

Вісник українського
матеріалознавчого
товариства

Випуск четвертий

Київ
2011

“Вісник” УМТ

4 (1) 2011 **Науково-технічний**
ЛИСТОПАД **КИЇВ** **журнал**
Заснований в 2008 році

Підписано до друку 31.10.2011. Формат 70 × 108/16. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 5,23. Обл.-вид. арк. 7,61. Тираж 200 прим. Заказ 187-11.

Зміст

I. Хроніка

Склад бюро українського матеріалознавчого товариства	4
Звіт про діяльність Українського матеріалознавчого товариства у 2010 році.	6
Інформація про засідання бюро УМТ від 20 квітня 2011 року.	8
Положення про почесну Самсонівську нагороду УМТ.	10

II. Результати наукових досліджень

В. Н. Цуркин

Влияние системы структуры металлического расплава на его физические свойства	11
--	----

*О. М. Ивасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская, П. Е. Марковский,
Ю. В. Матвийчук, И. А. Скиба, С. Г. Илларионов*

Фазовые и структурные превращения в низкомодульном ZrTiNb-сплаве при дополнительном легировании Hf	20
--	----

О. Н. Сизоненко

Разработка электроразрядного метода изменения структуры капиллярно-пористых объектов	31
--	----

Н. В. Котова, Н. І. Усенко, В. С. Судавацова

Ентальпії змішування розплавів потрійної системи Al–Ni–La.	39
--	----

Л. М. Мурзин, В. В. Огородников, С. А. Чубов

Особенности деформации нанообъектов.	49
--	----

Л. М. Лобанов, Н. А. Пащин, О. Л. Миходуй, Т. Г. Соломийчук

Особенности формирования полос текучести и структурные изменения малоуглеродистых сталей при электродинамической обработке.	56
---	----

А. Ф. Санин, И. С. Божко, Е. А. Джур

Диффузионные процессы при спекании нержавеющей порошковой стали.	70
--	----

В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов

Горячепрессованные многофункциональные керамические материалы на основе ковалентных соединений	76
--	----

О. Н. Мустяца, В. Н. Янкович

Технологическая переработка первичного и вторичного халькогенидно-оксидного сырья цветной металлургии.	85
--	----

О. А. Гутніченко, О. Л. Мельник

Вплив формообмежуючого фактору при спіканні на структуру та властивості графіт-керамічних композиційних матеріалів.	92
---	----

О. П. Василега, М. І. Гречанюк, В. Г. Затовський, Р. В. Мінакова

Сучасні методи одержання складнолегованих сплавів та порошків на Со основі для нанесення захисних покриттів (Огляд)	102
---	-----

III. Науково-організаційна діяльність

В. М. Крячек, О. Б. Згала-Лозинский, Л. И. Чернышев

Анализ состояния исследований, производства и рынка материалов и изделий на основе нитридной керамики (Обзор)	113
---	-----

IV. Визначні події

Т. Я. Великанова, Н. Д. Лесник

Очерк о жизни и научной деятельности В. Н. Еременко.	125
--	-----

О. Д. Васильев, В. Ю. Баклан

Мрія, яка ще має здійснитися в Україні.	130
---	-----

V. Оголошення, реклама

І. ХРОНІКА

СКЛАД БЮРО УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА

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

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

Білан Ірина Іванівна, ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України – вчений секретар товариства; belanira@ipms.kiev.ua, belanira@bk.ru

ЧЛЕНИ БЮРО:

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

Білоус Анатолій Григорович, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ; belous@ionc.kar.net;

Варюхін Віктор Миколайович, Фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна, Донецьк; var@hpress.fti.ac.donetsk.ua;

Вольфман Володимир Ілліч, Броварський завод порошкової металургії, pmplant@pmplant.com;

Гриньов Борис Вікторович, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків; isma@isc.kharkov.ua;

Гутніченко Олександр Анатолійович, Державний технологічний університет, Житомир; o_gutnichenko@ukr.net;

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

Кривцун Ігор Віталійович, Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ; krivtsun@paton.kiev.ua;

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

Лебедєв Євген Вікторович, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ; ihvsnas@i.com.ua;

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

Малюкін Юрій Вікторович, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Харків; malyukin@isma.kharkov.ua;

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

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

Рагуля Андрій Володимирович, ІПМ 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;

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;

Терновий Юрій Федорович, Український науково-дослідний інститут спеціальних сталей, сплавів і феросплавів, Запоріжжя, ntoved@yandex.ru;

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

Фреїк Дмитро Михайлович, Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника, Івано-Франківськ, freik@pu.if.ua

З В І Т

ПРО ДІЯЛЬНІСТЬ УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА У 2010 РОЦІ

В 2010 році членами нашого товариства стали 95 спеціалістів та вчених з академічних інститутів — проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича, електрозварювання ім. Є. О. Патона, надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля, імпульсних процесів і технологій, фізико-технічний низьких температур ім. Б. І. Веркіна, фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова, фізико-технічний ім. О. О. Галкіна, фізико-хімічний ім. О. В. Богатського, а також учбових закладів — національного університету “Львівська політехніка”, національного медичного університету ім. О. О. Богомольця, Луцького національного технічного університету, національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”, Дніпропетровського національного університету ім. О. Т. Гончара, Житомирського державного технологічного університету, Севастопольського приладобудівного університету та деяких інших. Крім того, членами товариства були співробітники підприємств “Зоря – Машпром”, ТОВ “Базальтові волокна” та громадянка України з університету Сеген з Німеччини.

Основними напрямками науково-організаційної діяльності УМТ, як і в минулі роки, були проведення міжнародних конференцій та випуск журналу товариства “Вісник УМТ”. В 2010 році за участю УМТ були проведені три таких конференції на території України:

- “Матеріалознавство тугоплавких сполук”, Київ, травень — 120 учасників;
- “Актуальні проблеми міцності”, присвячена 80-річчю визначного вітчизняного вченого, академіка НАН України і РАН В. І. Трефілова
Київ, червень — 200 учасників;
- “Матеріали та покриття в екстремальних умовах”, Крим, вересень — 270 учасників.

Крім того, у вересні УМТ виступало як співорганізатор одного з симпозіумів осінньої сесії Європейського матеріалознавчого товариства в м. Варшаві (Польща), який зібрав близько 50 учасників з різних наукових організацій багатьох країн світу. Назва цього симпозіуму “Інженерія покриттів на металах та кераміці”.

В 2011 році планується проведення в м. Києві 3–9 жовтня чергової, вже третьої за підрахунком, міжнародної конференції HighMatTech, присвяченої основним напрямкам розвитку сучасного матеріалознавства. Члени УМТ, як і раніше, будуть сплачувати пільговий організаційний внесок. За станом на 1 серпня 2011 року отримано близько 350 тез доповідей з різних країн — України, Росії,

Білорусі, Туреччини, Німеччини, Азербайджану, Польщі, Литви та ін.

В 2010 році за рішенням бюро УМТ за визначний внесок у розвиток сучасного матеріалознавства було нагороджено пам'ятною відзнакою УМТ ім. Г. В. Самсонова таких визначних спеціалістів — співробітників ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України члена-кореспондента НАН України Георгія Гдалійовича Гнесіна та кандидата наук Леоніда Федоровича Прядка, а також професора Державного технологічного університету (Санкт-Петербург, Росія) Сукяса Семеновича Орданьяна.

Вже в 2011 році пам'ятною Самсонівською відзнакою нагороджено професора Дніпропетровського національного університету Федора Павловича Саніна, доктора наук з інституту проблем матеріалознавства Бориса Михайловича Рудя, професора Московської державної академії тонкої хімічної технології Юрія Валентиновича Левінського.

В 2010 році було видано третій випуск журналу “Вісник Українського матеріалознавчого товариства”, в якому було опубліковано 12 статей, в яких приведені результати наукових досліджень в галузі отримання нових матеріалів та технологій нанесення покриттів. Крім того, в цьому журналі опубліковано матеріал, пов'язаний з актуальною нині в Україні проблемою трансферу наукових розробок у виробництво. Нагадаємо, що наш журнал є фаховим за рішенням Мініюсту України. Чекаємо на Ваші пропозиції щодо публікацій.

УМТ регулярно розсилає електронною поштою збірник новин матеріалознавства, які публікуються в різних видавництвах світу, і люб'язно перекладаються на українську мову членом нашого товариства доцентом Житомирського державного технологічного університету Олександром Анатолійовичем Гутніченком.

УМТ підтримує постійні зв'язки з європейською громадською організацією — Федерацією європейських матеріалознавчих товариств (FEMS). УМТ є єдиною матеріалознавчою організацією на теренах колишнього Союзу (за винятком організацій країн Балтії), що є членом цієї шановної організації. Деякі члени УМТ мали можливість взяти участь в конференції FEMS з пільговим організаційним внеском.

УМТ заключило договір з матеріалознавчим товариством Сербії, основною метою якого є поглиблення наукових зв'язків між двома товариствами, спільне проведення конференцій тощо. Стає вирогідним приєднання до нього матеріалознавчих товариств з країн, близьких до України за менталітетом та за мовою — Білорусі, Росії, Польщі, країн Балтії.

Сподіваємось в 2011 році на підвищення активності членів УМТ, розширення кількості регіональних центрів товариства. Можливе створення міжнародного органу в УМТ для поширення творчих зв'язків з іноземними ученими.

Л. І. Чернишев,
виконавчий директор УМТ

ІНФОРМАЦІЯ ПРО ЗАСІДАННЯ БЮРО УМТ ВІД 20 КВІТНЯ 2011 РОКУ

В присутності 15 членів бюро УМТ було проведено засідання бюро, на якому обговорені такі питання:

1. Внесення змін до Статуту УМТ;
2. Про розвиток деяких нових напрямів діяльності товариства;
3. Затвердження Положення про почесну Самсонівську нагороду УМТ.

По першому питанню одноголосно прийняті зміни до Статуту УМТ (додаються до цієї інформації).

По другому питанню прийнято рішення про посилення діяльності по залученню вчених та спеціалістів в галузі матеріалознавства до участі в проєктах 7 Рамкової програми (7РП) науково-технічного співробітництва країн – членів Євросоюзу. Виконанню цієї задачі повинна сприяти діяльність національного контактного пункту в напрямку 7РП “Нанонауки та нанотехнології, матеріали та їх нові виробництва”, створеного в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Основне завдання роботи цього пункту — своєчасне інформування вчених-матеріалознавців України та допомога при підготовці проєктів, в тому числі, пошук іноземних партнерів для науково-технічного співробітництва.

Іншим новим важливим напрямком роботи УМТ є створення за прикладом європейських країн Української національної матеріалознавчої “платформи”. В таке об’єднання повинні входити, з одного боку, організації вчених (академічні інститути, вища школа), з іншого боку, представники промислових підприємств. Основна мета діяльності “платформи” — це розвиток наукових досліджень за завданнями промисловості та впровадження в економіку держави результатів наукових досліджень. Створення “платформи” полегшить і встановлення прямих ділових зв’язків з аналогічними об’єднаннями вчених та промисловців з країн – членів Євросоюзу, де вищезгадані “платформи” існують 5–7 років. На час друку цього випуску “Вісника” (жовтень 2011 р.) робота щодо створення української матеріалознавчої “платформи” вже розпочалась.

За пропозицією Президента УМТ академіка В.В. Скорохода запропоновано організувати Високу Раду УМТ з включенням до неї видатних матеріалознавців України та інших країн, закордонних членів НАН України та представників передових виробничих підприємств. Основна мета діяльності Високої Ради — обговорення перспективних проблем розвитку матеріалознавства (Положення про Високу Раду готується).

По третьому питанню затверджено Положення про почесну Самсонівську нагороду товариства (додається).

Інформація підготовлена Л.І.Чернишевим,
виконавчим директором УМТ

ВНЕСЕНІ ТАКІ ЗМІНИ ДО СТАТУТУ УМТ:

1.

Колишній варіант	Затверджений варіант
2.1 Членами УМТ можуть бути громадяни України, які визнають Статут УМТ, та діяльність яких відповідає його цілям та завданням.	2.1а Членами УМТ можуть бути громадяни України та громадяни інших країн , які визнають Статут УМТ, щорічно сплачують членські внески , та діяльність яких відповідає його цілям та завданням. 2.1б За видатні досягнення в галузі матеріалознавства бюро УМТ створює інституцію Почесних членів УМТ , якими можуть бути громадяни України та громадяни інших країн, які визнають Статут УМТ, та діяльність яких відповідає його цілям та завданням. Почесні члени УМТ членські внески не сплачують.

2. **Доповнити** п. 4.8 Статуту “обов’язки бюро УМТ”:

- вносить та затверджує зміни до Статуту УМТ;
- в період між звітними конференціями вносить зміни до складу бюро УМТ;
- щорічно нагороджує почесною Самсонівською нагородою трьох видатних матеріалознавців України та інших країн;
- обирає почесних членів УМТ.

ПОЛОЖЕННЯ ПРО ПОЧЕСНУ САМСОНІВСЬКУ НАГОРОДУ УМТ

(затверджено рішенням бюро УМТ від 20.04.2011)

Враховуючи видатний внесок в розвиток матеріалознавчої науки члена-кореспондента Академії наук Української РСР, професора, доктора хімічних наук Григорія Валентиновича Самсонова (1918-1975), встановити іменну почесну нагороду Українського матеріалознавчого товариства — Самсонівську нагороду.

1. Самсонівською нагородою УМТ відзначаються вчені та спеціалісти України та інших країн за визначний внесок в наукові досягнення сучасного матеріалознавства та промислову реалізацію наукових розробок.

2. Представлення до нагороди може бути здійснено Президентом УМТ, членами бюро УМТ та керівниками регіональних осередків УМТ до 10 січня щорічно в письмовій формі з детально наведеною мотивацією.

3. Нагороджувати Самсонівською нагородою щорічно 15 лютого (в день народження Г.В.Самсонова) рішенням бюро УМТ згідно з представленням до нагороди.

4. Встановити щорічну кількість нагород — три.

Президент УМТ

академік



В.В.Скороход

II. Результати наукових досліджень

УДК 620.22: 621. 745. 56

В. Н. Цуркин

ВЛИЯНИЕ СИСТЕМЫ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА НА ЕГО ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мета роботи — на прикладі однокомпонентних рідких металічних матеріалів обґрунтувати гіпотезу про формування величини фізичних властивостей матеріалу на вибраному базовому рівні структури, система якої являє собою в загальному вигляді вертикальну композицію з ієрархією із елементів макро-, мікро-, субмікро-, мезо-, атомарного та субатомарного рівня.

Показано, що чисельне значення властивостей досить точно розраховується по його розмірності та набору масштабів базового рівня: довжина, маса, час, температура, сила електричного струму, кількість речовини. Задовільний збіг результатів розрахунку величин властивостей за запропонованими процедурами з табличними даними показало продуктивність цієї гіпотези.

Ключові слова: *металеві матеріали, система структури, ієрархія структури, властивості, базовий рівень структури, основні одиниці системи, масштаби рівня.*

Введение и постановка задачи

Качественно новым подходом к описанию взаимосвязи физических свойств и структуры неорганических материалов является представление последней в виде системы уровней, которые разнятся порядком их линейных размеров: макроуровень, микро, субмикро, мезо, атомарный, электронный (или субатомарный) [1, 2]. При этом каждый уровень системы структуры определяется не типом места, а формой его состояния при наличии взаимосогласованных процессов взаимодействия между уровнями, реализуемых в каналах или шлюзах передачи информации. Кроме того, каждому уровню отвечает определенный порядок величины энергии, формирующей устойчивость структуры материала [3]. Существенным признаком такой системы является иерархия элементов, понимание которой по Г. Саймону [4] в работе [5] конкретизировано следующими признаками: последовательное вертикальное расположение уровней элементов системы; передача внешней информации происходит от низшего уровня к высшему, который принимает решение и передает управляющие команды в обратном направлении.

Такая концепция позволяет предположить то, что формирование величины физической характеристики свойства материала, а также перестройка структуры, которая влечет за собой ее изменение, определяются только благодаря ключевым управляющим решениям на некотором верхнем уровне системы. И это решение может быть формализовано с помощью параметров (масштабов) высшего уровня структуры, назовем его базовым. При этом актуальными являются ответы на такие вопросы. Какой из перечисленных уровней системы структуры является базовым для характеристики конкретного свойства? Какова степень влияния

параметров базового уровня на величину характеристики свойств материала? В какой мере и по каким механизмам можно изменять величину свойств при изменении параметров базового уровня?

Цель работы — на примере однокомпонентных жидких металлических материалов обосновать гипотезу о формировании величины характеристики физических свойств материала на выбранном базовом уровне структуры, система которой представляет собой в общем виде вертикальную композицию с иерархией из элементов макро-, микро-, субмикро-, мезо-, атомарного и субатомарного уровней.

Исходные положения и дефиниции

Последующий анализ проведем для ряда металлических жидких материалов при температуре плавления T_0 или при относительно небольшом перегреве. Определяя свойство материала как способность реагировать на внешние условия, создаваемые естественно или искусственно, заметим, что любое внешнее условие определенным образом первоначально воспринимается тем уровнем структуры, линейный размер которого (масштаб) сопоставим с характерным линейным размером объема материала, например, макроуровнем. Далее, следуя принципу иерархии, информация от внешнего условия передается по цепочке элементов структуры, вплоть до базового. Последний “принимает решение” о величине характеристики свойства материала и передает эту информацию в обратном порядке. Таким образом, в эксперименте мы измеряем величину характеристики свойства, работая с объемами материала с характерным линейным размером макроуровня. Некоторые пояснения этого положения на качественном уровне хорошо известны. Так, такие свойства, как проводимость и теплопроводность, формируются процессами на субатомарном уровне. Вязкость, поверхностное натяжение, теплоемкость, звук — на атомарном, параметры колебательного спектра структурных единиц (атомов) которого и определяют характеристики этих свойств. Об этом свидетельствуют работы Андраде, Дебая, Френкеля, Ферми и др.

В соответствии с принципами метрологии любые измерения проводятся сопоставлением измеряемой физической величины с ее эталонными размерами в выбранной системе единиц физических величин. Результатом является измеренное численное значение величины и соответствующая размерность. При этом все производные единицы можно записать через основные (в случае когерентной системы единиц — с точностью до коэффициента, равного единице). Таким образом, логично предположить, что параметрами (масштабами) базового уровня, которые определяют (формируют) измеряемую величину характеристики свойства, могут выступать основные физические единицы в выбранной системе единиц. Так, для Международной системы, например, для динамической вязкости (η) размерность $[\text{Па} \cdot \text{с}]$ в основных единицах записывается как $[\text{кг}/(\text{м} \cdot \text{с})]$. В этом случае имеем такие масштабы (параметры) базового атомарного уровня: масса (M), длина (L), время (T), в качестве которых соответственно можно принять массу атома (M_a), межатомное расстояние как радиус (r_1) первой координационной сферы и некое характерное время. По справочным данным [6], а также с учетом относительной атомной массы запишем, например:

$$\begin{aligned} \text{для Mg: } L &= 0,320 \cdot 10^{-9} \text{ м; } M = 40,3 \cdot 10^{-27} \text{ кг;} \\ \text{для Al: } L &= 0,277 \cdot 10^{-9} \text{ м; } M = 44,8 \cdot 10^{-27} \text{ кг;} \\ \text{для Zn: } L &= 0,294 \cdot 10^{-9} \text{ м; } M = 108,5 \cdot 10^{-27} \text{ кг.} \end{aligned}$$

Для приводимой оценки примем для этих металлов величину масштаба T с точностью до порядка ($T \approx 10^{-13}$ с) [6]. Тогда оценка размера величины η по соотношению размерности, [кг / (м · с)] составит:

$$\begin{aligned} \text{для Mg: } \eta &\approx 1,26 \cdot 10^{-3}; \\ \text{для Al: } \eta &\approx 1,62 \cdot 10^{-3}; \\ \text{для Zn: } \eta &\approx 3,69 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Эти результаты хорошо совпадают с табличными данными [7], соответственно они составляют: $1,25 \cdot 10^{-3}$; $1,3 \cdot 10^{-3}$; $3,85 \cdot 10^{-3}$ Па · с.

Для данного примера оценки не сложно показать, что субатомарный уровень не является базовым для вязкости, т. к. рассчитанные значения по масштабам этого уровня на порядки не совпадают с данными измерений. Для мезоуровня, к которому можно отнести кластеры, характерной является существенная “размытость” величин его масштабных параметров [8], поэтому маловероятным является то, что кластерный уровень может выступать базовым для формирования размера величины свойства. Аналогично можно характеризовать и другие уровни большего линейного масштаба.

Обоснование работоспособности гипотезы

Покажем работоспособность выдвинутой гипотезы для различных структурно чувствительных свойств. Результаты представлены таблице.

Выбрав за базовые атомарный или субатомарный уровни структуры, мы встречаемся с задачей определения их масштабов, в качестве которых выступают физические величины основных единиц СИ: масса (M), длина (L), время (T), сила электрического тока (I), температура (Θ), количество вещества (N). Та или иная их совокупность, определяемая размерностью характеристики свойства, и должна показать размер ее величины. По понятным соображениям сила света далее не анализируется.

Естественно, при этом возникает проблема в определении величин масштабов. Для линейного масштаба (L) это, очевидно, будут соответственно или радиус первой координационной сферы (r_1) (как среднее расстояние между атомами) или длина свободного пробега электрона ℓ . Для масштаба массы (M) — масса атома (M_a) или электрона (M_e). Для масштаба времени (T) — характерные времена элементарных процессов на базовом уровне, выбор которых в каждом отдельном случае должен быть обоснован.

Выбор масштаба силы тока (I) выполним по следующей процедуре. Воспользуемся определением силы тока, из которого следует, что она соответствует силе равной $2 \cdot 10^{-7}$ Н.

Тогда можно записать следующие соответствия для масштаба тока (I):

$$\begin{aligned} 1 \text{ A} &\rightarrow 2 \cdot 10^{-7} \text{ Н}; \\ I &\rightarrow M \cdot L / T^2. \end{aligned}$$

Откуда, $I = M \cdot L / (T^2 \cdot 2 \cdot 10^{-7})$ [А],

где: M — масса электрона при наложении электрического поля (M_e); L — длина свободного пробега электрона ℓ ; $T_e = L / V_e$, где V_e — скорость электрона.

Несложно показать, что в этом случае для определения величин масштабов M , L , T в этой формуле для определения масштаба (I) нельзя пользоваться моделью проводимости Друде-Лоренца, так как она на уровне формализации только качественно описывает процессы переноса заряда при приложении электрического поля. Более точные результаты показывает теория

проводимости Ферми. Но при этом возникают очевидные вычислительные трудности с введением понятий эффективной массы электрона и эффективного заряда [10], необходимость в которых вызвана формальным соответствием второго закона Ньютона положениям квантовой механики, в рамках которой рассматривается движение электрона при приложении потенциала электрического тока. Для разных металлов мера близости эффективной массы m^* к массе электрона m_0 и эффективного заряда e^* к заряду электрона e_0 разная, а их отношение может быть как больше, так и меньше единицы [10, 11]. При этом, $m^* / m_0 = e_0 / e^*$, а величина этих отношений существенно зависит от метода определения. В связи с этим проблематичным является вычисление скорости электронов на уровне Ферми V_e , которая зависит от массы электрона (в данном случае m^*) и его заряда (e^*):

$$V_F = h \cdot k_F / (2 \pi \cdot m^*),$$

где h — постоянная Планка; k_F — волновой вектор.

Другая вычислительная сложность возникает при определении длины свободного пробега электрона ℓ , которая не равна межатомному расстоянию, а может превышать его более, чем в 10 раз [10, 11].

Пользуясь известными табличными данными по сечению рассеяния Q [11] и положениями теории идеальных газов, можно оценить величину $\ell = 1 / (Q \cdot n)$, где n — плотность препятствий для электронов, равная плотности атомов.

Учитывая вышеизложенное, опуская промежуточные вычисления, определим для жидких металлов некое среднее значение скорости электрона на уровне Ферми $V_F = 1,5 \cdot 10^6$ м/с (в работе [10] V_F указано с точностью до порядка $\approx 10^6$ м/с). Среднее же значение длины свободного пробега $\ell = 3 \cdot 10^{-9}$ м, тогда среднее значение масштаба времени для субатомарного уровня при вычислении масштаба силы тока для широкого набора металлов будет равно:

$$T_e = \ell / V_e = 3 \cdot 10^{-9} / 1,5 \cdot 10^6 = 2 \cdot 10^{-15} \text{ с.}$$

В свою очередь средний масштаб силы тока для жидких металлов — $I = 9,1 \cdot 10^{-31} \cdot 3 \cdot 10^{-9} / [(2 \cdot 10^{-15})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-7}] = 3,4 \cdot 10^{-3}$ А.

Размерность удельного электрического сопротивления [Ом · м] в основных единицах будет иметь вид $[\text{кг} \cdot \text{м}^3 / (\text{с}^3 \cdot \text{А}^2)]$. В терминах масштабов — $[M \cdot L^3 / (T^3 \cdot I^2)]$. Для выбранного набора металлов усредненное значение удельного сопротивления, рассчитанное по средним масштабам уровня, составит величину $0,32 \cdot 10^{-6}$ Ом · м. По табличным данным для выбранных металлов это значение равно $0,46 \cdot 10^{-6}$ Ом · м [7]. Такое совпадение достаточно для подтверждения некоторых обсуждаемых положений выдвинутой гипотезы.

При определении масштаба температуры (Θ) будем исходить из того, что каждый масштаб уровня определяет некий базовый размер величины параметра, характеризующего тот или иной процесс. В случае такого масштаба, как температура, наиболее очевидным базовым размером может выступить температурный интервал агрегатного состояния. В нашем случае это интервал между температурой плавления T_0 и температурой кипения T_k , то есть масштаб температуры $\Theta = T_k - T_0$.

