335.
7. Blokhuis T. J. Properties of Calcium Phosphate Ceramics in Relation to their *in vivo* Behavior / T. J. Blokhuis, M. F. Termaat, F. C. den Boer et. al. // The Journal of Trauma. – 2000. – Vol. 48, No. 1. – P. 179 – 186.
8. Мирончик О. В. Структурні характеристики та бактерицидні властивості гідроксиапатиту, збагаченого сріблом / О. В. Мирончик, Н. В. Ульянич, І. В. Уварова та ін. // Наноструктурное материаловедение. – 2012. - №2. – С. 69 – 75.
9. Klassen H.J. A Historical Review of the Use of Silver in the Treatment of Burns, II. Renewed Interest for Silver // Burns. – 2000. - Vol. 26, No. 2. – P. 131 – 138.
10. Popa C. L. Influence of Thermal Treatment on the Antimicrobial Activity of Silver-Doped Biological Apatite / C. L. Popa, C. S. Ciobanu, G. Voicu et. al. // Nanoscale Research Letters. – 2015. – No. 10(1). – P. 502 – 512.
11. Sych O. Si-Modified BHA Bioceramics as a Drug Delivery System: effect of modification method on structure and Rifampicin release / O. Sych, N. Pinchuk, V. Klymenko et. al. // Processing and Application of Ceramics. – 2015. - Vol. 9, Iss. 3. – P. 125 – 129.
12. Bajić M. P. Direct pulp capping with novel nanostructural materials based on calcium silicate systems and hydroxyapatite / M. P. Bajić, V. Petrović, V. O. Galić et. al. // Serbian Dental Journal. – 2016. – Vol. 63, No. 4. – P. 183 – 188.
13. Rau J. V. Fe-Doped Hydroxyapatite Coatings for Orthopedic and Dental Implant Applications / J. V. Rau, I. Cacciotti, A. De Bonis et. al. // Applied Surface Science. – 2014. - No. 307. – P. 301 – 308.
14. Skorokhod V. V. Porosity and Bioactivity of Hydroxyapatite-Glass Composites / V. V. Skorokhod, L. A. Ivanchenko, N. D. Pinchuk et. al. // Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, No. 2. – P. 1 – 8.
15. Li Y. Iron (III) and Manganese (II) Substituted Hydroxyapatite Nanoparticles: characterization and cytotoxicity analysis / Y. Li, C. T. Nam, C. P. Ooi // Journal of Physics (Conference Series). – 2009. - No. 187. – P. 1 – 8.
16. Tran N. Increased Osteoblast Functions in the Presence of Hydroxyapatite-Coated Iron Oxide Nanoparticles / N. Tran, T. J. Webster // Acta Biomaterialia. – 2011. – No. 7. – P. 1298–1305.
17. Márquez F. Preparation of Hollow Magnetite Microspheres and their Applications as Drugs Carriers / F. Márquez, G. M. Herrera, T. Campo et. al. // Nanoscale Research Letters. – 2012. - No. 7. – P. 210 – 219.
18. Головин Ю. И. Новые наномеханические подходы к адресной доставке лекарств и управлению их активностью на молекулярном уровне с помощью магнитных наночастиц // Вестник ТГК. – 2013. - Т. 18, №4. – С. 1954 – 1960.
19. Tapan K. J. Biodistribution, Clearance, and Biocompatibility of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles in Rats / K. J. Tapan, M. K. Reddy, M. A. Morales et. al. // Molecular pharmaceutics. – 2008. - Vol. 5, No. 2. – P. 316 – 327.
20. Prijic S. Increased Cellular Uptake of Biocompatible Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles into Malignant Cells by an External Magnetic Field / S. Prijic, J. Scancar, R. Romih et. al. // J. Membrane Biol. – 2010. - No. 236. – P. 167 – 179.
21. Филатов С. А., Кучинский Г. С., Лале Дж. М.и др. Допированные и декорированные углеродные наноматериалы для систем накопления энергии // Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС–2012): тезисы IV Междунар. науч. конф. 19–22 нояб. 2013 г., Киев, 2012. – С. 48.
22. Lu X. Theoretical Analysis of Calcium Phosphate Precipitation in Simulated Body Fluid / X. Lu, Y. Leng // Biomaterials. – 2005. - No. 26. – P. 1097 – 1108.
23. Ploux L. Bacteria/material interfaces: role of the material and cell wall properties / L. Ploux, A. Ponche, K. Anselme // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2008. - Vol. 24, No. 13–14. – P. 2165–2201.
24. Montali A. Antibacterial coating systems / A. Montali // Injury, Int. J. Care Injured. – 2006. – No. 37. – P. 581 – 586.
25. Guo Ya-J. Bactericidal property and biocompatibility of gentamicin-loaded mesoporous carbonated hydroxyapatite microspheres / Ya-J. Guo, T. Long, W. Chen at. al. // Materials Science and Engineering. – 2013. - No. 33. – P. 3583 – 3591.

26. *Otychenko O. M.* Adsorption features of the substances with different molecular mass on biogenic hydroxyapatite doped by nanomagnetite / O. M. Otychenko, T. Ye. Babutina, O. R. Parkhomey et. al. // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. – 2017. - Vol. 15, No. 1. – P. 185 – 192.
27. *Пат. 61938 U* Україна, МПК А61К35/32,33/00,6/02, А61Р19/00 (2003). Гідроксіапатит і спосіб його одержання (варіанти) / Е.П. Подрушняк, Л.А. Іванченко, В.Л. Іванченко. – № 99095233; заявл. 21.09.1999; опубл. 15.12.2003, Бюл. № 12. – 7 с.
28. *Пат. 26584 U* Україна, МПК В 22 F 9/26 (1999). Спосіб одержання високодисперсного порошку заліза / Т.М. Швець, Н.Ф. Кушевська, Т.С. Максименко. – № 95031196; заявл. 16.03.1995; опубл. 11.10.1999, Бюл. № 6. – 4 с.
29. *Otychenko O. M.* Influence of Thermolysis in the Nitrogen Medium on Physicochemical Properties of Medical Using Material Based on Biogenic Hydroxyapatite / O. M. Otychenko, T. Ye. Babutina, O. R. Parkhomey et. al. // *Chemistry, Physics and Technology of Surface*. – 2017. – Vol. 8, No. 1. – P. 10–17.
30. *Пат. 14380 U* Україна, МКІ 8 F 22/6 (2014). Спосіб одержання нанодисперсного феромагнітного порошку / Т. Є. Бабутина, О. А. Івашенко, А. О. Перекос, І. В. Уварова. – № 105662; заявл. 05.12.2011; опубл. 10.06.2014, Бюл. 11. - 5 с.
31. *Отиченко О. М.* Вплив попередньої магнітної обробки на динаміку розчинності композиційного гідроксіапатитного матеріалу / О. М. Отиченко, Н. Д. Пінчук, О. Р. Пархомей та ін. // *Наноструктурное материаловедение*. – 2014. - № 2. – С. 45–52.
32. *Гурин И. В.* Получение длиномерных каталитических образований углерода и изучение их биосовместимости / И. В. Гурин, Б. П. Введенский, В. А. Гурин и др. // *Біотехнологія*. – 2011. - Т. 4, № 2. – С. 54–60.
33. *Уварова І. В.* Наноматеріали медичного призначення / І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець ТА ІН. – К. : Наук. Думка, 2014. – 416 С.

УДК 669.1.017:669.141.232:669.786:669.781

**Э. В. Парусов, А. Б. Сычков, И. Н. Чуйко,
Л. В. Сагура, А. И. Сивак, Т. Н. Голубенко**

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТАЛИ НА ОБРАЗОВАНИЕ
БЕЙНИТО-МАРТЕНСИТНЫХ УЧАСТКОВ В СТРУКТУРЕ БУНТОВОГО
ПРОКАТА СВАРОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

ПАРУСОВ Эдуард Владимирович – к-т техн. наук, заведующий отделом, Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова, г. Днепр, пл. Ак. Стародубова, 1, Украина, р.т. +38056 776 82 28; **СЫЧКОВ Александр Борисович** – д-р техн. наук, профессор, Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, Россия, р.т.+7 919 348 66 84; **ЧУЙКО Игорь Николаевич** – к-т техн. наук, старший научный сотрудник, Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова, г. Днепр, пл. Ак. Стародубова, 1, Украина, р.т.+38056 776 82 28, м.т. 050595859 7; e-mail: ichuyko@mail.ru; **САГУРА Людмила Владимировна** – к-т техн. наук, старший научный сотрудник, Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова, г. Днепр, пл. Ак. Стародубова, 1, Украина, р.т. +38056 776 82 28, e-mail: slv_metal@mail.ru; **СИВАК Анна Ивановна** – научный сотрудник, Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова, г. Днепр, пл. Ак. Стародубова, 1, Украина, р.т. +38056 776 82 28; **ГОЛУБЕНКО Татьяна Николаевна** – к-т техн. наук, старший научный сотрудник, Институт черной металлургии им. З. И. Некрасова, г. Днепр, пл. Ак. Стародубова, 1, Украина, р.т.. +38056 776 82 28, e-mail: sumer@i.ua.

Показано, что основными принципами повышения технологической пластичности бунтового проката сварочного назначения являются: уменьшение общей степени легирования твердого раствора за счет снижения (в рамках требований нормативной документации) содержания в стали углерода, марганца и кремния; снижение микродеформации кристаллической решетки феррита и плотности дислокаций за счет уменьшения в твердом растворе количества атомов внедрения – азота, что достигается связыванием азота бором в мелкодисперсный нитрид бора при соотношении содержания бора и азота, близком к стехиометрическому.

Ключевые слова: бунтовой прокат, микроструктура, углеродный эквивалент

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует несколько технологических способов производства сварочной проволоки из горячедеформированного бунтового проката низкоуглеродистых кремнемарганцевых сталей Св-08Г2С, Св-08ГС (по ГОСТ 2246-70) и SG1, SG2, SG3 (по DIN 8559) [1]. При подготовке металла к холодной деформации (волочению) традиционная технология предусматривает удаление поверхностной окалины химическим способом и последующую переработку бунтового проката диаметром 5,5 мм в проволоку диаметром 2,0...0,8 мм с использованием дополнительной термической обработки – отжига. Однако такая технологическая схема производства сварочной проволоки является неэффективной и энергозатратной, имеет значительную продолжительность технологического цикла, требует использования большого количества энергоресурсов, вспомогательного оборудования, производственных площадей, повышения численности обслуживающего персонала, а также

является экологически небезопасной в виду необходимости утилизации травильных растворов.

Современная прогрессивная технологическая схема подразумевает использование механического удаления окалины с поверхности проката, последующей деформацией по схеме прямого волочения (без проведения отжига), совмещенного с электрохимическим омеднением поверхности проволоки готового профилера размера диаметром 1,6...0,8 мм. Преимущества такой технологической схемы производства сварочной проволоки очевидны – сокращение затрат при отказе от кислотных растворов, снижение энергетических затрат за счет исключения термической обработки промежуточной заготовки, улучшение экологической чистоты производственного процесса.

Использование современной технологической схемы производства сварочной проволоки предъявляет более жесткие требования к качественным показателям исходного сырья (бунтового проката). Как известно, низкоуглеродистая кремнемарганцевая сталь сварочного назначения относится к мультифазным сталям и имеет феррито-бейнито-мартенситную структуру [2]. Наличие бейнито-мартенситных участков (БМУ) в структуре проката оказывает существенное влияние на его технологическую пластичность – способность к практически безобрывному волочению в проволоку диаметром до 0,8 мм с суммарным относительным обжатием до 98 %. Формирование однородной феррито-перлитной структуры стали, содержащей в минимальном количестве БМУ, является главной отличительной особенностью такого бунтового проката.

Для понимания особенностей процессов структурообразования в стали марки Св-08Г2С следует руководствоваться направленностью влияния базовых и примесных химических элементов на особенности распада аустенита при непрерывном охлаждении проката.

Низкоуглеродистая кремнемарганцевая сталь является сложным по химическому составу сплавом. Кроме основы – железа, в ней присутствуют химические элементы, содержание которых обусловлено технологическими особенностями производства и потребительскими свойствами (углерод, марганец, кремний), невозможностью их полного удаления (сера, фосфор, кислород, водород, азот), сопутствующими примесями, переходящими в сталь из шихтовых материалов (никель, хром, медь).

Углерод оказывает наиболее сильное воздействие на сталь, поэтому при незначительном содержании других элементов именно он является основным элементом, обеспечивающим формирование свойств металла. Увеличение содержания углерода вызывает повышение прочностных и снижение пластических показателей металла. Марганец занимает одно из лидирующих положений среди других химических элементов стали по влиянию на повышение устойчивости аустенита, в виду того, что уменьшает скорость роста зародышей феррита и снижает критическую скорость заковки [3]. Кремний используется для раскисления стали и в этом его влияние аналогично марганцу. Кремний структурно не обнаруживается из-за того, что полностью растворим в ферритной матрице. Он незначительно повышает устойчивость переохлажденного аустенита за счет уменьшения коэффициента диффузии углерода в γ - и α -железе [3].

К постоянным примесям относят фосфор, серу и газы (кислород, водород, азот), которые присутствуют в различном количестве, в зависимости от способа выплавки стали. Газы могут находиться в стали в различных агрегатных состояниях: в несплошностях (газообразное состояние), в ферритной матрице, а также

образовывать различные соединения (оксиды, нитриды). Повышенное содержание оксидных и нитридных включений в значительной степени снижает технологическую пластичность бунтового проката при волочении. Азот является вредной примесью для сталей, подвергаемых холодной пластической деформации с высокими степенями. Уменьшение растворимости азота в стали во время превращения γ - в α -железо является основной причиной негативного влияния азота на свойства стали. В результате этого образуется пересыщенный азотом твердый раствор, характеризующийся повышенным искажением (микродеформацией) кристаллической решетки. В дальнейшем азот концентрируется вблизи дислокаций, затрудняя их передвижение в процессе деформации металла («старение» стали), вызывая снижение пластических показателей [4]. Немаловажным фактором влияния на устойчивость аустенита исследуемой стали является также концентрация бора в твердом растворе. Соединение BN (α -модификация) образуется при обычном давлении и используется в виде высокотемпературной смазки для подшипников [5]. Ввод микролегирующих добавок бора в сталь открывает новые возможности для получения экономнолегированных марок сталей, эксплуатационные характеристики которых не только не уступают, а в некоторых случаях и превосходят комплекс свойств сталей, получаемых с использованием обычных систем легирования.

При микролегировании стали бором возможна реализация следующих механизмов связывания азота [4]:

- отношение содержаний бор-азот ($B+N$) $< 0,8$ свидетельствует о недостатке бора для связывания азота и обуславливает упрочняющее действие свободного азота на ферритную матрицу;
- отношение $B+N \approx 0,8$ свидетельствует о практически полном связывании бора и азота в пластичное соединение BN;
- отношение $B+N > 0,8$ свидетельствует о полном связывании азота и дополнительном присутствии бора в твердом растворе.

Результаты многочисленных исследований авторов настоящей работы показали, что бор, находящийся в твердом растворе, повышает прокаливаемость бунтового проката. Это обусловлено тем, что бор, являясь горофильным элементом, уменьшает свободную энергию границ до уровня, достаточного для предотвращения образования на границах зерен феррита и бейнита [6]. Атомы бора, имеющие несколько больший атомный радиус, чем углерод, концентрируются в дефектах кристаллической решетки железа. Поскольку дефекты имеют меньшие размеры, чем атомы железа, концентрация бора в дефектах кристаллической решетки не увеличивает, а уменьшает ее искаженность, понижая энергию решетки и вероятность зарождения новых фаз, вследствие чего увеличивается время (инкубационный период) до начала выделения феррита [7].

Ввиду изложенного представляло интерес провести исследование влияния химического состава стали на образование и изменение количества БМУ в структуре бунтового проката стали Св-08Г2С.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследований служил бунтовой прокат диаметром 5,5 мм борсодержащей стали Св-08Г2С, химический состав которой приведен в табл. 1.

В качестве интегрального показателя химического состава стали был принят углеродный эквивалент (C_3), а для оценки влияния микролегирования –

отношение содержаний бора к азоту ($B+N$). Анализ проводился на основании данных о химическом составе горячедеформированного проката и результатов металлографических исследований. Объем анализируемой выборки составил

Таблица 1

Химический состав исследуемых плавок стали Св-08Г2С

Вид анализа	Массовая доля элементов ¹ , %					
	C	Si	Mn	S	P	N
	Не более или в пределах					
ГП ²	0,08	0,68...0,92	1,65...1,95	0,015	0,020	0,008

Примечание: ¹ – массовые доли хрома, никеля, меди соответствовали нормам, установленным для стали марки Св-08Г2С по ГОСТ 2246-70, а их суммарное содержание в стали не превышало 0,35 %; ² – горячедеформированный прокат

257 плавок. Определение взаимосвязи между C_3 , $B+N$ и количеством БМУ проводили методом многокритериальной оптимизации [8]. Изменение количества БМУ в структуре бунтового проката от химического состава стали определяли стандартными методами статистической обработки результатов исследований. Металлографический анализ выполняли на световом оптическом «Olympus BX51M» и растровом электронном «VEGA TS5130MM» микроскопах.

Результаты исследований и их обсуждение

Характеристики исходного массива данных для проведения анализа представлены в табл. 2.

Результаты обработки массива исследуемых данных с использованием метода многокритериальной оптимизации представлены в виде трехмерной поверхности отклика, спроецированной на плоскость (картограммы), рис. 1.

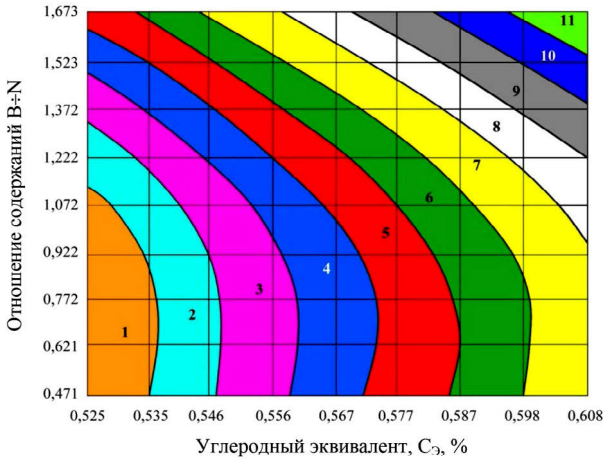


Рис. 1. Влияние C_3 и $B+N$ на изменение $Q_{БМУ}$ в структуре бунтового проката из стали Св-08Г2С. 1 – 0 %; 2 – 2,3 %; 3 – 4,5 %; 4 – 6,8 %; 5 – 9,1 %; 6 – 11,3 %; 7 – 13,6 %; 8 – 15,9 %; 9 – 18,2 %; 10 – 20,4 %; 11 – 22,7 %

Полученные результаты свидетельствуют о том, что количество БМУ в структуре проката возрастает как с ростом C_3 , так и при повышении $B+N$, а минимальное количество БМУ сохраняется при больших значениях C_3 в интервале $B+N = 0,47...0,77$, чем при $B+N > 0,77$.

Таблиця 2

Значения комплексных показателей исследуемых плавов бунтового проката из стали Св-08Г2С

Показатель	Параметры ¹			
	$X_{\min}$	$X_{\max}$	$X_{\text{ср}}$	n
C_3	0,474	0,608	0,559	257
$B+N$	0,04	2,67	0,99	
$Q_{\text{БМУ}}$	0	35	8,36	

Примечание: ¹ – C_3 – углеродный эквивалент, % ($C_3 = C + Mn \div 5 + Si \div 7 + (Cr + Ni + Cu) \div 12$); $B+N$ – отношение содержаний бора к азоту в стали; $Q_{\text{БМУ}}$ – количество БМУ в структуре проката, %; $X_{\min}$ – минимальное значение; $X_{\max}$ – максимальное значение; $X_{\text{ср}}$ – среднее значение; n – количество плавов в выборке

В результате регрессионного анализа массива данных получено эмпирическое выражение (функция отклика), позволяющее прогнозировать количество БМУ в структуре бунтового проката при заданных параметрах режима деформационно-термической обработки (ДТО):

$$Q_{\text{БМУ}} = -76,88 + 149,55 \cdot C_3 + 3,12 \cdot B+N$$

Знак «+» при числовых коэффициентах указывает на повышение показателя, а знак «-» на его снижение.

Эмпирическое выражение подвергали проверке на предмет адекватности и значимости коэффициентов.

Ввиду того, что расчетные значения критерия Фишера и критерия Стьюдента больше табличных при заданном уровне значимости ($\alpha = 0,05$) и доверительной вероятности ($p = 0,95$), то представленная зависимость является адекватной и между исследуемыми факторами существует взаимосвязь.

Данные картографического анализа подтверждают правильность обобщения результатов исследований: при повышении C_3 и $B+N$ количество БМУ в структуре стали возрастает. При определении вклада каждого из значимых факторов установлено, что на образование и повышение количества БМУ в бунтовом прокате стали Св-08Г2С наиболее значимое влияние оказывает C_3 (вклад интегрального показателя 86,5 %), а вклад отношения $B+N$ составляет 13,5 %.

Металлографический анализ, проведенный на продольных шлифах, показал, что в местах обрывов наблюдаются слабдеформируемые БМУ, которые и являются главной причиной преждевременного разрушения металла в процессе волочения. Это объясняется различием значений микротвердости: от 310 HV (стальная матрица) до 470 HV (вблизи зоны разрушения). Исследования, выполненные на растровом электронном микроскопе, оснащенном рентгеновскими энергодисперсионным и волновым спектрометрами, позволили установить распределение базовых легирующих элементов в структурных составляющих бунтового проката (табл. 3).