Как известно, эталона для определения единицы количества вещества нет, поэтому он вычисляется. Из логических предположений масштабом количества вещества N может служить только величина, обратная числу Авогадро,

Таблица
Исходные данные и данные расчета

Металл	Z [6]	$T_{12} \times 10^{-9} \text{ М}$ [6]	$C_{жс}, \text{ М/с}$ [9]	$M_a, \times 10^{-27} \text{ кг}$	$T_{os}, \text{ К}$ [7]	$T_{\kappa} \cdot T_{os}, \text{ К}$ [7]	$\rho, \text{ кг/м}^3$ [7]	$\rho, \text{ кг/м}^3$ (расч)	$\eta, \times 10^{-3} \text{ Н/м}^2$ [7]	$\tau_{ж}, \times 10^{-13} \text{ с}$	$T_{ж}, \times 10^{-13} \text{ с}$	$\alpha, \times 10^{-3} \text{ Н/м}$ [7]	$\tau_{ж}, \times 10^{-13} \text{ с}$	$T_{ж}, \times 10^{-13} \text{ с}$	$\sigma, \times 10^{-3} \text{ Н/м (расч)}$	$\lambda, \text{ Вт/(М·К)}$ [7]	$T_{\lambda}, \times 10^{-15} \text{ с}$	$\lambda, \text{ Вт/(М·К)} \text{ (расч)}$	$E, \times 10^3 \text{ Дж/моль}$ [7]	$E, \times 10^3 \text{ Дж/моль}$ (расч)	
Na	9,0	0,382	2530	38,163	371	785	927	771	0,68	1,5	2,0	0,5	195	4,4	6,0	106	89,7	3,0	17	5,24	10,2
Mg	10,0	0,335	—	40,346	923	441	1590	1342	1,25	1,0	—	—	559	2,8	—	—	78,0	2,0	86	30,5	—
Al	10,0	0,284	—	44,789	932	1890	2385	2444	1,30	1,2	—	—	914	2,3	—	—	94,03	1,4	52	16,5	—
K	9,0	0,464	1880	64,889	336	696	827	731	0,51	2,7	3,6	0,4	111	7,6	11,0	53	53,0	4,0	21	5,02	7,6
Fe	8,2	0,252	—	92,694	1809	1324	7015	5937	5,5	0,7	—	—	1872	2,2	—	—	—	1,1	135	41,4	—
Cu	10,0	0,254	3270	105,476	1357	1477	8000	8045	4,0	1,0	1,2	3,5	1285	2,9	3,7	770	165,6	1,0	156	30,5	33,0
Zn	10,8	0,294	2827	108,531	693	491	6575	5766	3,85	1,0	1,5	2,5	782	3,7	4,9	452	49,5	1,9	79	12,7	25,9
Rb	9,5	0,497	1260	141,875	312	650	1436	1372	0,67	4,3	6,0	0,5	83	13,0	18,5	42	33,4	4,5	8	5,15	6,7
Ag	10,0	0,286	2740	179,061	1234	1202	9346	9567	3,88	1,6	1,6	3,9	903	4,5	5,0	716	174,8	1,3	100	22,2	38,8
Sn	8,2	0,318	2420	196,876	505	2393	7000	6275	1,85	3,4	2,3	2,7	544	6,0	6,5	464	30,0	2,3	10	—	31,2
Sb	6,3	0,312	1942	202,105	903	960	6483	5242	1,22	5,3	2,6	2,4	367	7,4	6,5	478	21,8	1,8	50	22,0	30,0
Cs	9,0	0,531	967	220,623	302	641	1854	1658	0,68	6,1	8,6	0,5	69	17,8	25,0	36	19,7	4,9	7	4,31	6,5
Hg	10,0	0,307	1455	332,830	234	396	13691	14378	2,1	5,2	3,4	3,1	498	8,2	10,6	297	6,78	3,3	19	2,51	18,5
Pb	12,1	0,339	1803	343,952	601	1423	10678	13235	—	—	3,0	3,4	468	8,6	10,4	318	15,4	2,2	20	8,61	24,0
Bi	8	0,336	1643	346,907	544	1293	10068	9145	1,8	5,7	3,2	3,2	378	9,6	9,1	418	17,1	2,3	19	6,45	31,3

$N = 1 / N_A = 0,166 \cdot 10^{-23}$ моль, то есть масштаб моля определяет количество молей вещества системы, содержащееся в структурных элементах, приходящееся на количество атомов в углероде 12 массой 0,012 кг.

Таким образом, мы показали подходы к оценке масштабов базовых уровней на базе правил размерностей и основных единиц СИ.

В таблице представлены результаты расчетов по выбранным масштабам базового уровня и их сопоставление с табличными данными. При этом процедура расчетов (кроме удельного электросопротивления) была следующей.

Плотность (ρ). $\text{Dim } \rho \rightarrow [\text{кг}/\text{м}^3]$. В масштабах уровня $\rho = M / L^3$. И здесь, очевидно, нужно учесть отношение некой массы к объему, в котором она сосредоточена. Значит, в качестве масштабов M и L нужно выбирать не отдельную единицу базового уровня (атом), а их комплекс. Наиболее логично выбрать в качестве отдельной единицы уровня первую координационную сферу, для которой $M = Z \cdot M_a$, где Z — первое координационное число, M_a — масса атома. Естественно, $L = 2r_1$, где r_1 — радиус первой координационной сферы. Тогда $\rho = Z \cdot M_a / (2 \cdot r_1)^3$. Данные расчета, представленные в таблице, показывают хорошее совпадение с табличными данными.

Динамическая вязкость (η). $\text{Dim } \eta \rightarrow [\text{Па} \cdot \text{с}] = [\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м})]$. Здесь $\eta = M / (T \cdot L)$ и, как и для ранее приведенного примера, базовый уровень — атомарный, единица уровня — атом, тогда $M = M_a$; $L = r_1$. Оценим величину масштаба времени ($T = T_b$). Исходя из размерности η , пользуясь табличными значениями этого свойства (табл.), можно определить искомые значения масштаба времени для каждого металла по формуле $\tau_b = M_a / (r_1 \cdot \eta)$, которая послужит нам для тестирования результата расчета масштаба (T_b). Результаты расчета τ_b показаны в таблице. В работе [12] обсуждаются представления молекулярно-кинетической теории вязкости жидкостей, в соответствии с которой она определяется не элементарным актом переноса количества движения при перемещении частицы, как в газе, а ее колебаниями вокруг положения равновесия. При этом амплитуда колебаний ограничивается межатомным расстоянием (r_1), а скорость частиц сопоставима со скоростью звука в жидкости ($C_{ж}$), тогда характерное время (T_b) можно определить из соотношения:

$$T_b = \pi \cdot r_1 / (2 \cdot C_{ж}). \quad (1)$$

Здесь $\pi/2$ введено из предположений о том, что за один период колебаний происходит четыре пересечения атомом поверхности слоя жидкости при наличии градиента скорости перпендикулярно слою. В таблице приведены данные расчета T_b , как масштаба времени для η . Они хорошо совпадают с данными τ_b , полученными по значению η . Также в таблице приведены данные расчета η по масштабам уровня. Очевидно хорошее совпадение с табличными данными. Таким образом, формула (1) может успешно применяться для оценки величины масштаба времени для вязкости, а выдвинутая в работе гипотеза по зависимости величины характеристики вязкости от параметров базового уровня показала свою работоспособность.

Поверхностное натяжение (σ). $\text{Dim } \sigma \rightarrow [\text{Н}/\text{м}] = [\text{кг}/\text{с}^2]$. Соответственно $\sigma = M / T^2$. Здесь также логично выбрать в качестве базового уровня атомарный с масштабом $M = M_a$. Что касается временного масштаба (T_n), то также сделаем его предварительную оценку по его некой величине τ_n , для чего воспользуемся размерностью σ и его табличным значением (табл.).

При этом $\tau_n = (M_a / \sigma)^{1/2}$. Как видим из таблицы, $\tau_n > \tau_b$, то есть величина σ определяется иным масштабом времени, чем величина вязкости.

В работе [13] ранее получено соотношение для широкого класса жидких металлов:

$$Z \cdot \sigma / (\eta \cdot C_{\text{ж}}) = 1. \quad (2)$$

Запишем формулу (2) с помощью размерностей основных единиц и учтем, что масштабы времени для η и $C_{\text{ж}}$ совпадают. Тогда отношения $T_{\text{н}} / T_{\text{в}}$ можно определять следующим образом:

$$Z \cdot M \cdot T_{\text{в}}^2 \cdot L / (T_{\text{н}}^2 \cdot M \cdot L) = 1 \text{ или } T_{\text{н}} / T_{\text{в}} = \sqrt{Z}. \quad (3)$$

Данные, приведенные в таблице по $T_{\text{н}}$, полученные по формуле (3), показывают хорошее их согласие с $\tau_{\text{н}}$, полученными по σ . Т. о., формула (3) может успешно применяться для определения масштаба времени для поверхностного натяжения, а анализируемая гипотеза и по σ (данные расчета приведены в таблице) показала свою работоспособность.

Теплопроводность (λ). Dim $\lambda \rightarrow [Bm/(m \cdot K)] = [кг \cdot м/(с^3 \cdot K)]$. В масштабах уровня $\lambda = M \cdot L / (T^3 \cdot \Theta)$. Известно, что теплопроводность металлов в значительной мере определяется движением свободных электронов. Поэтому базовый уровень — субатомарный, его масштабы: $M = M_e$; $L = r_1$, $\Theta = T_K - T_0$. Масштаб времени $T = T_\lambda$ определим как $r_1 / V_{e\lambda}$, где $V_{e\lambda}$ — скорость свободного движения электрона (без наложения электрического поля). Согласно классической теории хаотическое тепловое движение электронов можно характеризовать средней скоростью $\bar{U} \approx 1,6 \sqrt{kT/m}$, где k — постоянная Больцмана, m — масса частицы.

Тогда $V_{e\lambda} = 1,6 \sqrt{kT_0 / M_e}$, $T_\lambda = r_1 / [1,6 (k \cdot T_0 / M_e)^{1/2}]$. В таблице сведены результаты расчета T_λ и λ . В принципе, учитывая сильную зависимость λ к T_λ в виде $(T_\lambda)^{-3}$, можно говорить о хорошем совпадении результатов расчета λ по параметрам базового уровня с табличными данными. При этом подтверждена правильность выбора в качестве масштаба температуры Θ интервала жидкого состояния.

Энергия активации вязкого течения (E). Dim $E \rightarrow [Дж/моль] = [кг \cdot м^2/(с^2 \cdot моль)]$. Соответственно $E = M \cdot L^2 / (T^2 \cdot N)$. Правильность выбора в качестве базового масштаба количества вещества ($N = N_A^{-1}$, где N_A — число Авогадро) проверим при расчете E по базовым масштабам атомарного уровня, для которого $M = M_a$; $L = r_1$; $T = T_{\text{в}}$; $N = N_A^{-1}$.

В таблице сведены результаты расчета E , которые показывают относительно хорошее совпадение с табличными данными.

Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, представление структуры металла в виде многоуровневой системы с иерархией — это новое понимание взаимосвязи “структура–свойства”. Но новое понимание требует новой терминологии, нового подхода к постановке эксперимента, нового формализма для описания различных физических процессов, происходящих в объекте познания.

Если говорить о новой терминологии, то, основываясь на полученных результатах, можно уточнить такое понятие: “на характеристики свойств влияет структура материала” Более точным может быть понятие вида: “на свойства влияет система структуры”. И если строение материи представляется системой элементарных объектов с иерархией, то все потенциальное разнообразие

состояний материи, которое определяется ее свойствами, закладывается в структуре элементарного объекта, характеризующего некий ее базовый уровень. При этом можно предположить, что роль других уровней структуры сводится к стабилизации размера величины свойства, минимизации разности его значения, обусловленного флуктуациями масштабов базового уровня.

Из положений выдвинутой гипотезы следует, что характеристики свойств жидких металлических материалов можно изменять только влиянием на масштабы базовых уровней. Эти масштабы определяются как основные системы единиц, в рамках которой проводится анализ, а их величина для каждого свойства определяется с учетом неких дискретных процессов на базовом уровне. Как отмечено в [14], если нет неоднородностей, то нет и процессов. Поэтому изменение свойств макрообъектов можно реализовать только с помощью специально сформированных процессов на базовом уровне через формирование здесь определенных неоднородностей. При этом нужно показать, способен ли технологический метод обработки жидкого состояния изменить совокупность масштабов базового уровня свойства, определяющих его размерность. Основные единицы системы единиц как масштабы базового уровня структуры не могут быть автономными в отдельности по отношению к размеру свойства. Например, величина вязкости определяется по размерности как $[\text{кг} / (\text{с} \cdot \text{м})]$ и именно эти три масштаба (M, L, T) здесь взаимосвязаны и взаимообусловлены. Поэтому можно утверждать, что искусственно созданные неоднородности должны изменить соотношения M, L, T для изменения величины вязкости, а измеряя в эксперименте величину вязкости, мы измеряем совокупность M, L, T базового уровня. Видимо, именно поэтому результаты измерений физических характеристик зачастую зависят от используемого метода. В этом случае, пользуясь анализом размерностей, можно прогнозировать возможные результаты измерений, как и прогнозировать эффективность метода внешнего воздействия на материалы с целью придания им иных свойств.

Выводы

Представлена и обоснована гипотеза о формировании величин характеристик физических свойств металлических материалов на выбранном базовом уровне системы их структуры с иерархией. Показано, что численное значение характеристики свойств достаточно точно рассчитывается по его размерности и набору параметров (масштабов) базового уровня: длина, масса, время, температура, сила электрического тока, количество вещества. Предложены процедуры определения масштабов для каждого из анализируемых свойств. Хорошее совпадение результатов расчета величин характеристик свойств для широкой группы жидких металлов с табличными данными показало продуктивность выдвинутой гипотезы.

Цель работы — на примере однокомпонентных жидких металлических материалов обосновать гипотезу о формировании величины физических свойств материала на выбранном базовом уровне структуры, система которой представляет собой в общем виде вертикальную композицию с иерархией из элементов макро-, микро-, субмикро-, мезо-, атомарного и субатомарного уровней.

Показано, что численное значение свойства достаточно точно рассчитывается по его размерности и набору масштабов базового уровня: длина, масса, время, температура, сила электрического тока, количество вещества. Хорошее совпадение результатов

расчета величин свойств по предложенным процедурам с табличными данными показало продуктивность этой гипотезы.

Ключевые слова: металлические материалы, система структуры, иерархия структуры, свойства, базовый уровень структуры, основные единицы системы, масштабы уровня.

The objective of the paper is to justify on basis of single-component fluid metal materials the hypothesis of the value formation of physical properties of the material on the given basic structural level with its system being generally presented as a vertical composition with hierarchy of macro-, micro-, submicro-, mezo-, atomic and subatomic levels.

It is shown that numeric magnitude of the property is sufficiently accurately computed by its sizes and a number of scales of a basic level: length, weight, time, temperature, electric current force, the number of substance. Good matching of the results of calculation of the magnitudes of properties by the proposed procedures with the table data showed efficiency of this hypothesis.

Keywords: metallic materials, structural system, structural hierarchy, properties, basic structural level, basic system units, scales of a level.

1. Скороход В. В. Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов // Неорганическое материаловедение: Энциклоп. Изд. В 2 Т / Под ред. В. В. Скорохода, Г. Г. Гнесина. – К.: Наук. думка. – 2008. – Т. 1: Основы науки о материалах / В. В. Скороход, Г. Г. Гнесин, В. М. Ажажа и др. – С. 339–357.
2. Гуляев Б. Б. Иерархия структур и механические свойства литой стали / Б. Б. Гуляев, В. И. Пряхин, В. М. Колокольцев // Литейное производство. – 1986. – № 10. – С. 9–12.
3. Вайскопоф В. Физика в XX столетии. – М.: Атомиздат, 1977. – 270 с.
4. Саймон Г. Науки об искусственном. – М.: Мир, 1972. – 216 с.
5. Месарович М. Теория иерархических многоуровневых систем / М. Месарович, Д. Мако, И. Такахага // Пер. с англ. под ред. И. Ф. Шахнова. – М.: Мир, 1973. – 360 с.
6. Арсентьев П. П. Металлические расплавы и их свойства / П. П. Арсентьев, Л. А. Коледов. – М.: Металлургия, 1976. – 376 с.
7. Смитлз Дж. К. Металлы: Спр. изд. – М.: Металлургия, 1980. – 447 с.
8. Ладьянов В. И. Оценка времени жизни кластеров в жидких металлах / В. И. Ладьянов, И. А. Новохатский, С. В. Логунов // Металлы. – 1995. – № 2. – С. 13–22.
9. Таблицы физических величин: Справочник / под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
10. Шульце Г. Металлофизика / под ред. Я. К. Уманского: перевод с нем. А. К. Натансона. – М.: Мир, 1971. – 503 с.
11. Харьков Е. И. Физика жидких металлов / Е. И. Харьков, В. И. Лысов, В. Е. Федоров – К.: Выс. школа, 1979. – 248 с.
12. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. – Л.: Изд-во Наука, Ленинградское отд., 1975. – 592 с.
13. Цуркин В. Н. Соотношение первого координационного числа, вязкости, поверхностного натяжения и скорости звука в расплавленных чистых металлах // Процессы литья. – 2006. – № 2. – С. 14–19.
14. Баум Б. А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. – 120 с.

УДК 620.186.1

**О. М. Ивасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская, П. Е. Марковский,
Ю. В. Матвийчук, И. А. Скиба, С. Г. Илларионов**

**ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
НИЗКОМОДУЛЬНОМ ZrTiNb-СПЛАВЕ ПРИ ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ
ЛЕГИРОВАНИИ Hf**

Вивчено вплив легування Hf (1–10% (ат.)) на фазовий склад, мікроструктуру, механічні властивості та ін. сплаву Zr–Ti–Nb. Показано, що в загартованому від температур однофазної β -області стані усі сплави Zr–Ti–Nb–Hf системи знаходяться в метастабільному β -стані з невеликою кількістю наноструктурної ω -фази. Такий же фазовий склад спостерігається після 96%-ної холодної пластичної деформації в сплавах, що містять до 8% Hf, тоді як вищі концентрації призводять до появи мартенситних фаз. Встановлена немонотонна залежність параметрів ОЦК β -фази і модуля пружності від вмісту Hf. Сплави із вмістом Hf до 4% мають оптимальне поєднання механічних властивостей із підвищеною рентгенконтрастністю і низькою магнітною чутливістю порівняно з наявними медичними матеріалами.

Ключові слова: β -сплави цирконію і титану, метастабільний стан, низький модуль пружності, обернена деформація, механічна біосумісність.

Введение

В настоящее время проблема создания металлических материалов для имплантатов длительного применения вызывает значительный интерес [1–5]. Успешное ее решение требует от материала помимо биологической и химической совместимости с человеческим организмом, максимального приближения его механических характеристик к аналогичным показателям биологических тканей. Для механической совместимости с биотканями необходимы материалы с низким значением модуля упругости (E), высокими показателями обратимой деформации ($\epsilon_{обр.}$) и достаточным уровнем прочности ($\sigma_{0.2}$). При недостаточной механической совместимости имеет место значительное сокращение срока действия имплантатов вследствие возникновения рестеноза, окклюзии, ригидности и т. п. [2, 4]. Кроме того, в настоящее время к металлическим имплантатам предъявляются и особые требования, такие как необходимая контрастность в условиях прямого рентгеновского контроля при эндоваскулярном оперативном вмешательстве, а также незначительная магнитная восприимчивость при проведении МРТ-

© *Ивасишин Орест Михайлович*, академік НАН України, заступник директора Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, *Карасевська Ольга Павлівна.*, старший науковий співробітник, канд.фіз.-мат.наук, *Марковський Павло Євгенович*, старший науковий співробітник, канд. техн. наук, *Матвійчук Юрій Васильович*, науковий співробітник, канд.техн.наук, *Скіба Ігор Олександрович*, інженер, співробітники того ж інституту; *Попов Артемій Олександрович*, проректор Уральського державного технічного університету ім. Першого Президента Росії Б. М. Єльцина, професор, доктор технічних наук, *Илларионов Анатолий Геннадійович*, доцент, канд. техн. наук того ж університету.

диагностики. Биологическую и химическую совместимость с биологическими тканями обеспечивают использованием исключительно биосовместимых химических элементов, число которых весьма ограничено [1] — это: Pt, Zr, Ti, Hf, Nb, Ta, Mo. Однако эти металлы не обладают необходимой механической совместимостью с биотканями, поскольку значения модуля упругости E для них составляют: $Zr_{\alpha} \sim 95$ ГПа, $Nb \sim 105$ ГПа, $Ti_{\alpha} \sim 110$ ГПа, $Hf \sim 135$ ГПа, $Pt \sim 150$ ГПа, $Ta \sim 175$ ГПа, $Mo \sim 290$ ГПа, в то время как у человеческой кости $E \sim 20\text{--}30$ ГПа. Поэтому для получения необходимых показателей E и $\epsilon_{обр.}$ для металлических имплантатов необходимо создание специальных сплавов, в которых физико-механические свойства формировались бы за счет образования особого фазового и структурного состояния [2]. В работах [3, 6] было показано, что в сплаве из биосовместимых металлов Zr–Ti в α -состоянии при аномальном изменении параметров кристаллической решетки, в частности, отношения c/a , можно получить значения $E \sim 85$ ГПа, а за счет стабилизации электронной структуры сплава легированием Nb, снизить его величину путем фиксации метастабильного β -состояния до $E \sim 47\text{--}50$ ГПа с одновременным достижением значения обратимой деформации $\epsilon_{обр.} \sim 2,8\text{--}2,9$. Биосовместимость и механические свойства β -метастабильного сплава ZrTiNb позволяют использовать его в конструкциях имплантатов для использования в кровеносных сосудах с малым диаметром проволоки, что предъявляет дополнительное требование более высокой контрастности в условиях рентгеновского контроля при эндоваскулярном оперативном вмешательстве. В связи с этим в работе изучались фазовые превращения и механические характеристики сплава ZrTiNb при дополнительном легировании Hf, который проявляет подобные Zr свойства высокой коррозионной стойкости и биосовместимости (рис. 1), характеризуется большим сродством к кислороду чем у Zr и Ti, имеет аналогичные средние значения параметров $Bo^{\dagger}$ и $Md^{\S}$, и при этом сильнее ослабляет рентгеновское излучение.

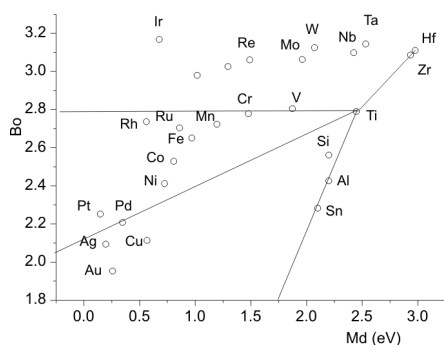


Рис. 1. Влияние легирующих элементов на значения параметров Bo и Md [7, 8]

Материал и методика эксперимента

В работе исследовали сплавы системы Zr–Ti–Nb–Hf, в которых Zr заменяли Hf в соотношении 1 : 1 и диапазоне концентраций от 0 до 10% (ат.). Сплавы в виде слитков массой 30–35 граммов выплавляли, используя йодидные цирконий, титан и гафний, а также ниобий с чистотой 99,9%, путем 6-ти кратного переплава в электродуговой печи с водоохлаждаемым медным подом и нерасходуемым

† the average bond order between atoms – среднее значение энергии связи между атомами;

§ the average d- orbital energy level (eV) of the elements in the alloy – среднее значение энергии на d- орбитальном уровне [7.8].

вольфрамовым электродом в атмосфере гетерированного аргона. После выплавки слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1000 °С в течение 2-х ч с последующим охлаждением с печью; скорость охлаждения от температуры отжига до 400 °С составляла ~ 15 °С/мин. После отжига сплавы запаивали в ампулы с аргоном, нагревали выше температуры полиморфного превращения (до 700 °С), выдерживали 1 ч и закаливали в воду. Затем слитки обтачивали до диаметра 12 мм и деформировали волочением при комнатной температуре до конечного диаметра 1 мм, при этом суммарная деформация составила 96%. Проволочные образцы испытывали на растяжение до разрушения, а также подвергали одноосной циклической нагрузке и полной, либо частичной, разгрузке с постепенным увеличением степени деформации на установке ИНСТРОН-3376. Скорость растяжения составляла $1 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Модуль упругости определяли двумя методами — методом динамического механического анализа и методом микроиндентирования на приборе CSM MHT. С помощью стандартных методов рентгеновского анализа и трансмиссионной электронной микроскопии выполняли структурные исследования на закаленных и деформированных образцах. Ослабление рентгеновского излучения проволоками изучаемых сплавов и некоторых стандартных материалов проведено на рентгенохирургической системе фирмы AXIOM-Artis VB23G при напряжении 57 кВ, токе 125 мА и выдержке 0,33с. Магнитную восприимчивость измеряли при переменном токе частотой 1–100кГц в магнитном поле напряженностью 2,2–11,2 эрстеда.

Результаты и обсуждение

На « Θ –2 Θ » рентгенограммах всех сплавов в закаленном состоянии наблюдаются линии метастабильной β - фазы и иногда слабые рефлексy ω - фазы (рис. 2, а). Эти рефлексy на « Θ –2 Θ » рентгенограммах выявляются при благоприятном кристаллографическом положении крупных зерен, образовавшихся в образцах при выплавке и высокотемпературном отжиге. Замена части Zr на Hf не привела к изменению фазового состояния закаленных сплавов по сравнению с тройным сплавом Zr–Ti–Nb, в котором в закаленном состоянии наблюдали аналогичный фазовый состав [3]. В закаленных сплавах Zr–Ti–Nb–Hf всех составов после деформации со степенью 96% при содержании 0–5% (ат.) Hf не наблюдали изменения фазового состава по сравнению с тройным сплавом Zr–Ti–Nb (рис. 2, б). При повышении содержания Hf от 5 до 10% (ат.) после деформации увеличивается объемная доля ω -фазы и появляются рефлексy α'' - и α' -фаз. Следовательно, увеличение в сплаве Zr–Ti–Nb–Hf содержания Hf до 10% (ат.) приводит к понижению стабильности β -твердого раствора по отношению к $\beta \rightarrow \omega$ -, $\beta \rightarrow \alpha''/\alpha'$ -превращениям. В таблице 1 и на рис. 3, а приведены значения параметра решетки a_β ОЦК-фазы в закаленном и деформированном состояниях. В сплавах Zr–Ti–Nb–Hf при концентрациях 1–4% (ат.) Hf значения a_β в закаленном и деформированном состояниях совпадают (с точностью эксперимента 0,005 Å) с его значением для тройного сплава Zr–Ti–Nb. В сплаве с 6% (ат.) Hf не превышает, а в сплавах ZrTiNbHf (7–10% (ат.) Hf) значения a_β меньше, чем в базовом тройном сплаве. При увеличении содержания Hf значения параметра решетки a_β в закаленном состоянии повышается, в деформированных состояниях рост a_β не обнаружен до концентрации 8% (ат.) Hf. По-видимому, это связано с выделением ω - и α'' -фаз и близостью атомных размеров циркония и гафния. В сплаве с 10% (ат.) Hf

II. Результати наукових досліджень

наблюдается максимальная объемная доля ω -, α'' - и α' -фаз (рис. 2, б) и при этом период решетки β -фазы и увеличивается от 3,4485 до 3,4587 Å⁰. Расчеты периодов решетки указанных фаз (табл. 2) позволяют предполагать, что они имеют более высокое содержание Ti, чем β -твердый раствор. При этом не превратившаяся часть твердого раствора обедняется Ti, который имеет наименьший атомный радиус среди всех легирующих элементов, что и способствует росту периода β -фазы в деформированном состоянии. Повышение значения a_β в закаленном состоянии для сплавов с содержанием 8–10% (ат.) Hf, возможно, отвечает повышению содержания Hf в ОЦК твердом растворе аналогично двойным сплавам Ti–Hf и Zr–Hf [9, 10].

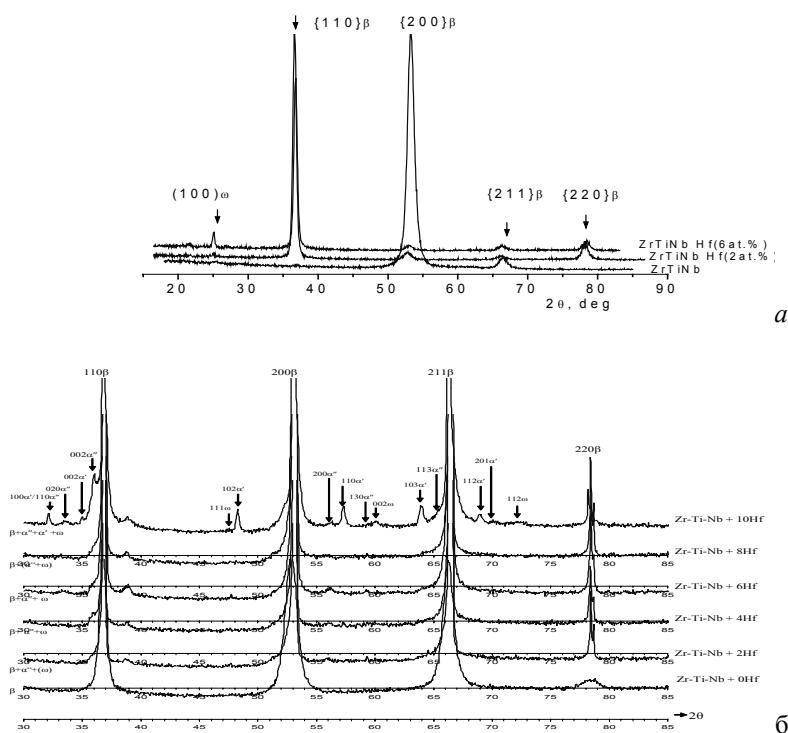


Рис. 2. «Θ–2 Θ» рентгенограммы сплавов Zr–Ti–Nb–Hf в закаленном (а) и деформированном (б) состояниях

Таблица 1

Фазовый состав исследованных сплавов в разных состояниях

Сплав, Hf ат. %	Закалка		Деформация		Е, ГПа, проволока, закалка	
	Фазовый состав после заковки	a_β , Å ⁰	Фазовый состав после деформации	a_β , Å ⁰	Метод микроинденти- рования (после деформации)	Деформа- ционный метод
Zr–Ti–Nb–0 Hf	β	3,462	β	3,4614	59,7	48–52
Zr–Ti–Nb–2 Hf	β	3,444	β + α'' + (ω) сл	3,4485	60	47–52
Zr–Ti–Nb–4 Hf	β + ω (сл)	3,451	β + α'' + ω	3,4485	61,2	48–54
Zr–Ti–Nb–6 Hf	β + ω (сл)	3,461	β + α'' + ω	3,4485	65	53–58
Zr–Ti–Nb–8 Hf	β + ω (сл)	3,465	β + (α'' + ω) сл	3,4485	64	53–56
Zr–Ti–Nb–10 Hf	β + ω (сл)	3,468	β + ω + α'' + α'	3,4587	71	55–61

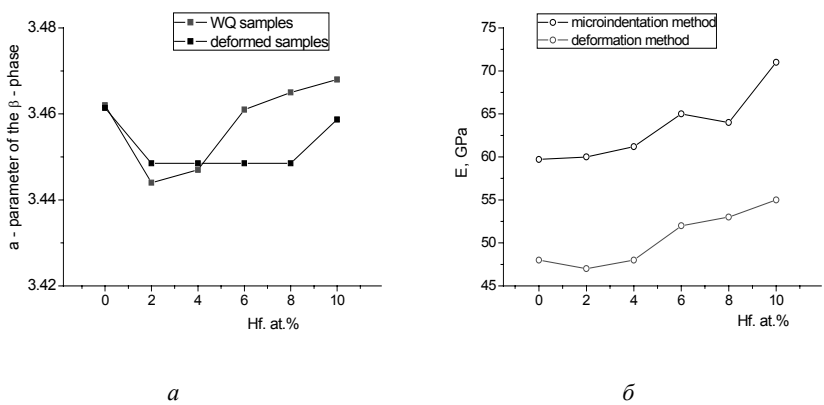


Рис. 3. Параметр решетки $\beta_{\text{мет.}}$ -фазы сплавов Zr-Ti-Nb-Hf в закаленном и деформированном состояниях (а); их модуль упругости в деформированном состоянии, полученный двумя различными методами (б)

Таблиця 2

Параметры кристаллических решеток фаз, наблюдаемых в изученных сплавах

Периоды *, Å ⁰						
ω		α''			α'	
a	c	a	b	c	a	c
2 Θ = 36,14 011 ω	2 Θ = 60,16 002 ω	2 Θ = 56,07 200 α''	2 Θ = 59,32 130 α''	2 Θ = 36,00 002 α''	2 Θ = 32,16 100 α'	2 Θ = 48,35 102 α'
4,87	3,076	3,28	5,311	4,989	3,214	5,111

* Расчет периодов осуществлялся по дифрактограмме сплава с 10% Hf. Нормированная электронная концентрация β -фазы — 4,18, α'' -фазы — 4,08, ω -фазы — 4,11 эл/ат

Исследование сплавов, содержащих Hf 1–10% (ат.) в деформированном состоянии методом просвечивающей электронной микроскопии показало наличие вытянутой ячеистой структуры с высокой плотностью дислокаций (рис. 4, а, б). В матричной β -фазе сплава хорошо видны наноразмерные частицы, аналогичные тем, что ранее наблюдали в структуре трехкомпонентного деформированного сплава Zr-Ti-Nb [11]. Расчет кольцевых электронограмм и анализ темнопольного изображения позволил определить их как частицы ω -фазы эллипсоидальной формы (рис. 4, в, г). На кольцевых электронограммах сплавов с 4–10% (ат.) Hf присутствовали так же рефлексы от α'' -фазы, но получить темнопольное изображение этой фазы не удалось. Возможно, частично α'' -фаза появляется при приготовлении фольг.

Эффективность влияния легирующих элементов на фазовые превращения сложнелегированных закаленных сплавов на основе титана и циркония можно объяснить изменением электронной концентрации n при легировании ($n = e / m$, где e — количество валентных электронов, m —

число атомов в сплаве) [12, 13]. Известно, что образование термодинамически стабильного, или метастабильного при комнатной температуре β -твердого раствора, а также ω -, α' - и α'' -фаз наблюдают в узком интервале значений n при легировании Ti или Zr одним из β -стабилизаторов. Так, термодинамически стабильную при комнатной температуре β -фазу получают, когда за счет легирования β -стабилизатором n принимает значения $>4,2$ эл./ат. При $n < 4,2$ эл./ат. закалкой от температур выше температуры окончания полиморфного превращения $T_{\text{пп}}$ получают метастабильную β -фазу; ω -фаза образуется в интервале $n \sim 4,13 \pm 0,05$ эл./ат, а мартенситные фазы α' или α'' — при $n < 4,1$ эл./ат. Образование аналогичных фаз в сплавах на основе Zr при легировании β -стабилизаторами зависит от значения параметра n , но его значения несколько снижены по сравнению со сплавами Ti. Кроме того, образование метастабильной ω -фазы наблюдали и при $n = 4$ эл./ат. в чистых титане, цирконии и сплавах Ti–Zr при высоком давлении в результате образования направленных ковалентных связей [9, 10, 14–16]. Все исследованные сплавы Zr–Ti–Nb–Hf характеризовались одинаковым значением электронной концентрации $n \sim 4,18$ эл./ат., что в соответствии с общепринятыми данными о влиянии данного параметра на фазовые превращения в сплавах Zr и Ti хорошо согласуется с образованием при закалке метастабильной β -фазы и некоторого количества частиц ω -фазы. Размеры этих частиц не превышают нескольких нанометров, что, возможно, связано с отсутствием трансляционной симметрии при ОЦК $\rightarrow \omega$ перестройке кристаллической решетки при равновероятном смещении атомов вдоль 4 направлений $\langle 111 \rangle$, приводящее к возникновению периодических искажений в ОЦК решетке.

Возникающие при этом напряжения ограничивают рост частиц ω -фазы при $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \omega$ превращении также вследствие разности объемов элементарных ячеек кристаллических решеток метастабильной ОЦК β -фазы ($\Omega_{\beta_{\text{мет}}}$) и ω -фазы (Ω_{ω}), поскольку $\Omega_{\beta_{\text{мет}}} > \Omega_{\omega}$. После деформации волочением с увеличением содержания Hf увеличивается объемная доля частиц ω -фазы также наноразмерной величины, и, кроме того, появляются мартенситные α' -, α'' -фазы. Образование этих фаз в сплавах со значением $n \sim 4,18$ эл./ат. является неожиданным, поскольку не отвечает среднему значению электронной концентрации сплавов, которое достаточно надежно предсказывает фазовые превращения при закалке сплавов. По-видимому, формирование ω -, α' -, α'' -фаз может быть связано с наличием в очаге деформации областей растяжения и сжатия, поскольку объемный эффект от фазовых превращений $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \omega$ - и $\beta_{\text{мет}} \rightarrow (\alpha', \alpha'')$ противоположный. Принимая во внимание особенности соотношения объемов элементарных ячеек кристаллических решеток метастабильной ОЦК $\beta_{\text{мет}}$ -фазы ($\Omega_{\beta_{\text{мет}}}$) и мартенситных α' -, α'' -фаз ($\Omega_{\alpha', \alpha''}$) $\Omega_{\beta_{\text{мет}}} < \Omega_{\alpha', \alpha''}$, можно заключить, что $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \alpha''$ или $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \alpha'$ -превращения будут реализовываться в области растягивающих напряжений, тогда как $\beta_{\text{мет}} \rightarrow \omega$ при сжимающих напряжениях. Появление мартенситных фаз при деформации сплавов с повышенным содержанием Hf (8–10% (ат.)), на наш взгляд, может быть связано с замедлением диффузионных процессов при увеличении в сплаве количества введенных в сплав элементов замещения и, как результат, формированием по сечению образцов неоднородного концентрационного состояния, то есть — локальной химической неоднородности, характеризуемой различными значениями электронной концентрации.

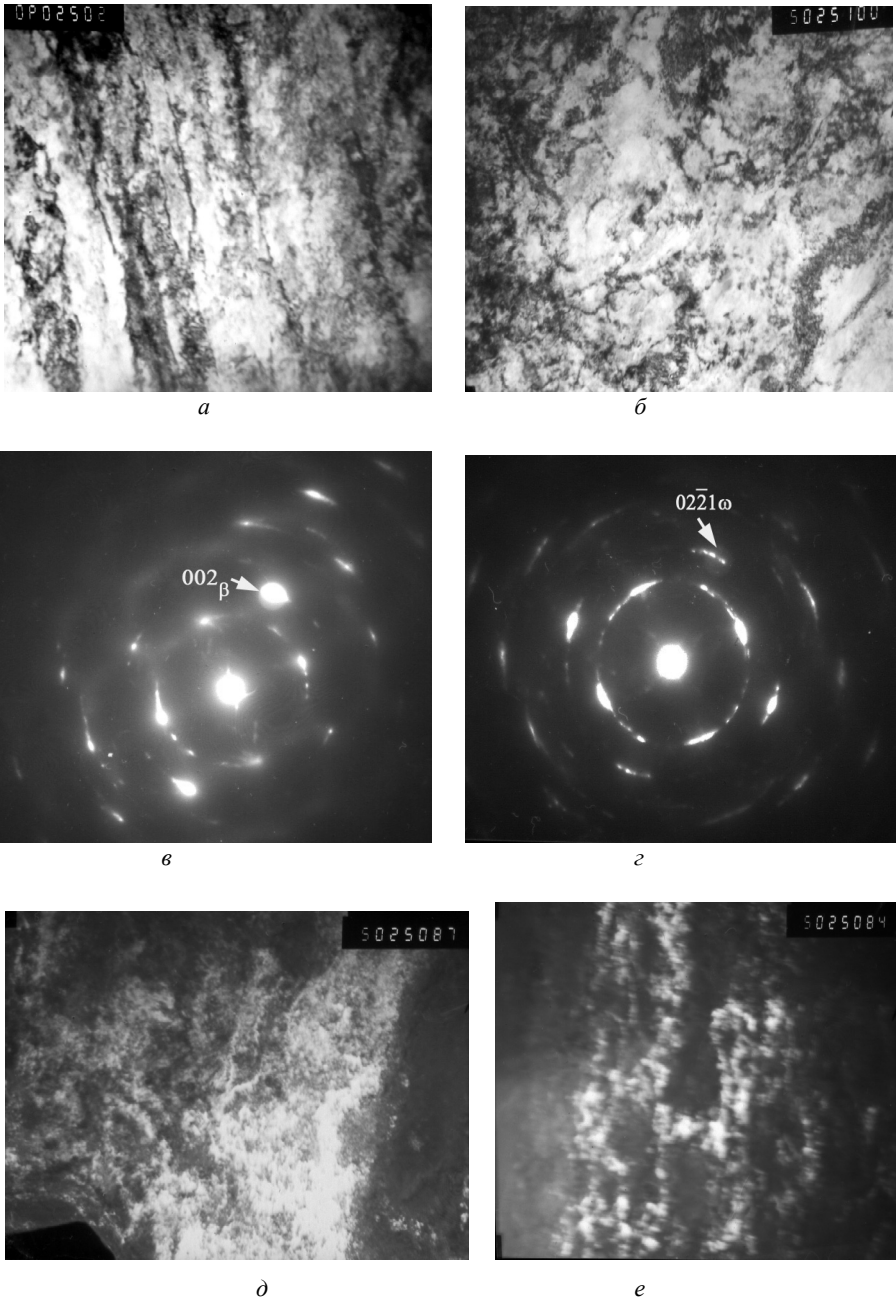


Рис. 4. Микроструктура сплава Zr-Ti-Nb — 4% (ат.), Hf: (*a*, *б*) — светлое поле ($\times 50\,000$), (*в*, *г*) — электронограммы, (*д*, *е*) — темнопольное изображение в рефлексах β и ω -фаз соответственно ($\times 50\,000$)

На рис. 5, *a* представлены кривые при растяжении и циклической нагрузке-разгрузке (рис. 5, *б*, *в*) проволоочных образцов сплавов Zr-Ti-Nb-Hf. В табл. 3 приведены механические характеристики при растяжении сплавов в отожженном состоянии и на рис. 3, *б* — значения модуля упругости этих сплавов в деформированном состоянии, измеренный двумя разными методами. Частичная

замена Zr на Hf в тройном сплаве Zr–Ti–Nb приводит к росту значений $\sigma_{0,2}$ в отожженных проволоочных образцах сплава с 10% (ат.) Hf от 720 МПа до 850 МПа. Значения модуля упругости E в сплавах, содержащих до 4% (ат.) Hf, практически не возрастает по сравнению с тройным сплавом, а при 1–3% (ат.) Hf наблюдается некоторое его снижение, аналогично уменьшению параметра решетки β -фазы. С ростом концентрации Hf в диапазоне 5–10% (ат.) значения E возрастают от 48 до 61 ГПа согласно данным, полученным деформационным методом. Методом indentирования были получены аналогичные, но несколько завышенные по сравнению с деформационным методом значения модуля упругости E в зависимости от содержания Hf в сплаве. Возможно, это связано с точностью вычисления диагонали отпечатка индентора при его несимметричности в текстурированных сплавах. Кривые нагрузки — разгрузки проволоочных деформированных образцов в сплавах Zr–Ti–Nb–Hf аналогичны характеристикам тройного сплава. При этом величина упругой деформации сплава Zr–Ti–Nb–Hf с 2% (ат.) Hf при испытаниях с полной разгрузкой находится в области значений 2,8–2,95, а при ограничении напряжения разгрузки ее величина может возрастать до 3,5–3,9. Увеличение содержания Hf свыше 4% (ат.) величина упругой деформации при полной разгрузке снижается до значений 1,8–2,05.

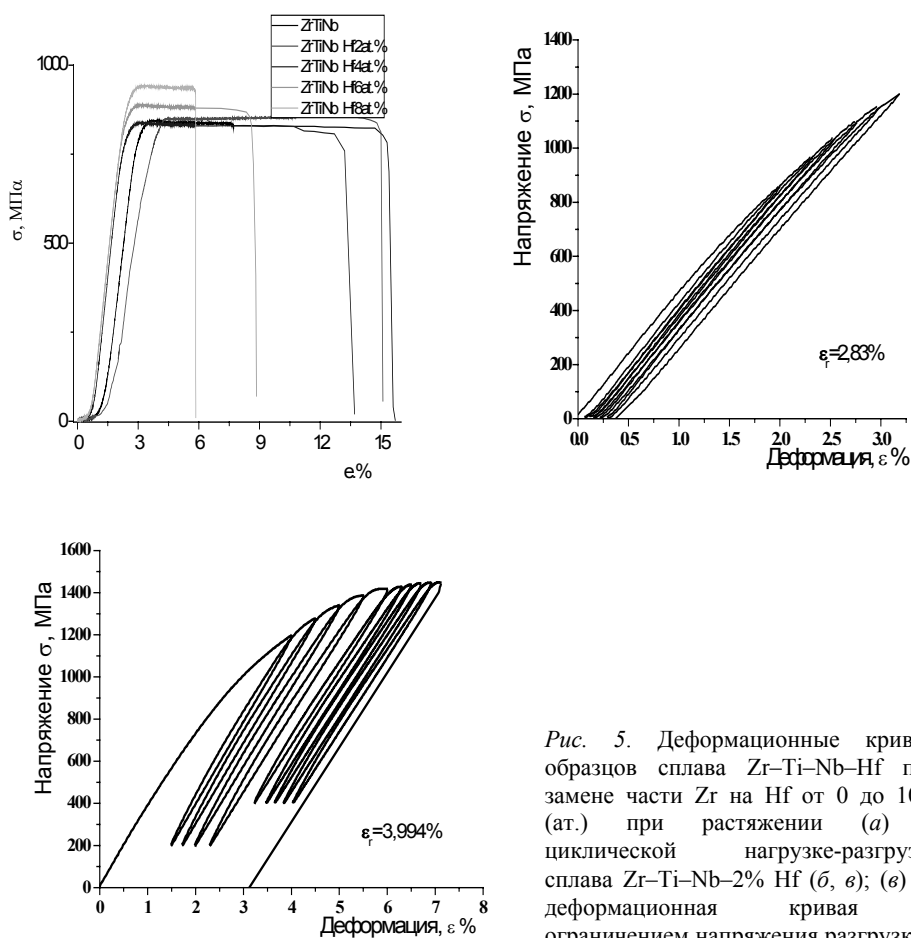


Рис. 5. Деформационные кривые образцов сплава Zr–Ti–Nb–Hf при замене части Zr на Hf от 0 до 10% (ат.) при растяжении (а) и циклической нагрузке-разгрузке сплава Zr–Ti–Nb–2% Hf (б, в); (в) — деформационная кривая с ограничением напряжения разгрузки

Таблиця 3

Механические характеристики проволоки Ø0,5мм из сплавов ZrTiNb + Hf после отжига 700 °С, 1 ч и охлаждения с печью

№№, п/п	Содержание Hf, % (ат.)	Е, ГПа	$\sigma_{0,2}$ МПа,	ε , %
1	0	48–54	720–740	15
2	2	47–54	720–750	15
3	4	48–54	720–750	13,8
4	6	55–62	780–810	9
5	10	57–68	800–850	7,5

В сплавах Zr–Ti–Nb–Hf при содержании до 4% (ат.) Hf были получены высокие значения обратимой деформации, аналогичные тройному сплаву Zr–Ti–Nb [3], видимо за счет обеспечения равномерного по объему прохождения $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ (и, возможно, $\beta_{мет} \leftrightarrow \omega$ [11, 17]) превращения с контролируемой величиной объема наноразмерных частиц ω -фазы. Образование ω -включений в ОЦК β -фазе сопровождается не только за счет напряжений возникающих при искажении кристаллической решетки, но и локальным изменением распределения электронной плотности в этих областях. При этом формируется ковалентная составляющая энергии связи атомов, изменяющая зонную структуру всего сплава и позволяющая сравнительно устойчиво сохранять метастабильное $\beta_{мет} + \omega$ -состояние. Расчет упругих постоянных в β -фазе титановых и циркониевых сплавов при легировании d-металлами показывает существенное их изменение по сравнению с чистыми титаном и цирконием (в β -состоянии) и снижение модуля упругости в концентрационной области образования ω -фазы [18].

Наблюдаемое уменьшение параметра ОЦК решетки β -фазы в сплавах Zr–Ti–Nb–Hf при замене части Zr на Hf до 3% (ат.) может быть связано, как со значительной раскислительной способностью Hf, так и очисткой сплава по кислороду, поскольку кислород в сплавах Zr и Ti приводит к росту параметра решетки a_β и модуля упругости [12]. Также уменьшение параметра может быть вызвано более сильной по сравнению с Zr стабилизацией β -фазы титана малыми добавками Hf.

Расчет коэффициента линейного ослабления рентгеновского излучения в соответствии с атомарной концентрацией компонентов для сплавов Zr–Ti–Nb–Hf (при содержании 1–10% (ат.) Hf) и для некоторых других металлов и медицинских материалов [19] показал, что добавка Hf увеличивает его значение. Уровень, аналогичный широко используемым в эндоваскулярной хирургии стальным имплантатом “coil” с платиновым покрытием, достигается в сплавах при концентрации Hf > 7% (ат.).

Магнитная восприимчивость сплавов Zr–Ti–Nb при добавлении 1–10% (ат.) Hf снижается и находится на уровне металлов с наименьшими значениями данного параметра. При этом для всех сплавов системы Zr–Ti–Nb–Hf всех составов она в 1,5–2 раза меньше, чем у широко используемого в эндоваскулярной хирургии стального имплантата “coil” с платиновым покрытием.

Таким образом, дополнительное легирование Hf сплава ZrTiNb позволяет получать при создании специальных наноструктурных состояний значение модуля упругости $E \sim 47\text{--}50\text{ ГПа}$, величину обратимой деформации в условиях растяжения 2,8–3%, предел прочности $\sigma \sim 800\text{ МПа}$ при достаточном ослаблении рентгеновского излучения и незначительной магнитной восприимчивости. В основе создания таких состояний лежит процесс контролируемого развития фазового превращения $\beta_{мет} \rightarrow \omega$ ($\beta_{мет} \leftrightarrow \omega$) при дозированной деформации сплава,

закаленного на метастабильную ОЦК β -фазу с выделениями ω -фазы с размерами 10–50 нм. Структурные состояния сплавов Zr–Ti–Nb–Hf рассматриваются как особые наноструктуры, стабилизированные электронным взаимодействием.

Данная работа выполнялась при финансовой поддержке программы “Совместные проекты НАН Украины и Российского фонда фундаментальных исследований” в рамках проектов №15-08-10 и №10-08-90413 с украинской и российской стороны соответственно.

Изучено влияние легирования Hf (1–10% (ат.)) на фазовый состав, микроструктуру, механические характеристики и др. сплава Zr–Ti–Nb. Показано, что в закаленном от температур однофазной β -области состоянии все сплавы Zr–Ti–Nb–Hf системы находятся в метастабильном β -состоянии с небольшим количеством наноструктурной ω -фазы. Такой же фазовый состав наблюдается после 96%-й холодной пластической деформации в сплавах, содержащих до 8% Hf, выше 8% Hf отмечено появление мартенситных фаз. Установлена немонотонная зависимость параметров ОЦК β -фазы и модуля упругости от содержания Hf. Сплавы с содержанием до 4% Hf сочетают оптимальные механические свойства с повышенной рентгенконтрастностью и более низкой магнитной восприимчивостью по сравнению с имеющимися медицинскими материалами.

Ключевые слова: β -сплавы циркония и титана, метастабильное состояние, низкий модуль упругости, обратимая деформация, механическая биосовместимость.

The influence of additional alloying with Hf (within the range 1–10% (at.)) of earlier developed alloy for medical application from Zr–Ti–Nb system on phase composition, microstructure, elastic modulus, reversible deformation, X-ray contrast and magnetic susceptibility was studied. It was shown that in as-quenched from temperature of single-phase β -field condition all studied Zr–Ti–Nb–Hf alloys have metastable β -phase with a small amount of nanostructured ω -particles. After 96% cold deformation alloys containing up to 8% Hf have the same phase composition, while in the alloy containing 10% Hf appearance of martensitic phases was observed. Non-monotonic dependence of β -phase h.c.p. lattice parameter and elastic modulus vs. Hf content was found. It was established that containing up to 4% Hf alloy is characterized by optimal balance of mechanical properties and increased X-ray contrast as well as lowered in comparison with now employed for implants materials magnetic susceptibility.