Таблиця 3

Распределение химических элементов в структурных составляющих бунтового проката из стали Св-08Г2С

Исследуемая структура	Содержание элемента, % масс. ¹			
	Si		Mn	
	$X_{\min}$	$X_{\max}$	$X_{\min}$	$X_{\max}$
Феррит	0,58	0,76	1,52	1,90
Перлит	0,57	0,78	1,49	1,89
БМУ	0,68	0,94	1,87	2,62

Примечание: ¹ – см. примечание к табл. 2

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что образование БМУ обусловлено ликвацией кремния и марганца. Коэффициент ликвации рассматриваемых элементов для исследуемых зон составил: $k_{\text{лSi}} = 1,19 \dots 1,24$, $k_{\text{лMn}} = 1,26 \dots 1,38$. Анализ локальных участков мест разрушения проволоки показал, что микронадрывы, расположенные вблизи БМУ, приводящие к преждевременному разрушению металла при волочении, находятся преимущественно в осевой зоне продольного сечения проволоки, а микротвердость таких участков составляет до 750 HV. По нашему мнению, ликвация химических элементов может быть вызвана малой степенью деформационной проработки при горячей прокатке заготовки сечением 125×125 мм [9, 10].

В процессе волочения проволоки БМУ, имея более высокую твердость в сравнении с ферритной матрицей, выступают в роли естественных структурных концентраторов напряжений (рис. 2) и способствуют возникновению трещин в металле и его повышенной обрывности в процессе холодной пластической деформации.

Следовательно, главной причиной повышения обрывности бунтового проката стали Св-08Г2С при волочении с высокими степенями деформации является наличие слабodeформируемых БМУ, которые вызывают образование макро- и микротрещин на границе раздела с ферритной матрицей.

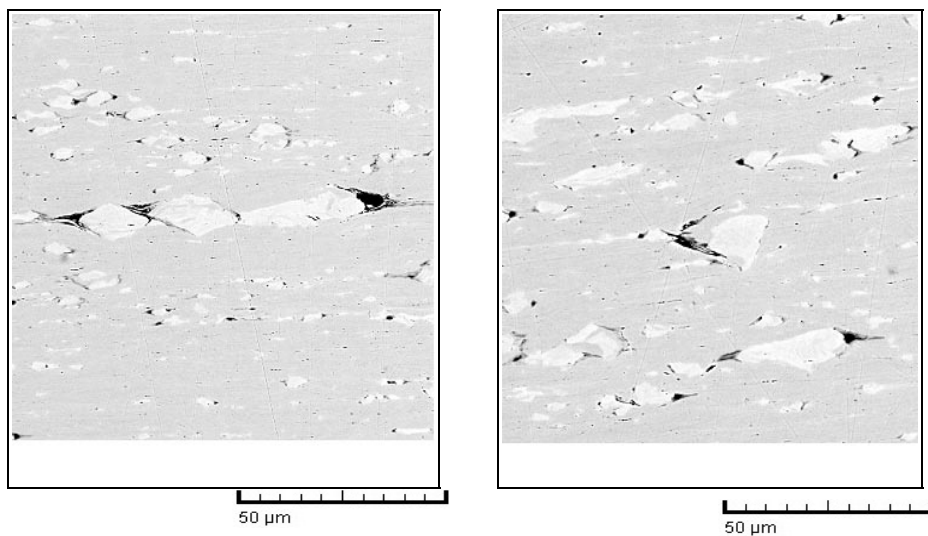


Рис. 2. Образование трещин в структуре проволоки из стали Св-08Г2С вблизи бейнито-мартенситных участков

ВЫВОДЫ

Результаты исследований свидетельствуют о том, что для повышения технологической пластичности бунтового проката стали Св-08Г2С необходимо стремиться: к уменьшению степени легирования твердого раствора за счет снижения содержания в стали углерода, марганца и кремния (в рамках требований нормативной документации); к снижению микродеформации кристаллической решетки феррита и плотности дислокаций за счет уменьшения в твердом растворе количества атомов внедрения – азота, что обеспечивается путем связывания его бором в мелкодисперсное

пластичное соединение нитрид бора с соотношением B+N, близким к стехиометрическому ($\sim 0,8$).

Показано, що основними принципами підвищення технологічної пластичності катанки зварювального призначення є: зменшення загального ступеня легування твердого розчину за рахунок зниження (в рамках вимог нормативної документації) вмісту в сталі вуглецю, марганцю та кремнію; зниження мікрореформації кристалічної решітки фериту та щільності дислокацій за рахунок зменшення в твердому розчині кількості атомів впровадження – азоту, що досягається за рахунок зв'язування азоту бором в орбітодисперсний нітрид бору при співвідношенні вмісту бору й азоту, близькому до стехіометричного.

Ключові слова: бунтовий прокат, мікроструктура, вуглецевий еквівалент

It is shown that the main principles of increasing the technological plasticity of the welding wire rods are: reduction the doping general degree of the solid solution by diminishing the manganese and silicon contents in carbon steel (in the framework of the requirements of the normative documentation); reduction of microdeformation of the crystal lattice of ferrite and density of dislocations by reducing the number of atoms of nitrogen in the solid solution, which is achieved by binding nitrogen with boron into finely dispersed boron nitride at a ratio of the content of boron and nitrogen, close to stoichiometric.

Keywords: Wire rod, microstructure, carbon equivalent

1. Парусов В. В. Металлургические факторы, определяющие технологическую пластичность при волочении катанки из кремнемарганцевых сталей / В. В. Парусов, А. Б. Сычков, С. Ю. Жукова [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии : Сб. научных трудов ИЧМ НАНУ. – Днепропетровск: Візіон. – 2004. – Вып. 7. – С. 322–330.
2. Парусов В. В. Кинетика фазовых превращений в катанке из непрерывно-литой электро-стали Св-08Г2С при непрерывном охлаждении/ В. В. Парусов, С. Ю. Жукова, М. Ф. Евсюков [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии : Сб. научных трудов ИЧМ НАНУ. – Днепропетровск : Візіон. – 2004. – Вып. 9. – С. 191–197.
3. Гудремон Э. Специальные стали: В 2 т. / Э. Гудремон // Пер. с немецкого. – М. : Металлургиздат, 1960. – 1638 с.
4. Парусов В. В. Влияние химического состава на структуру, свойства и технологическую пластичность катанки сварочного назначения из стали Св-08ГНМ / В. В. Парусов, А. Б. Сычков, И. Н. Чуйко [и др.] // Теория и практика металлургии. – 2009. – № 1–2. – С. 98–102.
5. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов / Лахтин Ю. М. – М.: Металлургия, 1984. – 360 с.
6. Лякишев Н. П. Борсодержащие стали и сплавы / Н. П. Лякишев, Ю. Л. Плинер, С. И. Лаппо. – М. : Металлургия, 1986. – 192 с.
7. Качанов Н. Н. Прокаливаемость стали. 2-е изд. / Н. Н. Качанов. – М. : Металлургия, 1978. – 192 с.
8. Можаренко Е. Н. Методика анализа и прогнозирования механических свойств конструкционных сталей с учетом влияния неконтролируемых легирующих элементов / Е. Н. Можаренко, Д. Н. Тогобицкая // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. науч. труд. – К. : Наукова Думка, 1999. – Вып. 3. – С. 116–119.
9. Парусов В. В. Теоретические и технологические основы производства высокоэффективных видов катанки / Парусов В. В., Сычков А. Б., Парусов Э. В. – Дн-ск. : АРТ-ПРЕСС. – 2012. – 376 с.
10. Сычков А. Б. Структура и свойства катанки для изготовления электродов и сварочной проволоки / А. Б. Сычков, В. В. Парусов, А. М. Нестеренко [и др.]. – Бендеры : Полиграфист. – 2009. – 607 с.

УДК 536.2:678.686

**Д.Л. Старокадомский, А.А. Ткаченко, А.Г. Образков,
Н.М. Мошковская, И.И. Гаращенко, А.А. Ищенко**

**ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С 1 МАС% НАНОКРЕМНЕЗЁМОВ
РАЗЛИЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ:
ПРОЧНОСТЬ, ХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ**

СТАРОКАДОМСКИЙ Дмитрий Львович – к.х.н., научный сотрудник, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины (ИХП НАН Украины), ул. Генерала Наумова 17, Киев 164, Украина 03164, м. т. +380 99 144 95 23, e-mail: KM17@ua.fm; **ТКАЧЕНКО Александр Алексеевич** – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **ОБРАЗКОВ Александр Григорьевич** – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **МОШКОВСКАЯ Надежда Михайловна** – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **ГАРАЩЕНКО Иван Иванович** – ведущий инженер, ИХП НАН Украины; **ИЩЕНКО Анатолий Алексеевич** – профессор Приазовского ГТУ, e-mail: ischenko50@ukr.net

Установлено, что при введении 1 мас. % нанокремнезёмов различной удельной поверхности – от 50 до 450 м²/г, повышаются показатели термической (анализ по одностороннему нагреву на воздухе) и химической стойкости (на примере набухания в эфирацетатном сольвенте). Вместе с тем, после наполнения не наблюдается существенного изменения исследованных прочностных параметров.

Ключевые слова: нанокремнезем, термическая стойкость, химическая стойкость.

Пирогенный нанодисперсный кремнезём (ПНК) нашёл применение в качестве добавки в различные материалы химического производства для их усиления, предформовочного загущения или улучшения эстетических свойств. Научный интерес к нему сохраняется на высоком уровне как за рубежом, так и в Украине [1-6].

Институт химии поверхности им. акад. А. А. Чуйко НАН Украины (ИХП) остаётся на пост-советском пространстве ведущим исследовательским центром по уровню и количеству работ в области модифицированных нано- и микронаполнителей. Институт обладает и собственной производственной базой, включающей завод по производству ПНК в г. Калуше, исследовательские отделы (занимающиеся модифицированием ПНК), отдел производства наполненных полимерных композитов и стеклопластиковых конструкций.

Статья посвящена исследованиям влияния малых добавок ПНК на свойства эпоксидных композитов, в частности, при варьировании удельной поверхности ПНК. Такое исследование является актуальным, поскольку в случае наличия позитивных влияний 0,5 – 1,5 мас. % ПНК в полиэпоксиде, становится целесообразным выпуск усиливающих добавок и усиленных эпоксидных клеев собственного украинского производства. В этих материалах заинтересованы ведущие отрасли отечественного производства в связи с тем, что использование чистых эпоксидных полимеров, как известно, имеет ряд ограничений по прочности, термо- и сольвентостойкости.

МЕТОДИКИ И РЕАКТИВЫ

Для исследования прочностных параметров были проведены следующие испытания прочности на сжатие (ГОСТ 4651-68, пресс Shopper); на отрыв склеенных стальных грибков (ГОСТ 14760-69, машина УММ-10).

Композиция на базе смолы Ероху520 (Чехия, аналог ЭД-20) наполнялась кремнезёмом и выдерживалась 1-2 недели (с периодическим ручным перемешиванием) для лучшего смачивания и распределения в смоле наполнителя. Затем в композицию вводили 12,5 мас. % (от массы смолы) отвердителя ПЭПА, прогревали 1-2 мин и размешивали вручную в течение 5-10 мин. После повторного прогрева 1-2 мин (для удаления поверхностных пузырьков), композицию разливали в формы или размазывали по поверхности склеиваемых пластин. Вакуумирование замешанных композиций не проводили вследствие его слабой эффективности, особенно в высоконаполненных образцах. После 2-3 суток отвердевшие образцы извлекали, и подвергали (кроме образцов для набухания и химстойкости) термообработке при 75°C в течение 2 часов (для полного завершения эффектов последствия).

Для установления характера набухания в физически-агрессивной органической среде использовался эфирацетатный полиграфсолвент Inkwin (Китай). Образцы композитов помещались в полиграфсолвент в виде таблеток диаметром 7-8 мм и высотой до 2 мм, при комнатной температуре (20°C±2°C). Набухание в смеси ацетон-этилацетат (модель жидкостей для смывки лаков) и в концентрированной азотной кислоте (модель технических агрессивных сред) осуществляли путём помещения квадратных таблеток (размерами 1 на 1 см и толщиной 2 мм) в бюксы с агрессивной жидкостью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Прочность композитов

В результате усреднения данных по двум независимым сериям измерений были установлены значения прочностных характеристик ненаполненного материала, принятые за 100% (эталон). Разрушение эталонного образца (склеен стеклопластика с площадью 3 см²) при испытании на сдвиг произошло при нагрузке 220 кгс, разрушение эталона (цилиндра диаметром 25 мм) при испытании на отрыв – при нагрузке 250 кгс, разрушение эталона (цилиндра диаметром 8 мм) при испытании на сжатие – при нагрузке 610 кгс.

Таблица 1.

Прочностные характеристики эпоксидных композитов (1 мас. % ПНК) с различной удельной поверхностью при разных видах нагружения

Марка, кол-во ПНК в образце Вид нагрузки	Н 0 м ² /г	A50 60 м ² /г	A100 120 м ² /г	A200 200 м ² /г	A300 300 м ² /г	A455 450 м ² /г
Адгез.сдвиг	100%	98%	98%		105%	105%
Адгез.отрыв	100	94	160	108	170	130
Сжатие	100	98	97	98	98	98
Усреднённые показатели модуля Е (МПа) при сжатии						
Е, МПа	1260			1160	1100	1200

Таблица 1 дает представление о прочности эпоксидного композита с различной удельной поверхностью добавок ПНК при разных способах нагружения. В ней приведены усредненные показатели нагрузки разрушения композита (1 мас. % ПНК) с различной удельной поверхностью – в % к показателю ненаполненного материала, принятому за 100% (эталон).

Из таблицы 1 видно, что введение 1 мас. % ПНК малозначимо для прочности композита. Прослеживается слабо выраженная закономерность роста прочностных свойств с ростом удельной поверхности (с 60 до 450 м²/г).

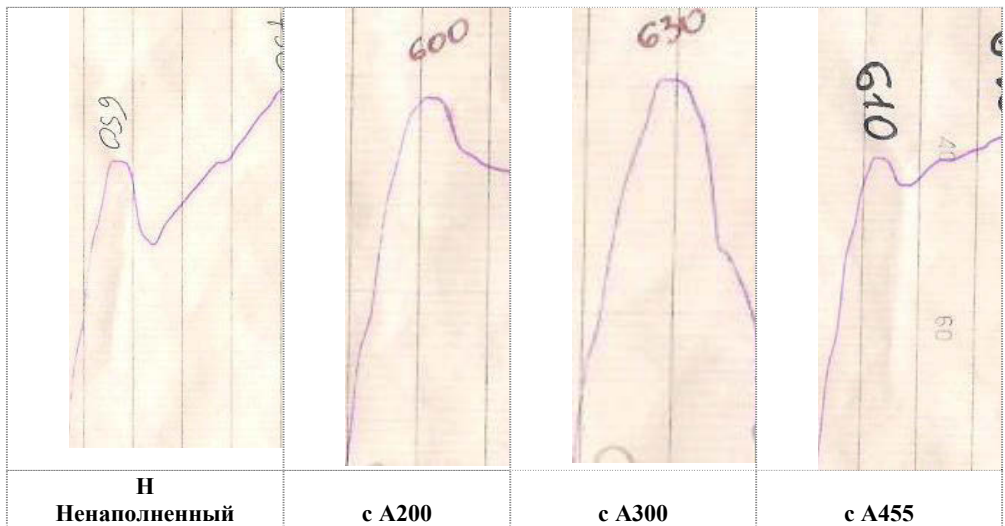


Рис.1. Примеры диаграмм нагрузка-деформация при сжатии

2. Химическая стойкость композитов в агрессивных средах

2.1 Набухание в полиграфсольвенте

В работе наблюдается интересная зависимость набухания композита от удельной поверхности ПНК. Образцы с грубодисперсным аэросилом А50 и А100 отличаются намного меньшей скоростью и степенью набухания в эфирацетатном полиграфсольвенте Inkwin. Образец с мелкодисперсным аэросилом А300 также набухает менее активно в сравнении с ненаполненным, но после 15 суток выдержки его скорость набухания оказывается выше, чем у ненаполненного. Образец же с самым мелкодисперсным аэросилом А455 с первых дней набухает активнее ненаполненного. Таким образом, дисперсность аэросилов оказывается определяющей характеристикой – чем меньше удельная поверхность, тем ниже набухание, т.е. отслеживается ряд с уменьшающимся уровнем набухания: «А455 – ненаполненный – А300 – А50, А100».

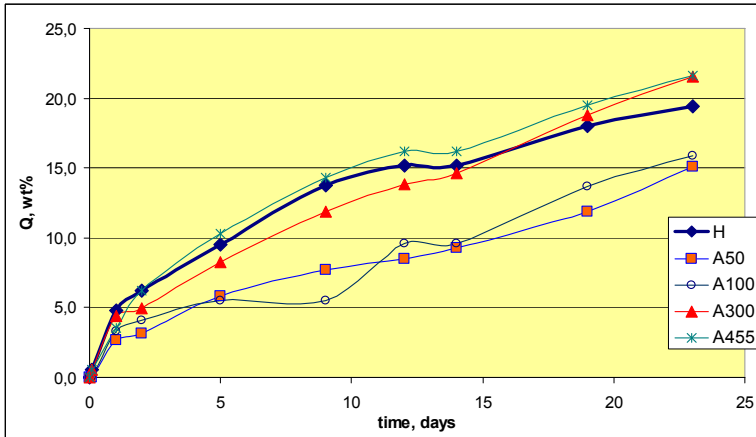


Рис.1. Кривые набухания в полиграф-солвенте образцов с 1 мас% различных аэросилов

2.2. Набухание и разложение в ацетон-этилацетате

Стойкость эпоксикомпозитов в ацетоне и даже в его полуразбавленном (в этилацетате) растворе весьма невелика. В ходе процесса быстро происходит чисто физическое набухание и растрескивание структуры материала под действием растворителя. Из рис.2 заметно, что поведение образцов в ацетон-этилацетат может отличаться даже в пределах серии, например, для одинаковых по составу (но различающихся по массе) образцов Н1 и Н2. Аэросилы не всегда оказывают усиливающее влияние. В некоторых случаях набухание идёт медленнее на первых стадиях (для А50, А200, А300, рис.1), но затем оказывается выше, чем для ненаполненных материалов.

После наполнения время жизни образца (время до полного расслоения) остается неизменным (таб. 3).

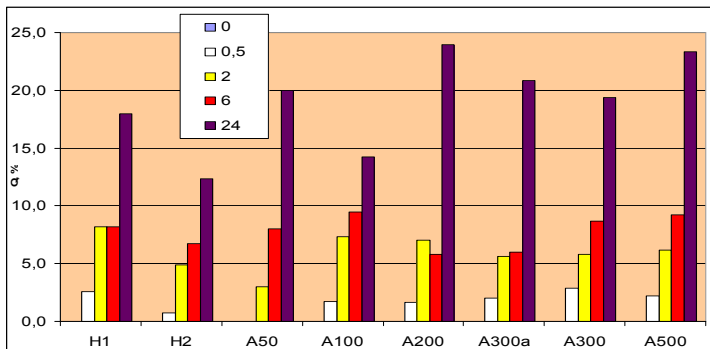


Рис.2. Набухание композитов в смеси ацетон-этилацетат (1:1) в течение 0,5-24 суток (см. описание в легенде рисунка)

Таблица 3

Время жизни образцов (время до растрескивания) в смеси ацетон-этилацетат

	H1	H2	A50	A100	A200	A300a	A300	A500
Время жизни, сутки	1.5	1	1.5	1	1.5	1	1.5	1

2.2. Набухание и разложение в концентрированной азотной кислоте

Можно сказать, что наполнение 1 мас. % аэросилов, как правило, замедляет набухание в кислоте (таб. 4 и рис. 3), но не может увеличить времени жизни в ней. Так, в течение 11 суток в кислоте могут «продержаться», кроме ненаполненного, лишь образцы с А200 и А300.

Таблица 4

Степень набухания композитов в концентрированной азотной кислоте

Время, сутки	Н1	А50	А100	А200	А300а	А300	А500
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,5	6,0	3,8	3,4	4,5	3,6	4,2	4,5
1	11,4	8,1	6,7	9,4	6,3	7,5	7,7
1,5	19,0	18,9	16,8	16,5	13,8	15,4	12,7
2	25,5	25,9	24,4	22,8	19,4	22,1	18,6
3	33,7	33,5	30,3	29,0	23,7	27,9	23,1
7	50,5	53,5	48,7	48,2	37,2	44,2	40,3
8	57,1	60,0		51,3	41,8	49,2	42,5
10	60,3			55,8			46,6
11	68,5			63,8			57,0



Рис.3. Вид образцов в последний день выдержки в азотной кислоте. Слева направо – образцы Н1, Н2, А50, А100, А200, А300а, А300, А500

3. Термостойкость

Из таб. 5 видно, что введение 1 мас. % аэросилов, независимо от дисперсности, способно задержать начало активной термодеструкции (10-20%-й рост температуры пожелтения и побурения, 5-10% рост температуры почернения образца), но на температуру окончательного разложения не влияет. В целом видно, что с ростом удельной поверхности ПНК термостойкость растёт, и это наиболее заметно на начальных стадиях термообработки.

Таблица 5

Температура визуальных эффектов при нагревании образцов композитов

Нагрев от 25 °С	Пожелтение	Побурение	Почернение	«Кипит» и обугливается	Полностью сгорает
Н	160	230	270	375	380
А100	160	250	290	350	380
А300		255	280	380	
Нагрев от 100 °С					
Н1	170	270	310	370	380
А50	210	310	325	380	400
А455	210	320	345	365	400

ВЫВОДЫ

1. Введение 1 мас. % пиронанокремнезёмов не даёт значительных эффектов усиления при сжатии (прочность при сжатии, как правило, снижается на 2-3%). Имеет место изменение характера разрушения (судя по различному виду диаграмм разрушения), в основном, за счёт снижения пластичности. Однако такое наполнение может повысить адгезию – в особенности, при отрыве стальных склеек (на 30-70%).

2. При наполнении 1 мас% пиронанокремнезёмом его удельная поверхность заметно влияет на химическую стойкость (набухание) и термостойкость композита. В полиграфсольвенте дисперсность аэросилов оказывается определяющей характеристикой, снижая набухание со снижением удельной поверхности, т.е. в ряду «A455 – ненаполненный – A300 – A50, A100». Наполнение 1 мас. % аэросилов, как правило, замедляет набухание в кислоте (таб. 4 и рис. 3), но не способно увеличить время жизни в ней. При нагреве на воздухе с ростом удельной поверхности кремнезёма термостойкость композиций растёт, и это наиболее заметно на начальных стадиях термообработки.

Встановлено, що при введенні 1 мас. % нанокремнеземів різної питомої поверхні – від 50 до 450 м²/г, підвищуються показники термічної (згідно аналізу з одностороннього нагрівання на повітрі) та хімічної стійкості (на прикладі набухання в ефірацетатному сольвенті). Разом з тим, після наповнення не спостерігається помітної зміни досліджених міцностних параметрів.

Ключові слова: нанокремнезем, термічна стійкість, хімічна стійкість.

It is established that when introducing 1 wt. % nano silicas of different surface area - from 50 to 450 m² / g, the thermal parameters (according to the one-sided heating in air) and chemical resistance (for example, swelling in ether-acetate solvent) are increased. However, after filling there is no noticeable change in the investigated strength parameters.

Key words: nanosilicas, thermal stability, chemical stability.

1. Zheng Yaping. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites /Yaping Zheng, Ying Zhengb, Rongchang Ning. // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57.– P. 2940–2944.
2. AEROSIL® fumed silica for T solvent-free epoxy resins / Technical Bulletin Fine Particles 27// Evonik Industries AG Inorganic Materials. Hanau, Germany. – 2013.
3. Starokadomsky D. Analysis of thermostability, swelling in solvent and macrostructure of epoxy (1-10 weight%) Silica nanocomposites // Journal of Applied Chemical Science International, - 2015. - Vol.3, Issue.2. – P. 62-70.
4. Хованець Г. Синтез та термомеханічні властивості полімер-кремнеземних композитів/ Г. Хованець, Ю. Медведевських, В. Закордонський // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. –2014. – Випуск 55. – Ч. 2. – С. 432–441.
5. Старокадомский Д. Анализ зависимостей «концентрация аэросила А300 – свойства эпокси-полимера» // Пластические Массы. – 2013. – №9. – С. 42-47.
6. Старокадомский Д. Модифицирование нанокремнезёма акрилатами: способ усиления эпоксидно-кремнеземных композитов / Д. Старокадомский, И. Телегеев, А. Ткаченко // Хімічна Промисловість України. – 2013. – №6. – С. 10-16.

УДК 535.8; 539.1; 542; 579

В. А. Дубок, В. В. Лашнева, О. В. Шинкарук, О. В. Дубок

СУЧАСНИЙ РИНОК БІОАКТИВНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ І ПЕРСПЕКТИВИ ЙОГО РОЗВИТКУ

ДУБОК Віталій Андреевич – д.х.н., професор, Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України (ІПМ НАН України), ул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна, т. р. (044) 424-72-56; **ЛАШНЕВА Валентина Васильевна** – к.т.н., старший науковий співробітник, ІПМ НАН України, ул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна, т. р. (044) 424-72-56, e-mail: lashneva@ipms.kiev.ua; **ШИНКАРУК Александр Васильевич** – науковий співробітник, ІПМ НАН України, ул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна, т. р. (044) 424-72-56; **ДУБОК Алексей Витальевич** – аспірант, ІПМ НАН України, ул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна, т. р. (044) 424-72-56.

Выполнен сравнительный анализ имеющихся в настоящее время на рынке биоактивных керамических материалов, используемых в хирургии для восстановления костной ткани. Сопоставлены свойства разных по происхождению материалов - биогенных, ксеногенных и синтетических. Проанализированы физико-химические и биологические механизмы взаимодействия этих материалов с организмом и убедительно показано, что только синтетические биологически активные керамические материалы могут гарантировать полное регулируемое восстановление костной ткани при контролируемом процессе биорезорбции, без рисков инфицирования, при нулевой нагрузке иммунной системы организма, с возможностью одновременного стимулирования синтеза полезных ферментов и лечения имеющихся заболеваний, а также использоваться в качестве депо микроэлементов в организме.

Определены перспективные направления дальнейших исследований биологически активных керамических материалов.

Ключевые слова: биоактивная керамика, костная ткань, имплантат, взаимодействие с организмом

Сучасний рівень розвитку медицини – основне надбання цивілізації. Середня тривалість життя людини в цивілізованих країнах протягом минулого сторіччя зросла майже на 30 років, і є всі підстави сподіватися, що поточне сторіччя перевершить це досягнення. Прогрес медицини тісно пов'язаний з розвитком майже всіх галузей науки і є його прямим результатом, зокрема, завдяки створенню нових матеріалів для штучних органів та тканин. Кількість і різноманітність таких матеріалів невинно і з прискоренням зростають і тому завжди є сенс, з огляду наявних на сучасному ринку матеріалів для кожного з розділів медицини, виявити існуючі потреби і тенденції їх розвитку і удосконалення. Зокрема, матеріалознавство неорганічних матеріалів внесло найбільший вклад в галузь медицини, пов'язану з лікуванням травм і хвороб кісткової системи.

Саме захворювання кісткової системи є переважною причиною довготривалої інвалідності, втрати робочого часу активно працюючої частини населення, а також хвороб людей похилого віку. Такі ж причини стимулюють одночасно початок і розвиток багатьох інших загальних і специфічних захворювань, в тому числі онкологічних. За кількістю візитів до лікаря і, відповідно, кількістю зайнятих у цій галузі спеціалістів, захворювання кісток (включаючи стоматологію) у десятки разів переважають будь-яку іншу галузь медицини. Важливо, що цей тип захворювань має кумулятивний характер.

Хвороби накопичуються протягом багатьох років через погіршення соціальних та екологічних умов, порушення здорового способу життя і виявляються раптово для пацієнта, найчастіше у похилому віці. Кількість людей похилого віку у світі, щорічно збільшується на 2 %. Якщо у 2002 р. у всьому світі кількість осіб у віці 60 років і старше складала 629 млн., то до 2050 р. зросте майже до 2 млрд. [1]. Тому захворювання кісткового апарату привертає до себе особливу увагу як медиків, так і всіх інших вчених, що працюють для здоров'я людини (об'єднаних спеціалізацією *life science*). Досягнуті в цьому успіхи – найкраща демонстрація того, що може зробити сучасний рівень наукових знань і техніки для конкретної галузі медицини. Наприклад, розповсюджена кісткова травма - перелом шийки стегнової кістки - ще кілька десятиків років тому означала важку інвалідність, яка через короткий час закінчувалась летальним кінцем. Розробка і удосконалення ендопротезів кульшового суглоба привели до того, що зараз щорічно у світі виконується близько 2 млн. операцій ендопротезування кульшового суглоба, які майже повністю повертають здоров'я і працездатність таким пацієнтам, продовжуючи їх життя на десятки років. Ця операція визнана найбільш ефективною з усіх сучасних хірургічних втручань.

Вкрай важливим напрямком для розвитку цієї галузі медицини виявилось дослідження і розробка неорганічних біоматеріалів, особливо так званих біоактивних керамічних матеріалів – по суті єдиних синтетичних матеріалів, здатних за певних умов забезпечити повне відновлення втрачених елементів кісткової тканини. Це знову таки дуже рідкий, майже єдиний приклад того, як синтетичний матеріал перетворюється у повністю ідентичну природній людську кістку. Матеріали даного типу ще на початку своєї розробки у 1981 році були класифіковані як «найкращі медичні матеріали всіх часів» через те, що вони ніколи не викликають негативних імунних реакцій організму.

Авторами даної статті ще у 80-х роках минулого сторіччя вперше в Україні започатковано дослідження спочатку біоінертних, а згодом біоактивних керамік, проведено значну роботу з ознайомлення українських хірургів з можливостями цих матеріалів, доведено до широкого клінічного застосування вже три покоління біоактивних керамік, за допомогою яких виликувано, врятовано від важкої інвалідності або від смерті декілька тисяч хворих [2-8].

Прогрес медичних технологій в галузі кісткової хірургії завдяки успішному застосуванню досягнень науки в розробці нових матеріалів, привабливість даної теми і значний попит на ці розробки спонукали створення багатьох різних типів матеріалів, що застосовуються зараз для відновлення кісткової тканини. З'явилося багато різних фірм, які пропонують свої вироби такого призначення і користуючись психологічним тиском реклами (яка ніколи не висвітлює негативні властивості матеріалу) і обмеженістю знань хірургів, заповнюють неякісними матеріалами сьогоденний ринок.

Тому доцільно навести хоча б стислий порівняльний аналіз існуючих наразі матеріалів і визначити перспективні напрямки досліджень в цій галузі. Всі ці матеріали за походженням розділяють на біогенні (аллогенні - трупний матеріал з різним рівнем обробки, ксеногенні -з кісток великої рогатої худоби), та синтетичні матеріали (синтезовані з хімічних реактивів). Серед матеріалів першого типу можна навести матеріали типу «Тугопласт», які широко рекламуються зараз в Україні [9], «Bio-Oss» [10], «Колапан [11]», «Біоapatит» [12]. Перший з цих препаратів являє собою фрагменти людських трупних кісток (вони, між іншим, переважно виличуються в Україні), які за формою

відповідають втраченим елементам кісток пацієнта. Зрозуміло, що кількість чужорідних білків в таких імплантатах робить їх найсильнішим імуногеном, що і передбачає їх обов'язкове відторгнення, яке супроводжується значним погіршенням імунного стану організму, що витрачає всі можливості на подолання такого імунного втручання. Препарат «Bio-Oss» - це подрібнені фрагменти кісток великої рогатої худоби, який викликає такі ж імуногенні реакції організму і, зрозуміло, також не може бути засвоєний організмом, як частина власної кістки. До того ж, обидва ці препарати передають пацієнту всю гамму захворювань, інфекцій і екологічних забруднень, накопичених їх попередніми власниками. Препарат «Колапан» являє собою суміш тваринного колагену (близько 80 %) з синтетичним гідроксиапатитом (близько 20 %). Як і всі чужорідні білки, тваринний колаген викликає імуногенні реакції, а гідроксиапатит, хоч і поступово інтегрується з кістковою тканиною, біотрансформується занадто повільно, до того ж, кількість його мала для заповнення кісткового дефекту. Після імплантації всі препарати тваринного походження інкапсулюються фіброзною тканиною, як чужорідні, потім клітини імунної системи знищують, якщо зможуть, всі чужорідні антигени, в тому числі інфекції, а вже потім залишки імплантату організм може використовувати для побудови нової кістки. Таким чином, всі біогенні матеріали, які містять чужорідні білки, не можуть бути біосумісними і обов'язково мають бути переробленими імунною системою організму перед їх засвоєнням. При послабленому стані пацієнта, наявності супутніх захворювань або сочетаних травм застосування таких препаратів неможливе.

Окремо слід розглянути такі препарати як «Біоапатит» [12] і-остеогенний апатит («Остап») [13], що являють собою різні варіанти застосування золи кісток великої рогатої худоби, отриманої шляхом прожарювання кісток при температурах 780 – 1000 °С. Такі препарати не містять чужорідних білків і звичайних інфекцій, крім, можливо, пріонних. Реклама стверджує, що така зола зберігає хімічний склад і структуру мінералу кісток, але з елементарних міркувань зрозуміло, що, по-перше, така зола зберігає всі екологічні забруднення, накопичені твариною за життя, по-друге, оскільки мінеральна частина становить тільки 40 мас. % кістки, а зола – це усереднений матеріал всієї кістки, то хімічний склад золи досить відрізняється від біомінералу кістки. Хімічний склад золи непостійний, бо він відрізняється для різних кісток, різних тварин і навіть різних екземплярів тварин одного виду, оскільки залежить від харчування, хвороб, тощо. Екологічні забруднення і отруєння мають випадковий характер, тому для гарантування виконання вимог за вмістом токсичних елементів необхідний детальний хімічний аналіз фактично кожної кістки, яка використовується для отримання золи. Склад кісткової золи являє собою складну хімічну суміш різних фосфатів кальцію, магнію, стронцію, натрію, калію та ін., у якій рентгенівськими методами через накладання рефлексів і схожість структур важко виділити окремі фази. Тому автори цих розробок часто стверджують, що в матеріалі одночасно містяться принципово несумісні фази як, наприклад, тетракальцій фосфат і пірофосфат кальцію, що є повною нісенітницею, бо такі фази негайно реагують між собою із значним екзотермічним ефектом. По-третє, внаслідок рекристалізації золи при прокалюванні розмір елементарних частинок золи зростає, тому нано- і мікроструктура золи ніяк не відтворюють кістку. В-четвертих, треба згадати, що нещодавно відкриті пріонові білки, які спричиняють такі хвороби, як коров'ячий сказ, хворобу Кройцфельда-Якоба та ін., витримують прокалювання при високих температурах [14,15] і можуть передати ці хвороби

пацієнту. На відміну від звичайних інфекцій, які передаються живою матерією, поведінка пріонів більше схожа на неживу матерію. Вони не руйнуються під дією іонізуючого або ультрафіолетового випромінювання, високої температури, більшості хімічних реагентів. Розмноження пріонів більше нагадує процес, коли тільки відбиток (репліка) від органічної молекули, наприклад, на металічній підкладинці, каталізує синтез з прекурсорів саме таких молекул. Вкрай мала інфекційна доза (105 молекул), здатність до міцної адгезії на металах дозволяє розмістити на 1 мм² поверхні хірургічного інструменту 600 інфекційних доз пріонів. Можливо, що саме пріони (або подібні їм молекули) являють собою первинну універсальну для всієї Галактики форму життя, яка переноситься космічними тілами на всі об'єкти Всесвіту. Зрозуміло, що пріонні інфекції притаманні всім видам біогенних імплантатів.

Взагалі, у всіх цивілізованих країнах існують досить жорсткі вимоги на вміст домішок у препаратах для імплантації. Наприклад, в США вимоги до вмісту суми домішок біотоксичних елементів у гідроксиапатиті – менше $5 \cdot 10^{-3}$ %, в тому числі для As- менше $3 \cdot 10^{-4}$ % [16]. Тому зрозуміло, чому у всьому світі кісткову золу використовують тільки як мінеральне добриво. Таким чином, використання кісткової золи для імплантації, на жаль, можна розглядати тільки як характеристику теперішнього стану української науки і медицини.

На сучасному ринку присутня також достатня кількість синтетичних препаратів вітчизняного і закордонного виробництва: Synthograft, Perio-Oss, Bio-Base, Calcitite, OsteoГраф/D, Interpore, Osteogen, OsteoГраф/LD, PerioGlas, Biogran, які являють собою різні варіанти синтетичного гідроксиапатиту, трикальційфосфату або біфазних композитів з цих речовин і біоактивного скла. Наприклад, Біомін [17] (колишній Кергап) – це вітчизняний синтетичний гідроксиапатит або трикальційфосфат, який для прискорення резорбції може містити карбонатні групи або атоми кремнію, або також атоми срібла. Ці матеріали розроблені у 1992-1999 рр. Назва і самий матеріал Кергап, запропоновані одним з авторів даної статті, розроблені за його ініціативою і під його керівництвом. Така назва повинна була означати поєднання наших досягнень у керамічній технології з технологіями синтезу гідроксиапатиту. На жаль, така спрямованість виявилась частково помилковою, тому що застосування керамічних технологій, а саме спікання, значно знижує швидкість резорбції імплантатів. Застосування срібла для надання імплантатам бактерицидності вперше у світі також запропоновано автором даної статті у 1998 році.

З перелічених закордонних матеріалів OsteoГраф/LD, Synthograft, Perio-Oss, Bio-Base – це гранули, що резорбуються, і блоки з гідроксиапатиту або альфа- і бета-трикальційфосфату; Calcitite, OsteoГраф/D, Interpore – щільні або пористі, гранули і блоки з гідроксиапатиту, які не нерезорбуються; PerioGlas, Biogran – гранули з біоактивного скла. З часом виявилось, що проголошена рекламою здатність до біотрансформації синтетичного матеріалу у кісткову тканину реалізується тільки для невеликої частини хірургічних операцій, тому що для цього потрібна наявність значного остеогенного потенціалу організму даного пацієнта і у даному місці операції. Наприклад, з досвіду авторів відомо, що навіть брушит – фосфат кальцію, який найшвидше резорбується, залишається незмінним протягом двох років після імплантації у кістковий дефект діафізу стегна. Крім того, механічні пошкодження навколишніх тканин твердими і гострими частинками біокераміки часто викликають місцеве запалення і інкапсуляцію

імплантованого матеріалу сполучною тканиною, а мікрорухливість імплантованого матеріалу спричиняє розрив кровоносних судин, які проростають у імплантований біоактивний матеріал, що візуально сприймається як відторгнення імплантату.

Тому кількість проблем, що стоять перед розробниками матеріалів для відновлення кісткової тканини, з часом тільки зростає. Однією з спроб їх вирішення була розробка (під керівництвом одного з авторів даної публікації) вітчизняних препаратів Синтекість (Synthetbone), які являють собою композити з різних біоактивних керамік – легovanого гідроксиапатиту, альфа- та бета- трикальційфосфату, брушиту, біоактивного скла і біоактивного ситалу, що виробляються у вигляді нанопорошків, гранул або спечених деталей (рис.1-3) [8]. Варіювання вмісту перелічених компонентів і структури цього композиту дозволяє в значних межах регулювати біологічні властивості імплантату і задовольняти у такий спосіб широкий спектр вимог хірургів щодо терміну резорбції, хімічного складу, умов операції, тощо.

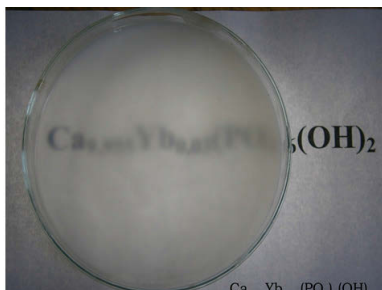


Рис. 1. Рентгеноконтрастний наногель гідроксиапатиту для ін'єкцій



Рис. 2. Гранули біоактивного скла

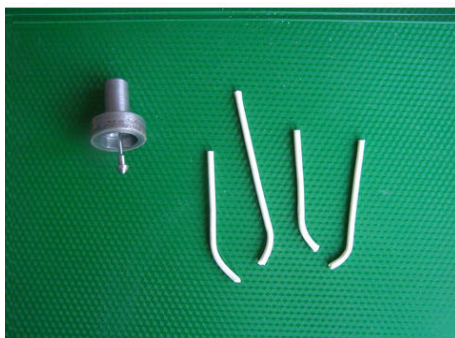


Рис. 3. Імплантати з біокомпозиту Синтекість для відновлення євстахієвої труби та пристрій для їх виготовлення

Всі перелічені синтетичні біоактивні матеріали ніколи не можуть бути джерелом або носієм будь-яких, в тому числі пріонних інфекцій, ніколи не викликають збурень імунних систем пацієнтів (через те, що вони не є чужорідними, а аналогічні за хімічним складом і кристалічною структурою до біомінералу кістки або швидко перетворюються у такі), ніколи не інкапсулюються фіброзною тканиною і здатні до безпосередньої інтеграції з

кістковою тканиною пацієнта, хоча з різною міцністю і швидкістю. Здатність синтетичних матеріалів до біорезорбції (деградації і розчинення під сукупною дією всіх факторів організму) і біотрансформації (перетворення у кісткову тканину) залежить від хімічного складу і структури матеріалу і, для деяких з них, регулюється виробником в залежності від призначення імплантату.

Ці матеріали є чудовими сорбентами, дозволяють у значних межах варіювати свій хімічний склад і властивості. У вигляді наночастинок вони здатні проходити через кліткові та ядерні мембрани, тому вони мають також багато інших різнопланових застосувань у біології – фізіології, генній інженерії, генній терапії, тощо. Фактично такі матеріали – це вікно, створене природою для діалогу з внутрішнім середовищем живого організму, здатне допомогти у вирішенні багатьох його проблем.

Зокрема, дуже перспективним є дослідження можливостей одно- і багатокомпонентного легування біоактивних керамік з метою їх функціоналізації – надання їм нових функцій, які не притаманні нелегованим керамікам. Наприклад, вже згадане легування сріблом надає біокерамікам бактерицидних властивостей, але збільшення концентрації срібла робить таку кераміку цитотоксичною. Як було з'ясовано при попередніх дослідженнях, двохкомпонентне легування гідроксиапатиту сріблом і міддю підсилює бактерицидні властивості кераміки при зменшенні проявів цитотоксичності. Взагалі, гідроксиапатит – мінерал з унікально широкими можливостями ізоморфізму. Недарма академік Ферсман назвав столицю родовищ поліметалічних руд на Кольському півострові Апатити. Саме з цієї ж причини, кістковий гідроксиапатит людини – основне депо всіх мікроелементів, без яких неможливі майже всі метаболічні процеси в організмі. Людина постійно використовує ці запаси, поповнюючи їх тільки час від часу при нагоді. Нестача мікроелементів, наприклад, йоду, магнію, селену веде до деградації і вимирання цілих народів. Причина цієї неузгодженості в тому, що життя зародилося і розвивалося в океані, де завжди є всі мікроелементи, тоді як на суходолі це неможливо. Так чому ж не спромоглись зробити таке депо з штучного гідроксиапатиту і не дослідити, як організм буде його використовувати. Наприклад, багато ензимів, що регулюють утворення і активність остеобластів і остеокластів, включають у своєму складі такі елементи, як цинк, мідь і селен. Тому важливо знати, в яких концентраціях і яким чином можна здійснювати легування цими елементами або їх композиціями. Ензими з марганцем і залізом регулюють процеси кровотворення та інші. Цікавий результат отриманий при легуванні гідроксиапатиту ітербієм, а саме: завдяки значному збільшенню рентгеноконтрастності стає можливим спостерігати біорезорбцію такого матеріалу за допомогою звичайної медичної рентгеноскопії. Тоді як імплантат з гідроксиапатиту завдяки ідентичності складу з біомінералом кісток, не можна розрізнити на фоні кісткової тканини, імплантат з гідроксиапатиту, легованого 3 % Yb, чудово розрізняється у всіх деталях. Таким чином, дослідження технологій легування гідроксиапатиту і інших біоактивних керамік – важлива фундаментальна база для розширення ефективності їх використання.