Keywords: β -alloys on the base of titanium and zirconium, metastable conditions, low elastic modulus, reversible deformation, mechanical biocompatibility.

1. Kuroda D. Design and Mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials / Kuroda D., Niinomi M., Morinaga M. et al. // Mater. Sci. Eng. – 1998. – Vol. A243. – P. 244.
2. Geetha M. Ti based biomaterials, the ultimate choice for ortopaedic implants – A review / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani et al. // Progress in Materials Science. – 2009. – Vol. 54. – P. 397–425.

3. Скиба И. А. Влияние инициируемого деформацией $\beta \rightarrow \omega$ превращения на механическое поведение β -сплавов титана и циркония / И. А. Скиба, О. П. Карасевская, Б. Н. Мордюк и др. – Металлофиз. Новейшие технол., 2009. – Т. 31, № 11. – С. 1573–1586.
4. Niinomi M. Mechanical biocompatibilities of titanium for biomedical applications // J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2008. – No. 1. – P. 30–42.
5. Илларионов А. Г. Разработка подходов по созданию сплавов на основе титана, механически совместимых с биотканями / А. Г. Илларионов, С. В. Гриб, Е. В. Колосова и др. // Сб. науч. ст. "Материаловедение и металлофизика легких сплавов". – Екатеринбург: УрФУ. – 2010. – С. 5–7.
6. Травин О. В. Структура и механические свойства монокристаллов гетерофазных сплавов / О. В. Травин, Н. Т. Травина. – М.: Металлургия. – 1985. – С. 183.
7. Saito T. Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism / T. Saito, T. Furuta, Y. Hwang et al. // Science. – 2003. – Vol. – 300. – P. 464.
8. Abdel-Hady M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters / M. Abdel-Hady, K. Hinoshita, M. Morinaga // Scr. Mat. – 2006. – No. 55. – P. 477–480.
9. Добромислов А. В. Структура циркония и его бинарных сплавов / А. В. Добромислов, Н. И. Талуц // ФММ. – 1995. – Т. 79. – Вып. 6 – С. 3–27.
10. Талуц Н. И. Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV–VIII групп периодической системы элементов: автореф. докт. дис. – Екатеринбург, 2006.
11. Ивасишин О. М. Образование наноструктурной ω -фазы в деформированных метастабильных β -сплавах на основе Ti и Zr / О. М. Ивасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская и др. // Металлофиз. и новейшие технол. – 2011. – Т. 34, № 5. – С. 41–52.
12. Колачев Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. – М.: Металлургия, 1972. – 413 с.
13. Ezaki H. Electronic and atomic-size effects on the ω phase formation in transition-metal based B.C.C. alloys / Ezaki H., Morinaga M., Kato M. et al. // Acta Metal. Mater. – 1991. – Vol. 39, No. 8. – P. 1755–1761.
14. Багарацкий Ю. А. Превращение в титановых сплавах при закалке — мартенситное превращение особого рода / Ю. А. Багарацкий, Г. И. Носова // ФММ. – 1962. – Т. 13. – Вып. 3. – С. 415–425.
15. Гриднев В. Н. Новый тип метастабильных фаз в сплавах переходных элементов (ω -фаза) / В. Н. Гриднев, В. И. Трефилов // Вопросы физики металлов и металловедения. – 1962. – Т. 14, № 5. – С. 23–26.
16. Grad G. B. Bond-length analysis of the ω structure in Ti, Zr, Hf and their alloys: experimental data, new correlations and implications for chemical bonding models. Materials Science and Engineering / G. B. Grad, G. M. Benites, G. Aurelio et al. // Mater. Sci. Eng. – 1999. – Vol. A273–275. – P. 175–180.
17. Wang Y. B. Grain size and reversible beta-to- ω phase transformation in a Ti alloy / Y. B. Wang, Y. H. Zhao, Q. Lian // Scripta mater. – 2010. – Vol. 63. – P. 613–616.
18. Ikeda H. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys / H. Ikeda, N. Nagasako, T. Furuta et al. // Phys. Rev. – 2004. – No. B 70. – P. 174113(1–8).
19. Hubbell J. H. and S. M. Seltzer. Ionizing Radiation Division, Physics Laboratory, NIST. Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients. Available: <http://physics.nist.gov/xaamdi>. Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

УДК 622. 24:537. 528

О. Н. Сизоненко

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО МЕТОДА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ОБЪЕКТОВ

Наведено аналіз результатів електророзрядного методу дії на структуру пористих матеріалів і динаміку фільтрації в них вуглеводневих флюїдів на основі встановлених закономірностей зв'язку між показниками властивостей цих матеріалів та параметрами дії.

Ключові слова: *високовольтний електричний розряд, амплітуда імпульсів тиску, пористість, проникність, поверхнево-активні речовини.*

Введение

Данная работа представляет интерес для создания оптимальных методов нефтедобычи, при которой возникает необходимость воздействия на пористую структуру грунтов при наличии динамических процессов в глубинных осадочных горных породах, в которых происходит увеличение объема пористой среды, обусловленное сдвиговыми деформациями. Это явление известно в механике грунтов и горных пород как дилатансия.

Научные основы эволюции капиллярно-пористой структуры под действием внешних нагрузок, разработанные в работах [1–3], присущи как материалам порошкового происхождения, так и нефтеносным грунтам. К этому следует добавить, что в работах [1, 4] разработаны методы количественной оценки перемещения вязких жидкостей в капиллярно-пористых средах на основе закономерностей взаимодействия этих жидкостей с внутренней поверхностью капилляров. Эти работы открывают путь к анализу влияния растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) на особенности фильтрации жидкости в капиллярно-пористых средах [5].

Структура и внутренняя топология капиллярно-пористых материалов определяют характер переноса в них жидкостей, а интенсивность переноса и эффективность фильтрации, существенно зависят от различных отложений.

Структура и топология материалов естественного происхождения (грунты и нефтенесущие пласты осадочных горных пород) подвержены действию напряжений, возникающих в ходе их эксплуатации. Речь идет о напряжениях двух типов. Первые порождаются газом, содержащимся в углеводородных флюидах, а напряжения второго типа обусловлены гравитационным фактором и весьма существенны для пластов глубинного залегания. Совместное действие двух различных указанных полей может приводить к необратимым деформациям в капиллярно-пористых структурах естественного происхождения. Именно последний из указанных факторов и приводит к изменениям внутренней топологии, что совместно с отложениями на стенках капилляров твердых органико-минеральных композиций и приводит к резкому снижению интенсивности фильтрации, а в некоторых случаях — к прекращению переноса жидкости в капилляре.

Все вышесказанное определяет важность специального анализа процессов деформации капиллярно-пористых тел естественного происхождения и

необходимости их детального изучения как на стадии самой фильтрации, так и в условиях интенсивных воздействий на эти материалы. Моделирование этих воздействий проводилось высоковольтным импульсным разрядом.

Методы исследований

Экспериментальные исследования влияния электроразрядного воздействия на динамику фильтрации углеводородных флюидов в пористых материалах естественного происхождения (керны песчаников и карбонатов) и их структуру выполнялись на оригинальном стенде высокого давления [6]. Стенд позволял создавать различные сочетания горного, внутрипорового и гидростатического давлений, фильтровать жидкость при постоянном расходе через пористый материал и фиксировать перепад давления на керне измерительным преобразователем разности давлений "Сапфир-22ДД". Корректность полученных результатов обеспечивается статистической обработкой результатов измерений и комплексом таких методов, как физико-химический анализ, определение механических свойств, оптическая микроскопия, регистрация быстротекущих электрических и гидродинамических процессов.

Обсуждение результатов

Перемещение примесей в гетерогенной среде происходит в тесной связи с чисто механическими трансформациями пористой среды, являющейся твердофазной частью всей гетерогенной структуры. Для анализа динамики этого процесса в определенной степени подходит математическая модель, описывающая процесс упругопластического деформирования и разрушения пористой, насыщенной жидкостью, среды.

Обычно в математической модели, описывающей процесс упругопластического деформирования вышеуказанной среды под действием гидродинамической волны, образовавшейся в результате электрического разряда, рассматриваются две подсистемы уравнений [9]:

1) уравнения, учитывающие законы сохранения массы, импульса и энергии в пористой матрице и в заполняющей поры жидкости, взаимодействие твердой и флюидной сред, связь между деформациями и напряжениями, пластическое течение, геометрические соотношения между скоростями деформаций и перемещениями, изменение пористости, уравнения состояния твердой и жидкой фаз, краевые условия [7, 8];

2) уравнения, учитывающие процессы переноса отложений с внутренних поверхностей твердой матрицы, баланс массы жидкости с ПАВ и баланс массы матрицы [10].

Рассматривалась система соосных цилиндрических слоёв, образованных жесткой перфорированной трубой, цементным кольцом, перфорированной и неперфорированной частями пористого материала.

Давление на стенку жесткой трубы $P_m = 35$ МПа, которое создает электрический разряд в водном электролите с удельной электропроводностью $0,1 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (параметры существующих устройств типа "Скиф", запасаемая энергия — 1 кДж), при малых величинах гидростатического (до 5 МПа) и горного (до 10 МПа) давлений способствует образованию радиальных и цилиндрических трещин в пористой среде на расстоянии примерно 0,4 м. В результате этого может существенно повышаться проницаемость матрицы пористой среды.

Увеличение горного (более 10 МПа) и гидростатического (более 5 МПа) давлений препятствует образованию трещин отрыва. Разрушение матрицы пористой среды в результате сжатия наблюдается вблизи жесткой трубы в виде трещин сдви-

га. При относительно малых значениях давления на стенку жесткой трубы P_m (до 35 МПа) наблюдается упругий режим деформирования матрицы пористой среды.

Расчеты показывают, что наибольшая глубина проникания раствора ПАВ в пористую среду под действием одиночного разряда существующих электроразрядных устройств не превышает 16 мм. Граница контакта раствора ПАВ с нефтью совершает затухающие колебания с основной частотой (200...500 Гц) при двукратном уменьшении амплитуды за период колебаний.

Процесс растворения отложений веществ, загрязняющих поры, возможен в результате контакта с ними раствора ПАВ. Такой контакт происходит в результате вытеснения раствором ПАВ нефти вглубь пористой среды. Начальная стадия импульсного нагружения пористой среды характеризуется приблизительно линейной зависимостью между количеством последовательно выполненных электрических разрядов и массой отложений, удалённых из пор (то есть увеличением пористости). Изменение (повышение) проницаемости горных пород зависит от изменения (повышения) пористости в степени $\cong 10$. Следовательно, изменение проницаемости пористой среды в пределах насыщения её раствором ПАВ пропорционально количеству последовательно выполненных электрических разрядов, взятому в десятой степени.

Таким образом, несмотря на относительно малое количество отложений, удаляемых из пор за один разряд ($\cong 10^{-5}\%$ (мас.) асфальто-, смоло-, парафиновых отложений (АСПО) при времени контакта ПАВ с отложениями $\cong 3$ мс), последовательность разрядов может привести к существенному изменению проницаемости пористой среды.

Следовательно, необходимо добиваться увеличения амплитудных значений давления, способствующих изменению проницаемости за счет создания и развития трещин и интенсифицировать фильтрационные процессы растворов ПАВ в пористой среде, которые будут способствовать растворению и выносу загрязняющих веществ из пор [9].

Традиционное решение этой проблемы — увеличение запасаемой энергии в существующих установках более $W = 1$ кДж, но оно сопряжено с рядом технических сложностей, связанных, в частности, с ограничением массогабаритных параметров установок. Другой путь — определение условий, которые будут способствовать эффективному преобразованию электрической энергии в условиях высоких гидростатических давлений.

Необходимо отметить, что при высоких давлениях (до 50 МПа) в условиях, характерных для пластов пористых материалов глубинного залегания, сложно реализовать узкий диапазон удельной электропроводности водного электролита (σ , от 0,1 до 0,28 Ом $^{-1}$ м $^{-1}$), позволяющей реализовать ее стабильный пробой, что связано с увеличением удельной электропроводности за счет загрязнения жидкости. В то же время минерализованная вода оказывает отрицательное действие на фильтрационные характеристики пористой среды, насыщенной углеводородными флюидами, проявляющееся в снижении фазовой проницаемости для нефти. Поэтому были выполнены исследования влияния состава рабочей среды при высоком гидростатическом давлении на стадию формирования и развития электрического разряда (ЭР), в которых использованы два базовых типа сред — водные электролиты и водонефтяные эмульсии (ВНЭ), в которые вводили добавки ПАВ.

Из большого количества синтетических ПАВ, предназначенных для сорбции и ориентации на различных поверхностях раздела, а также для изменения фазовых и энергетических взаимодействий на этих границах, были выбраны представители смешанного типа ПАВ — анионные и неионогенные, представителями которых являются многофункциональные композиции ПАВ — НМК-21.

Исследования, проведенные на экспериментальном стенде высокого давления, позволили установить, что тип ПАВ и их концентрация в водных электролитах не оказывают существенного влияния на характер зависимости времени задержки пробоя и на напряжение начала активной стадии разряда от гидростатического давления. Потери на предпробойной стадии увеличиваются с ростом гидростатического давления, повторяя характер аналогичной зависимости для водных электролитов.

Добавка НМК-21 в водонефтяные эмульсии не оказывает существенного влияния на стадию формирования разряда. Электрический разряд в ВНЭ и в ВНЭ с ПАВ отличается стабильностью времени задержки пробоя и слабо зависит от давления. В отличие от водных электролитов электрические характеристики при разряде как в ВНЭ, так и в ВНЭ с ПАВ, зависят от времени воздействия и выражаются в увеличении примерно в 2 раза времени задержки пробоя. Напряжение начала активной стадии разряда в ВНЭ с увеличением гидростатического давления несколько увеличивается, что вызвано стабилизацией состава эмульсии и ее постепенным насыщением продуктами разложения (преимущественно газами). При добавлении в эмульсию НМК-21 напряжение начала активной стадии разряда практически не зависит от гидростатического давления (до 40 МПа). В отличие от водных электролитов при разряде в ВНЭ с первых же импульсов начинается резкий рост давления, связанный с образованием в эмульсии значительного количества газов — продуктов разложения эмульсии. Условия, связанные с практически мгновенным термическим разложением ВНЭ, контактирующей с плазменным каналом разряда до газовой фазы, позволяют снизить потери на стадии формирования электрического разряда при высоком гидростатическом давлении.

Экспериментальные исследования импульсов давления при электрическом разряде в различных средах, выполненные с помощью волноводных датчиков давления, позволили установить (рис. 1), что при гидростатическом давлении $P_z \geq 5$ МПа наилучшими с точки зрения гидродинамики характеристика-

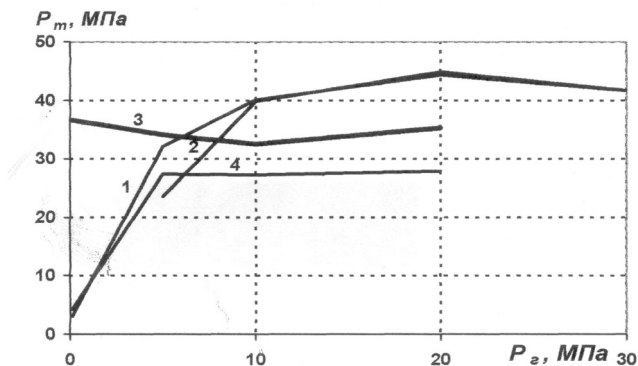


Рис. 1. Зависимость амплитуды импульсов давления от гидростатического давления P_z при электроразряде: 1 — ВНЭ+НМК-21 (при увеличении P_z); 2 — ВНЭ+НМК-21 (при снижении P_z); 3 — водный электролит; 4 — 0,3% водный раствор НМК-21

ми обладает разряд в водонефтяной эмульсии, что связано с низкими потерями энергии на стадии формирования электрического разряда [11].

Исследования воздействия высоковольтного электрического разряда в различных средах на структуру пористых материалов и динамику фильтрации в них углеводородных флюидов показали, что стабилизация проницаемости при фильтрации 0,3% водного раствора НМК-21 происходит примерно через 30 мин (у песчаников) и через 40 мин (у карбонатов). Фильтрация и воды, и ВНЭ через загрязненный АСПО керн не приводит к увеличению проницаемости — отмыв не происходит. Возможности увеличения проницаемости в результате высоковольтного электрического разряда в воде, а для карбонатов и в ВНЭ — совсем незначительно (~35%), выше, чем воздействие, которое оказывает раствор ПАВ. Установлено (рис. 2, а, б), что использование в качестве рабочей среды ВНЭ позволяет существенно (в 2 раза — для песчаников и 1,5

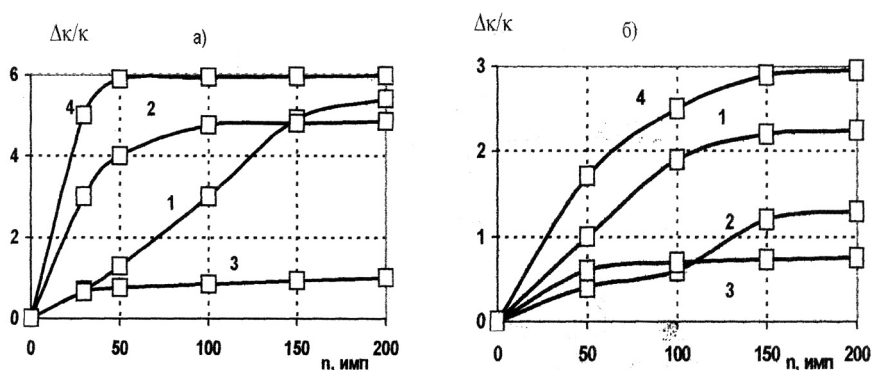


Рис. 2. Изменение проницаемости песчаников (а) и карбонатов (б) при электрическом разряде:

1 — 0,3%-ный водный раствор НМК-21; 2 — ВНЭ; 3 — вода; 4 — ВНЭ + 0,3% НМК-21

раза — для карбонатов) повысить эффективность электроразрядного воздействия по сравнению с водой. Комплексное воздействие электрического разряда и реагента (0,3% водного раствора НМК-21), используемого в качестве рабочей среды, приводит к синергетическому эффекту в увеличении проницаемости пород по жидкости, эффект в 2 раза превысил сумму эффектов от действий, которые производят самостоятельно ПАВ и электрический разряд. Эффект синергизма усиливается при добавке 0,3% НМК-21 в ВНЭ, абсолютные значения проницаемости и скорость ее роста в этом случае выше, чем в водных растворах НМК-21, ВНЭ и, тем более, в воде.

Наиболее существенные изменения пористости у песчаников (до 3 раз) и карбонатов (до 2,5 раз) наблюдаются при электрическом разряде в среде ВНЭ + 0,3% НМК-21. Известно, что в природных материалах, состоящих из неодинаковых по размерам пор, пористость зависит от распределения пор по размерам. Поэтому были выполнены исследования распределения пор по размерам до и после электроразрядного воздействия (рис. 3). Для этого весь массив получаемых данных распределялся по массивным группам, интервал значений в группе определялся произвольно, в соответствии с полученными значениями минимума и максимума.

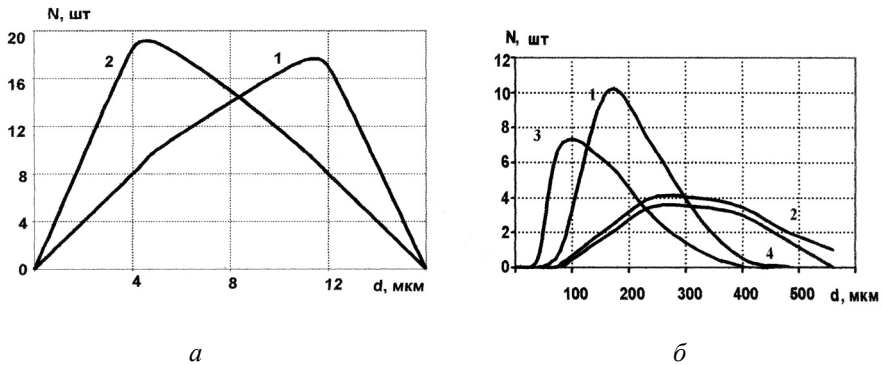


Рис. 3. Распределение пор в породах по размерам до ЭР:

1 — песчаники, 2 — карбонаты (а); после ЭР: 1 — песчаники (ВНЭ), 2 — песчаники (ВНЭ + 0,3% НМК-21); 3 — карбонаты (ВНЭ); 4 — карбонаты (ВНЭ + 0,3% НМК-21) (б)

Как видим, у песчаников до воздействия максимальный размер пор составляет 12 мкм (рис. 3, кривая 1), а в результате электроразрядного воздействия в среде ВНЭ с добавкой 0,3% НМК-21 размер пор увеличился от 80 до 560 мкм, причем большинство пор имеет размер 300 мкм (рис. 3, кривая 2). Аналогичная картина и для карбонатов, причем, если до воздействия максимальный размер пор у карбонатов был меньше в 2 раза, чем у песчаников, то после воздействия разброс значений размеров пор и их максимальные значения стали практически сравнимы (рис. 3, кривые 2 и 4).

Такое изменение пористости может свидетельствовать о том, что при импульсном нагружении пористой среды раствором ПАВ происходит перестройка ее структуры за счет искусственно созданной пористости (рис. 4). За счет роста сообщающейся пористости происходит рост проницаемости породы, которая значительно и необратимо увеличивается.

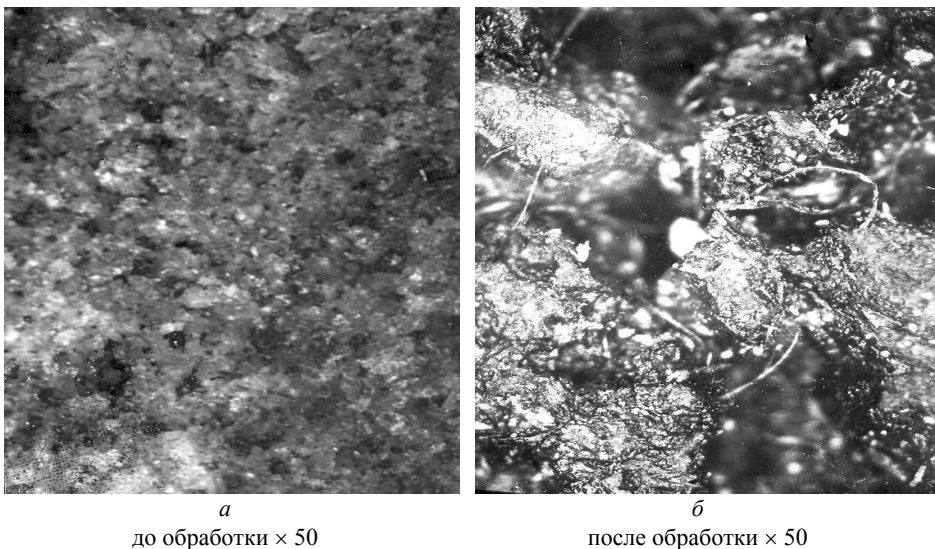


Рис. 4. Микроструктура песчаников (оптический микроскоп)

Выводы

Решена задача влияния электроразрядного метода на изменения структуры пористых материалов, заполненных углеводородными флюидами, с целью улучшения их фильтрационных характеристик. Экспериментально определены условия, при которых высоковольтные электрические разряды приводят к изменению структуры пористых материалов, чему способствует активация растворов ПАВ, усиление их адсорбции в порах и микротрещинах, создание расклинивающего эффекта, дилатансионное разуплотнение породы. Установлены закономерности связи состава рабочей среды (водонефтяная эмульсия с добавкой ПАВ, в составе которого, присутствует пенообразователь) и параметров электроразрядного воздействия с временной зависимостью изменения фильтрационных характеристик — пористостью (у песчаников увеличивается в 3 раза, у карбонатов — в 2,5 раза), проницаемостью (у песчаников увеличивается в 6 раз, у карбонатов — в 3 раза) и структурой (размер пор существенно увеличивается). Эти результаты могут быть использованы для создания электроразрядной технологии интенсификации фильтрационных процессов в продуктивных нефтяных пластах в зависимости от типа породы, ее пористости и характера отложений.

Приведен анализ результатов электроразрядного метода воздействия на структуру пористых материалов и динамику фильтрации углеводородных флюидов на основе установленных закономерностей связи между свойствами этих материалов с параметрами воздействия.

Ключевые слова: высоковольтный электрический разряд, амплитуда импульсов давления, пористость, поверхностно-активные вещества.

The analysis of results of the method of the change of porous materials structure and the dynamics of the hydrocarbon fluids filtration in them is given on the basis of the founded conformities to the law of communication between the indexes of properties of these materials with the parameters of the impact.

Keywords: high voltage electric discharge, pressure pulse amplitude, porosity, penetration, the surface-active materials

1. Скороход В. В. Теория физических свойств пористых и композиционных материалов и принципы управления их микроструктурой в технологических процессах // Порошковая металлургия. – 1995. – № 1/2. – С. 53–71.
2. Штерн М. Б. Модель процессов деформирования сжимаемых материалов с учетом порообразования. II. Одноосное растяжение и сжатие пористых тел // Порошковая металлургия. – 1989. – № 6. – С. 34–38.
3. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. – К.: Наук. думка, 1972. – 151 с.
4. Косторнов А. Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов: В 2 т. – К.: Наук. думка, 2003. – Т. 2. – 550 с.