Одночасно значна увага приділяється наразі дослідженню елементарних механізмів інтеграції біоактивних керамік з живою тканиною, що спричинило виділення біоактивності класу А (адгезія до м'яких і твердих тканин) і класу В (адгезія тільки до твердих тканин), а також розуміння ролі

вмісту кристалічної фази, величини питомої поверхні і розподілу пор за розмірами у біоактивних стеклах і ситалах [18].

Окремий великий розділ біоактивних керамік складають сьогодні біоактивні цементи і бетони – матеріали, що проходять фазу рідкої суспензії і твердіють безпосередньо під час хірургічної операції [19]. Використання цементів дозволяє завдяки використанню малоінвазивних методів значно спростити багато операцій, повністю і рівномірно заповнювати біоактивною керамікою кісткові дефекти складної форми, скоротити обсяги хірургічного втручання і термін одужання пацієнтів після нього. Але як порошкова, так і тверда фаза багатьох цементів виявляються доволі часто токсичними для організму, крім того, виникають також проблеми з пористістю і міцністю цементу, його адгезією до оточуючих тканин. Тому вибір і модифікація цементу для даної хірургічної операції являє собою досить складну задачу, яка потребує детального дослідження для кожного конкретного випадку.

У порівнянні з кістковою тканиною синтетичні замінники кісток мають ще багато недоліків – недостатню міцність, хрупкість, занадто велику твердість, недостатню швидкість інтеграції з кісткою пацієнта, неузгодженість біорезорбції і біотрансформації матеріалу тощо. Але їх беззаперечні переваги за основними показниками свідчать, що саме тут слід чекати найскорішого вирішення всіх проблем кісткової хірургії і заміни «золотого стандарту кісткової хірургії» - ауто- кістки, що насправді є «Тришкіним кафтаном хірургії», завдаючи пацієнту невиліковної травми.

ВИСНОВКИ

Таким чином, аналіз фізико-хімічних і біологічних механізмів взаємодії з організмом різних типів імплантатів, що використовуються для відновлення кісток, однозначно обґрунтовує висновок, що тільки синтетичні біоактивні кераміки можуть гарантувати повне регульоване відновлення кісткової тканини з контрольованим процесом біорезорбції імплантату, без ризиків будь-якої інфекції, з нульовим навантаженням імунної системи організму, з можливістю одночасного стимулювання синтезу корисних ензимів і лікування присутніх захворювань, а також, моделюючи природу, слугувати як депо мікроелементів для організму.

Виконано порівняльний аналіз існуючих на цей час на ринку біоактивних керамічних матеріалів, що використовуються в хірургії для відновлення кісткової тканини. Зіставлені властивості матеріалів різного походження - біогенних, ксеногенних і синтетичних. Проаналізовано фізико-хімічні і біологічні механізми взаємодії цих матеріалів з організмом і переконливо показано, що тільки синтетичні біоактивні керамічні матеріали можуть гарантувати повне регульоване відновлення кісткової тканини з контрольованим процесом біорезорбції, без ризиків будь-якої інфекції, з нульовим навантаженням імунної системи організму, з можливістю одночасного стимулювання синтезу корисних ензимів і лікування присутніх захворювань, а також використовуватись в якості депо мікроелементів організму.

Визначено перспективні напрямки подальших досліджень біоактивних керамічних матеріалів.

Ключові слова: біоактивна кераміка, кісткова тканина, імплантат, взаємодія з організмом

A comparative analysis of the bioactive ceramic materials used in surgery to restore bone tissue and currently available on the market has been performed. The properties of materials of different origin - biogenic, xenogenic and synthetic - are compared. The physicochemical and biological mechanisms of the interaction of these materials with the organism have been analyzed

and it is convincingly shown that only synthetic biologically active ceramic materials can guarantee complete controlled restoration of bone tissue under controlled bioresorption, without the risks of infection, with zero load of the body's immune system, with the possibility to stimulate simultaneously the synthesis of useful enzymes and treatment of existing diseases, and also to be used as depot of scarce microelements in the body.

Perspective areas of further research of biologically active ceramic materials have been identified.

Key words: bioactive ceramics, bone tissue, implant, interaction with organism

1. *Старение населения: факты и цифры*. Вторая всемирная ассамблея по проблемам старения. Мадрид, Испания. 8-12 апреля 2002 г. [Электронный ресурс] /Режим доступа: www.un.org/russian/conferen/ageing/facts.htm.
2. *Лашнева В.В.* Биокерамика на основе оксида алюминия/ В. В. Лашнева, Ю. Н. Крючков, С. В. Сохань //Стекло и керамика. – 1998. – № 11. – С. 26-28.
3. *Гончаренко А.Ф.* Керамічна головка / А. Ф. Гончаренко, В. М. Деркач, В. А. Дубок та ін. Патент України № 893. – 2001. – Бюл. № 6.
4. *Лашнева В.В.* Биокерамика на основе диоксида циркония / В. В. Лашнева, А. В.Шевченко, Е. В. Дудник //Стекло и керамика. – 2009. – № 4. – С. 25-28.
5. *Гайко Г.В.* Керамічні головки для ендопротеза кульшового суглоба/ Гайко Г.В., Лашнева В.В., Розенберг О.О. та ін.// Вісник ортопедії, травматології та протезування (український науково-практичний журнал). – 2010. – № 3(66) – С. 5-10.
6. *Шевченко А.В.* Сложнолегированный диоксид циркония для керамических имплантатов: получение и свойства / А. В. Шевченко, В. В. Лашнева, Е. В. Дудник //Порошковая металлургия. – 2014. – № 7/8. – С. 90-100.
7. *Дубок В.А.* Биокерамика – вчера, сегодня, завтра// Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8(414). – С. 69-87.
8. *Дубок В.А.* Новые наноструктурированные биоактивные керамики, композиты и имплантаты из них/ В.А. Дубок, А.В. Шинкарук, В.В. Кишук и др.//Наноразмерные системы наноматериалы: исследования в Украине – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 558-568.
9. *Биоимплантаты TUTOPLAST* — современное решение проблем восстановления костной ткани [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.medicus.ru/stomatology /specialist/bioimplantaty-tutoplast-sovremennoe-reshenie-problem-vosstanovleniya- kostnoy-tkani-24372.phtml>
10. *Стоматологические материалы и оборудование*. [Электронный ресурс]. Режим доступа:<http://www.simkodent.ru/catalog/khirurgiya/osteoplasticheskie-materialy-geistlich-biomaterials>.
11. *Биоматериалы* Коллап Ан. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www. ollapan.ru/>.
12. *Українські реферати*. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://referatu.net.ua/eferats/569/153668>.
13. *Новости медицины и фармации*. [Электронный ресурс]. Режим доступа:<http://www.mif-ua.com/archive/article/19505>.
14. *Пріонові інфекції –черговий виклик людству*//Ваше здоров'я. 2001. –№ 9 (583). – С. 6–7.
15. *Bernoulli C.* Danger of accidental person to person transmission of Creutzfeldt-Jakob disease by surgery/ C. Bernoulli, J. Siegfried, G. Baumgartner et al. // Lancet. –1977. –1, № 8009. – P. 478–479.
16. *ISO 13779-2:2008*. Implants for surgery. Hydroxyapatite. Part 2:Coatings of hydroxyapatite.
17. *Биомин*. [Электронный ресурс]. Режим доступа:<http://biomin.com.ua/>.
18. *Asthana G.* Bioaktive materials: A Comprehensive review/ G. Asthana, S. Bhargava //Sch.J.App.med.Sci.- 2014.- № 2(6E). – P.3231-3237.
19. *Dorozhkin S.V.* Calcium orthophosphate cements for biomedic alapplication/ S.V. Dorozhkin // J. Mater. Sci. -2008.-№ 43. -P. 3028-3057.

УДК 621. 762

Н. К. Давидчук, М. П. Гадзира, Я. Г. Тимошенко, І. Д. Гнилиця

ВПЛИВ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБІДІВ З ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ НА СТРУКТУРУ ТА МІЦНІСТЬ ЗЕРЕН СПЕЧЕНОЇ АЛЮМООКСИДНОЇ КЕРАМІКИ

ДАВИДЧУК Надія Костянтинівна — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна, т. д. (044) 460-51-04, т. р. (044) 424-24-71, факс. (044) 424-21-31, e-mail: dep14@ipms.kiev.ua; **ГАДЗИРА Микола Пилипович** — доктор технічних наук, завідувач відділу, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна; **ТИМОШЕНКО Ярослав Григорович** — молодший науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, Київ, 03142, Україна; **ГНИЛИЦЯ Ігор Дмитрович** — кандидат технічних наук, доцент, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, Україна, e-mail: igorgn@nung.edu.ua.

Встановлені параметри спікання та фізико-механічні характеристики кераміки на основі Al_2O_3 при додаванні багатофазних порошкових продуктів взаємодії карбідів з оксидами заліза, хрому, титану та вольфраму (лігатури). Досліджено мікроструктуру спечених зразків. Встановлено вплив розроблених лігатур на міцність зерен кераміки на основі оксиду алюмінію.

Ключові слова: оксид алюмінію, карбіди, лігатура, мікроструктура, твердість, міцність зерен

ВСТУП

Оксид алюмінію – один із найбільш перспективних керамічних матеріалів для широкого спектру застосування в екстремальних умовах експлуатації завдяки поєднанню високої твердості, термостійкості, хімічної інертності при його доступності і економічності. Велика кількість наукових досліджень присвячена зміцненню алюмооксидної кераміки високодисперсними частинками карбіду кремнію. Так, в роботі [1] було встановлено, що ріжучий інструмент на основі композиційного матеріалу Al_2O_3 -10 мас.% SiC показав найдовший термін служби при обробці загартованої сталі, а композитний інструмент з 5 мас.% SiC показав найдовший термін служби інструменту для обробки сірого чавуну.

Згідно даних [2], Al_2O_3 - SiC композити, що містили до 30% мас. дисперсних частинок (~ 280 нм), були виготовлені гарячим пресуванням і застосовувались як ріжучі інструменти. Найчастіше матеріалом для ріжучих інструментів на основі оксиду алюмінію виступають системи Al_2O_3 – Ti, Al_2O_3 – ZrO_2 , і Al_2O_3 , зміцнений «вусами» карбіду кремнію. Дослідження показали, що кожна частинка матеріалу з оксидом алюмінію являє собою композицію Al_2O_3 з включенням відповідної тугоплавкої сполуки. Так, наприклад, в композиції TiB_2 - Al_2O_3 твердість на 40% перевищує твердість

вільного дибориду титану [3]. Відомо використання кераміки B_4C і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [4], а також мінералокерамічного сплаву на основі глинозему і складного карбіду [5]. Кераміка із оксиду алюмінію для отримання твердих розчинів також може бути легована субоксидами або титаном чи хромом. В роботі [6] встановлено, що в результаті введення до алюмооксидної матриці дисперсних частинок Cr_3C_2 міцність матеріалу на згин у порівнянні з монокристалічним Al_2O_3 підвищується від 599 до 785 МПа, а тріщиностійкість від $5,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ до $8,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Механічні характеристики оксидної кераміки прямо зв'язані з розміром зерен і кількістю введених добавок. Введення в оксид алюмінію 15-30% карбідів (TiC , WC , Cr_2C_3 , Mo_2C) дозволяє підвищити механічні характеристики за рахунок високого рівня подрібнення структури. Частіше за все для зміцнення оксидної кераміки використовують карбід титану. Дані порівняльного дослідження кінетики росту зерен чистого оксиду алюмінію з добавками MgO (0,6%) і TiC (30%) показали, що введення обох добавок скорочує ріст зерна при гарячому пресуванні [7]. Найкращі результати були отримані при введенні в матеріал зміцнюючих фаз в кількості 5-25%, які за рахунок об'ємних ефектів фазових перетворень утворюють тріщиновату структуру.

Метою даної роботи є дослідження впливу порошкових продуктів, утворених в результаті високотемпературної взаємодії карбідів кремнію, титану, хрому з оксидами металів, на формування структури та властивості вільно спеченої алюмооксидної кераміки.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості вихідних компонентів вільного спікання використовували порошок оксиду алюмінію фірми Alkoa Alumina & Chemicals, LLC з середнім розміром частинок 0,8 мкм і синтезовані порошкові продукти різного складу, утворені в результаті взаємодії карбідів кремнію, титану та хрому з оксидами титану хрому, вольфраму та заліза.

Високодисперсні карбіди синтезували в лабораторних умовах. В якості вуглецевої компоненти синтезу використовували терморозширений графіт (ТРГ), який був отриманий експериментально із графіту марки ГАК-2. Раніше було встановлено, що завдяки специфіці структури ТРГ значно зростає його реакційна здатність при нагріванні [8]. Процес взаємодії між компонентами суміші проводили у модифікованій промисловій установці СПД-120. Оптимальним режимом було встановлено нагрівання до температури 1550°C і витримка при цій температурі на протязі 1 години в середовищі аргону. Питому поверхню порошків визначали методом теплової десорбції азоту. Рентгеноструктурний аналіз фазового складу продуктів взаємодії проводився на дифрактометрі ДРОН – УМ1 (CuK_α – випромінювання). Спікання алюмооксидної кераміки з додаванням 10% утвореного порошку при взаємодії карбідів з оксидами металів проводили при температурі 1800°C і 1850°C з витримкою 30 хвилин в середовищі аргону. Мікроструктуру утворених зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 0,2 кг. Показник статичної міцності зерен спеченої кераміки визначали за допомогою приладу ДДА-33А у відповідності з ДСТУ 3292–95 в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Отримані порошкові продукти взаємодії карбідів з оксидами металів характеризуються значною пористістю, тому в процесі розмелу можна досягти високого ступеню дисперсності. Для вивчення впливу часу диспергування на величину питомої поверхні розмел проводили 30 і 60 хвилин, після чого визначали питому поверхню порошоків кожного складу. Вимірювання (табл.1) показали, що збільшення часу розмелу не призводить до значного зростання питомої поверхні отриманих порошкових продуктів.

Таблиця 1
Питома поверхня синтезованих порошкових продуктів взаємодії

№ п/п	Склад вихідних суміші, % мас.	Питома поверхня, S м ² /г	
		Час гомогенізації, хв	
		30	60
1.	40SiC - 60WO ₃	0,90	1,56
2.	30SiC - 70 TiO ₂	0,84	1,66
3.	50Cr ₇ C ₃ - 50TiO ₂	0,61	0,42
4.	40 Cr ₇ C ₃ - 60 WO ₃	0,56	0,65
5.	40Cr ₇ C ₃ - 60Fe ₂ O ₃	0,32	0,85
6.	40TiC - 60Cr ₂ O ₃	0,19	0,24
7.	40TiC - 60WO ₃	1,30	1,60
8.	50TiC - 50Fe ₂ O ₃	0,57	0,56

Згідно даних рентгенографічного аналізу (табл..2), при взаємодії карбідів з оксидами металів утворюються багатокомпонентні композити, які містять карбідні і оксидні сполуки.

Таблиця 2
Рентгенографічні дослідження фазового складу порошкових продуктів, які утворились при взаємодії карбідів з оксидами металів при високотемпературному нагріванні

№ п/п композита	Склад вихідних сумішей	Фазовий склад синтезованого порошку мас. %
1	40(SiC-C) - 60WO ₃	30SiC 53WC 2W ₂ C 15W ₅ Si ₃
2	30SiC - 70TiO ₂	90TiO 10SiO ₂ (крист)
3	50Cr ₇ C ₃ - 50TiO ₂	67(Ti,Cr ₂)O ₃ 15Cr ₇ C ₃ 18CrTi ₂ O ₅
4	40Cr ₇ C ₃ - 60WO ₃	15(Cr,W) ₂₃ C ₆ 57Cr ₂ O ₃ 28W
5	40Cr ₇ C ₃ - 60Fe ₂ O ₃	72Cr ₂ O ₃ 24Cr ₇ C ₃ 4Fe ₃ O ₄
6	40TiC - 60Cr ₂ O ₃	35Ti ₃ O ₅ 4TiO 27Cr ₇ C ₃ 13(Ti,Cr) ₂ O ₃ 20CrTi ₂ O ₅
7	40TiC - 60WO ₃	24W ₂ C 13TiO ₂ (rutil)21W 6Ti(C,O) 36Ti ₃ O ₅
8	50TiC - 50Fe ₂ O ₃	21Fe 33TiO (rutil)46Ti ₆ O ₁₁

До високодисперсного порошку Al₂O₃ додавали 10% порошкового продукту (лігатури), отриманого при взаємодії карбідів з оксидами металів. Процес спікання зразків, спресованих в стальний пресформі, проводили в індукційній печі при температурі 1800°С і 1850°С в середовищі аргону.

Таблиця 3

Параметри спечених зразків системи Al_2O_3 – порошкові продукти (лігатура), які утворені при взаємодії карбідів кремнію, хрому та титану з оксидами металів

№	Склад вихідних сумішей	Температура спікання, °C; час, хв.	Властивості	
			Густина ρ , г/см ³	Мікротвердість $\text{HV}_{0,2}$, ГПа
1	$90\text{Al}_2\text{O}_3 - 10(30\text{SiC } 53\text{WC } 2\text{W}_2\text{C } 15\text{W}_5\text{Si}_3)$	1800, 30	3,36	4,8
		1850, 30	3,78	19,1
2	$90 \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 (90\text{TiO } 10\text{SiO}_2(\text{крист}))$	1800, 30	3,08	5,7
		1850, 30	3,80	15,9
3	$90\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 [(67(\text{Ti}, \text{Cr}_2)\text{O}_3 15\text{Cr}_7\text{C}_3 18\text{CrTi}_2\text{O}_5)]$	1800, 30	3,70	7,2
		1850, 30	3,84	17,6
4	$90\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 [15(\text{Cr}, \text{W})_{23}\text{C}_6 57\text{Cr}_2\text{O}_3 28\text{W}]$	1800, 30	3,45	10,2
		1850, 30	3,84	17,6
5	$90\text{Al}_2\text{O}_3 - 10 (72\text{Cr}_2\text{O}_3 24\text{Cr}_7\text{C}_3 4\text{Fe}_3\text{O}_4)$	1800, 30	3,31	8,5
		1850, 30	3,65	19,4
6	$90 \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 (35\text{Ti}_3\text{O}_5 4\text{TiO } 27\text{Cr}_7\text{C}_3 13[(\text{Ti}, \text{Cr})_2\text{O}_3 20\text{CrTi}_2\text{O}_5])$	1800, 30	3,40	7,5
		1850, 30	3,65	19,4
7	$90 \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 [(24\text{W}_2\text{C } 13\text{TiO}_2 \text{ rutil } 21\text{W } 6\text{Ti}(\text{C}, \text{O}) 36\text{Ti}_3\text{O}_5)]$	1800, 30	3,59	9,3
		1850, 30	3,85	19,6
8	$90 \text{Al}_2\text{O}_3 - 10 (21\text{Fe } 33\text{TiO } \text{rutil } 46\text{Ti}_6\text{O}_{11})$	1800, 30	3,64	9,5
		1850, 30	3,86	18,2

Встановлено, що густина та мікротвердість отриманих зразків залежать від співвідношення карбідних і оксидних фаз в складі лігатури. Це підтверджується результатами електронномікроскопічних досліджень мікроструктури злому зразка.

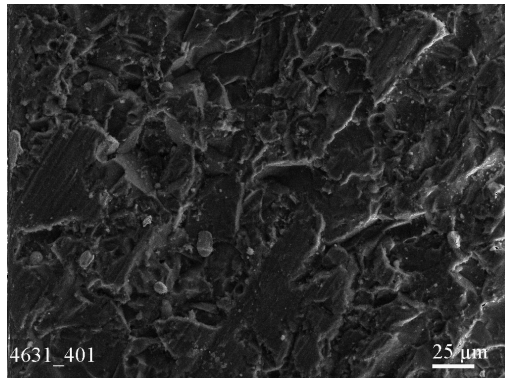


Рис. 1. Фрагменти мікроструктури злому кераміки Al_2O_3 - 10% лігатури, утвореної в системі $40(\text{SiC}-\text{C}) - 60\text{WO}_3$ та спеченої при температурі 1850°C

Вивчення мікроструктури злому показало, що в процесі спікання формується крупнозерниста однорідна структура. Ріст зерен відбувається за рахунок рекристалізації матричних зерен з частковим розчиненням компонентів лігатури. Як видно з рисунку, в об'ємі зразку переважають зерна подовженої форми та високодисперсні частинки по границях.

Дослідженням фрагментів мікроструктури злому кераміки, утвореної з додаванням порошкового продукту, утвореного в системі $40\text{Cr}_7\text{C}_3 - 60\text{WO}_3$ (рис.2), встановлена її суттєва відмінність. Завдяки присутності значної кількості оксидної фази Cr_2O_3 в складі лігатури, при температурі 1850°C відбувається їх розчинення в матричних зернах Al_2O_3 . При цьому відбувається процес рекристалізації і значний ріст зерен. Зерна мають форму багатогранників з розмірами $60 - 70\text{ мкм}$ з чітко вираженими границями. При високій ступені однорідності мікроструктури спостерігається незначна присутність дисперсних частинок як в тілі зерен, так і по їх границях. Мікроструктури злому даного зразку близька до мікроструктури злому промислового електрокорунду.