5. *Сизоненко О. Н.* Синергетический эффект в изменении фильтрационных характеристик пористых насыщенных жидкостью сред при электроразрядном воздействии // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. Вып. 42. – Днепропетровск: Ин-т геотехн. механики НАН Украины, 2003. – С. 173–186.
6. *Сизоненко О. Н.* Изменение фильтрационных свойств насыщенной пористой среды при электровзрывном воздействии / О. Н. Сизоненко, Д. Н. Ляпис, В. Н. Буряк и др. // Электронная обработка материалов. – 1992. – № 2. – С. 33–36.
7. *Николаевский В. Н.* Механика пористых и трещиноватых сред. – М.: Недра, 1984. – 232 с.
8. *Быков И. Г.* Нелинейные волны в пористых насыщенных средах / И. Г. Быков, В. Н. Николаевский // Докл. РАН. – 1993. – 328, № 1. – С. 35–38.
9. *Сизоненко О. Н.* Поведение примесей в слабопроводящей пористой среде с флюидами при импульсном давлении, возбуждаемом электрическим разрядом / О. Н. Сизоненко, А. И. Райченко, В. М. Косенков // Порошковая металлургия. – 2006. – № 11/12. – С. 3–12.
10. *Бармин А. А.* О фильтрации раствора в пористой среде с учетом адсорбции примеси на скелет / А. А. Бармин, Д. И. Дарагаш // Известия вузов. Механика жидкости и газа. – 1994. – № 4. – С. 97–110.
11. *Сизоненко О. Н.* Исследование влияния рабочей среды на амплитуду импульсов давления при высоковольтных импульсных разрядах / О. Н. Сизоненко, Э. И. Тафтай, О. В. Хвоцан // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 2. – С. 45–49.

УДК 541.11

Н. В. Котова, Н. І. Усенко, В. С. Судавцова

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Al–Ni–La

Методом высокотемпературной калориметрии в изопериболическом режиме при 1770 К исследованы парциальные для никеля и интегральные энтальпии смешения в тройной системе Al–Ni–La для сплавов трех лучевых сечений с постоянным соотношением мольных долей алюминия и лантана x_{Al}/x_{La} : 0,3/0,7; 0,5/0,5; 0,8/0,2 до мольной доли никеля 0,6. Энтальпии смешения характеризуются значительными экзотермическими величинами. Анализ энергетики сплавообразования этой тройной системы свидетельствует о том, что основной вклад в эту величину дает взаимодействие компонентов в граничной двойной системе Ni–Al.

Ключевые слова: алюминий, никель, лантан, энтальпии смешения, высокотемпературная калориметрия, “геометрические” модели.

Для створення нових матеріалів на основі металічних сплавів необхідне глибоке вивчення міжатомної взаємодії в цих сплавах, кількісною мірою якої є термодинамічні величини, які використовуються для вибору оптимальних режимів технологічних процесів одержання сплавів і становлять основу для передбачення їх поведінки за різних умов. Прикладне значення таких досліджень обумовлене тим, що на даний час із розплавів одержують як кристалічні, так і аморфні матеріали, службові характеристики яких в значній мірі залежать від властивостей рідкої фази. Такі аморфні сплави при ізотермічній витримці поблизу температури кристалізації здатні утворювати композитні матеріали, які містять наночастки кристалічної фази. Ось чому вивчення термодинамічних властивостей сплавів Al–Ni–La має велике значення для з'ясування факторів, що впливають на аморфізацію.

В роботі представлено результати експериментального дослідження розплавів системи Al–Ni–La, виконаного методом високотемпературної калориметрії при 1770 ± 5 К, а також проведено короткий аналіз сучасного стану досліджень термодинамічних властивостей розплавів зазначеної потрійної системи і відповідних граничних подвійних систем. Нижче представлено найбільш достовірні основні відомості про ентальпії змішування розплавів зазначених систем, отримані в-основному калориметричним методом як таким, що забезпечує найбільш точні результати визначення $\Delta_m H$.

Система Al–Ni. За даними [1] у сплавах системи утворюється п'ять сполук, що описуються формулами: Al_3Ni , Al_3Ni_2 , $AlNi(\beta')$, $AlNi(\alpha')$, Al_3Ni_5 . Сполука $AlNi$ плавиться конгруентно при 1911 К. В [2] нами були оцінені найбільш достовірні термохімічні властивості розплавів Ni–Al для інтервалу температур 1700–1923 К. Отримані значення термодинамічних величин свідчать про збереження у розплавах Al–Ni сильної взаємодії між різноіменними атомами, характерної для твердих сплавів.

Інтегральна ентальпія змішування рідких сплавів системи Ni–Al для 1700–1923 К за даними [2] описується таким рівнянням, кДж · моль⁻¹:

$$\Delta_m H = x_{Al}(1 - x_{Al})(-157,96 - 186,55x_{Al} + 109,25x_{Al}^2 + 103,71x_{Al}^3). \quad (1)$$

Екстремум цієї величини ($\Delta_m H^{extr}$) дорівнює -52,7 кДж·моль⁻¹ при еквіатомному складі.

Система Al–La. Сплави Al–La являються основою цілого ряду масивних аморфних матеріалів. В склоподібному стані вони мають низьку густину, високу твердість (більшу 980 МПа) в поєднанні з хорошою пластичністю і корозійною стійкістю. Крім того, сплави Al–La мають дві області аморфізації.

В системі утворюються такі сполуки: Al₁₁La₃, Al₃La, Al_xLa, Al₂La, AlLa, AlLa₃ [1]. Сполуки Al₁₁La₃ і Al₂La плавляться конгруентно при 1513 і 1678 К.

Базуючись на результатах визначення інтегральної [3] та першої парціальної для лантану [4] ентальпій змішування, нами було отримано наступний поліном для опису концентраційної залежності $\Delta_m H$ для 1573–1923 К, кДж · моль⁻¹:

$$\begin{aligned} \Delta_m H = x_{Al}(1 - x_{Al})(-41,05 - 1601,38x_{Al} + 19849,72x_{Al}^2 - \\ - 128504,43x_{Al}^3 + 457711,67x_{Al}^4 - 937522,80x_{Al}^5 + 1093280x_{Al}^6 - \\ - 672257,09x_{Al}^7 + 168955,60x_{Al}^8). \end{aligned} \quad (2)$$

$\Delta_m H^{extr}$ для цих розплавів складає -40,8 кДж · моль⁻¹ при $x_{La} = 0,35$.

Система Ni–La. В цій системі встановлено декілька сполук: La₃Ni, LaNi, LaNi₂, LaNi₃, ~LaNi₄ і LaNi₅ [1]. Сполуки La₃Ni, LaNi, плавляться конгруентно при ~893, 988 і 1623 К.

В [5] методом високотемпературної ізоперіболічної калориметрії були визначені парціальні для компонентів та інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів системи Ni–La. Поліном для адекватного опису залежності інтегральної ентальпії змішування цієї системи від концентрації, отриманий нами за даними зазначеної роботи, має такий вигляд (кДж · моль⁻¹):

$$\begin{aligned} \Delta_m H = x_{La}(1 - x_{La})(-145,79 + 272,47x_{La} - 2084,74x_{La}^2 + \\ + 7641,87x_{La}^3 - 12912,73x_{La}^4 + 10342,70x_{La}^5 - 3190,14x_{La}^6). \end{aligned} \quad (3)$$

Екстремальне значення інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї системи досягає -28,3 кДж·моль⁻¹ при $x_{La} = 0,4$.

Система Al–Ni–La. Термодинамічні властивості розплавів є важливими для розуміння тенденції твердих сплавів до легкого утворення скла при швидкому гартуванні (GFT), яка була встановлена в [6] для сплавів Al–T–RE (де Т — перехідний метал, RE — La, Ce, Pr, Nd). Крім того, здатність сплавів потрійної системи Al–Ni–La до легкого утворення скла детально досліджена в [7–9]. Так, в [9] наведені області легкого утворення скла в сплавах цієї системи (рис. 1).

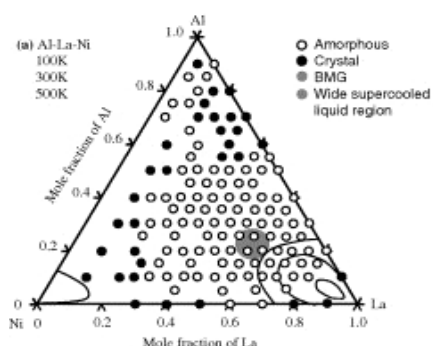


Рис. 1. Фазовий стан сплавів Al–Ni–La, розрахований в [9] для різних температур

Термохімічні властивості розплавів системи Al–Ni–La були досліджені в [10, 11] методом калориметрії при 1073 К. Визначені концентраційні залежності ентальпій змішування розплавів семи перерізів $(\text{AlLa})_{1-x}\text{Ni}_x$ і $(\text{LaNi})_{1-x}\text{Al}_x$ цієї системи тільки для області, збагаченої лантаном, внаслідок високої температури ліквідусу сплавів $(\text{AlNi})_{1-x}\text{La}_x$ для $x_{\text{La}} < 0,4$. З використанням встановлених даних і розрахованих за теорією асоційованих розчинів в [11] побудовані ізоентальпії розплавів Al–Ni–La (рис. 2).

Проекції ізоліній ентальпій змішування поблизу подвійної системи Al–Ni отримано авторами [11] екстраполяцією експериментальних даних на недосліджені області з залученням результатів розрахунків за теорією ідеальних асоційованих розчинів. З рис. 2 видно, що екстремальне значення $\Delta_m H$ ($-60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) розташоване поблизу подвійної граничної системи Al–Ni і припадає саме на область екстраполяції.

Таким чином, центральна, досить цікава область концентраційного трикутника системи Al–Ni–La є практично недослідженою.

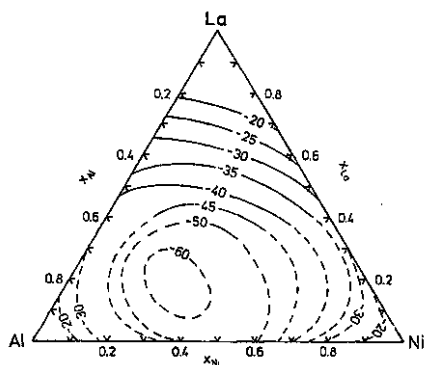


Рис. 2. Проекції ентальпій змішування розплавів системи Al–Ni–La для 1073 К на концентраційний трикутник за [11], $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

Методика дослідження та розрахунку експериментальних даних. Нами визначено парціальні ентальпії змішування нікелю ($\Delta_m \bar{H}_{\text{Ni}}$) в потрійній системі Al–Ni–La при середній температурі дослідів 1770 К вздовж трьох променевих перерізів зі сталим співвідношенням мольних часток алюмінію та лантану $x_{\text{Al}} / x_{\text{La}}$: 0,3/0,7; 0,5/0,5; 0,8/0,2 до мольної частки нікелю 0,6.

Дослідження проводили з використанням високотемпературного ізоперіболічного калориметра змішування, який докладно описано в [12], в атмосфері високочистого аргону. На початку досліду в алундовому тиглі був метал-розчинник — алюміній. Потім у тигель з барабанного дозатору додавали 8 наважок цього ж металу для калібрування калориметра. Далі додавали 3–8 наважок лантану для отримання вихідного подвійного сплаву заданого складу. Після цього вводили 40–50 наважок нікелю в досліджуваний потрійний сплав до досягнення мольної частки нікелю в потрійній системі $\approx 0,6$. Наприкінці досліду калориметр калібрували вольфрамом. Кожна наважка безпосередньо перед скиданням у розплав мала кімнатну температуру. Необхідні для розрахунку дані про високотемпературні складові ентальпії простих речовин брали з довідника [13].

— За отриманими значеннями парціальних ентальпій змішування нікелю ΔH_{Ni} розплавів системи Al–Ni–La вздовж перерізів із сталим співвідношенням мольних часток алюмінію і лантану (x_{Al} / x_{La}) розраховували значення α_{Ni} -функції за формулою:

$$\alpha_{Ni} = \Delta_m \bar{H}_{Ni} / (1 - x_{Ni})^2. \quad (4)$$

Концентраційну залежність останньої вздовж кожного дослідженого перерізу потрійної системи апроксимували за методом найменших квадратів ортонормованим поліномом, оптимальний ступінь якого визначали за допомогою критерію Фішера [14]. При подальших розрахунках ортонормовані поліноми приводили до степеневого полінома:

$$\alpha_{Ni} = Q_0 + Q_1 x_{Ni} + Q_2 x_{Ni}^2 + \dots + Q_j x_{Ni}^j, \quad (5)$$

де j — ступінь полінома; Q_j — коефіцієнти при відповідних ступенях полінома. За рівнянням (5) розраховували згладжені значення α_{Ni} -функції, а за (4) — згладжені величини парціальної ентальпії змішування нікелю з довірчими інтервалами, які вважали рівними двом середньоквадратичним відхиленням апроксимуючої функції.

Інтегральні ентальпії змішування розраховували за рівнянням Даркена:

$$\Delta_m H = (1 - x_{Ni}) \left(\int_0^{x_{Ni}} \alpha_{Ni} dx_{Ni} + \Delta_m H_{Al_x La_{1-x}} \right), \quad (6)$$

де $\Delta_m H_{Al_x La_{1-x}}$ — значення ентальпії сплаву відповідного складу вихідної подвійної системи Al–La.

Після підстановки (5) та інтегрування, рівняння (6) набуває такого вигляду:

$$\Delta_m H = (1 - x_{Ni}) \cdot (Q'_0 + Q'_1 x_{Ni} + Q'_2 x_{Ni}^2 + \dots + Q'_{j+1} x_{Ni}^{j+1}), \quad (7)$$

де Q'_j — коефіцієнти простого степеневого поліному, що апроксимує інтегральну ентальпію змішування у потрійній системі: $Q'_0 = \Delta_m H_{Al_x La_{1-x}}$;

Відносна похибка отриманих парціальних та інтегральної ентальпій змішування складала ± 7 та $\pm 2\%$ відповідно. Відтворюваність даних від досліда до досліді знаходилась в межах 3%.

Для сплавів перерізу $x_{Al} / x_{Ni} = 0,43/0,57$ інтегральну ентальпію змішування визначено інтегральним методом до мольної частки алюмінію 0,6. Вихідним компонентом у тиглі в цьому випадку був подвійний сплав $Al_{0,43}Ni_{0,57}$.

Для визначення ентальпій змішування в потрійних системах Al–Ni–La були використані матеріали високої чистоти: Al спектрально чистий (99,999% (мас.)), Ni електролітичний (99,9% (мас.)), La марки ЛА-М (99,999% (мас.)) та W класу А2 (99,96% (мас.)).

Результати калориметричного дослідження та обговорення результатів. На рис. 3 представлені отримані нами експериментальні результати, а також поліноми, що апроксимують ці дані. Встановлено, що для всіх вивчених перерізів парціальні ентальпії змішування нікелю екзотермічні. Їх величини поступово зменшуються із збільшенням вмісту досліджуваного компонента в потрійних розплавах. Експериментальні дослідження розплавів вздовж зазначених променевих перерізів значно ускладнювались існуванням у вихідній подвійній системі Al–La тугоплавкої сполуки Al_2La , що конгруентно плавиться при температурі 1678 К, досить близькій до температури проведення досліду. Певні труднощі виникли також при дослідженні сплавів перерізу $x_{Al} / x_{Ni} = 0,43/0,57$ внаслідок наявності в граничній подвійній системі Al–Ni сполуки $AlNi$, що плавиться конгруентно при 1911 К. Це призвело до неможливості достовірно визначити парціальні ентальпії лантану в цьому розплаві, проте були розраховані інтегральні величини за інтегральним методом. Проводити калориметричні досліди при більш високій температурі було неможливо внаслідок обмежених технічних можливостей.

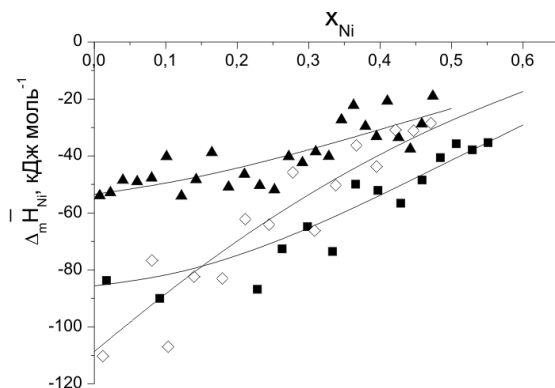


Рис. 3. Парціальні ентальпії змішування нікелю в розплавах системи Al–Ni–La при 1770 К вздовж перерізів із сталим співвідношенням алюмінію та лантану x_{Al} / x_{La} : експеримент — 0,3/0,7 (■); 0,5/0,5 (▲) і 0,8/0,2 (◊); розрахунок за апроксимуючим поліномом (неперервні лінії)

Для розрахунку інтегральних теплот сплавоутворення експериментальні дані для парціальних ентальпій змішування нікелю для кожного перерізу згладжено поліномами за (4) і (5) з використанням значень $\Delta_m H$ для вихідних подвійних сплавів Al_xLa_{1-x} , визначених за рівнянням (2) та для Al_xNi_{1-x} — за рівнянням (1).

На рис. 4 представлено отримані методом калориметрії нами при 1770 К і авторами [10, 11] при 1073 К концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів потрійної системи Al–Ni–La вздовж перерізів $x_{Al} / x_{La} = \text{const}$.

З аналізу рис. 4 можна зробити висновок, що значення $\Delta_m H$ розплавів перерізу $x_{Al} / x_{La} = 0,27/0,73$, визначені в [10, 11] при 1073 К, та рідких сплавів $x_{Al} / x_{La} = 0,3/0,7$, встановлені нами при 1770 К, з урахуванням певної різниці в складі сплавів досить непогано узгоджуються, хоча різниця температур визначення складає 700 К. Це свідчить про відсутність температурної залежності інтегральної ентальпії змішування розплавів цієї потрійної системи.

Згладжені значення парціальних для нікелю та інтегральних теплот змішування розплавів в системі Al–Ni–Y, а також відповідні довірчі інтервали наведені в табл. 1, 2.

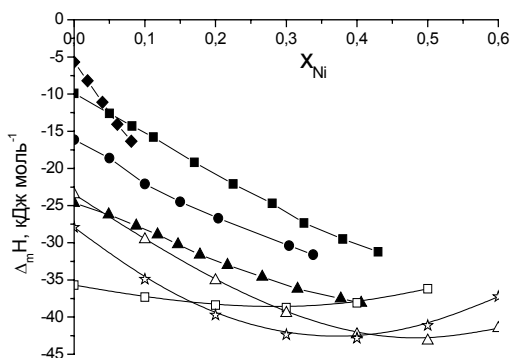


Рис. 4. Інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–Ni–La вздовж перерізів x_{Al} / x_{La} : ■ — 0,11/0,89; ● — 0,18/0,82; ▲ — 0,27/0,73; ◆ — 0,97/0,03 за [10,11], 1073 К; Δ — 0,3/0,7; □ — 0,5/0,5; ☆ — 0,8/0,2 наш експеримент, 1770 К

Таблиця 1

Парціальні для нікелю та інтегральні ентальпії змішування розплавів системи Al–La–Ni при 1770 К вздовж перерізів $x_{Al} / x_{La} = \text{const}$, кДж · моль⁻¹

X_{Ni}	x_{Al} / x_{La}					
	0,3/0,7		0,5/0,5		0,8/0,2	
	$\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m H$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m H$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m \bar{H}_{Ni}$ $\pm 2\sigma$	$-\Delta_m H$ $\pm 2\sigma$
0,0	85,6 ± 18,5	23,5 ± 2,3	53,5 ± 10,9	35,7 ± 3,6	108,7 ± 7,8	27,9 ± 2,8
0,1	82,4 ± 11,6	29,6 ± 3,4	49,8 ± 6,4	37,3 ± 3,9	88,0 ± 6,3	34,9 ± 3,2
0,2	75,3 ± 6,8	35,1 ± 3,6	44,4 ± 3,7	38,4 ± 3,9	69,6 ± 4,9	39,7 ± 3,6
0,3	65,6 ± 4,1	39,5 ± 3,6	37,9 ± 2,8	38,7 ± 4,0	53,3 ± 3,8	42,4 ± 3,8
0,4	53,9 ± 3,2	42,3 ± 3,9	30,7 ± 2,8	38,1 ± 4,6	39,1 ± 2,8	42,8 ± 3,9
0,5	41,5 ± 2,9	43,2 ± 4,6	23,3 ± 2,7	36,2 ± 5,4	27,2 ± 1,9	41,1 ± 4,0
0,6	29,1 ± 2,5	41,5 ± 5,5			17,4 ± 1,2	37,2 ± 3,9

Таблиця 2

Інтегральні ентальпії змішування розплавів вздовж перерізу $x_{Al} / x_{Ni} = 0,43/0,67$
системи Al–Ni–La при 1770 К, кДж · моль⁻¹

x_{La}	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$-\Delta_m H$	52,8	51,7	50,0	47,9	45,2	42,0	38,3

Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів розглянутих потрійних систем експериментально отримані для обмеженої концентраційної області (в-основному до мольної частки третього компоненту 0,6). Тому для побудови проєкцій ізоліній $\Delta_m H$ на концентраційний трикутник Гіббса-Дюгема необхідно виконати екстраполяцію ентальпій змішування в недосліджену область складу.

Разом з теоретичними моделями, розвинутими для інтерпретації взаємодій в металічних системах, термодинамічні властивості розчинів описують з допомогою поліноміальних функцій різних типів. Потрійні системи характеризуються шляхом усереднення властивостей граничних подвійних систем з використанням різних схем підсумовування. Параметри взаємодій, що є специфічними для багатокомпонентних систем, мають бути виведені з достатньо точних експериментальних даних. На теперішній час виведено декілька типів рівнянь, заснованих на „геометричному” принципі підсумовування параметрів змішування бінарних систем. Нами було застосовано чотири “геометричні” моделі, в яких використовують три різні, виділені завдяки їх геометричному розташуванню в граничній системі, точки. Це рівняння Колера (Kohler) [15], Ту́па (Toop) [16], Боньє-Кабо (Bonnier-Caboz) [17] та Муггіану (Muggianu) [18]. Основне припущення цих методів полягає в тому, що величина $\Delta_m H$ є функцією концентрацій двох компонентів і тому значення цієї функції визначається тільки відношенням мольних часток компонентів у відповідній бінарній системі і додавання третього компоненту не впливає на її величину. Кожний метод використовує ваговий фактор, який побудовано таким чином, що кінцевий вираз може бути зведений до формул моделі регулярного розчину. Частіше всього при відхиленнях властивостей системи від регулярної моделі бажано знати, яка з зазначених формул ще є дійсною. Якщо розрахункова формула не є повністю дійсною, то вона може забезпечити добре наближення, особливо тоді, коли помилки формули за порядком величини є очікуваними помилками вимірювання. У цьому зв’язку необхідно звернути увагу на той факт, що як значення, одержані розрахунковим шляхом, так і результати вимірювань в потрійних системах базуються на значеннях вимірювань бінарних систем, що також містять багато помилок. Тому при наявності відхилень між розрахованими за моделями значень від експериментальних було б цікаво визначити, формула якої „геометричної” моделі дає відносно кращі результати, а також встановити область локалізації максимальної різниці між розрахунком та експериментом та співвіднести цю величину з термом потрійної взаємодії в системі.

Рівняння Колера і Муггіану є симетричними за індексами, що нумерують компоненти, тобто не змінюються при будь-якій перестановці компонентів відносно їх нумерації. Формули Боньє-Кабо, Ту́па є несиметричними, тобто вони дають значення, що залежать від вибору компоненту, розташованого у вершині трикутника Гіббса-Дюгема. Ці моделі доцільно застосовувати у випадку, коли одна з граничних систем близька до регулярної або до ідеальної,

а у двох інших системах спостерігається інтенсивна взаємодія між компонентами, яка спричиняє сильні від'ємні відхилення від ідеальності.

З вищенаведеного опису граничних подвійних систем, що утворюють потрійну Al–Ni–La, видно, що найменш екзотермічною є взаємодія між різнойменними компонентами подвійної системи Ni–La (–28,3 кДж/моль). Інші дві бінарні системи Al–Ni і Al–La мають подібні значення екстремальної інтегральної ентальпії змішування (–52,7 і –40,8 кДж/моль відповідно). Тому в якості базисної подвійної системи для розрахунків за несиметричними моделями була використана система Ni–La.

В табл. 3 наведені екстремуми ентальпії змішування ($\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}$), отримані за застосованими „геометричними” моделями, а також відхилення σ цих величин від максимального екзотермічного значення ентальпії змішування $\Delta_m H_{\text{exp}}^{\text{extr}}$ потрійних розплавів Al–Ni–La, яке складає 53 кДж/моль для перерізу $x_{\text{Al}} / x_{\text{Ni}} = 0,43/0,57$ (сумісно проаналізовані експериментальні $\Delta_m H$, отримані калориметрично нами при 1770 К та авторами [10, 11] при 1073 К). Відомі також дані про стандартні ентальпії утворення твердих потрійних сполук ($\Delta_f H$) AlNiLa і LaAlNi_4 , що дорівнюють відповідно $-49,0 \pm 2$ та 40,9 кДж/моль [19], перше з яких досить непогано корелює із встановленим нами значенням $\Delta_m H_{\text{exp}}^{\text{extr}}$ для рідкої фази.

Таблиця 3

Значення $\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}$ системи Al–Ni–La, визначені за “геометричними” моделями, та їх σ

Метод	Бонье-Кабо	Тупа	Колера	Муггіану
$-\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	61,1	54,7	58,6	57,3
$\sigma, \%$	15,3	3,2	10,6	8,11

З табл. 3 видно, що значення $\Delta_m H_{\text{calc}}^{\text{extr}}$, найбільш подібне до $\Delta_m H_{\text{exp}}^{\text{extr}}$, отримується за методом Тупа (–54,7 кДж · моль^{–1}, $\sigma = 3,2\%$). Також було порівняно розраховані нами та експериментальні дані, визначені авторами [10, 11] для перерізів $\text{La}_{0,88}\text{Ni}_{0,12}\text{Al}$, $\text{La}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{Al}$, $\text{La}_{0,65}\text{Ni}_{0,35}\text{Al}$, що співпадають з напрямком розрахунку за несиметричними моделями, проведеного нами, а також відносні відхилення експериментальних та розрахованих значень $\Delta_m H$ с наступним усередненням цих відхилень по всіх трьох зазначених перерізах (σ). Встановлено, що найменше значення цієї величини спостерігається при застосуванні також методу Тупа (3,0%), дещо більше значення σ отримане за методом Колера (3,2%) і практично рівні величини — за Бонье-Кабо і Муггіану (5,7 і 5,6% відповідно). Тому результати модельного розрахунку $\Delta_m H$ за методом Тупа були обрані нами для визначення ходу ізоентальпій у недослідженій експериментально концентраційній області (рис. 5). Для побудови проєкцій ізоентальпій ми використали значення як експериментальних $\Delta_m H$, отримані калориметрично нами при 1770 К, так і авторами [10, 11] при 1073 К. Рисунок демонструє дуже добре узгодження проєкцій ізоентальпій, отриманих калориметричним методом, з розрахованими за рівнянням Тупа, а також з величинами ентальпій утворення двох потрійних сполук в системі Al–La–Ni.

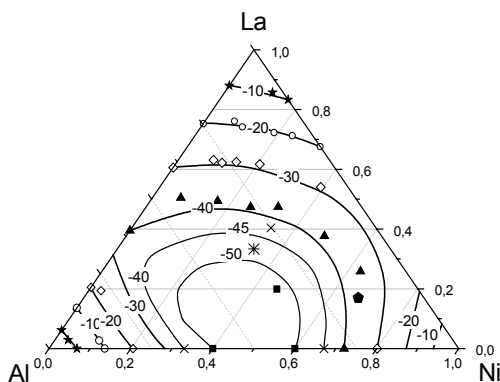


Рис. 5. Проекції ентальпій змішування розплавів системи Al–Ni–La на концентраційний трикутник при 1073–1770 К: $\Delta_m H$: ■ — –50; □ — –45; ▲ — –40; ◇ — –30; ○ — –20; ★ — –10; — розрахунок за моделлю Тупа; $\Delta_f H$: * — AlNiLa (–49,0); ● — LaAlNi₄ (–40) [19] (кДж · моль^{–1})

З аналізу ходу проекцій ізоентальпій, зображених на рис. 5, видно, що енергетика сплавоутворення в розглянутій потрійній системі визначається, в основному, характером взаємодії у граничній подвійній системі Ni–Al, якій притаманне максимальне значення ентальпії змішування з усіх трьох подвійних систем, що утворюють потрійну Al–Ni–La.

Слід зазначити, що розрахунок за цим методом, на наш погляд, дає більш реалістичні значення ентальпій змішування, ніж отримані авторами [10, 11] із застосуванням моделі ідеального асоційованого розчину (рис. 2), за якою максимальне значення ентальпії змішування складає –60 кДж/моль, що не узгоджується із значеннями ентальпій утворення рідких і твердих сплавів в цій потрійній системі.

Той факт, що відхилення експериментально отриманих ентальпій змішування від змодельованих за всіма зазначеними методами лежать в межах 10%, дає підстави стверджувати про відсутність будь-якої суттєвої потрійної міжчасткової взаємодії у розплавах системи Al–Ni–La.

Методом високотемпературної калориметрії в ізопериболічному режимі при 1770 К досліджені парціальні для нікелю та інтегральні ентальпії змішування в потрійній системі Al–Ni–La для сплавів вздовж трьох променевих перерізів зі сталим співвідношенням мольних часток алюмінію та лантану x_{Al}/x_{La} : 0,3/0,7; 0,5/0,5; 0,8/0,2 до мольної частки нікелю 0,6. Ентальпії змішування характеризуються значними екзотермічними величинами. Аналіз енергетики сплавоутворення цієї потрійної системи свідчить про те, що основний внесок в цю величину дає взаємодія компонентів у граничній подвійній системі Ni–Al.

Ключові слова: алюміній, нікель, лантан, ентальпії змішування, високотемпературна калориметрія, “геометричні” моделі.

The partial of nickel and integral mixing enthalpies in Al–Ni–La ternary system were investigated using the high-temperature calorimetry technique at 1770 ± 5 K for three alloys along the section with constant aluminium and lanthanum ratio x_{Al}/x_{La} : 0.3/0.7; 0.5/0.5; 0.8/0.2 up to nickel content equal 0.6. Enthalpies of mixing are large exothermic values. The analysis of the

energy of alloy formation of this ternary system indicates that the main contribution to this value gives the interaction of components in the boundary binary system Ni–Al.

Keywords: *aluminium, nickel, lanthanum, enthalpies of mixing, high-temperature calorimetry, "geometric" models.*

1. *Диаграммы состояния двойных систем: В 3 тт. / под ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.*
2. *Судавцова В. С. Термодинамические свойства расплавов системы Ni–Al / В. С. Судавцова, Н. В. Ткаченко, Н. В. Котова и др. // Журн. физ. хим. – 2004. – Т. 78, № 9. – С. 1720–1722.*
3. *Зайцев А. И. Термодинамика и аморфизация расплавов Al–La / А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, В. В. Мальцев и др. // Докл. РАН. – 2003. – Т. 393, № 3. – С. 1–4.*
4. *Есин Ю. О. Энтальпии образования жидких бинарных сплавов алюминия и олова с лантаном / Ю. О. Есин, С. П. Колесников, В. М. Баев и др. // Журн. физ. хим. – 1981. – Т. 55, № 6. – С. 1587–1588.*
5. *Николаенко И. В. Энтальпии смешения никеля с лантаноидами / И. В. Николаенко, О. В. Власова // Расплавы. – 1992. – № 4. – С. 12–18.*
6. *Yang H. Glass formation and microstructure evolution in Al–Ni–RE (RE = La, Ce, Pr, Nd and misch metal) ternary systems / H. Yang, J. Q. Wang, Y. Li // Philosophical Magazine. – 2007. – Vol. 87, No. 27. – P. 4211–4228.*
7. *Ye F. Crystallization kinetics of Al–La–Ni amorphous alloy / F. Ye, K. Lu // J. Non-Crystal. Sol. – 2000. – Vol. 262, No. 1–3. – P. 228–235.*
8. *Si P. Relationship between intermetallic compound formation and glass forming ability of Al–Ni–La alloy / P. Si, X. Bian, W. Li et al. // Phys. Letters. A. – 2003. – Vol. 319, No. 3–4. – P. 424–428.*
9. *Abe T. Phase separation and glass-forming abilities of ternary alloys / T. Abe, M. Shimono, K. Hashimoto et al. // Scripta Mat. – 2006. – Vol. 55, No. 5. – P. 421–424.*
10. *Sommer F. Temperature and concentration dependence of the enthalpy of formation of liquid Al–La–Ni alloys / F. Sommer, J. Schmid, F. Schuller // J. Non-Crystal. Sol. – 1996. – Vol. 205–207. – P. 352–356.*
11. *Feufel H. Calorimetric study of ternary liquid Al–La–Ni alloys / H. Feufel, F. Schuller, J. Schmid et al. // J. All. Comp. – 1997. – Vol. 257. – P. 234–244.*
12. *Николаенко И. В. Высокотемпературный калориметр для исследования энтальпий образования металлических расплавов / И. В. Николаенко, М. А. Турчанин, Г. И. Баталин и др. // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 8. – С. 795–799.*
13. *Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М., Химия, 1975. – 535 с.*
14. *Худсон Д. Статистика для физиков. – М., Мир, 1970. – 296 с.*
15. *Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatsch. Chem. – 1960. – Vol. 91, No. 4. – P. 738–742.*
16. *Toop G. W. Predicting Ternary Activities using Binary Data // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965. – Vol. 233. – P. 850–855.*
17. *Bonnier E. Sur l'estimation de l'enthalpie bibre de me'lange de certains alliages metalliques liquides ternaries / E. Bonnier, R. Caboz // Compt. Rend. – 1960. – Vol. 250. – P. 527–529.*
18. *Muggianu Y. N. Enthalpies de Formation des alliages Liquides Bismuth-Étain-Gallium A 723 K / Y. N. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // J. Chim. Phys. – 1975. – Vol. 72. – P. 83–88.*
19. *Borzone G. Chemical and thermodynamic properties of several Al–Ni–R systems / G. Borzone, R. Raggio, S. Delsante et al. // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 1217–1222.*

УДК 539.379

Л. М. Мурзин, В. В. Огородников, С. А. Чубов

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НАНООБЪЕКТОВ

Представлено результати дослідження деформації нанобалки з молибдену, виконані методами комп'ютерного моделювання на ПСОМ.

Вивчено стани в процесі деформації вигином комплексу атомів у формі призматичного тіла розмірами перетину 5×5 атомів і завдовжки 31 атом. Зафіксовано атомно-структурні перебудови нанооб'єкту на етапах від початку деформації до руйнування.

Ключові слова: нанобалка, вигин, деформація, атомно-структурна перебудова, комп'ютерне моделювання.

Нанотехнології розвиваються весьма интенсивно в различных аспектах. Наибольший интерес вызывают научные основы структурообразования нанобъектов — материалов нового поколения. Однако вопросам деформирования, экспериментальному изучению особенностей деформации и напряженных состояний нанобъектов уделяется недостаточное внимание. Это связано с невозможностью проведения исследований деформации реальных тел нанометрового масштаба. Возможности современных испытательных приборов на базе туннельных микроскопов ограничены микрометровым масштабом исследуемых объектов, что на 3–4 порядка превышает критерий 100 нм, который принято считать размерным признаком нанометровых объектов. Поэтому изучение деформации нанобъектов с размерами, порядка 100 нм может быть выполнено только средствами компьютерного моделирования, в режиме так называемого “виртуального эксперимента”.

Компьютерное моделирование процесса деформации нанобъекта — нанобалки из молибдена в настоящей работе выполнено с помощью вычислительной процедуры, в рамках метода молекулярной динамики. Методы молекулярной механики и молекулярной динамики основаны на классической механике. Частицы рассматриваются как материальные точки, взаимодействующие через силовые поля, которые, в свою очередь, определяются потенциалами межатомного взаимодействия. Молекулярная динамика основана на численном решении ньютоновских уравнений движения для большого ансамбля частиц. Расчет дает траектории движения всех частиц и описывает эволюцию системы в течение определенного числа временных шагов, причем на каждом шаге доступна полная информация, как о каждой частице, так и о системе в целом (положения частиц, скорости, кинетическая и потенциальная энергии и т. п.). Все характеристики системы непосредственно связаны с микропараметрами, например, температура определяется как мера усредненной кинетической энергии частиц. [1]

При моделировании экспериментальных исследований возникает возможность проверять идеи или проводить гипотетические эксперименты, которые пока не удастся провести реально, но которые станут возможными в недалеком будущем. Расчеты методом молекулярной динамики требуют построения более или менее сложных моделей, зависящих от конкретной

© Мурзін Лев Михайлович, кандидат технічних наук, доцент кафедри технології машинобудування Севастопольського національного технічного університету, Чубов Сергій Олександрович, магістр того ж університету; Огородніков Валерій Володимирович, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

изучаемой системы. Первым шагом при использовании модели является задание положения и скорости для каждого атома.

Самостоятельной задачей, не требующей мультимасштабных моделей, является моделирование деформации и разрушения нанокристаллов. В этих экспериментах важны детали атомной динамики в нанобъекте и влияние внешних границ. Такие исследования проведены в серии работ В. В. Огородникова, К. В. Малишевского и др. [2, 3].

В указанных работах основное внимание уделено изучению деформации нанобъектов при одноосном линейном и всестороннем гидростатическом растяжении. В некоторых работах исследованы более сложные деформации, например деформация клином [4].

Однако эффекты, возникающие в нанобъектах при деформации изгибом по классической схеме, принятой в макроскопических испытаниях, не изучены. Деформация изгибом является одним из наиболее типичных сложных видов деформации, определяющих поведение реальных тел при различных условиях эксплуатации. Это имеет место и в случае применения нанокристаллов и наноструктурных материалов.

В настоящей работе поставлена задача изучить особенности деформации атомной структуры нанобъекта вплоть до разрушения при различных температурах и сравнить полученные результаты с известными эффектами деформации макрообъектов. Особый интерес вызывает проблема применимости методов молекулярной динамики для исследования развитых степеней деформации, которые характерны для стадии, предшествующей разрушению материала. Вопрос о том, является ли описание деформационных эффектов поведения нанобъекта в виртуальном эксперименте адекватным известным физическим моделям поведения материала в зоне разрушения, остается пока открытым.

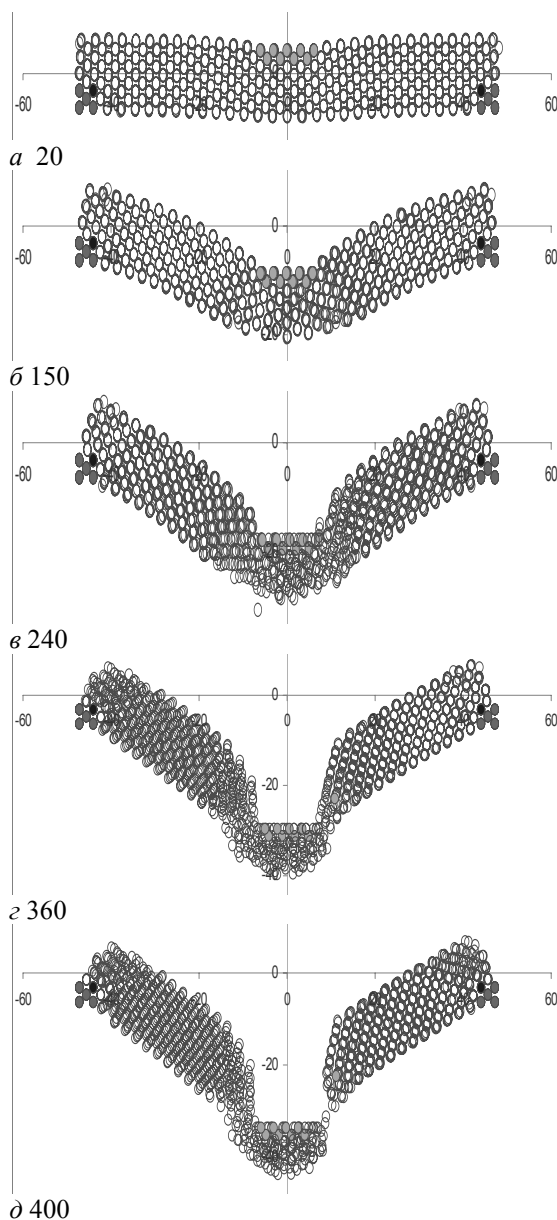
Методика исследования

Компьютерное моделирование деформации нанобалки из молибдена выполнено с помощью программного обеспечения Visual Basic. Нанобалка представляет собой атомный комплекс, состоящий из 1255 атомов, а именно — призматическое тело, имеющее сечение 5×5 атомов и длину 31 атом. По концам балки имеются опоры, которые не смещаются в процессе деформации. Посредине балки имеется нагружающее устройство (условно — нож), который сообщает заданное перемещение первичным атомам. Перемещение первичных атомов происходит с заданной скоростью, равной 10^{-12} м/фс. Атомно-структурные перестройки комплекса атомов нанобалки рассчитываются на каждой итерации, и имеется возможность визуального анализа изменений непосредственно в ходе деформации. После 100 итераций, продолжительностью 10 фемтосекунд, структурные изменения автоматически заносятся в память компьютера для анализа изменений по окончании эксперимента. В программе предусмотрена возможность осуществления деформации при различных температурах. Температура T задается введением в начале эксперимента случайных скоростей для атомов таким образом, чтобы среднестатистическая скорость соответствовала термодинамическому соотношению $W = 3/2 kT$, где W — средняя кинетическая энергия на атом. Полученные изображения атомно-структурных состояний на определенных этапах деформирования нанобалки были составлены в виде последовательных фрагментов анимации с помощью программы Windows Movie Maker. Такой прием представления результатов исследования позволяет наблюдать в реальном времени превращения в атомной структуре нанобъекта и обнаруживать особенности изменения механизмов

деформации в разных зонах изучаемого тела. В ходе экспериментов проведено деформирование изгибом нанобалки при температурах 300, 1000, 2800 К.

Результаты исследований и обсуждение

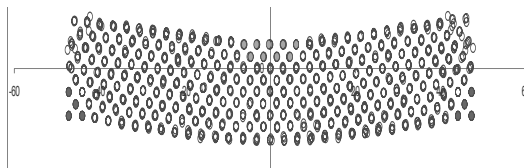
Рассмотрим результаты деформирования изгибом нанобалки из молибдена при разных температурах. При температуре деформации 300 К до момента разрушения выполнено 40000 итераций смещений атомов под ножом. Выделены стадии эксперимента с характерными атомно-структурными состояниями. На рис. 1 показаны атомноструктурные перестройки, происходящие в нанобалке.



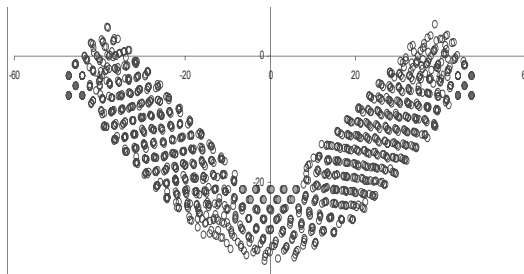
На начальной стадии деформирования (рис. 1, стадия *а*) атомы под ножом перемещаются вниз, вызывая упругие смещения остальных атомов нанобалки. После 15000 итераций (стадия *б*) в зонах, прилегающих к ножу, возникают хаотические смещения атомов, характерные для вязкого течения материала. В зонах нанобалки, расположенных между ножом и опорами, имеет место упругий противоизгиб, кривизна которого обращена в сторону, противоположную направлению смещения первичных атомов под ножом. При дальнейшей деформации зоны хаотических смещений атомов распространяются в стороны от ножа (стадия *в*). Развитие процесса вязкого течения материала нанобалки при 24000 итераций приводит к образованию под ножом зоны глубокого выдавливания. После 36000 итераций образуется шейка с правой стороны ножа (стадия *з*) и при 40000 итераций происходит отрыв атомов с правой стороны ножа (стадия *д*).

Рис. 1. Атомно-структурные перестройки при деформации изгибом нанобалки из молибдена при температуре 300 К. Число итераций, $\times 100$: *а* — 20, *б* — 150, *в* — 240, *з* — 360, *д* — 400

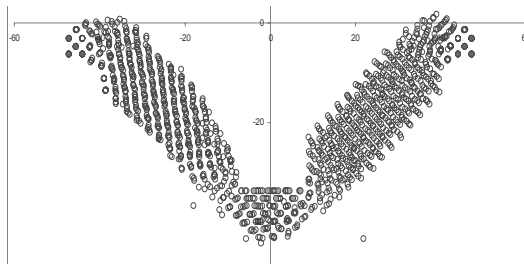
При температуре деформации 1000 К до момента разрушения выполнено 45000 итераций смещений атомов под ножом. Выделены стадии эксперимента с характерными атомно-структурными состояниями. На рис. 2 показана анимация атомноструктурных перестроек, полученных в данном опыте. На начальной стадии деформирования (рис. 2, стадия *а*, количество итераций 3200) атомы под ножом перемещаются вниз, вызывая упругий изгиб нанобалки монотонной кривизны.



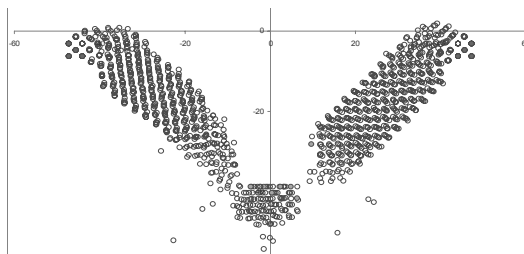
а 32



б 275



в 400

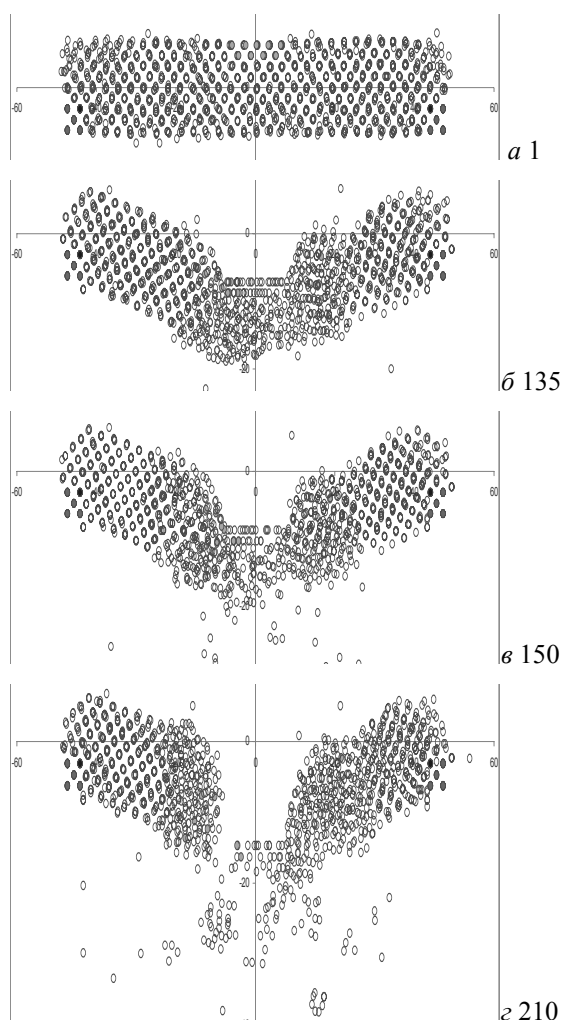


г 450

При дальнейшей деформации хаотические смещения атомов локализуются в зоне под ножом (стадия *в*), а концевые участки нанобалки становятся прямолинейными, испытывая деформацию одноосного растяжения. Нанобалка претерпевает неупругий излом в центральной зоне под ножом. Процесс вязкого течения материала в центральной части при 15000 итераций сопровождается испарением атомов и разрыхлением этой зоны (стадия *з*). При 40000 итераций по обеим сторонам ножа образуются шейки в которых происходит вязкое течение материала и испарение отдельных атомов (стадия *в*). Деформация в центральной зоне сопровождается глубоким выдавливанием материала. Стрела прогиба монотонно увеличивается и достигает 4,5 нм при отрыве центральной зоны балки под ножом (стадия *з*). Прямолинейные стороны поворачиваются в направлении центральной части в продолжение всего процесса деформации. После 12800 итераций (стадия *б*) стрела прогиба составляет 1,3 нм.

Рис. 2. Атомно-структурные перестройки при деформации изгибом нанобалки из молибдена при температуре 1000 К. Число итераций, $\times 100$: *а* — 32, *б* — 275, *в* — 400, *г* — 450

При температуре деформации 2800 К до момента разрушения выполнено 21000 итераций смещений атомов под ножом. Выделены стадии эксперимента с характерными атомно-структурными состояниями. На рис. 3 показана анимация атомноструктурных перестроек, полученных в данном опыте. На начальной стадии деформирования (рис. 3, стадия *а*, количество итераций 100) атомы под ножом перемещаются вниз, вызывая квазиупругие смещения остальных атомов нанобалки. После 13500 итераций (стадия *б*) в зонах, прилегающих к ножу, возникают хаотические смещения атомов, характерные для вязкого течения материала. Имеет место диффузионное перемещение атомов, принадлежащих ножу. Стрела прогиба составляет 1,5 нм. Противоизгиб нанобалки не наблюдается и по всей длине имеет место одноосное растяжение.



При дальнейшей деформации хаотические смещения атомов локализуются в зоне, прилегающей к ножу (стадия *в*) и под ножом образуется зона выдавливания. Процесс вязкого течения материала при 15000 итераций сопровождается испарением атомов и разрывлением зоны под ножом. Образовавшаяся шейка в процессе деформации перемещается справа налево и после 21000 итераций происходит отрыв атомов с левой стороны ножа (стадия *д*). Стрела прогиба при разрушении составляет 1,5 нм, то есть начиная со стадии “б” общая деформация нанобалки прекращается и происходит вытекание и испарение атомов, находящихся под ножом.

Рис. 3. Атомно-структурные перестройки при деформации изгибом нанобалки из молибдена при температуре 2800 К. Число итераций, $\times 100$: *а* — 1, *б* — 135, *в* — 150, *г* — 210

Обсуждение результатов

Известно, что в переходных металлах с ОЦК решеткой при снижении температуры ниже (0,15–0,20 Тпл) (Тпл — температура плавления в °К) наблюдается резкий рост напряжения течения и одновременно, в сравнительно узком интервале температур — резкое уменьшение пластичности. При этом характер разрушения изменяется от вязкого до хрупкого (или квазихрупкого) скола. Учитывая, что температура плавления молибдена составляет 2890 К, то этот эффект может наблюдаться при температурах от 430 до 578 К. Следовательно, при деформировании изгибом образца при температуре 300 К (гомологическая температура составляет примерно 0,1 Тпл) должен наблюдаться хрупкий характер разрушения, а при температурах 1000 К и выше — вязкий. Однако, в наших опытах характер разрушения остается вязким во всем исследованном диапазоне температур от 300 до 2800 К. Следовательно, поведение нанобалки при деформировании в области температур ниже порога хрупкости не соответствует классическим представлениям о природе хладноломкости тугоплавких металлов. Низкотемпературная хрупкость тугоплавких металлов является главным фактором, ограничивающим широкое использование этих металлов в технике.

Выводы

Полученные результаты деформирования молибдена в широком температурном диапазоне позволяют сделать заключение об особом характере атомно-структурных перестроек, происходящих в нанобъектах и высказать оптимистичные предположения о возможности решения проблемы хрупкости тугоплавких металлов путем создания наноструктурных состояний материала.

Дальнейшее развитие работы предполагает разработку методического обеспечения лабораторных работ по тематике “компьютерное моделирование на ПЭВМ деформации нанобъектов” по дисциплине “Нанотехнологии” для студентов специальностей “Технология машиностроения” и “Металлорежущие станки и системы”.

В настоящей работе представлены результаты исследования деформации нанобалки из молибдена, выполненные методами компьютерного моделирования на быстродействующем ПК (3,1 ГГц). Изучены состояния в процессе деформации изгибом комплекса атомов в форме призматического тела размерами сечения 5×5 атомов и длиной 31 атом. Зафиксированы атомно-структурные перестройки нанобъекта на этапах от начала деформации до разрушения.