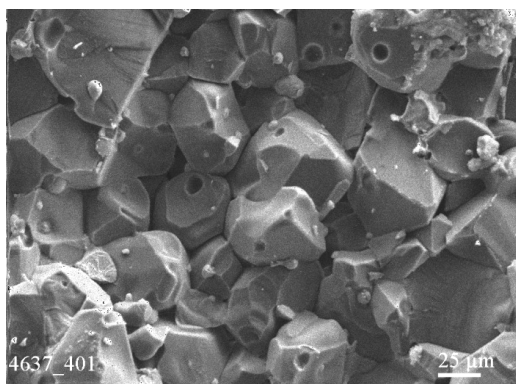


Рис. 2. Фрагменти мікроструктури злому кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%$ лігатури, утвореної в системі $40\text{Cr}_7\text{C}_3 - 60\text{WO}_3$ та спеченої при температурі 1850°C

Аналіз мікроструктури злому кераміки на основі оксиду алюмінію з додаванням лігатури, утвореної в системі $40\text{TiC} - 60\text{Cr}_2\text{O}_3$, в складі якої переважають оксидні фази (рис. 3) показав, що значна кількість оксидних сполук титану не сприяють формуванню однорідної структури рекристалізованих зерен. Спостерігається висока розбіжність зерен за розмірами від 25 до 150 мкм .

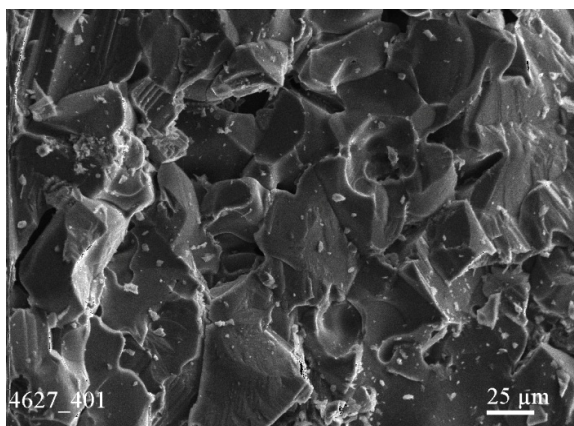


Рис. 3. Фрагменти мікроструктури кераміки $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\%$ лігатури, утвореної в системі $40\text{TiC} - 60\text{Cr}_2\text{O}_3$ та спеченої при температурі 1850°C

Для визначення показника статичної міцності зерен зразки кераміки всіх складів подрібнювали на пресі з подальшим відсівом частинок з розмірами від 100 до 125 мкм. Для визначення показника міцності використовували порошки зернистістю 125/100. Згідно з ДСТУ 3292-95, за руйнівне навантаження приймається досягнуте максимальне зусилля стиску безпосередньо в момент руйнування одиничного зерна.

Були розраховані довірчі інтервали та параметри розподілу для порошків. Для опису міцності матеріалу використовували функцію розподілу Вейбулла.

Результати вимірювань представлені в таблиці 4, показали, що міцність зерен майже всіх досліджуваних керамічних зразків перевищує міцність промислового електрокорунду. Кращі значення міцності мають частинки подрібненої кераміки, що була спечена з додаванням лігатури, до складу якої входять фази тугоплавких карбідів (зразок 1) та прості оксидні сполуки (зразок 2).

Таблиця 4

Показник міцності зерен, довірчі інтервали та параметри розподілу вільно- спечених матеріалів системи Al_2O_3 + лігатура

№п/п	Вихідний склад композитів, мас. %	Показник міцності, P_{cp} , Н	Інтервал $(\bar{P}, \bar{P})$	ΔP^+ , Н ΔP^- , Н
1	2	3	4	5
1	90 Al_2O_3 – 10 (30SiC 53WC 2W ₂ C 15W ₅ Si ₃)	4,6	(3,22; 4,15)	+ 0,37 – 0,56
2	90 Al_2O_3 – 10 (90TiO 10SiO ₂ (крист))	4,1	(3,18; 4,26)	+ 0,43 – 0,65
3	90 Al_2O_3 -10[(67(Ti,Cr ₂)O ₃ 15Cr ₇ C ₃ 18CrTi ₂ O ₅)]	3,9	(3,83; 3,97)	-0,1 +0,07
4	90 Al_2O_3 -10 [15(Cr,W) ₂₃ C ₆ 57Cr ₂ O ₃ 28W]	3,6	(2,89; 3,86)	+ 0,39 – 0,59
5	90 Al_2O_3 - 10 (72Cr ₂ O ₃ 24Cr ₇ C ₃ 4Fe ₃ O ₄)	3,8	(2,97; 3,78)	+0,32 -0,49
6	90 Al_2O_3 - 10 (35Ti ₃ O ₅ 4TiO 27Cr ₇ C ₃ 13[(Ti,Cr) ₂ O ₃ 20CrTi ₂ O ₅)]	3,2	(3,67; 3,32)	+0,25 -0,39
7	90 Al_2O_3 - 10[(24W ₂ C 13TiO ₂ rutil 21W 6Ti(C ₂ O) 36Ti ₃ O ₅)]	3,6	(2,79; 3,56)	+0,30 -0,47
8	90 Al_2O_3 - 10 (21Fe 33TiO rutil 46Ti ₆ O ₁₁)	3,9	(3,33; 4,31)	+0,39 -0,60
9	Електрокорунд	3,5	(2,89; 3,93)	+ 0,42 – 0,63

ВИСНОВКИ

1. Фазовий склад розроблених лігатур, які додавали до порошку Al_2O_3 в процесі вільного спікання при температурі 1850°C суттєво впливає на формування полікристалічного. крупнозернистого структурного стану, який забезпечує високі значення густини та мікротвердості спечених зразків.
2. Вільне спікання оксиду алюмінію з додаванням синтезованого копозиційного порошкового продукту (лігатури) призводить до утворення кераміки з високим рівнем міцності зерен, що перевищує міцність монокристалічного стану електрокорунду

Установлены параметры спекания и физико-механические характеристики керамики на основе Al_2O_3 при добавлении многофазных порошковых продуктов взаимодействия карбидов с оксидами железа, хрома, титана и вольфрама (лигатуры). Исследовано микроструктуру спеченных образцов. Установлено влияние разработанных лигатур на прочность зерен керамики на основе оксида алюминия.

Ключевые слова: оксид алюминия, карбиды, фазовый состав, лигатура, микроструктура, твердость, прочность зерен

The parameters of the sintering and physico-mechanical characteristics of ceramics based on Al_2O_3 powder adding multiphase reaction products of carbides with iron oxides, chromium, titanium and tungsten (ligatures). The microstructure of the sintered samples. The influence of the developed master alloys for strength ceramic grains based on aluminum oxide.

Keywords: alumina, carbides, phase composition, ligatures, microstructure, hardness, grain strength

1. Mok Ko Young. Development of Al_2O_3 – SiC composite tool for machining application / Young Mok Ko, Won Tae Kwon, Young-Wook Kim// Ceramics International. –2004.– Vol. 30, # 8. – P. 2081-2086.
2. Borsa C. E.. Processing and properties of Al_2O_3 /SiC nanocomposites/ C. E. Borsa, S. Jiao, R. I. Todd and R. J. Brook // Journal of Microscopy. –1995. —Vol. 177, # 3. – P. 305–312.
3. Meyers M. A. Combustion synthesis/densification of an Al_2O_3 –TiB₂ composite. / M.A. Meyers, E.A. Olevsky // Materials Science and Engineering. 2001. –Vol. 11. #1.– P 83–99.
4. Kim Hae-Won. Densification and Mechanical/ Properties of B₄C with Al_2O_3 as a Sintering Aid/ Hae-Won Kim, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim// Journal of the American Ceramic Society. –2000. –Vol. 83, # 11. – P.–2863–2865.
5. Современные композиционные материалы: Пер. с англ. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир. –1970. - 672 с.
6. Lin Hao Tung. Al_2O_3 -Cr₂O₃/ Cr₃C₂ Nanocomposit Hao Tung Lin et al //Engineering Materials. –2007. –Vol. 351. P.–93-97.
7. Исследование кристаллизации горячепрессованной инструментальной керамики/ А. Максимов, Т. Г. Тихонова, А. И. Кулик и др.// Исследование и разработка твердых сплавов.- М.: Металлургия, 1988.- С. 138-140.
8. Гадзыра Н. Ф. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния / Н. Ф. Гадзыра, Г. Г. Гнесин, А. А. Михайлик // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9/10. – С. 15–18.

УДК 621.785:535.211:669.15-194:669.017

С.И.Губенко

ОСОБЕННОСТИ СКОРОСТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ И ЗАТВЕРДЕВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

ГУБЕНКО Светлана Ивановна – доктор технических наук, профессор,
Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепр-5, пр. Гагарина, 4,
e-mail: sigubenko@gmail.com

Лазерное воздействие производит плавление и скоростную кристаллизацию включений, способствующую формированию ультрамелкозернистой структуры со столбчатой формой зерен, появлению зон сдвига и дисперсных частиц новых фаз. Установлены особенности строения градиентных и композитных зон в стальной матрице вблизи неметаллических включений и их влияние на упрочнение сталей при лазерном воздействии. Полученные результаты позволят разработать методы и режимы лазерной обработки, позволяющие влиять на размеры, состав, структуру и распределение неметаллических включений в сталях с целью повышения механических свойств.

Ключевые слова: сталь, неметаллические включения, лазерное воздействие

ВВЕДЕНИЕ

Процессы скоростных растворения, оплавления и плавления неметаллических включений в момент лазерного воздействия во многом определяют их фазовое и структурное состояние в упрочненном поверхностном слое стальных изделий [1-4]. Поскольку лазерное излучение неоднородно по сечению, неоднородно и температурное поле в зоне облучения [5-11], поэтому на одном пятне облучения включения одного типа могут быть в разном состоянии. Как было показано в работах [1, 2], в момент лазерного воздействия тугоплавкие включения Al_2O_3 , TiO , TiO_2 , SiO_2 , Cr_2O_3 , $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, TiN оплавляются или остаются в твердом состоянии. Включения FeO , $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, имеющие более низкие температуры плавления, могут расплавиться, оплавиться или остаться твердыми. Легкоплавкие включения $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, 2FeOSiO_2 , $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, сульфиды, сульфидные и оксисульфидные эвтектики расплавляются и под действием ударной волны растекаются до поверхности образца. Целью данной работы было выявление основных закономерностей скоростного плавления и затвердевания неметаллических включений при лазерном воздействии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы сталей R7, НБ-57, 08кп, 08Х, 08Т, ЭЗ, 08Ю, ШХ15, 60Г, 12Х25Н16Г7АР, 08Х18Н10Т с предварительно полированной поверхностью подвергали лазерному облучению на установках ГОС-30М и КВАНТ-16 при напряжении накачки 2,5 кВ и энергии импульса 10, 18, 25, 30 Дж. Скорость нагрева в среднем составляла 10^5 °С/с, время воздействия импульса – 1,0; 2,5; 3,6; 4,2; $6,0 \cdot 10^{-3}$ с, скорость охлаждения – в среднем 10^6 °С/с, плотность мощности излучения – $4 \cdot 10^4$ кВт/см².

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Под действием лазерного излучения исходная структура границ включение-матрица переходит в неравновесное высокоэнергетическое состояние, что вызывает развитие диссипативных процессов, связанных со стремлением системы включение-матрица к состоянию с минимумом свободной энергии [12, 13]. В результате система включение-матрица переходит к состоянию неустойчивого равновесия, которое определяет структуру и свойства лазерно-закаленной межфазной границы. Большую роль в трансформации границ включение-матрица при лазерном воздействии играют процессы плавления, оплавления и растворения неметаллических включений, а также плавление стальной матрицы. Вероятность растворения, оплавления и расплавления включений зависит от их типа (рис. 1). Растворение включений в момент лазерного воздействия может не сопровождаться либо сопровождаться их плавлением, матрица в контакте с включениями плавится либо остается твердой, что связано с неоднородностью энергетического и теплового полей [1 - 4]. Глубина зоны растворения включений зависит от режима лазерной обработки: чем больше энергия импульса W и время воздействия $\tau_{\text{имп}}$, тем она больше.

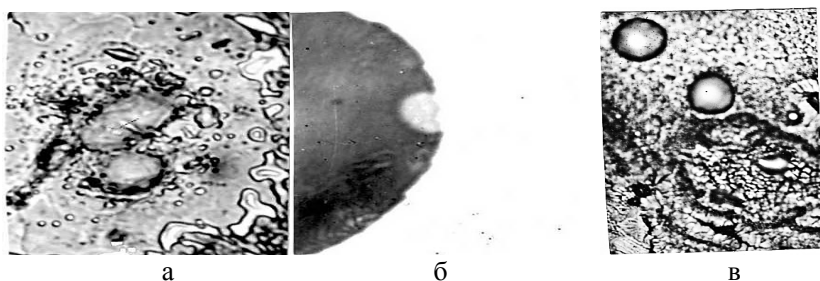


Рис. 1. Растворение неметаллических включений при лазерном воздействии: а - Al_2O_3 , 60Г, б- $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, 60Г, в - SiO_2 , 08Ю; $\times 500 \times 6$

В момент лазерного воздействия процесс растворения (и плавления) включения происходит путем неупорядоченных переходов атомов включения через границу с расплавленной либо твердой матрицей. Механизм сверхскоростного растворения и плавления включений связан с взаимным (включение $\leftrightarrow$ матрица) скоростным массопереносом атомов через границы раздела, которые тоже плавятся. При этом аномальный скоростной массоперенос через границы включение - матрица сопровождается обменом электронами между включениями (доноры) и матрицей (акцептор) [14]. Следует отметить еще один важный фактор, влияющий на условия массопереноса между включениями и стальной матрицей — это электромагнитное поле, индуцируемое лазерным излучением, вызывающим действие на компоненты сплавов определенных сил, направление которых зависит от магнитных свойств этих компонентов. Действие сил, обусловленных электромагнитным полем, способствует аномальному перераспределению атомов элементов включений и стальной матрицы, обладающих разными магнитными свойствами (магнитным моментом). Таким образом, при лазерном воздействии электронное взаимодействие между включением и матрицей усложняется электромагнитным взаимодействием между атомами контактирующих фаз.

Массоперенос компонентов из матрицы в поверхностный слой включения может ускорить процесс растворения или плавления, если растворимость этих элементов во включении достаточно велика. Изменение на поверхности включения химического состава и достижение предела растворимости элементов матрицы создают условия для перехода поверхностного слоя включения в жидкое состояние с минимальными энергетическими затратами на разрыв межатомных связей. По-видимому, это может быть связано с искажением решетки включения проникшими из матрицы атомами и возникновением повышенной плотности дефектов кристаллического строения и значительных напряжений в поверхностном слое. В гипернеравновесных условиях лазерного воздействия в поверхностном слое включения, контактирующего с расплавленной или твердой матрицей, образуется зона с повышенной плотностью дислокаций и вакансий. Согласно дислокационной теории плавления [15], участки этой зоны, представляющие собой сильно искаженные области с практически разупорядоченной решеткой, могут быть зародышами жидкой фазы. В пределах сильно разупорядоченного участка на поверхности включения (зародыша жидкой фазы) находятся атомы с наиболее нарушенными электронными конфигурациями. Проведя расчеты, можно определить критический размер зародыша жидкой фазы в поверхностном слое включения.

Последовательность образования сильно разупорядоченных участков на поверхности включения, а также перемещения межфазной границы включение – жидкая матрица в процессе плавления включения и самой границы включение – матрица можно представить следующим образом (рис. 2, а, б): на поверхности включения, насыщенной элементами матрицы, образуются сильно разупорядоченные участки – зародыши плавления, которые целиком переходят в жидкую сталь, растворяясь в ней и насыщая прилегающие к включению участки матрицы элементами включения. Положение границы включение - матрица изменяется, она искривляется в зависимости от характера взаимного массопереноса. При переходе сильно разупорядоченного участка включения в жидкое состояние изменяются площадь поверхности S и энергия межфазной границы включение - матрица $E_{\text{МФГ}}$ (рис. 2, б). Такой механизм контактного растворения и плавления неметаллического включения и границы включение - матрица в расплавленной стальной матрице в неравновесных условиях является энергетически оправданным, поскольку поверхностный слой включения, находящийся в напряженном состоянии с повышенной энергией, заменяется жидкой фазой с меньшей энергией. Представляется, что уменьшение поверхностной энергии при контактном взаимодействии включения и матрицы в момент его плавления является достаточным, чтобы система *включение – межфазная граница – матрица* оставалась термодинамически неустойчивой после лазерного воздействия.

Реализация такого механизма растворения и плавления включений определяется величиной напряжений, создаваемых в поверхностном слое включения. По-видимому, в условиях высокоскоростного лазерного воздействия при возникновении больших напряжений возможно практически безактивационное превращение сильно разупорядоченного поверхностного слоя включения в жидкое состояние благодаря образованию зародышей жидкой фазы.

В условиях импульсного лазерного воздействия релаксационные процессы в поверхностном слое включения практически не имеют времени для развития,

поэтому значительно увеличивается время, необходимое для достижения квазиравновесных условий на межфазной границе включение - матрица. Внутренние напряжения в поверхностном слое включения контролируют развитие процесса плавления, которое происходит в ограниченном объеме при сохранении контакта между включением и матрицей. Элементарный акт релаксации напряжений вызывает одновременную активацию значительного числа атомов включения в процесс разупорядочения, подобного плавлению.

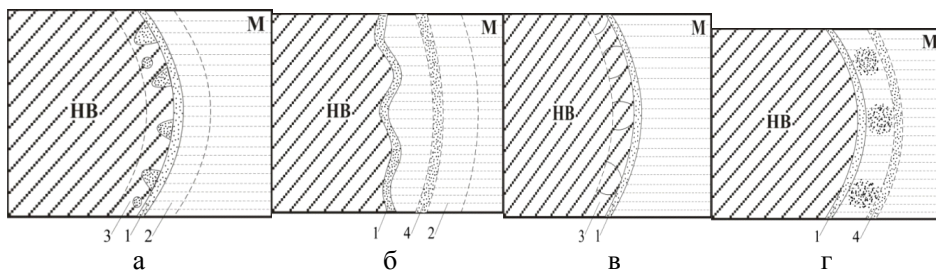


Рис. 2. Схемы лазерного плавления включений: 1 – граница включение - матрица, 2 – зона насыщения жидкой матрицы элементами включения, 3 – зона насыщения твердого включения элементами матрицы, 4 – исходное положение границы включение-матрица

Если учесть тот факт, что многие включения являются ультрадисперсными либо нанофазными, в которых велика протяженность и объемная доля зеренных границ, то становится возможной также реализация механизма лазерного плавления (растворения) включений. В таких включениях при образовании сильно разупорядоченного поверхностного слоя в условиях массопереноса элементов жидкой матрицы, должно легко происходить растворение (плавление) границ зерен включения и при этом нанозерна включения с разупорядоченной структурой целиком уходят в расплавленную матрицу (рис. 2, в, г). Следует отметить, что у включений, не имеющих ультрадисперсной структуры, границы зерен должны растворяться быстрее, чем тело зерен.

Расплавленное или оплавленное с поверхности неметаллическое включение находится в расплавленной стальной матрице и образуется локальная микрометаллургическая ванна, в которой под действием лазерного излучения возникают гидродинамические потоки в условиях вихревого термокапиллярного перемешивания, что вызывает перемещение включения. Это вносит в общий процесс аномального скоростного массопереноса элементы конвективного массопереноса элементов включения и матрицы. На скорость лазерного растворения влияет анизотропия поверхностных свойств включения (или его фаз). Вероятность массопереноса от включения в матрицу через границу их раздела тем больше, чем меньше межатомных связей разрывается, т.е., чем менее плотно упакована атомная плоскость. Включения с ярко выраженной анизотропией поверхностных свойств должны характеризоваться более высокой скоростью растворения. Процесс плавления включения сопровождается скоростным перераспределением сил межатомных связей в пользу атомов разного типа, имеющих благоприятное соотношение электроотрицательностей [14, 16, 17]. Известно, что большая разница электроотрицательности компонентов вызывает усиление связей

между разнородными атомами и позволяет объяснить преимущественный массоперенос некоторых компонентов из включения в матрицу и наоборот. В случаях плавления включений образуется микрогетерогенный расплав, имеющий квазиполикристаллическое строение (кластеры и разупорядоченная зона, так называемого, «матричного» расплава), для которого характерно наличие самостоятельных кластеров или гетерофазных комплексов, сохраняющих сильное химическое взаимодействие атомов, входивших в состав включений. Эти комплексы (самостоятельные кластеры) возникают при плавлении неметаллических включений; они имеют химический состав и ближний порядок, соответствующие определенным типам включений. Эти динамические кластеры являются при последующем охлаждении центрами скоростной кристаллизации включений. Следует отметить, что при неполном плавлении тугоплавких включений либо при сохранении их в твердом состоянии эти частицы способствуют увеличению объемной доли кластеров в «матричном» расплаве и проявляется своеобразный эпитаксиальный эффект, поскольку вокруг включений образуются оболочки из более стабильных кластеров. Это связано с электрохимическим взаимодействием между включением и расплавом, обусловленным контактной разностью потенциалов, которая вносит вклад в избыточную энергию поверхности раздела включение - расплав γ_c . Величина γ_c зависит от проводящих свойств включения: она велика, если включение, как и расплав, является проводником; она мала, если включение, в отличие от расплава, является диэлектриком [1, 2, 18]. В расплаве кластеры, обладая внутренним строением, сходным со строением твердого металла, и имея большую плотность, чем окружающая их разупорядоченная зона, будут концентрироваться вокруг тугоплавких включений, так как наибольшая плотность в них свободных электронов по сравнению с разупорядоченной зоной обеспечит большее значение γ_c на границе включение – расплав. Такие объединения кластеров вокруг включений являются более устойчивыми, чем отдельные кластеры, поэтому в расплаве возникает множество поликластерных образований с ядрами из оксидов и карбонитридов.

Стойкость неметаллического включения при контактном взаимодействии с жидкой матрицей зависит от степени отклонения системы от квазиравновесного состояния в момент лазерного воздействия, т.е, от разницы химических потенциалов компонентов во включении и матрице. Метастабильные включения (или их фазы) при лазерном воздействии более чувствительны к контактному взаимодействию с жидкой матрицей, и это связано с тем, что при растворении метастабильной фазы свободная энергия уменьшается в большей степени, чем при растворении стабильной фазы. Дальнейшее изучение термодинамических характеристик компонентов включения и матрицы и их влияния на характер процессов контактного взаимодействия в пределах границы включение – матрица позволит целенаправленно влиять на это взаимодействие при лазерном воздействии.

При закалке из жидкого состояния в поверхностном слое включений либо во всем объеме формируется зона лазерной кристаллизации, для которой характерны ультрамелкозернистость, столбчатая форма зерен, в также наличие зон сдвига (рис. 3, а, б). При лазерном плавлении включений возникают высокая степень неравновесности жидкой фазы, бифуркационная неустойчивость расплава и переход от ламинарного течения жидкости к турбулентному. Создается градиент колебательного давления на границе

включение - матрица (жидкой, если расплавились и включение, и матрица, либо полужидкой, если матрица осталась твердой), контролирующий конвективные и аномальные потоки массопереноса. Значительные напряжения, возникающие в тонких поверхностных слоях включения и матрицы, в результате локальных тепловых вспышек лазерного излучения [7] в совокупности с действием реактивных сил отдачи при выбросе из зоны обработки жидкости приводят к высокотемпературной деформации жидких прослоек, продолжающейся при кристаллизации в процессе охлаждения.

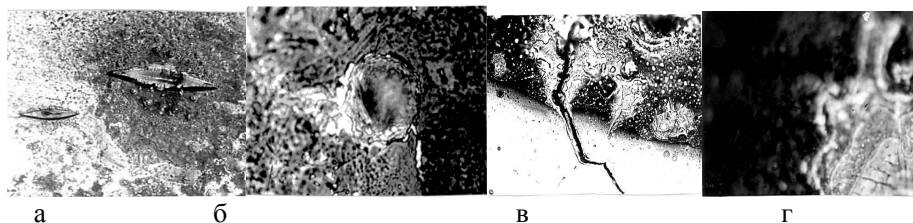


Рис. 3. Зоны быстрой кристаллизации в неметаллических включениях (а $\times$ (Fe,Mn)S, 60Г, б – $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 08Ю) и фазовый распад неметаллических включений при лазерной кристаллизации (в, г); $\times 500$

В ряде включений, бывших до лазерного воздействия однофазными, в процессе неравновесной кристаллизации произошел фазовый распад, обусловленный перемешиванием жидкости под действием гидродинамических сил и температурных градиентов. Во включениях появились дисперсные частицы второй фазы (рис. 3, в) либо прослойки разного химического состава (рис. 3, г). Размер этих новообразований практически не зависел от энергии импульса, однако возрастал с увеличением длительности лазерного воздействия.

При лазерной кристаллизации во включениях сохраняется концентрационная неоднородность, возникшая в жидком состоянии из-за ограниченного времени воздействия, и это приводит к локальным пересыщениям и формированию новых метастабильных фаз. Как показали исследования, их состав соответствует неравновесным включениям типа $3\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, CrO, AlO, $m\text{FeO} \cdot n\text{MnO}$ и др. Фазовый распад в процессе лазерной кристаллизации приводит к формированию во включениях квазимодулированных структур, связанных как с направленной кристаллизацией, так и с формированием дисперсных выделений на дефектах кристаллического строения в зонах химической неоднородности.

ВЫВОДЫ

Предложен механизм трансформации неметаллических включений и границ включение – матрица при контактном лазерном плавлении со стальной матрицей в условиях аномального массопереноса, связанный с образованием в гипернеравновесных условиях зон с повышенной плотностью дислокаций, а также электронным и электромагнитным взаимодействием включений и матрицы. Изучены особенности структуры включений после лазерной кристаллизации, открывающие возможность прогнозировать изменение сопряжения решеток на границе включение – матрица. Результаты создают предпосылки для управления трещинообразованием в сталях путем

целенаправленного влияния на границы включения – матрица, а также на химический и фазовый состав поверхностного слоя неметаллических включений.

Лазерний вплив справляє плавлення і швидкісну кристалізацію включень, що призводить до формування ультрадрібнозернистих структур зі столбчастою формою зерен, появи зон зсуву і дисперсних частинок нових фаз. Встановлено особливості будови градієнтних і композитних зон в сталевій матриці поблизу неметалевих включень і їх вплив на зміцнення сталей при лазерному впливі. Отримані результати дозволять розробити методи і режими лазерної обробки, які забезпечать розміри, склад, структуру та розподіл неметалевих включень в сталях, необхідні для підвищення механічних властивостей.

Ключові слова: сталь, неметалеві включення, лазерне вплив.

The laser action produces melting and high-speed crystallization of inclusions, which contributes to the formation of an ultrafine-grained structure with a columnar shape of grains, the appearance of shear zones and dispersed particles of new phases. The structural features of gradient and composite zones in a steel matrix near nonmetallic inclusions and their influence on hardening of steels under laser action are established. The results obtained will make it possible to develop methods and regimes of laser processing that allow to influence on the dimensions, composition, structure and distribution of nonmetallic inclusions in steels in order to improve mechanical properties.

Key words: steel, non-metallic inclusions, laser action

1. Губенко С. И. Трансформация неметаллических включений в стали / С.И. Губенко. - Москва: Металлургия, 1991. – 225 с. h
2. Губенко, С. И. Неметаллические включения в стали / С. И. Губенко, В. В. Парусов, И. В. Деревянченко. - Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2005. – 536с.
3. Губенко С.И. Возможности трансформации неметаллических включений и межфазных границ включение-матрица при высокоэнергетических обработках / С.И. Губенко // Металлофизика, новейшие технологии. - 2014. - т. 36. - №3. - С. 287-315.
4. Губенко С.И. Градиентные и композитные зоны контактного взаимодействия включений и стальной матрицы после лазерного воздействия / С.И. Губенко, И.А. Никульченко // Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. / Приднпр. гос. акад. стр-ва и архитектуры. – Днепропетровск, 2015. – Вып. 80. – С. 118-122.
5. Денисенко О.І. Формування поля температур тонкої стрічки під впливом на її поверхню дисперсної фази двофазного струменя / О.І. Денисенко, В.І. Цоцко, І.М. Спиридонова, Б.Г. Пелешенко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.9. – № 4 (2008). –С. 901-904.
6. Денисенко О.І. Розподіл температури одновимірного зразка в умовах місцевої термообробки / О.І. Денисенко, В.І. Цоцко, І.М. Спиридонова, Б.Г. Пелешенко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.9. – № 1 (2008). – С. 181-184.
7. Леонтьев П.А. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов. / Леонтьев П.А., Чеканов Н.Т., Хан М.Г. – М.: Металлургия, 1986. – 142 с.
8. Цоцко В.И. Температурные характеристики поверхностного слоя низкоуглеродистых сталей в условиях линейного нагрева поверхности./ Цоцко В.И., Денисенко А.И. // Вісник Дніпропетровського національного університету, 2004, №2: 72-77.
9. Цоцко В.И. Аналитическое моделирование поля температур одномерного образца в условиях местной термоделирующей обработки / В.И. Цоцко, И.М. Спиридонова, Б.И. Пелешенко, А.И. Денисенко // Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. – Том 10. – Дніпропетровськ: «Системні технології», 2007. – С. 170-178.
10. Цоцко В.И. Аналитическое моделирование температурного поля одномерного образца в условиях местной термообработки / В.И. Цоцко, И.М. Спиридонова, Б.И. Пелешенко, А.И. Денисенко // Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 3 (56). – Том 2. – Дніпропетровськ, 2008. – С. 22-29.
11. Цоцко В.И. Нестационарное поле температур в металле в условиях импульсного энергетического воздействия / В.И. Цоцко, Б.И. Пелешенко, А.И. Денисенко // Сб. научн. тр.: Высокоэнергетическая обработка материалов. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2009. – С. 202-208.
12. Gubenko S. Structure of local zones between non-metallic inclusions and steel matrix after laser treatment / S. Gubenko, U. Proidak, I. Nikulchenko// New Technologies and Achievements in Metalurgy, Materials Engineering and Production Engineering. Collective

- monograph. – Seria Monography N48, Chestochowa University of Technology. Chestochowa. – 2015. – P. 303-309
13. *Gubenko S.* Influence of non-metallic inclusions on the strengthening of steels under laser action / S. Gubenko, I. Nikulchenko// MATERIAL SCIENCE. NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS. BULGARY, VARNA, 2015, N3, p. 18-24 ISSN 2367-749X
 14. *Самсонов Г.В.* Электронная локализация в твердом теле / Г.В.Самсонов, И.Ф.Прядко, Л.Ф.Прядко. / –М.: Наука, 1976.-339 с.
 15. *Найдич Ю.В.* Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов/ Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, Н. Ф. Григоренко. –К.: Наукова думка, 1983.-100 с.
 16. *Смитлз К. Дж.* Металлы. /К. Дж.Смитлз. –М.: Металлургия, 1980.-446 с.
 17. *Равдель А.А.* Приложение теории активированного комплекса к реакциям растворения // Адгезия расплавов и пайка материалов. /А.А. Равдель. — 1979.-№4.-С.47-51.
 18. *Губенко С.И.* Физика разрушения сталей вблизи неметаллических включений. / С. И. Губенко.— Днепрпетровск: НМетАУ, ИЦ «Системные технологии», 2014. – 301 с.

УДК 669.017; 539.4; 539.52

В. Ю. Карпов, С. И. Губенко, В. В. Карпов

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГАЗАРОВ

ГУБЕНКО Светлана Ивановна — доктор технических наук, профессор, Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепр-5, пр. Гагарина, 4, e-mail: sigubenko@gmail.com; **КАРПОВ Владимир Юрьевич** — доктор технических наук, профессор, Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепр-5, пр. Гагарина, 4.; **КАРПОВ Вячеслав Владимирович** — кандидат технических наук, заведующий НИЛ «Сплав», Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепр-5, пр. Гагарина, 4.

Определено, что механические свойства газаров зависят от степени и метода их деформации, изменения пористой структуры. Установлено, что при прокатке изменение прочностных свойств газаров происходит более интенсивно чем при волочении на 25 – 40%. Показано, что поверхностные пористые слои газаров интенсивно деформируются, становятся практически монолитными и получают высокий уровень наклепа, что резко увеличивает их прочность. Доказано, что деформированные, но не отожженные образцы имеют прочность в 2 ... 3 раза выше чем монолитные образцы тех же размеров. После отжига прочность газаров выше в 1,5 ... 2 раза. Рассмотрен процесс изменения структуры газаров после отжига для снятия внутренних напряжений. Предложены возможные механизмы изменения пористой структуры газаров и увеличения их прочности.

Ключевые слова: прокатка, волочение, газары, деформация, поры, наклеп.

ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы – газары недостаточно изучены с точки зрения изменения их структуры и свойств после пластической деформации. В то же время для нужд промышленности требуется разработать методы управления структурообразованием газаров при различных обработках, в частности, для снижения размеров пор, что позволит влиять на их свойства. При традиционной технологии изготовления газаров можно получить однородную структуру с порами диаметром 10 ... 15 мкм при пористости 25 ... 30% [1 - 3]. Получение равномерных пор меньшего диаметра в больших объемах производства, не применяя пластическую деформацию, значительно сложнее. Только используя пластическую деформацию можно достаточно легко изменять как размер пор, так и механические свойства газаров. Целью исследования было изучение изменения структуры и механических свойств пористых анизотропных материалов – газаров после холодной пластической деформации прокаткой и волочением.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Образцы медных газаров отливали в герметичной печи (автоклаве), которая могла выдерживать давление различных газов до 10 МПа или обеспечивать внутри вакуум до 20 ... 30 Па. Образцы для исследований изготавливали в виде медных отливок диаметром 10 и 20 мм и длиной 100 и

130 мм. Исследование процессов холодной деформации газаров проводили как при свободной продольной прокатке, так и при волочении круглых заготовок. Прокатку осуществляли на стане с двумя проходами в каждом калибре и кантованием заготовки на 90° . Обжатие заготовки по диаметру составляло до 40%. Деформация заготовки по диаметру в каждом калибре составляла около 10%. Волочение заготовок осуществляли на волочильном стане цепного типа. Применялись волокна с коническим профилем канала (угол наклона образующей к оси волочения 14°), материал волокна сплав ВК8 со шлифованной поверхностью. Скорость волочения составляла 0,2 м/с. В качестве смазки применяли сухой мыльный порошок. Разовое обжатие по диаметру за 1 проход составляло около 10%. Механические свойства газаров определяли по результатам испытаний на растягивание круглых образцов, проведенных на универсальной разрывной машине типа ТТДМ-Л со скоростью деформирования $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура деформированных образцов газаров значительно отличалась от исходной. Сечение пор и расстояние между ними заметно уменьшилось и достигало нескольких микрон (рис.1). Можно предположить, что уменьшение толщины перегородок повлияло на увеличение прочности газаров. Другая возможная причина связана с арочной структурой пор внутри образцов, которая всегда приводит к увеличению прочности конструкции (в данном случае структуры газара). В то же время заметную роль в упрочнении может играть наклеп металла в перемычках и в участках сварившихся в монолит поверхностных слоев образцов.

Результаты механических испытаний показали, что деформированные образцы газаров имели более высокие прочностные показатели при всех степенях деформации. Прокатанный прут газара после отжига для снятия внутренних напряжений при толщине 10 мм имел прочность в 1,5 ... 2 раза выше, чем равный по размерам монолитный. Не отожжённый деформированный образец газара имел прочность в 2 ... 3 раза выше, чем монолитный прут того же диаметра (рис. 2 б).

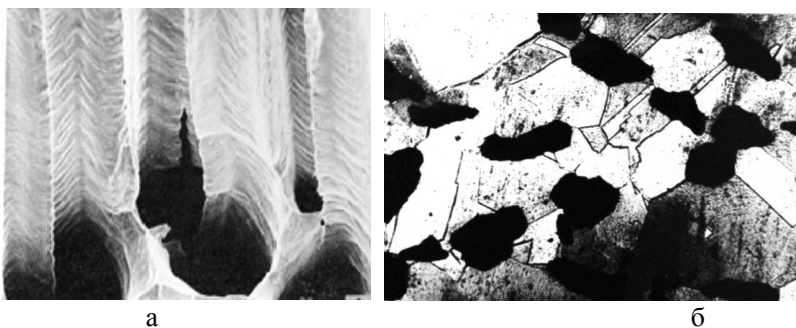


Рис. 1. Структура излома исходного образца медного газара (а, $\times 100$) и микроструктура деформированного образца газара (б, $\times 200$)

При исследовании деформированных образцов газаров было отмечено, что предел текучести зависит от степени деформации (рис. 2, а): с повышением степени деформации медных газаров предел текучести заметно повышался, но

эта зависимость не линейна. В то же время временное сопротивление образцов газаров заметно снижалось с увеличением пористости (рис. 2 б).

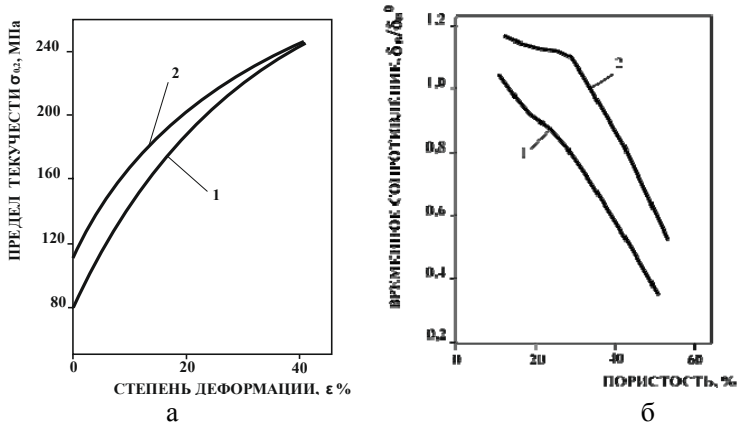


Рис. 2. Влияние степени деформации на предел текучести газаров (а) и пористости на временное сопротивление газаров (б): кр. 1 – в плоскости сечения образца, кр. 2 – в плоскости фактического сечения

Исследования показали, что при уменьшении расстояния между порами прочность образцов газаров повышалась (рис. 3).

Было установлено повышение временного сопротивления деформированных образцов газаров по площади фактического сечения. Это также связывалось с уменьшением толщины перегородок между порами. В интервале толщин 115 ... 40 мкм временное сопротивление практически не изменялось и лишь в интервале толщин 40 ... 20 мкм наблюдалось некоторое его повышение, которое более интенсивно росло с уменьшением толщины перегородок (рис. 4).

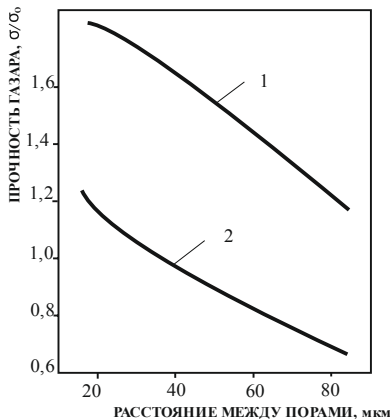


Рис. 3. Влияние расстояния между порами на прочность медных газаров по плоскости фактического сечения образца (кр. 1) и временное сопротивление по плоскости фактического сечения образца (кр. 2)

Эти результаты также подтверждают предположение о том, что повышение прочности газаров может быть достигнуто в результате утонения перегородок между порами, что возможно только при значительной деформации образцов. При высоком уровне пластической деформации образцов газаров их поверхностный слой уплотняется вплоть до сварки части пор. Это приводит к образованию на поверхности образцов практически

монолитного высокодефектного слоя. Это также способствует увеличению прочностных характеристик медных газаров после деформации.

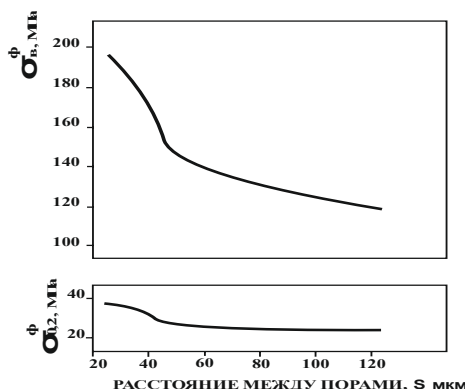


Рис. 4. Влияние расстояния между порами на прочность медных газаров (деформированных со степенью 30% и отожженных)

Изучение микроструктуры деформированных газаров показало, что уменьшение степени пористости и размеров пор при прокатке проходит более интенсивно, чем при волочении (рис. 5). Очевидно, это связано с различной схемой деформации при прокатке и волочении, что влечет различное распределение напряжений и деформаций в пористом материале. При волочении газаров степень деформации должна быть на 25 ... 40% выше, чем при прокатке для достижения одинаковых прочностных свойств.

Металл образца при прокатке в очаге деформации течет как в продольном, так и в радиальном направлении. При волочении деформация образцов происходит иначе. За счет создания дополнительных продольных растягивающих напряжений уменьшается радиальное течение металла. Часть металла, которая смещается в радиальном направлении заметно меньше. Соответственно деформация образца в продольном направлении больше, в сравнении со свободной прокаткой. Поэтому деформация образцов при волочении всегда меньше (рис. 5). Эта разница может достигать 20 ... 40%. Деформация газаров, как при прокатке, так и при волочении связана с пластическим течением в перемышках и его взаимодействием с порами (рис. 6, а). Локально его можно представить следующим образом. При пластической деформации, развиваемой в медной перемышке, дислокации движутся в плоскостях скольжения, подходят к поверхности поры, испытывая силы отталкивания под действием сил отображения [4]. Сдвиговые напряжения выталкивают первую дислокацию непосредственно на поверхность поры, существующей в структуре газара. На ней образуется микроступенька, равная по величине вектору Бюргерса дислокации b_i . Выход следующих дислокаций на поверхность поры и их слияние должны приводить к увеличению размера поры. При слиянии n -го количества дислокаций, подошедших к поверхности поры, их можно рассматривать как одну супердислокацию с вектором Бюргерса $b = n \cdot b_i$. Краевая компонента вектора Бюргерса супердислокации создает на поверхности поры растягивающие напряжения, которые обусловлены расклинивающим действием экстраплоскостей. Пластическая релаксация этих напряжений происходит в результате формоизменения поверхности поры, а также развития в прилегающих областях аккомодационных сдвиговых и ротационных процессов, о чем свидетельствует изгиб линий скольжения. При этом энергия дислокаций, вышедших на поверхность поры, переходит в поверхностную энергию последней $\gamma_{\text{п}}$.

Элементарное приращение размера поры, уже имеющейся в газозвтектической колонии и принимающей участие в деформации, пропорционально отношению энергии n дислокаций к двойной величине γ_n , а критическая деформация разрушения поры:

$$\varepsilon_{кр} \sim \gamma_n / G_n \cdot b_i \quad (1)$$

где G_n – модуль сдвига металла (меди) вблизи поверхности поры.

Очевидно, развитие деформации в металле перемычек связано с взаимодействием дислокаций в различных системах скольжения, что приводит к увеличению плотности дислокаций и наклепу.

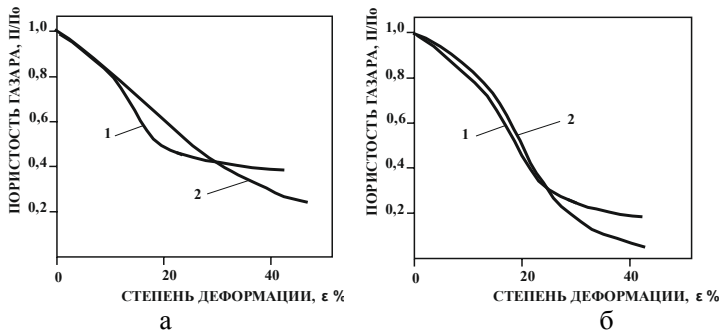


Рис. 5. Влияние степени деформации на пористость газа при деформация волочением (а) и прокаткой (б): кр. 1 – пористость 15%, кр. 2 – пористость 30%

При изучении структуры деформированных образцов газаров после отжига было обнаружено, что в пористой структуре металла появились рекристаллизованные зерна (рис. 6, б), что свидетельствует о прохождении первичной и собирательной рекристаллизации. При этом в рекристаллизованных зернах видны двойники отжига, связанные с возникновением и релаксацией напряжений в местах торможения мигрирующих границ зерен порами. До отжига подобных образований не наблюдалось. Вероятно, это связано с процессом собирательной рекристаллизации и миграции дефектов кристаллов к порам, которые работают как активные стоки вакансий. Большое количество мелких кристаллов и вид пор вокруг монолита подтверждает эту версию.