Ключевые слова: нанобалка, изгиб, деформация, атомно-структурная перестройка, компьютерное моделирование.

In-process real the results of research of deformation are represented the nanobeam from a molybdenum, executed by the methods of computer design on PEVM. The states are studied in the process of deformation by the bend of complex of atoms in the form of prismatic body by the sizes

of section 5×5 atoms and long a 31 atom. Atom- structural alterations of nanoobject are fixed on stages from the beginning of deformation to destruction.

Keywords: *nanoobject, bend, deformation, atomic-structural alteration, computer modelling.*

1. *Рит М.* Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. – Москва-Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 160 с.
2. *Огородников В. В.* Компьютерное моделирование в материаловедении / В. В. Огородников, В. В. Покропивный, М. Б. Штерн // Неорганическое материаловедение – К.: Наук. думка, 2008. – Т. 1. – С. 1092–1145.
3. *Огородников В. В.* Компьютерное исследование атомного механизма деформации и разрушения нанокристаллов хрома / В. В. Огородников, К. В. Малишевский // Электронная микроскопия и прочность материалов. – К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2001. – Вып. 11. – С. 34–46.
4. *Огородников В. В.* Деформація нанокристала ніобію абсолютно жорстким клином / В. В. Огородников, К. В. Малишевський, В. М. Фомин та інш. // Труды института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины: Сер. Моделирование в материаловедении. Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – К., 2009. – Вып. 11. – С. 20–36.

УДК 621.791.09:785.375:539.4

Л. М. Лобанов, Н. А. Пашин, О. Л. Миходуй, Т. Г. Соломийчук

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛОС ТЕКУЧЕСТИ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Досліджено вплив ЕДО на особливості формування макропластичних деформацій при одновісному розтягненні основного металу та зварних з'єднань маловуглецевої сталі Ст3. Досліджено механізм формування слуг Чернова-Людєрса при одновісному розтягненні зразків Ст3 в умовах електродинамічного впливу. Металографічний аналіз зразків Ст20, показав, що при ЕДО відбувається еволюція феритно-перлітної структури.

Ключові слова: електродинамічна обробка, макропластична деформація, слуги Чернова-Людєрса, одновісний розтяг, феритно-перлітна структура.

Развитие современной техники вызывает необходимость исследования перспективных подходов к продлению ресурса металлических конструкций. Одним из новых направлений является разработка методов обработки конструкционных материалов и их сварных соединений, базирующихся на воздействии импульсного электрического поля [1]. Таковой, в частности, является электродинамическая обработка (ЭДО), основанная на эффекте воздействия электродинамических сил на токопроводящие материалы. За счет преобразования электрической энергии импульсов тока в энергию магнитного поля, инициирующего в металле деформационные процессы, можно влиять на механические свойства конструкционных материалов. При суперпозиции электродинамических сил с внешними нагрузками, приложенными к металлическим материалам, в них могут возникать пластические деформации, влияющие на их структуру и свойства.

Представленные в работах [2–4] данные показывают, что при электроимпульсных воздействиях в металлах и сварных соединениях возникают местные деформации, достигающие предела текучести материала. Полученные данные основывались на измерениях снижения сопротивления материала деформированию при различных параметрах электродинамического воздействия и внешнего нагружения. Экспериментальные методики [3, 4] не позволяют визуально исследовать характер протекания процессов макропластического деформирования при электродинамическом воздействии. Эффективным методом визуализации распределения полей пластических деформаций в малоуглеродистой стали является изучение распределения полос Чернова-Людєрса (ПЧЛ), появление которых обусловлено развитием “местной” текучести. Они возникают, когда металл обладает четко выраженным пределом текучести, что характерно для малоуглеродистой стали. При этом концентрация напряжений способствует появлению и развитию этих полос деформации [5]. Изучение формирования ПЧЛ при ЭДО малоуглеродистой стали позволяет

© Лобанов Леонід Михайлович, академік НАН України, заступник директора ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України, Пашин Микола Олександрович, Миходуй Ольга Леонідівна, кандидати технічних наук, наукові співробітники цього ж інституту Соломийчук Тетяна Григорівна, інженер цієї ж установи.

выявить закономерности протекания макропластического деформирования материала при импульсном воздействии электрического тока.

Цель работы — изучить закономерности формирования полей пластических деформаций (на основе ПЧЛ) и изменения структуры малоуглеродистой стали при ЭДО.

Для оценки влияния ЭДО на распределение ПЧЛ использовали образцы “лопаточного типа” из малоуглеродистой стали Ст3 толщиной 4 мм с размерами рабочей части 110×30 мм. Обработку рабочей части образцов проводили сериями разрядов тока с помощью лабораторной установки, принцип работы которой изложен в [2]. После завершения ЭДО проводили полировку и термообработку поверхности металла, что позволило четко выявлять остаточную картину ПЧЛ.

В настоящей работе изучали распределение ПЧЛ в малоуглеродистой стали при ЭДО в условиях продольного растяжения образцов. Из работы [3] известно, что при обработке токовыми разрядами предварительно растянутых образцов металла в материале дискретно снижается сопротивление деформированию, наблюдаемое в виде характерных сбросов нагружения на диаграмме растяжения σ – ϵ .

Испытания выполняли на разрывной машине ЦДМ-10 с усилием растяжения до 10 т при скорости деформирования 6 мм/мин при температуре 293 К. В течение всего цикла нагружения проводили текущую запись изменения растягивающего усилия до момента достижения образцом предела текучести (образования “шейки”). При этом на различных этапах нагружения и обработки импульсами тока фиксировались картины распределения ПЧЛ на поверхности металла. Для этого образец, закрепленный в захватах испытательной машины, растягивали до заданной величины и проводили ЭДО серией импульсов тока с текущей фиксацией падения деформирующего усилия и картин ПЧЛ. Для импульсной обработки применяли такие параметры режима ЭДО: напряжение U и максимальное амплитудное значение силы тока на электроде I_2 соответственно 480 В и 3200 А.

Проводили исследования формирования картин ПЧЛ в основном металле и стыковых сварных соединениях. Сварные швы выполнялись вручную покрытым электродом диаметром 4 мм марки АНО4 на режиме: наплавки: напряжение $U_d = 70$ В, сварочный ток $I = 150$ А, скорость сварки $V_{св}$ — 5 м/час.

На начальном этапе исследования проводили сопоставление картин ПЧЛ при механическом и электродинамическом воздействии на малоуглеродистую сталь. Для этого одна серия полированных образцов подвергалась статическому нагружению посредством вдавливания шарика (проба Эриксона) [5], а другая — электродинамическому воздействию одиночным разрядом тока на режиме, представленном выше (рис. 1). Оба вида нагружения имеют общий признак — локальность приложения нагрузки, то есть точечный контакт рабочего органа (шарик или электрод) с обрабатываемой поверхностью. Кроме того, в обоих случаях имеет место высокая интенсивность импульсного воздействия (механического или электродинамического), благодаря чему в месте индентирования рабочего органа возникают локальные зоны пластических деформаций, характеризующихся высоким градиентом и расположенные вблизи места контакта рабочего органа с поверхностью образца.

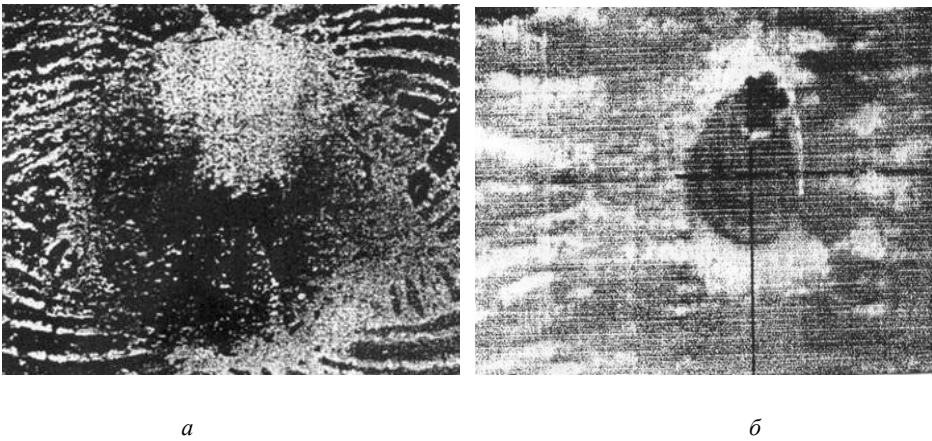


Рис. 1. Полосы Чернова-Людерса:

a — при механическом вдавливании шарика (проба Эриксона); *б* — при электродинамическом воздействии, где - - - линия измерения профилограмм полос

Анализ полос (рис. 1) показывает, что геометрические характеристики точечного механического воздействия отличаются от наблюдаемых при ЭДО. ПЧЛ при вдавливании шарика имеют форму эллипсоидов (рис. 1, *a*), размеры которых сравнимы с диаметром отпечатка. Это говорит о высокой концентрации зон “местной” текучести при точечном механическом нагружении малоуглеродистой стали.

Иная картина распределения полос наблюдается при одиночном токовом разряде (рис. 1, *б*). В этом случае ПЧЛ представляют собой систему взаимно параллельных полос, расходящихся в обе стороны от контактного пятна. Если при надавливании шарика ПЧЛ сконцентрированы в зоне отпечатка, то при ЭДО полосы пересекают все поперечное сечение. Различные системы ПЧЛ, образующиеся при сварке и остывании малоуглеродистой стали, подобные представленным на рис. 1, *б*, классифицируются как “поперечные”. Проводили исследования по измерению профилограмм образцов вдоль продольной оси на лицевой и обратной поверхностях в зоне импульсного воздействия (контакта электрода). Измерения выполняли до и после одиночного разряда тока с помощью специализированной линейки, укомплектованной индикаторной головкой с ценой деления 1,0 мкм. Профилограммы поверхностей образца, представляющие собой разность h , мкм показаний прибора до и после ЭДО, представлены на рис. 2. Измерения показали, что остаточное формоизменение поверхностей образца в зоне обработки длиной

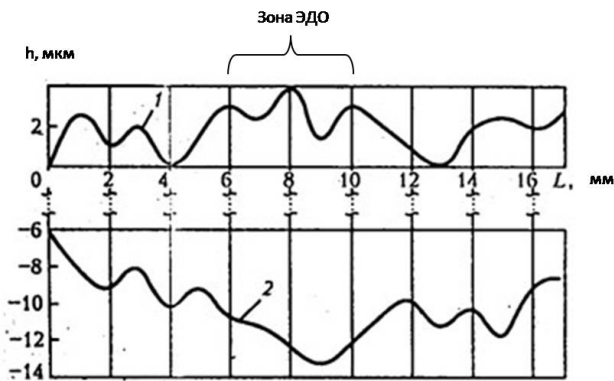


Рис. 2. Профилограммы лицевой (1) и оборотной (2) поверхностей образца после ЭДО, где L , мм — длина измеряемого участка, h , мкм, высота полос после ЭДО

L имеет волновой характер. Волнообразная форма профилограммы обеих сторон образца свидетельствует о том, что эффект электродинамического воздействия имеет объемный.

На первом этапе исследований особенностей формирования полей пластических деформаций при ЭДО ступенчато нагружали продольным растяжением плоские шлифованные образцы “лопаточного типа” из Сталь 3 (рис. 3).

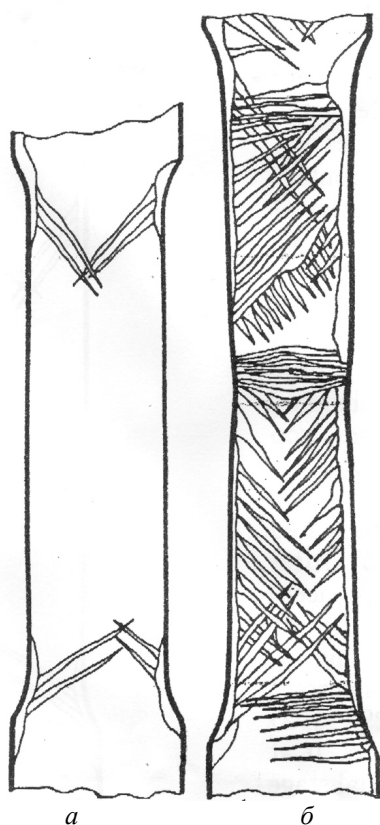


Рис. 3. Типичные системы ПЧЛ на образцах стали Ст3 при одноосном растяжении при различных уровнях нагружения σ , МПа: при $\sigma = 290$ МПа (а); в области предразрушения “шейки” при $\sigma = 320$ МПа (б)

После растяжения образца до заданной величины процесс останавливали с выдержкой по времени 12–15 мин. При этом визуально осматривали полированную поверхность металла и фиксировали появление ПЧЛ. При сопоставлении картины ПЧЛ с соответствующим уровнем нагружения можно видеть, что процесс образования полос текучести начинается при $\sigma = 280$ МПа (рис. 3, а) в зонах концентраторов у краев рабочей части образца. Полосы ориентированы под углом 45° к линии нагрузки. После растяжения до значений σ , превышающих 300 МПа (образования “шейки”) нагружение

было прекращено. При этом отмечали активное пластическое течение всей рабочей части образца, характеризующееся развитой системой ПЧЛ, ориентированных под углами 45 и 90 градусов к оси растяжения (рис. 3, б), что свидетельствует о наличии касательной и нормальной составляющих напряженного состояния в фазе предразрушения металла. Сопоставляя картину ПЧЛ у “шейки” образца, то есть в зоне активного пластического течения металла в стадии предразрушения, с полосами при электродинамическом воздействии (рис. 1, б), можно видеть их геометрическое подобие. При нагружении образцов основного металла с сопутствующей ЭДО, процессы формирования пластических деформаций начинаются при более низких уровнях растяжения по сравнению с вариантом, показанным на рис. 3. Так, при растяжении образца до 190 МПа с последующей ЭДО после трех импульсов значения σ упали до 110 МПа, а на полированной поверхности металла образовались поперечные ПЧЛ (рис. 4, а). При этом в зонах импульсного воздействия и крепления на образце тактного провода (рис. 4, поз. 1,

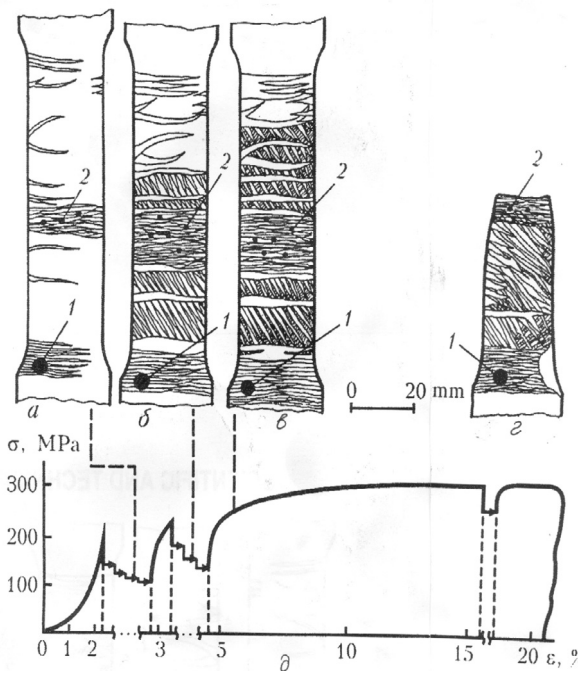


Рис. 4. Системы ПЧЛ на образцах Ст3 при ЭДО в условиях одноосного растяжения, где 1 — место крепления провода, 2 — зона контакта электрода с образцом при ЭДО:

а — при растяжении до $\sigma = 190$ МПа и после 3-х импульсов тока; б — при $\sigma = 230$ МПа и после 2-х импульсов; в — после единичного токового воздействия и растяжения до $\sigma = 250$ МПа; г — после разрушения; д — диаграмма σ - ϵ растяжения образцов стали Ст3 при сопутствующей ЭДО

2) наблюдали сгущение полос, что свидетельствует об интенсивном пластическом течении металла, локализованном в зонах электрического контакта. Следует отметить, что процесс образования пластических деформаций стали Ст3 без применения ЭДО начинается при значениях растягивающей нагрузки в 2 раза больших, чем при обработке токовыми импульсами. При повторном нагружении образца до 230 МПа с последующей ЭДО наблюдали дискретное падение значений σ до 140 МПа. Это сопровождалось развитием поперечных полос, их сгущением у зоны контакта и появлением наклонных ПЧЛ с ориентацией под 45° к оси нагрузки (рис. 4, б). После электродинамического воздействия и растяжения образца до $\sigma = 250$ МПа концентрация ПЧЛ увеличивается. При этом наблюдается появление полос различной ориентации (рис. 4, в). Сравнивая ПЧЛ, полученные при $\sigma = 250$ МПа (рис. 4, в) с сопутствующей ЭДО, с представленными на рис. 3, а ($\sigma = 290$ МПа) можно видеть отличия в картинах формирования полос. Если при нагружении без ЭДО до 290 МПа наблюдали начальную стадию процесса образования локальных пластических деформаций (рис. 3, а), то в случае применения ЭДО уже при $\sigma = 200$ МПа (рис. 4, в) имеет место развитое пластическое деформирование рабочей части образца, близкое к картине, наблюдаемой при разрушении материала (рис. 4, г). Диаграмма σ - ϵ при ЭДО стали Ст3 представлена на рис. 4, д.

Локальное пластическое течение при одноосном растяжении образцов сварных соединений (рис. 5, а) при значениях $\sigma = 230$ МПа на 20% ниже, чем при нагружении основного металла (рис. 3, а). При этом процесс формирования ПЧЛ носит более интенсивный характер, а полосы имеют различную ориентацию по отношению к линии нагрузки. При возрастании значений σ до 270–280 МПа наблюдали развитие ПЧЛ (рис. 5, б), интенсивность которых возрастала пропорционально росту нагрузки до образования “шейки” (рис. 5, в). При этом характер формирования пластических деформаций близок к наблюдаемому на образцах основного металла (рис. 3, б).

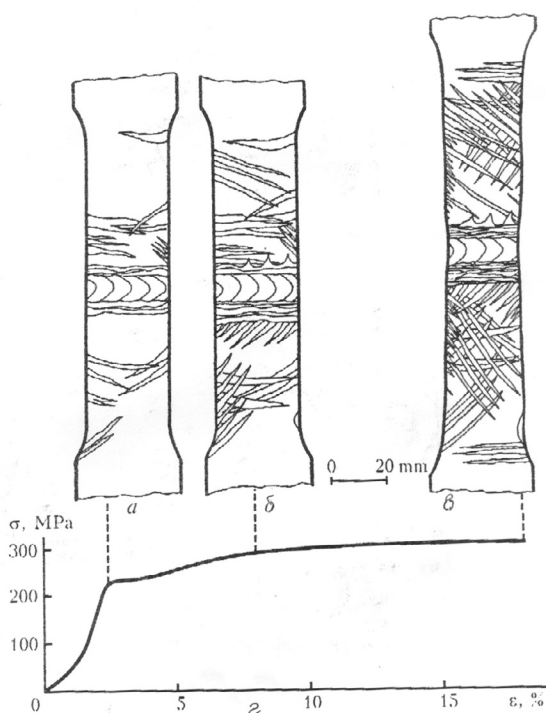


Рис. 5. Типичные системы ПЧЛ на образцах сварных соединений стали Ст3 при одноосном растяжении, где 1, 2 — аналогично рис. 4: *a* — при $\sigma = 230$ МПа; *б* — при $\sigma = 280$ МПа; *в* — в области предразрушения (образование “шейки”); *г* — диаграмма σ - ϵ при растяжении образцов стали Ст3

240 МПа и после трех импульсов тока (рис. 6, *б*) интенсивность формирования ПЧЛ намного выше, чем при тех же уровнях нагрузки, но без ЭДО (рис. 5, *б*).

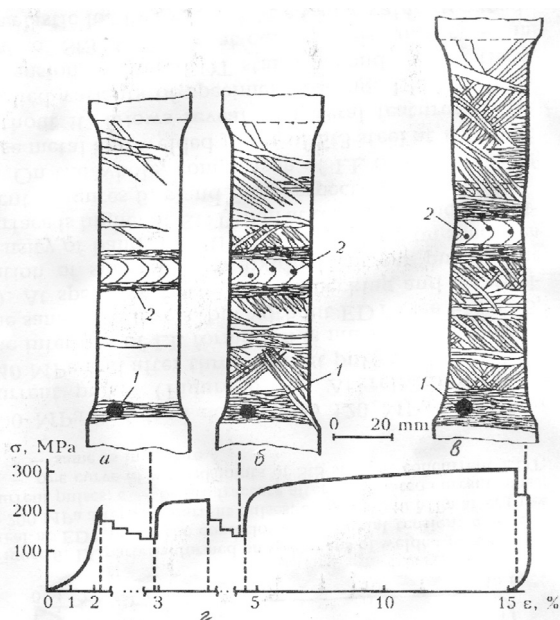


Рис. 6. Системы ПЧЛ на образцах сварных соединений Стали 3 при ЭДО в условиях одноосного растяжения: *a* — при $\sigma = 200$ МПа и после 4-х импульсов тока; *б* — при $\sigma = 240$ МПа и после 3-х импульсов тока; *в* — перед разрушением после одиночного импульса тока; *г* — диаграмма σ - ϵ растяжения сварных соединений Стали Ст3 при сопутствующей ЭДО

При растяжении образца до образования шейки и последующего одиночного импульса тока насыщенность поверхности образца разнонаправленными полосами при ЭДО выше, чем при растяжении без обработки (соответственно рис. 6, *в* и 5, *в*).

В целом, сопоставляя полосы образцов основного металла и сварных соединений стали Ст3 при и без ЭДО можно выделить ряд особенностей, характерных для двух исследуемых вариантов. Так, образование ПЧЛ при растяжении без ЭДО начинается за пределом упругости стали 3, а при импульсном воздействии тока — в упругой области нагружения. При равных значениях σ для вариантов нагружения с применением и без ЭДО в случае токового воздействия интенсивность пластического течения (частота полос) выше. Это видно из сопоставления рис. 5, *б* и 6, *б*. На стадии предразрушения, то есть образования “шейки”, в случае ЭДО наблюдается более интенсивное развитие ранее образовавшихся полос по сравнению с обычным растяжением образца (рис. 5, *в* и 6, *в*). Таким образом, получены визуальные подтверждения того факта, что импульсы тока вызывают в сварных соединениях малоуглеродистой стали образование зон пластического течения.

Изучали особенности структурообразования малоуглеродистой стали при электродинамических воздействиях импульсным током. Изменение структур после ЭДО изучали методами электронной фрактографии и металлографического анализа. Изучение топографии изломов образцов проводили с использованием растрового электронного микроскопа JSM 840, укомплектованного системой микроанализаторов “Analitik Link” — 860/500 и “Optek” при ускоряющем напряжении до 20 кВ в режиме вторичных электронов.

Для металлографических исследований использовали образцы стали Ст20 размерами $20 \times 20 \times 7$ мм, обработанные на режиме ЭДО, используемом для инициирования ПЧЛ. Микроструктуру выявляли посредством травления в 4% растворе азотной кислоты в этиловом спирте. Изучение структур проводили на микроскопе “Неофот-32” при различных увеличениях, а измерения микротвердости исследуемых образцов проводили на микротвердомере М-400 при нагружении 10 г.

Фрактографический анализ изломов стали Ст3 проводили после ЭДО образцов лопаточного типа, которые доводили до разрушения по описанной выше методике.

Сопоставление топографии изломов стали Ст3 в исходном состоянии и после ЭДО представлены на рис. 7. Поверхность излома необработанного металла пронизана точечными дефектами типа “расслой” (рис. 7, *а*), а в зоне влияния ЭДО (светлый текстурированный участок на рис. 7, *б*) на изломах обработанных образцов протяженность и количество расслоев уменьшилось. При более детальном изучении излома материала в исходном состоянии (рис. 8) можно видеть, что его ферритоперлитная структура состоит из равноосных ямок отрыва, чередующихся с фасетками квазискола и линейными дефектами типа расслой, ориентированными вдоль проката (рис. 8, *а*, *б*). Характер разрушения вдоль берегов расслоя характеризуется как хрупкий из-за преобладания крупных фрагментов скола (рис. 8, *в*).