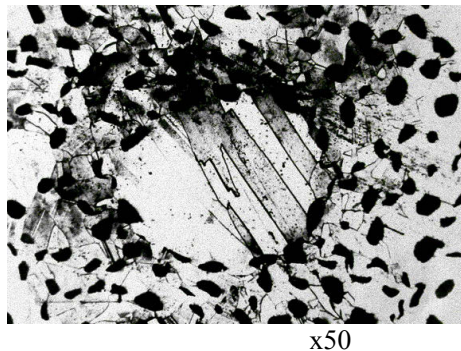


Рис. 6. Микроструктура деформированного газара после отжига

Полученные результаты показывают необходимость проведения дальнейших исследований изменения структуры и свойств газаров при холодной пластической деформации и последующем их отжиге. Эти исследования необходимы для нужд современной промышленности с целью разработки методов получения облегченных, конструкционных материалов, обладающих повышенной прочностью.

ВЫВОДЫ

В результате исследований установлено, что пластическая деформация медных газаров прокаткой и волочением способствует изменению структуры пор и расстоянию между ними. При утонении перемычек между порами до 20 ... 10 мкм и ниже происходит заметное упрочнение газаров. Это имело место, как для прокатанных образцов, так и для подвергнутых деформации волочением. Предел текучести и временное сопротивление медных газаров в зависимости от способа холодной деформации снижается в 2 ... 3 раза по сравнению с монолитными образцами. Микроструктурные исследования показали, что при прокатке уменьшение пористости и сечения пор газаров проходит более интенсивно, чем при волочении. При волочении газаров их деформация должна быть на 25 ... 40% выше, чем при прокатке для достижения одинаковых прочностных свойств. Форма пор газаров, подвергнутых значительной деформации изменяется с цилиндрической на щелевидную. Образование высоко дефектного поверхностного слоя деформированных образцов газаров способствует повышению их прочности, которая после отжига снижается за счет уменьшения дефектности поверхностного слоя благодаря развитию рекристаллизационных процессов. За счет увеличения подвижности вакансий и дислокаций во время рекристаллизации внутри пористой структуры образуются монолитные участки. Это можно объяснить уходом дефектов в поры, которые являются активными стоками для них.

Визначено, що механічні властивості газарів залежать від ступеня й методу їх деформації, зміни пористої структури. Установлено, що при прокатці зміна міцностних властивостей газарів відбувається більш інтенсивне чим при волочінні на 25 - 40%. Показано, що поверхневі пористі шари газарів деформуються інтенсивне, стають практично монолітними й одержують високий рівень наклепу, що різко збільшує їхню міцність. Доведено, що деформовані, але не відпалені зразки мають міцність в 2 ... 3 рази вище чому монолітні зразки тих же розмірів. Після відпалу міцність газаров вище в 1,5 ... 2 рази. Розглянутий процес зміни структури газаров після відпалу для зняття внутрішніх напружень. Запропоновані можливі механізми зміни пористої структури газарів і збільшення їх міцності.

Ключові слова: прокатка, волочіння, газари, деформація, пори, наклеп.

It is determined that the mechanical properties of gazars depend on the degree and method of their deformation, changes in the porous structure. It is established that during rolling, the change in the strength properties of gazars occurs more intensively than when drawing by 25-40%. It is shown that the surface porous layers of gazars are intensively deformed, become practically monolithic and receive a high level of hard work, which sharply increases their strength. It is proved that deformed but not annealed samples have a strength of 2 ... 3 above higher than monolithic samples of the same dimensions. After annealing, the strength of gazars is 1.5 ... 2 above higher. The process of changing the structure of gazars after annealing for removing internal stresses is considered. Possible mechanisms for changing the porous structure of gazars and increasing their strength are proposed.

Key words: rolling, drawing, gas, deformation, pores, hardening.

1. *Карпов В.Ю.* Водород – легирующий элемент эвтектических сплавов – газаров / В.Ю. Карпов, В.И. Шаповалов, В.В. Карпов// Тезисы международной конференции ВОМ-2007. – Донецк. – 2007. – С. 577-580.
2. *Карпов В. Ю.* Формирование отливок газаров со сложной структурой /В. Ю. Карпов, С.И. Губенко, В.В. Карпов//Строительство, материаловедение, машиностроение, сборник научных трудов. Серия: Стародубовские чтения 2012, выпуск 64. ПДАБА. - Дн-вск. – 2012. – С. 324-329.
3. *Komissarchuk Olga* Pore structure and mechanical properties of directionally solidified porous aluminum alloys/ Olga Komissarchuk, Xu Zhengbin, Hao Hai, Li Zuowei, Vladimir Karpov// China Foundry Research & Development. – 2014. – V.11. – N1. -P.1 – 7.
4. *Protopapas P.* Hydrogene dans metaux/ P.Protopapas, N. A. Parlee // – 1972. – № 2. – P. 419-423.

УДК 620.1:66.017:669.14

А. В. Мовчан, С. И. Губенко, Е. А. Черноиваненко

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО СПЛАВА Fe-V-C ПРИ ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИИ

МОВЧАН Александр Владимирович – кандидат технических наук, Национальная металлургическая академия Украины, 49600, г. Днепр-5, пр. Гагарина, 4., р.т. 05623748078, м. т. 0951694719, e-mail: alvl.movchan@gmail.com; **ГУБЕНКО Светлана Ивановна** – доктор технических наук, профессор Национальная металлургическая академия Украины, р. т. 0562 3748 357, м. т. 0676300165, e-mail: sigubenko@gmail.com; **ЧЕРНОИВАНЕНКО Екатерина Александровна** – кандидат технических наук, доцент, Национальная металлургическая академия Украины, р.т. 05623748078, м. т 0505365467, e-mail: ekatmovchan@gmail.com

Исследованы закономерности фазовых и структурных превращений, происходящих при обезуглероживании высокоуглеродистого сплава Fe-V-C. Методом геометрической термодинамики и металлографическим анализом установлено эвтектическое превращение $L \rightarrow \gamma + VC$, сопровождающееся диффузным перераспределением карбидообразующего элемента впереди фронта кристаллизации. Обезуглероживание в жидко-твердом состоянии позволяет сформировать в приповерхностной зоне благоприятную структуру с волокнами VC, ориентированными перпендикулярно поверхности. Установлено, что последующее науглероживание предварительно обезуглероженного сплава системы Fe-V-C в особых условиях позволяет получить в поверхностном слое естественный композит высокой износостойкости.

Ключевые слова: система Fe-V-C, обезуглероживание, фронт кристаллизации, эвтектическое превращение, диффузия, геометрическая термодинамика.

ВВЕДЕНИЕ

Ванадий относится к группе элементов, которые образуют в сталях твердые тугоплавкие монокарбиды (TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC). Микротвердость карбида VC составляет около 2500 Н_{мк} [1], в связи с этим стали, легированные ванадием, имеют высокую твердость и износостойкость. Кроме того, карбид VC достаточно хорошо растворяется в аустените при высоких температурах (рис. 1). Таким образом, стали с высокой концентрацией ванадия и углерода при соответствующей термической обработке (закалка с высоких температур и отпуск при температуре ~550°C) являются вторичнотвердеющими и теплостойкими. Однако, при традиционной технологии производства, такой материал содержит существенный структурный дефект – карбидную неоднородность, а карбиды имеют грубую дифференцировку. Самым распространенным способом устранения карбидной неоднородности является регламентированнаяковка, процесс трудоемкий и не всегда дающий положительный результат.

Одним из способов получения на поверхности изделия равномерно распределенных дисперсных карбидов является цементация низкоуглеродистых высокованадиевых сталей. Кроме того, возможно использование фазовой реакции $\alpha \rightarrow \gamma + VC$ при науглероживании для формирования в поверхностном слое структуры естественного композита [3,

4]. Такая реакция осуществляется при условии, что изменяющийся по концентрации углерода состав сплава пересекает ферритный угол конодного треугольника $\alpha + \gamma + VC$ на изотермическом сечении диаграммы состояния Fe-V-C (пунктирная линия на рис. 1). Происходит совместный направленный рост аустенита и волокон VC, армирующих аустенитную матрицу. После закалки матрицы на мартенсит, за счет направленности армирующих карбидных волокон, поверхностный слой приобретает высокую износостойкость. Однако, как видно из диаграммы, для получения композита, поверхность должна иметь однофазную ферритную структуру, что возможно при концентрации углерода $\leq 0,05\%$ и ванадия в пределах 2,5-3,0%. Это требует применения специальных металлургических методов, а из-за высокой температуры ликвидус неизбежны значительные энергетические и материальные затраты.

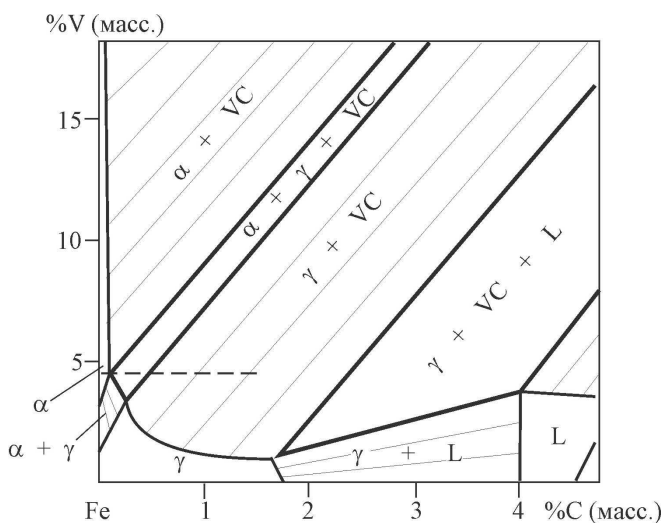


Рис. 1. Участок изотермического сечения диаграммы состояния Fe-V-C при 1200°C [2]

В качестве альтернативы можно предложить двухстадийную химико-термическую обработку. При таком способе производства получают заготовку изделия методом литья, далее поверхность обезуглероживают до гомогенного феррита, а затем науглероживают. Для улучшения литейных свойств в качестве исходного материала целесообразно использовать чугуны. Кроме того, в чугуне снижена дендритная ликвация и, следовательно, исходная карбидная неоднородность. Следовательно, представляет интерес структура сердцевины обрабатываемого изделия.

Целью данной работы является исследование фазовых и структурных превращений при обезуглероживании высокованадиевого чугуна.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Опытный синтетический чугун изготавливали в печи сопротивления в инертной атмосфере на базе армкожелеза. Концентрация основных компонентов составила 3,3%С, 2,7%V, 0,035%Mn, 0,03%Si, 0,025%S, 0,015%P. Структура сплава в исходном состоянии представляет собой дендриты первичного

аустенита, ледебуритную эвтектику и включения VC (рис. 2). Обезуглероживание проводили в среде влажного водорода в инертной атмосфере. Фазовые и структурные превращения, происходящие при обработке, изучали с использованием методов оптической металлографии и геометрической термодинамики.

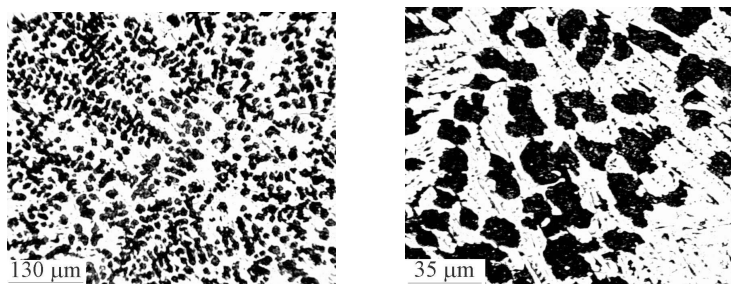


Рис. 2. Структура сплава в исходном состоянии

Обезуглероживание осуществляли в 2 этапа. Предварительно образцы обезуглероживали при температуре 1100°C, т. е. ниже температуры ликвидус, с целью формирования тугоплавкой оболочки. Через 1 час температуру повышали до 1200°C и обработку продолжали в жидко-твердом состоянии в течение 3-х часов, после чего ускоренно охлаждали.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура поверхности представлена на рис. 3а. Она состоит из феррита, в котором по мере увеличения концентрации углерода увеличивается количество включений VC. За феррито-карбидной зоной следует аустенито (мартенсито)-карбидная (рис.3б).

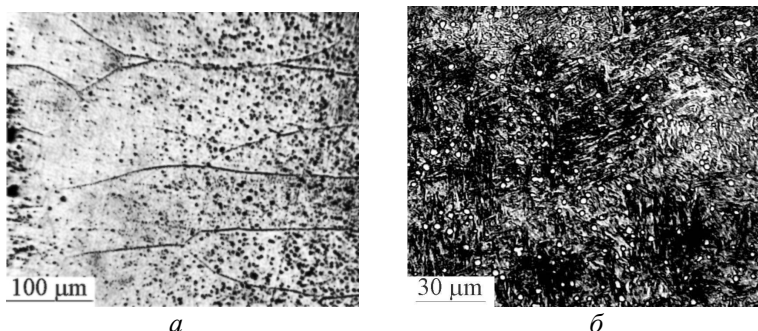


Рис. 3. Обезуглероживание при температуре 1100°C в течение 1 часа, 1200°C 3 часа. Структура при поверхностных зонах

Для описания последовательности фазовых превращений, происходящих при обезуглероживании в жидко-твердом состоянии, воспользуемся изотермическим сечением диаграммы состояния Fe-V-C при температуре 1200°C (рис. 4).

Исходный состав опытного сплава соответствует точке а. При температуре обезуглероживания в сплаве такого состава в равновесии находятся 2 фазы – аустенит состава b и расплав состава c. Если согласиться с принятым

допущением, что на межфазных границах концентрации компонентов в сосуществующих фазах равны равновесным, то на границе аустенита и расплава имеет место разность концентраций основных компонентов $\Delta\%V^{\gamma-L}$ и $\Delta\%C^{\gamma-L}$. Обезуглероживание данного сплава приводит к кристаллизации аустенита, при которой ванадий из-за разности $\Delta\%V^{\gamma-L}$ перераспределяется в расплав. По причине высокой скорости диффузии в жидкости и конвективному массообмену, стационарный процесс не достигается, и состав расплава изменяется вдоль линии с-е на диаграмме. После достижения расплавом состава е, дальнейшее обезуглероживание ведет к одновременной кристаллизации аустенита состава d и карбида VC. Карбид растет в виде волокон, направленных вдоль направления потока углерода. Распределение карбидов хорошо наблюдаются на нетравленных микрошлифах, т. к. из-за своей высокой твердости карбид VC образует рельеф на полированной поверхности (рис. 5а).

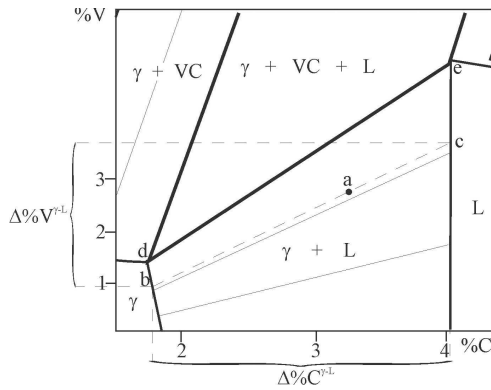


Рис. 4. Участок изотермического сечения диаграммы состояния Fe-V-C при температуре 1200°C в концентрационных границах исходного состава [2]

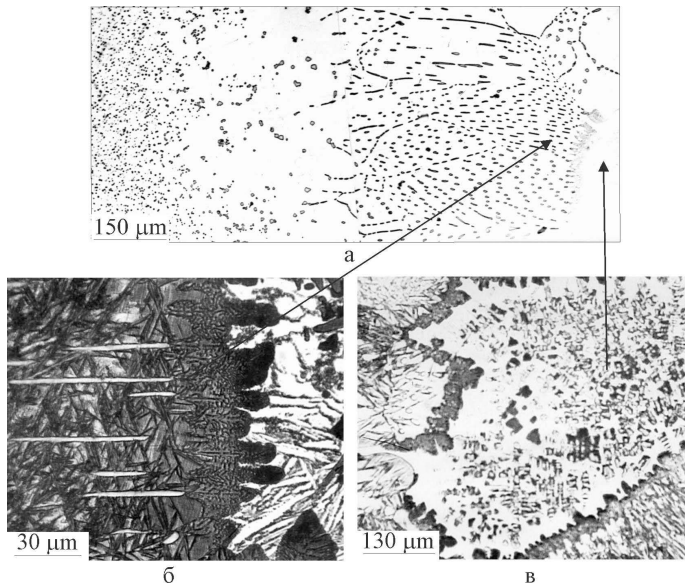


Рис. 5. Микроструктура диффузионной зоны

При трехфазной $L \rightarrow \gamma + VC$ кристаллизации компоненты сплава полностью перераспределяются продуктами превращения, и состав жидкости перед фронтом превращения в процессе роста не меняется. Аустенит и карбид растут кооперативно, подобно тому, как это происходит при эвтектической кристаллизации. Однако, в нашем случае, термодинамическим стимулом фазовой реакции $L \rightarrow \gamma + VC$ является не переохлаждение, а обеднение расплава углеродом. Структура колоний $\gamma + VC$ и остатка жидкости после охлаждения представлены на рис. 5 б, в соответственно.

ВЫВОДЫ

Обезуглероживание высокоуглеродистого сплава Fe-V-C позволяет получать ферритную структуру в поверхностном слое. Последующее науглероживание в особых условиях позволяет получить на поверхности естественный композит высокой износостойкости. При получении заготовок изделия методом литья повышается коэффициент использования материала. Использование в качестве исходного материала чугуна, с концентрацией углерода, близкой к эвтектической, уменьшает дендритную ликвацию и, следовательно, исходную карбидную неоднородность. Таким образом, если в поверхностном ферритном слое и сохраняются карбиды VC, они имеют морфологию равномерно распределенных дисперсных включений. Обезуглероживание в жидко-твердом состоянии позволяет сформировать в приповерхностной зоне благоприятную структуру с волокнами VC, ориентированными перпендикулярно поверхности. Полученные данные позволяют более гибко управлять конечной структурой конкретных изделий, а, следовательно, удачно решать практические задачи улучшения технологических и эксплуатационных характеристик порошкового режущего инструмента.

Досліджені закономірності фазових і структурних перетворень, що відбуваються при знеуглецюванні високоуглецевого сплаву Fe-V-C. Методом геометричної термодинаміки і металографічним аналізом встановлено евтектичне перетворення $L \rightarrow \gamma + VC$, що супроводжується дифузним перерозподілом карбидоутворюючого елементу поперед фронту кристалізації. Знеуглецювання в рідко-твердому стані дозволяє сформувати в приповерхневому шарі сприятливу структуру з волокнами VC, орієнтованими перпендикулярно поверхні. Встановлено, що подальше науглецювання попередньо знеуглецьованого сплаву системи Fe-V-C в особливих умовах дозволяє отримати в поверхневому шарі природний композит високої зносостійкості.

Ключові слова: система Fe-V-C, знеуглецювання, фронт кристалізації, евтектичне перетворення, дифузія, геометрична термодинаміка.

The regularities of phase and structural transformations during decarburization of a high-carbon Fe-V-C alloy were investigated. The eutectic transformation $L \rightarrow \gamma + VC$ is established by the method of geometric thermodynamics and metallographic analysis. That accompanied by a diffuse redistribution of the carbide-forming element ahead of the crystallization front. Decarburization in a liquid-solid state allows forming a favorable structure with VC fibers oriented perpendicular to the surface in the near-surface zone. It was established that the subsequent carburization of a pre-decarburized Fe-V-C alloy under special conditions makes it possible to obtain in the surface layer a natural composite with high wear resistance.

Key words: Fe-V-C system, decarburization, crystallization front, eutectic transformation, diffusion, geometric thermodynamics.

1. *Андрієвський Р. А.* Прочность тугоплавких соединений /Р.А.Андрієвський, А.Г. Ланин, Г.А. Ромашевський. –М.: Металлургия, 1974. 232 с.
2. *Huang, W. A.* Thermodynamic Evaluation of the Fe-V-C System / W. Huang.– Z. Metallkd., 1991 (82), 391 p.
3. *Мовчан В. ІІ.* Рост карбидных волокон при диффузионном науглероживании железных сплавов / В. И. Мовчан, Л .Г. Педан, В. П. Герасименко // МиТОМ. – 1983. – №9. – С. 19-21.
4. *Гавриленко В. М.* Строение аустенито-карбидных колоний в науглероженных сплавах Fe-V /В. М. Гавриленко, В. П. Герасименко, В. И. Мовчан // Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – №3. – С. 71-73.

УДК 621.039.533.6+001: 002

И.И. Белан, Д.А. Левина

**УРОВЕНЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ГОТОВНОСТИ
НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК КАК ФАКТОР ДЛЯ ПРИНЯТИЯ
УПРАВЛЕНЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ**

БЕЛАН Ирина Ивановна – кандидат физ.-мат. наук, заведующая отделом, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03680, г. Киев, р. т. +380 44 424 14 58, м. т. +380 68 121 38 26, e-mail: belanira2014@gmail.com; **ЛЕВИНА Диана Анатольевна** ✉ кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03680, г. Киев, р. т. +380 44 424 32 31, м. т. +380 66 654 61 18, e-mail: dianalevina768@gmail.com

Для коммерциализации научной разработки необходимо представлять, на каком уровне готовности к реализации она находится. Особую важность оценка уровня готовности разработки (УГР) приобретает при реализации крупных дорогостоящих проектов, например, в космической или военной отрасли.

Опыт использования метода оценки УГР подтверждает, что он является эффективным инструментом для развития технологий, способствуя управлению рисками, принятию оптимальных решений относительно финансирования технологий и их трансферта.

Сегодня использование метода оценки уровней готовности стало обязательным при принятии решений относительно целесообразности финансирования проектов по разработке и трансферту технологий в различных международных программах. Его следует рассматривать также как один из инструментов, необходимых для управления ходом исследований и разработок в организациях-разработчиках новых технологий.

Ключевые слова: коммерциализация, научная разработка, технология, уровень готовности технологии

Курс на разработку экспортно-ориентированной продукции, принятый в НАН Украины, в очередной раз обостряет проблему коммерциализации научных результатов. Для коммерциализации научной разработки необходимо представлять, на каком уровне готовности к реализации она находится. Такое знание необходимо для самого разработчика, который должен объективно судить, для какой стадии разработки ему надо искать партнеров и инвесторов. С другой стороны, такая информация нужна потенциальным партнерам по дальнейшему продвижению разработки и инвесторам, которым надо оценить размер необходимых инвестиций и степень риска при ее реализации. Особую важность оценка уровня готовности разработки приобретает при реализации крупных дорогостоящих проектов, например, в космической или военной отрасли.

Впервые методику оценки уровней технологической готовности (technology readiness levels-TRL) создали в штаб-квартире НАСА в 1974 году [1] и применили в проекте создания и запуска космического аппарата Юпитер. Начиная с 1990-х годов, методология TRL используется для оценки технологической готовности предлагаемых программ развития и различных проектов Военно-воздушных сил Соединенных Штатов (ВВС США).

Разработанный ВВС США метод расчета уровня готовности технологии [2] представляет собой анкету в формате Microsoft Excel, включающую в себя стандартный набор вопросов о состоянии оцениваемой технологии с последующим графическим отображением достигнутого TRL. Этот инструмент дает снимок созревания технологии в данный момент времени [3] и позволяет объективно принимать управленческие решения относительно ее дальнейшего продвижения.

В 1980-х и 90-х годах опубликовано ряд статей, по использованию расширенной версии методологии TRL для многоразовых ракет-носителей [4], в том числе средств проектирования, тестирования и готовности производства. В конце 90-х годов мнение о том, что использование незрелых технологий повышает общий риск при выполнении крупных дорогостоящих программ, получило всеобщее признание. В связи с этим в 1999 году Главная счетная палата Соединенных Штатов (General Accounting Office – GAO) [5], рекомендовала Министерству обороны США (US Department of Defence - DoD) для снижения больших рисков при переходе к новым технологиям использовать метод TRL - в новых крупных программах. Были разработаны и в 2003 году введены в действие адаптированная версия и подробное руководство по использованию метода для таких программ [6].

Армией Соединенных Штатов разработана модель управления технологическими программами [7] с высокой степенью точности, использующая TRL как гибкий инструмент управления, помогающий менеджерам при планировании, управлении и оценке своих технологий и их успешного трансферта. Модель предоставляет основной набор действий, включая разработку систем и задач управления программами, которые соответствуют целям оптимального развития технологий. Этот подход является всеобъемлющим, объединяя сложные мероприятия, имеющие отношение к разработке и переходу от конкретной технологической программы к единой интегрированной модели [8].

Таблица 1 представляет уровни технологической готовности по версии DoD [13]. С некоторыми вариациями методология TRL широко используется такими авторитетными организациями, как; National Aeronautics and Space Administration (NASA) [14]; Federal Aviation Administration (FAA); United States Department of Energy (DoE); Oil & Gas Industry; European Space Agency (ESA) [15], European Commission (EC) [16]; Public Works and Government Services Canada [17].

Опыт использования метода оценки TRL подтверждает, что он является эффективным инструментом для развития технологий, способствуя управлению рисками, принятию оптимальных решений относительно финансирования технологий и их трансферта.

Сегодня использование метода оценки уровней готовности стало обязательным при принятии решений относительно целесообразности финансирования проектов по разработке и трансферу технологий в различных международных программах. Его следует рассматривать также как один из инструментов, необходимых для управления ходом исследований и разработок в организациях-разработчиках новых технологий [10].

Таблица 1

Уровни технологической готовности по версии Министерства обороны США (DoD)

Уровни технологической готовности	Описание	Поддерживающая информация
TRL 1. Наблюдаются и публикуются основные принципы технологии.	Низкий уровень технологической готовности. Фундаментальные исследования начинают трансформироваться в прикладные исследования и разработки (НИОКР). Примеры могут включать теоретические исследования основных характеристик технологии.	Опубликованные работы, в которых определяются принципы, лежащие в основе технологии. Работы содержат ссылки на авторов, когда и где проведены исследования.
TRL 2. Сформулирована концепция технологии и / или заявка на изобретение.	Начало изобретения. Когда проверены основные принципы, могут быть предложены практические приложения. Предложения носят спекулятивный характер, и для обоснования может отсутствовать доказательство или подробный анализ. Примеры ограничены аналитическими исследованиями.	Публикации или другие ссылки, которые описывают рассматриваемое приложение и содержат анализ для поддержки концепции.
TRL 3. Аналитическая и экспериментальная критическая стадия и / или доказательство особенностей концепции.	Стадия предполагает аналитические и лабораторные исследования для физической проверки прогнозов отдельных компонентов технологии. Примеры могут включать компоненты, которые еще не интегрированы или не являются репрезентативными.	Результаты лабораторных испытаний, проведенных для измерения параметров и сравнения с аналитическими предсказаниями. Ссылки на тех, кто, где и когда проводил эти испытания и сравнения.
TRL 4. Проверка компонентов и / или макетов в лабораторных условиях.	Базовые технологические компоненты интегрированы с целью установить возможность их совместной работы. Это относительно низкий уровень по сравнению с готовой системой. Примеры включают интеграцию соответствующего лабораторного оборудования.	Системные концепции, которые были рассмотрены и получены в результате тестирования макетов лабораторного масштаба. Ссылки на тех, кто сделал эту работу и когда. Оценка того, как макет оборудования и результаты тестирования отличаются от ожидаемых для готовой системы.
TRL 5. Проверка компонентов и / или макетов в соответствующей среде.	Значительно повышается точность макетирования. Основные технологические компоненты объединены с достаточно реалистичными элементами поддерживающих подсистем с целью тестирования в имитируемой среде. Примером может служить лабораторная интеграция компонентов с высокой степенью точности.	Результаты испытания лабораторной макетной системы, интегрированной с другими опорными элементами в моделируемой рабочей среде. Оценка того, как «соответствующая среда» отличается от ожидаемой операционной среды. Сравнение характеристик макетной системы с ожидаемыми для готовой системы. Возникшие при испытании модельной системы проблемы. Возможные усовершенствования макетной системы для лучшего соответствия ожидаемым системным целям.
TRL 6. Модель системы / подсистемы или демонстрация прототипа в соответствующей среде.	Репрезентативная модель или прототип системы, которая намного превосходит систему TRL 5, тестируется в соответствующей среде. Представляет собой крупный шаг в продвинутой готовности технологии. Примеры включают тестирование прототипа в лабораторной среде с высокой точностью или в моделируемой рабочей среде.	Результаты лабораторных испытаний модельной системы, близкой к требуемой конфигурации по производительности, весу и объему. Отличие испытательной среды от рабочей. Кто проводил тесты? Как тест сравнивался с ожиданиями? Какие проблемы, если таковые имеются, были обнаружены? Каковы / были планы, варианты или действия для решения проблем до перехода на следующий уровень?
TRL 7. Демонстрация прототипа системы в рабочей среде.	Прототип рядом или в запланированной операционной системе. Представляет собой важный шаг от TRL 6, требуя демонстрации реального прототипа системы в рабочей среде (например, в самолете, в транспортном средстве или в космосе).	Результаты тестирования прототипа системы в операционной среде. Кто проводил тестирование? Сравнение результатов тестирования с ожиданиями? Какие проблемы, если таковые имеются, были обнаружены? Каковы планы, варианты или действия для решения проблем до перехода на следующий уровень?
TRL 8. Фактическое создание системы завершено, она прошла проверку и демонстрацию.	Доказано, что технология работает в ее окончательной форме и при ожидаемых условиях. Практически во всех случаях этот уровень представляет собой окончательную стадию развития системы. Примером могут служить результаты теста, призванного для определения, отвечает ли созданная система требованиям проекта.	Результаты тестирования системы в ее окончательной конфигурации в условиях окружающей среды, в которой она будет функционировать. Оценка того, удовлетворены ли эксплуатационные требования. Какие проблемы, если таковые имеются, были обнаружены? Каковы планы, варианты или действия для решения проблем до завершения разработки?
TRL 9. Созданная система успешно протестирована путем выполнения целевых заданий.	Фактическое применение технологии в ее окончательной форме и в условиях производственной эксплуатации. Примеры включают использование системы в условиях эксплуатации.	Эксплуатационные испытания и оценка.

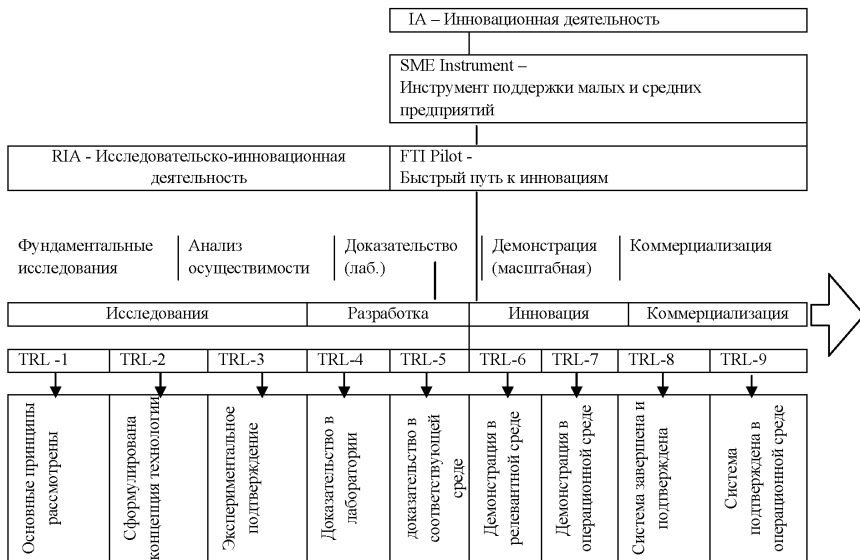


Рис.1. Сопоставление уровня готовности разработки с возможным видом проекта программы Horizon 2020

Рис.1 показывает, на какие виды проектов программы Horizon 2020 может претендовать разработка с тем или иным уровнем технологической готовности.

Например, если инновация находится на стадии формулирования концепции, экспериментального подтверждения, доказательства в лабораторных условиях или в соответствующей окружающей среде – вероятно, подойдет инструмент «Опытно-инновационная деятельность» (RIA - Research and Innovation Action). Если технология прошла предшествующие этапы и была продемонстрирована в соответствующей окружающей среде, то есть достигла уровня технологической готовности TRL 6, возможными инструментами в зависимости от объемов ожидаемого финансирования и количества участников могут быть "Инновационная деятельность" (IA – Innovation Action), «Инструмент поддержки малых и средних предприятий» (SME Instrument), «Быстрый путь к инновациям» (FTI - Fast Track to Innovation Pilot).

Анализ прикладных разработок, выполненных в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины за 2010 -2015 годы [21], показал, что их уровень технологической готовности находится на уровне TRL = 4, т.е. не дотягивает даже до уровня инноваций и эти разработки могут претендовать при участии в конкурсах программы Horizon 2020 лишь на проект типа «Опытно-инновационная деятельность» (RIA- Research and Innovation Action).

Одной из главных причин того, почему разработчикам не удается поднять разработку на более высокий уровень технологической готовности, на наш взгляд, является отсутствие условий для соответствующего сертифицированного тестирования разрабатываемых объектов в

моделируемой рабочей среде. Приобретение сертификационного испытательного оборудования остро стоит в Украине для всех исследовательских учреждений материаловедческого профиля, поскольку требует больших затрат и, возможно, стоит вернуться к идее создания коллективных испытательских центров в НАН Украины, возможно совместных с вузами и промышленными предприятиями. Больше внимания следует также уделять созданию внедренческих start-up компаний по продвижению разработок к рынку.

For the commercialization of scientific development it is necessary to represent at what level of readiness for implementation it is. Of particular importance is the evaluation of the level of readiness of development (PEM) acquired in the implementation of large-scale costly projects, for example, in the space or military industry.

The experience of using the TRL assessment method confirms that it is an effective tool for the development of technologies, facilitating risk management, making optimal decisions regarding the financing of technologies and their transfer.

Today, the use of the method of assessing the levels of readiness has become mandatory in deciding whether to finance projects for the development and transfer of technologies in various international programs. It should also be considered as one of the tools needed to manage the progress of research and development in organizations that develop new technologies.

Keywords: commercialization, scientific development, technology, technology readiness level development readiness

Для комерціалізації наукової розробки необхідно уявляти, на якому рівні готовності до реалізації вона знаходиться. Особливу важливість оцінка рівня готовності розробки (РГР) набуває при реалізації великих дорогих проектів, наприклад, в космічній або військової галузі.

Досвід використання методу оцінки РГР підтверджує, що він є ефективним інструментом для розвитку технологій, сприяючи управління ризиками, прийняття оптимальних рішень щодо фінансування технологій та їх трансферту.

Сьогодні використання методу оцінки рівнів готовності стало обов'язковим при прийнятті рішень щодо доцільності фінансування проектів з розробки і трансферту технологій в різних міжнародних програмах. Його слід розглядати також як один з інструментів, необхідних для управління ходом досліджень і розробок в організаціях-розробників нових технологій.

Ключові слова: комерціалізація, наукова розробка, технологія, рівень готовності технології

1. Banke Jim (20 August 2010). "Technology Readiness Levels Demystified". /Jim Banke, NASA. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-11.
2. Chase, R.L. (26 June 1991). "Methodology for Assessing Technological and Manufacturing Readiness of NASP-Technology Enabled Vehicles (AIAA 91-2389), presented at the 27th Joint Propulsion Conference, June 24-26, 1991, Sacramento CA". / R.L. Chase. [Электронный ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-12.
3. Chase R. L. (January 22, 1999). "A comparison of selected air-breathing propulsion choices for an aerospace plane". /R. L. Chase; L. E. McKinney; H. D. Froning; et al American Institute of Physics. [Электронный ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-4.
4. "Department of Homeland Security Science and Technology Readiness Level Calculator (Ver. 1.1) – Final Report and User's Manual" (PDF). Homeland Security Institute. September 30, 2009. [Электронный ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-14.
5. "Best Practices: Better Management of Technology Can Improve Weapon System Outcomes (GAO/NSIAD-99-162)" (PDF). General Accounting Office. July 1999. [Электронный ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-15.

6. *Nolte, William L.* (20 October 2003). "Technology Readiness Level Calculator, Air Force Research Laboratory, presented at the NDIA Systems Engineering Conference". /Nolte, L.; William et al. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-16.
7. *"Technology Assessment Calculator"*. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-17.
8. *Craver, Jeffrey T.* (26 October 2006). "Technology Program Management Model, Army Space and Missile Defense Command Technical Center, presented at the NDIA Systems Engineering Conference"(PDF)./ Craver, Jeffrey T.; [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-18.
9. *"TPMM – Technology Program Management Model (only available to DOD components)"*. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-19.
10. *Deutsch Christophe*. "Measuring Technology Readiness to improve Innovation Management" (PDF). INO. Retrieved 2011-11-27. / Christophe Deutsch; Chiara Meneghini; Ozzy Mermut; Martin Lefort. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-20.
11. *Dawson Ben* (31 October 2007). "The Impact of Technology Insertion on Organisations" (PDF). Human Factors Integration Design Technology Centre. /BenDawson [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-21.
12. *Valerdi Ricardo* (March 2004). "An Approach to Technology Risk Management, Engineering Systems Division Symposium MIT, Cambridge, MA, March 29-31, 2004"(PDF)./ Ricardo Valerdi; Ron J. Kohl [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-22.
13. *Graettinger* (September 2002). "Using the Technology Readiness Levels Scale to Support Technology Management in the DOD's ATD/STO Environments: A Findings and Recommendations Report Conducted for Army CECOM (CMU/SEI-2002-SR-027)". Carnegie Mellon Software Engineering Institute. /Graettinger, P.Caroline; et al. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-3.
14. *Mankins, John C.* (6 April 1995). "Technology Readiness Levels: A White Paper" (PDF). NASA, Office of Space Access and Technology, Advanced Concepts Office./ Mankins, C.John. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-4.
15. *"Technology Readiness Level (TRL) – The ESA Science Technology Development Route"*. European Space Agency, Future Missions Office, Technology Preparation Section. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-5.
16. *"Technology readiness levels (TRL)"* (PDF). European Commission, G. Technology readiness levels (TRL), HORIZON 2020 – WORK PROGRAMME 2014-2015 General Annexes, Extract from Part 19 – Commission Decision C(2014)4995. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-6.
17. *"Technology Readiness Level"*. Public Works and Government Services Canada, Office of Small and Medium Enterprises. 2011-08-12. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-7.
18. *Krois Paul*. Richard Mogford & Jacqueline Rehmann (April 2003). "FAA/NASA Human Factors for Evolving Environments: Human Factors, Attributes and Technology Readiness Levels". /Paul Krois; Richard Mogford & Jacqueline Rehmann.[Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-8.
19. *"Technology Readiness Assessment Guide (DOE G 413.3-4)"*. United States Department of Energy, Office of Management. Sep 15, 2011. [Електронний ресурс].- Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Technology_readiness_level#cite_ref-9.
20. *Нові інструменти програми «Горизонт 2020»*. – Київ. –НТУУ «КПІ», 2015 .
21. *Звіт про науково-дослідну роботу «Аналіз стану інноваційного потенціалу Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича та розробка рекомендацій щодо підвищення ефективності практичної реалізації дослідницьких розробок»* - 2016.- Київ. –ІПМ НАН України.

ПРАВИЛА ДЛЯ ДРУКУ В ЖУРНАЛІ «ВІСНИК УМТ»

Статті, що направляються до редакції журналу "Вісник УМТ", повинні відповідати наступним вимогам.

1. Текст статті подається в електронному вигляді у форматі текстового редактора "Word for Windows"; малюнки, підготовлені в одному з графічних редакторів (формат bmp, tif, jpeg, cdr, ai), подаються як окремі графічні файли.

На окремому файлі слід вказати прізвище, ім'я та по батькові кожного з авторів, місце роботи і робочу адресу, номери телефонів (бажано мобільний), і адресу електронного зв'язку. Слід також вказати, з ким із співавторів вести листування.

2. Наукова стаття повинна мати такі структурні елементи: постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними задачами; аналіз досліджень останніх років, а також публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми і на які спирається автор; визначення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується предсказова стаття; формулювання мети роботи; виклад основного матеріалу з повним визначенням отриманих наукових результатів; висновки і перспективи подальших досліджень у цій області.

3. Текст статті повинен бути ретельно відредагований і надрукований через два інтервали з полями: праве - 10 мм; верхнє, нижнє і лівє - 20 мм, При комп'ютерному наборі слід використовувати шрифт гарнітури "Times New Roman" висотою 12 або 14 пт.

4. Усі таблиці повинні бути пронумеровані і озаглавлені. Тематичний заголовок до таблиці повинен бути точним, коротким і повністю відповідати змісту таблиці. Шапка-головка таблиці не повинна бути багаторусною (не більше трьох ярусів). Числові значення однорідних величин розташовують у графах так, щоб одиниці були під одиницями, десятки — під десятками, сотні — під сотнями. Всі символи (або умовні позначення) в таблиці повинні бути описані безпосередньо в примітці до неї або в тексті статті. Скорочення слів в таблиці не допускаються. Спеціальні знаки та грецькі літери і в тексті, і в таблицях повинні бути виконані як вставка символу.

5. Формули повинні бути набрані у формульному редакторі шрифтом того ж накреслення і того ж розміру, що й основний текст.

6. До статті повинні бути складені реферати російською, українською та англійською мовами обсягом 700-900 знаків, а також ключові слова українською, російською та англійською мовами. Нагадуємо, що реферат повинен повідомляти в стислій формі основні положення і висновки роботи, зокрема: про проблему, предмет, тему дослідження, мету роботи та її конкретні результати; метод дослідження; призначення об'єкта дослідження (розробки); технічну ефективність об'єкта (розробки), запропонованого в результаті дослідження; указання на те, що нового несе в собі ця робота в порівнянні з іншими, спорідненими їй за тематикою.

7. Розмір штрихових ілюстрацій (графіків, схем) визначається їх інформаційною насиченістю. Прості графіки (кілька кривих нескладної форми, невелика кількість точок, прості схеми) повинні мати розмір (5-6)×(5-7) см. Ширина більш складних зображень не повинна перевищувати 12 см. Кількість написів на малюнках має бути мінімальним. Всі умовні позначення (символи, скорочення, цифри) повинні бути описані в підписах до рисунків. Тонові ілюстрації (мікроструктури, фото) повинні бути скановані (з роздільною

здатністю не менше 600 dpi) і подані в електронному варіанті (у вигляді графічних файлів) розміром 6×6 см. Зображення повинно мати розмірну позначку. Малюнки повинні бути на окремих файлах; на кожному малюнку вказуються його номер, автори і назва статті. Всі малюнки повинні бути забезпечені підписами, в яких формулюється тема малюнка і докладно описуються його деталі (криві, точки, умовні позначення, скорочення тощо).

8. При згадці іноземних установ, фірм, фірмових продуктів і т. д. в українській або російській транслітерації в дужках повинно бути дано їх оригінальне написання.

9. Розмірність всіх величин, прийнятих в статті, повинна відповідати Міжнародній системі одиниць вимірювань (СІ).

10. Література повинна бути приведена у кінці статті у вигляді списку на окремому файлі. Посилання даються в оригінальній транскрипції. Список літератури має бути складений у порядку згадування посилань у тексті. Посилання на неопубліковані роботи не допускаються.