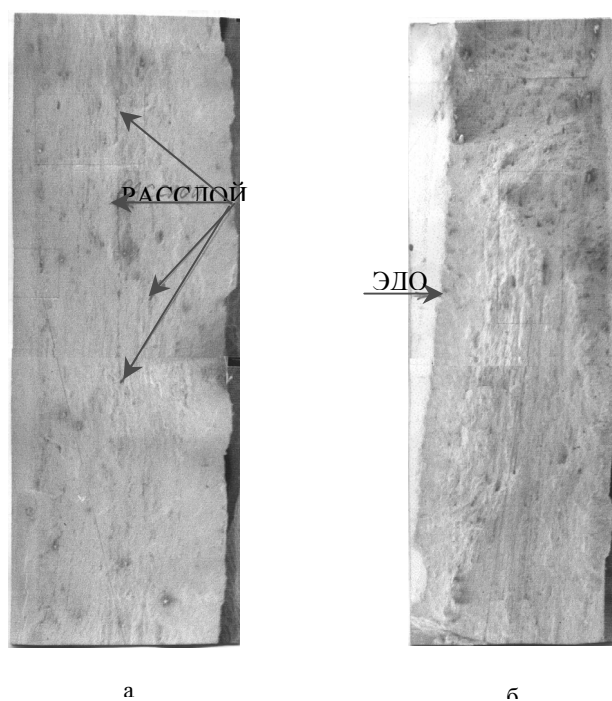


Рис. 7. Фрактограммы изломов поперечного сечения разрушенных образцов стали Ст3 (х18): а — исходный металл с расслоенной структурой; б — металл после ЭДО

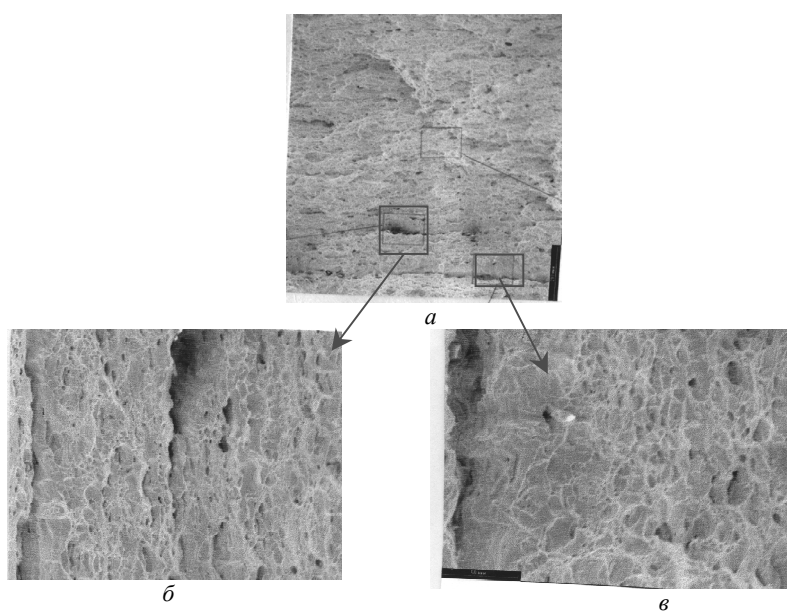


Рис. 8. Фрактограммы изломов стали Ст3 в исходном состоянии: а — общий вид (х100); б — структура расслоя (х300); в — фрагменты скола в зоне расслоя (х500)

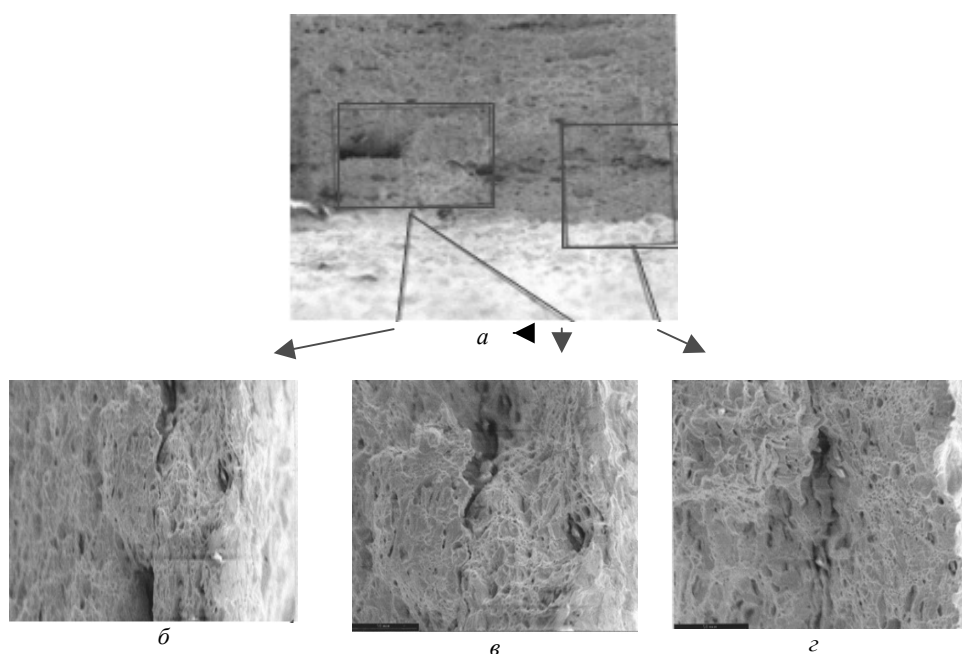


Рис. 9. Фрактограммы изломов стали Ст3 после ЭДО: общий вид (а); $\times 100$, притупление вершины расслоя после ЭДО (б); $\times 300$, укрупненная структура излома в зоне притупления расслоя (в); $\times 500$, г) сегрегация структуры при сращивании берегов расслоя $\times 500$

После ЭДО в зоне электродинамического воздействия наблюдали изменение топографии излома (рис. 9). Доля фасеток квазискола уменьшилась при сопутствующем увеличении участков с равноосным ямочным рельефом, что свидетельствует о возрастании вязкой составляющей разрушения. ЭДО инициировала сегрегацию участков с ямочным рельефом и фрагментами скола в зоне импульсного воздействия (рис. 9, а, г) взамен упорядоченной неоднородной структуре необработанной стали. После ЭДО в зоне расслоя наблюдали сращивание берегов дефекта с образованием перемычки (рис. 9, а, б, в), которая состоит из разориентированных фасеток квазискола, чередующихся с мелкими равноосными ямками. Площадь фрагментов скола после ЭДО уменьшилась в 3–5 раз (рис. 9, б) по сравнению с необработанной структурой стали Ст3 (рис. 8, б). Образование перемычки можно объяснить на основании работы [6], где отмечено, что трещиноподобные дефекты при электроимпульсных воздействиях могут играть роль концентратора энергии электрического поля, доводя ее значения в малых объемах полости дефекта до критических значений. Это, наряду со скоростным деформированием электродом образца из-за электродинамического давления, инициируемого при ЭДО, может вызывать диффузионное сращивание берегов расслоя.

Изучали особенности структурообразования малоуглеродистой стали Ст20 в зоне электродинамического скоростного деформирования под воздействием одиночных разрядов тока при зарядном напряжении 480 В без учета начального растяжения металла. Задачей этой части исследования явилась оценка изменения структуры металла в зоне импульсного контактного нагружения, осуществляемого в импульсном электрическом поле, инициируемом ЭДО. Известно, что на процесс разрушения

материалов при скоростном деформировании, в том числе, и при ЭДО из-за касательных усилий на контактных поверхностях вследствие различия их кривизны [7] возникают градиенты деформаций (как указано выше) и температур, что может вызвать нежелательный нагрев и расплавление обрабатываемого материала. При импульсном контактном давлении полусферической поверхности электрода на плоскость лицевой поверхности образца могут развиваться трещины в направлении главных нормальных напряжений. Оценка поверхности металла в зоне ЭДО представляет интерес с точки зрения ее повреждаемости при совместном воздействии импульсного тока и высокоскоростного деформирования.

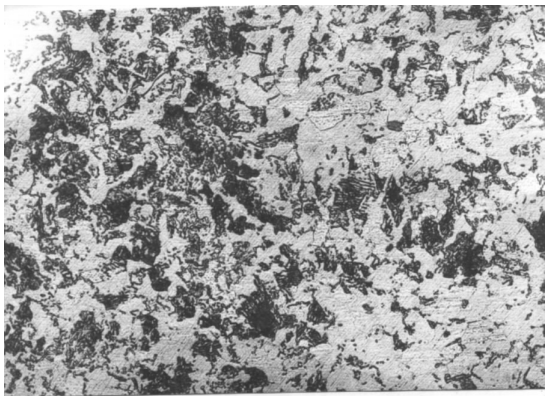


Рис. 10. Микроструктура стали Ст20 в исходном состоянии

Для сопоставления результатов влияния ЭДО изучали микроструктуру малоуглеродистой стали в исходном состоянии. Анализ показал, что она неоднородна с величиной зерна, соответствующей баллу № 9 шкалы 1 по ГОСТ5639-82, имеет

неметаллические включения — сульфиды, вытянутые вдоль проката (рис. 10). В целом, микроструктура так же ориентирована вдоль проката; средние значения микротвердости HV 0,01 для феррита и перлита приведены в таблице.

Таблица 1

Значения HV 0,01 для стали Ст20 для различных схем контактного воздействия при ЭДО

№	Схема контактного воздействия при ЭДО	HV 0,01, кг/мм2		
		“ядро”	Феррит в зоне ЭДО/за зоной	Перлит в зоне ЭДО/за зоной
1	Исходный металл без ЭДО	—	149	219
2	Свободное опирание	626	144/154	191/255
3	Жесткое закрепление	—	135/145	190/168

ЭДО образцов стали Ст20 проводили при двух различных схемах контактных взаимодействий электрода с обрабатываемой поверхностью. При первой схеме ЭДО выполняли в условиях свободной опоры сферического торца электрода на плоскость образца. При второй схеме ЭДО осуществляли в условиях жесткого закрепления торца на обрабатываемом металле.

При визуальном осмотре на лицевой поверхности обработанных образцов в зоне электродинамического воздействия наблюдали контактные зоны

диаметром 3,5–4,0 мм с конфигурацией внутренней поверхности двух типов, определяемых условиями закрепления торца.

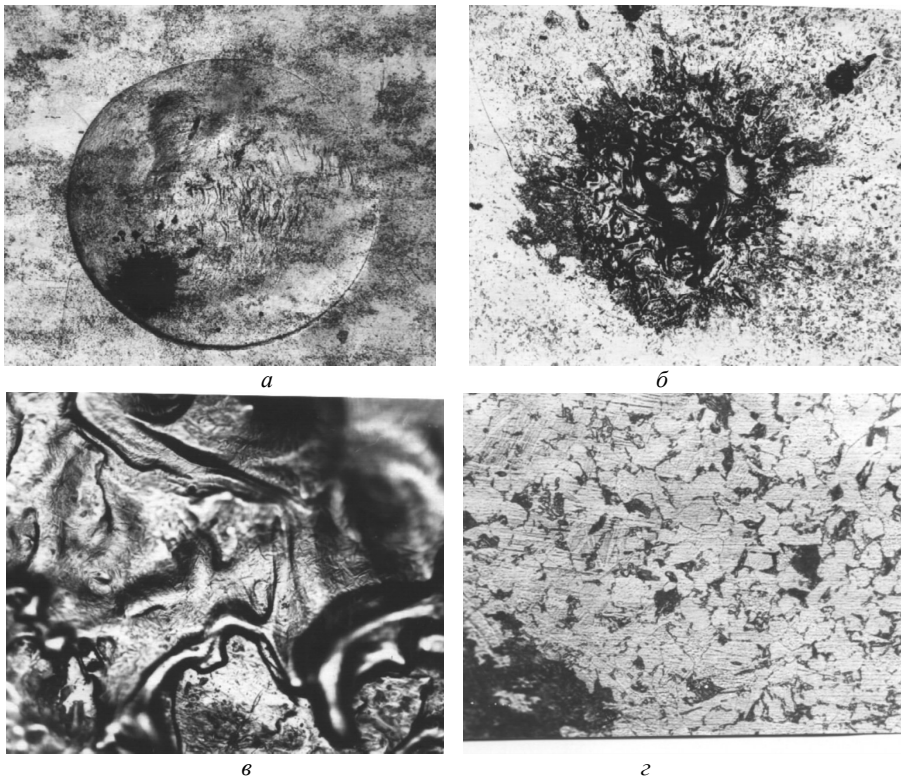


Рис. 11. Структура стали Ст20 после ЭДО при свободном опирании торца электрода:
a — общий вид контактной зоны ($\times 25$); *б* — микроструктура в зоне “ядра” ($\times 100$); *в* — микроструктура в центре “ядра” ($\times 500$); *г* — микроструктура у края “ядра” ($\times 500$)

После ЭДО стали Ст20 при свободной опоре полусферического торца (рис. 11) внутренняя поверхность зоны состоит из “ядра” темного цвета и участка термического влияния в форме круга (рис. 11, *a*), ограничивающего системы полос различной ориентации, предположительно линий скольжения. На поверхности “ядра” наблюдали оплавленные “древовидные” участки с максимальным линейным размером до 0,3 мм, а также светлотравленные участки с игольчатой мартенситной структурой (рис. 11, *б*, *в*). Наличие “ядра” можно объяснить локальным оплавлением металла в зоне ЭДО электродуговым разрядом, возникающего при упругом отскоке торца электрода при электродинамическом воздействии. Микроструктура основного металла за границей контактной зоны — упорядоченная ферритно-перлитная, аналогична структуре исходного материала, представленной на рис. 10. При этом в металле, ограниченном контактной зоной, вблизи “ядра” наблюдали системы линий различной ориентации (рис. 11, *г*), определяемые как линии скольжения, что свидетельствует о наличии локальной пластической деформации в зоне ЭДО, возникающей в металле при электродинамическом давлении торца электрода. Значения микротвердости представлены в таблице.

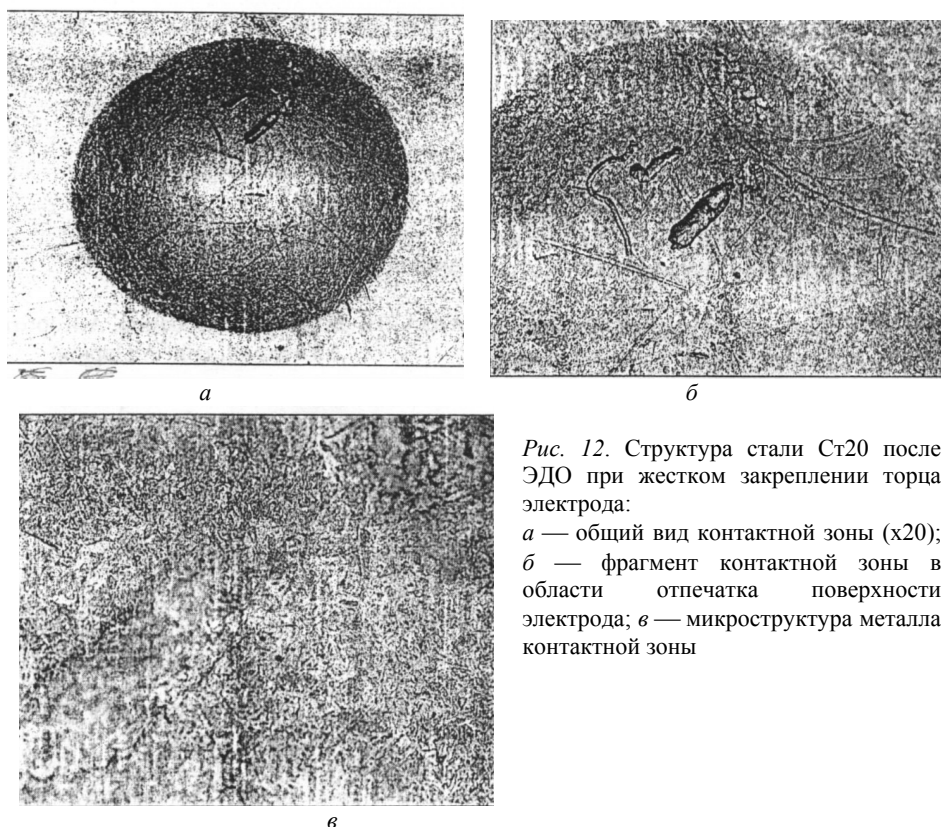


Рис. 12. Структура стали Ст20 после ЭДО при жестком закреплении торца электрода:

а — общий вид контактной зоны (х20);
б — фрагмент контактной зоны в области отпечатка поверхности электрода; *в* — микроструктура металла контактной зоны

На контактной поверхности при ЭДО в условиях жесткого закрепления электрода наблюдали четкий отпечаток индентирования сферического торца на поверхности металла (рис. 12). При изучении структуры внутри границы контакта электрода “ядра” и выплесков металл не обнаружен (рис. 12, *а*). При этом в зоне индентирования отмечали механические отпечатки сферической части электрода в месте его касания поверхности металла (рис. 12, *б*). Это свидетельствует о том, что в момент действия разряда тока металл находился в пластическом состоянии, а не в состоянии расплава. Изучение структуры при большем увеличении (рис. 12, *в*) показало отсутствие локального подплавления зерен. Однородная микроструктура зоны состоит из мелкодисперсного феррита и перлита, а закалочных структур, как при ЭДО по первой схеме, обнаружено не было. Микроструктура металла за зоной контакта так же феррито-перлитная. Значения микротвердости представлены в табл. 1. Внутри контактной зоны наблюдали полосы различной кривизны, природа которых до конца не выявлена. Предположительно это линии скольжения, искаженные полусферическим отпечатком, или это отпечаток рельефа электрода, сформированный на образце в момент действия разряда тока.

Приведенные в настоящей работе данные показывают, что при ЭДО малоуглеродистой стали и ее сварных соединений имеет место образование локальных зон пластических деформаций высокой интенсивности, что должно повлиять на служебные характеристики тонколистовых металлических конструкций.

Выводы

Установлено, что ЭДО при одноосном растяжении образцов основного металла и сварных соединений стали Ст3 вызывает в материале падение деформирующего усилия в упругой и пластической областях нагружения, сопровождаемое развитием характерных полос Чернова-Людерса.

Установлено, что ЭДО инициирует в малоуглеродистой стали Ст 3 процессы образования местных пластических деформаций (полос Чернова-Людерса) в упругой и упругопластической областях растяжения материала.

Металлографический анализ образцов стали Ст20 после ЭДО показал, что в зоне электроимпульсного воздействия имеет место изменение феррито-перлитной структуры с формированием линий скольжения.

Исследовано влияние ЭДО на особенности формирования макропластических деформаций при одноосном растяжении основного металла и сварных соединений малоуглеродистой стали Ст3. Изучен механизм формирования полос Чернова-Людерса при одноосном растяжении образцов стали Ст3 в условиях электродинамического воздействия. Металлографический анализ образцов стали Ст20 показал, что при ЭДО имеет место эволюция ферритно-перлитной структуры с сопутствующим формированием линий скольжения в зоне обработки.

Ключевые слова: электродинамическая обработка, макропластические деформации, малоуглеродистая сталь, полосы Чернова-Людерса, одноосное растяжение, феррито-перлитная структура, микротвердость.

The effect of specimens of St3 steel base metal and welded joints with pulses of electric current on peculiarities of formation of macroplastic deformation in the joints subjected to uniaxial tension has been studied. An experimental procedure has been developed, which is used to investigate the mechanism of formation of Luders lines in uniaxial tension under the electrodynamic impact conditions. It is established that the characteristic simultaneous formation of plastic deformations induced by welding and current impact takes place in electrodynamic treatment of welded joints on steel St3. After research of specimens of low-carbon steel St20 was determined, that the line of slip take place after electrodynamic treatments.

Keywords: electrodynamic treatment, macroplastic deformation, low-carbon steel, Luders lines, uniaxial tension, flat blade-shaped specimen, ferrite and perlite structure, line of slip, microhardness.

1. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы / Ю. В. Баранов, О. А. Троицкий, Ю. С. Авраамов и др. – М.: МГИУ, 2001. – 844 с.
2. Лобанов Л. М. Влияние электродинамической обработки на напряженно-деформированное состояние теплоустойчивых сталей / Л. М. Лобанов, Н. А. Пашин, В. Ю. Скульский и др. // Автомат.сварка. – 2006. – № 5. – С. 28–32.
3. Лобанов Л. М. Влияние электродинамической обработки на напряженное состояние сварных соединений алюминиевого сплава АМг6 / Л. М. Лобанов, Н. А. Пашин, В. П. Логинов и др. // Автоматическая сварка. – 2007. – № 6. – С. 11–13.

II. Результати наукових досліджень

4. *Семашко Н. А.* Акустическая эмиссия при электроимпульсной деформации титановых сплавов / Н. А. Семашко, Р. Ф. Крупский, А. В. Купов и др. // *Материаловедение*. – 2004. – № 7 (Спецвыпуск). – С. 29–33.
5. *Механические свойства металлов* / М. Л. Бернштейн, В. А. Зеймовский. – М.: Металлургия, 1978. – 495 с.
6. *Головин Ю. И.* Образование кратера в вершине трещины под действием мощного локального электромагнитного поля / Ю. И. Головин, В. М. Финкель, А. А. Слетков // *Физика и химия обработки материалов*. – 1977. – № 3. – С. 18–23.
7. *Гудченко В. М.* Структурные изменения поверхностных слоев стали ШХ-15 в условиях пульсирующего контактного нагружения / В. М. Гудченко, В. Г. Лютцау // *Высокоскоростная деформация*. – М.: Наука, 1971. – С. 92–95.

УДК 621.762

А. Ф. Санін, И. С. Божко, Е. А. Джур

ДИФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ

Досліджено дифузійні процеси при спіканні порошків неіржавіючої сталі X18H15 з додаванням ферро-кремнію та Ni–Cr–Si–B-сплавів. Експериментально визначені особливості ущільнення матеріалу, який містить різну кількість лігатури. Встановлено, що дифузія атомів з рідкої фази у тверду є основним процесом, що контролює і визначає знак і величину об'ємних змін при спіканні пресовок із суміші порошків корозійностійкої сталі X18H15 і Ni–Cr–Si–B-лігатури.

Ключові слова: *неіржавіюча сталь, спікання, коефіцієнт дифузії, зсідання.*

Введение

Специфические возможности порошковой технологии обуславливают ее широкое внедрение в ракетно-космическое производство и инициацию исследований структурно-фазовых превращений с целью управления эксплуатационными характеристиками. Разработка способов получения высокоплотных изделий из порошковых сложнолегированных конструкционных нержавеющей сталей, которые бы удовлетворяли требованиям современного ракетостроения, занимает важное место в этом направлении.

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что высокие механические характеристики, в том числе износостойкость, в первую очередь определяются плотностью спеченных порошковых изделий и могут быть достигнуты при использовании спекания в присутствии жидкой фазы [1–3]. Тем не менее, процессы, происходящие при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами, к которым относятся и нержавеющей стали, сопровождающиеся образованием твердых растворов и промежуточных фаз, еще недостаточно изучены [3, 7].

Диаграмма состояния Fe–Si отражает наличие эвтектических составляющих, температура плавления которых не превышает температуры спекания нержавеющей сталей (1250–1300 °C) [4]. Известны результаты [5], свидетельствующие о росте усадки и физико-механических характеристик образцов из смеси порошков нержавеющей сталей и Ni–Cr–B–Si-сплавов в результате жидкофазного спекания. Однако, отсутствуют сведения о совместном легировании нержавеющей сталей ферро-кремнием и самофлюсующимися Ni–Cr–Si–B-сплавами.

Представленная работа посвящена изучению диффузионных процессов при жидкофазном спекании порошковой аустенитной стали X18H15 с добавлением ферро-кремния и самофлюсующихся Ni–Cr–Si–B-сплавов.

© Санін Анатолій Федорович, професор, докт. техн. наук Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара; Божко Сергій Анатолійович, доцент, канд. техн. наук; Джур Євгеній Олексійович, професор, докт. техн. наук, завідувач кафедри того ж інституту.

Результаты и обсуждение

Использовали порошок нержавеющей стали X18H9T, полученный гидридно-кальциевым восстановлением, средний размер частиц составляет 100 мкм; порошок ферро-кремния, содержащий 56% кремния, с размером частиц менее 40 мкм, полученный механическим дроблением и размолотом ферро-сплава; порошок распыленного самофлюсующегося сплава на основе Ni–Cr–Si–B, с размером частиц менее 40 мкм и твердостью до 65 HRC.

Перераспределение легирующих элементов в процессе жидкофазного спекания оценивали по изменению микротвердости образцов, содержащих 2,5% лигатуры, после спекания при 1270 °С в интервале изотермических выдержек от 0,25 до 4 ч. Микротвердость измеряли от края частицы лигатуры до тех пор, пока ее значения становились неизменными и равными микротвердости матрицы. На основании измерения микротвердости было рассчитано изменение относительной концентрации легирующих элементов между Ni–Cr–Si–B лигатурой и сталью. Анализ результатов измерения относительной концентрации легирующих элементов в аустенитной матрице (рис. 1) показал, что при малом времени изотермических выдержек наблюдается значительный градиент концентрации между лигатурой и аустенитной сталью. Увеличение длительности спекания способствует перераспределению легирующих элементов, выравниванию значений концентрации по сечению спекаемого материала, что приводит к увеличению микротвердости аустенитной матрицы.

Изменение относительной концентрации между лигатурой и основным металлом удовлетворительно аппроксимируется выражением:

$$C/C_0 = K \exp(-\Psi x), \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация атомов лигатуры в аустенит; C — текущее значение концентрации; x — расстояние от края частицы лигатуры до точки измерения микротвердости; K, Ψ — постоянные.

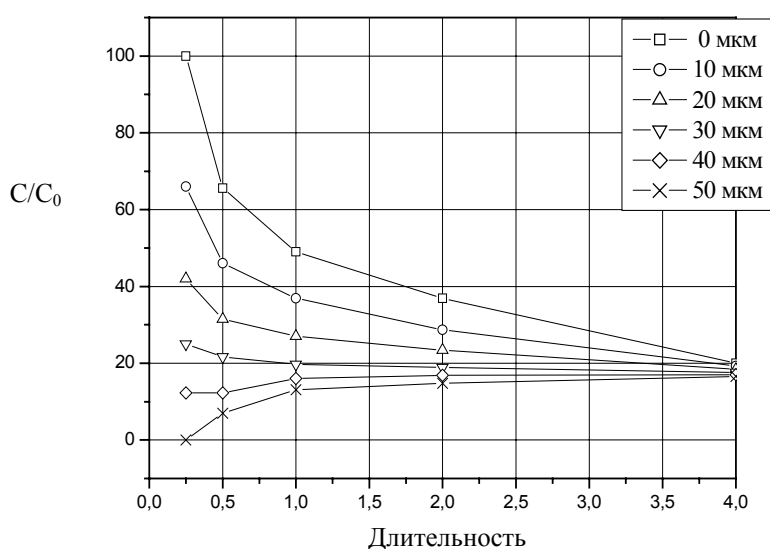


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации легирующих элементов от длительности жидкофазного спекания и расстояния от частицы лигатуры

Коэффициент K изменяется в пределах от 50 до 100, Ψ — от 0,05 до 0,03.

Расчет коэффициентов диффузии, выполненный через интеграл ошибок Гауса соотношением:

$$C/C_0 = \exp(x/2\sqrt{Dt}), \quad (2)$$

где C — концентрация за время t после начала диффузии на расстоянии x от поверхности раздела.

Расчеты показывают, что коэффициент диффузии при жидкофазном спекании определяется физико-химическими процессами взаимодействия между твердой и жидкой фазами и уменьшается с увеличением длительности изотермической выдержки от $2,77 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ в начале спекания до $1,13 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ в конце.

Результаты исследований кинетики усадки порошковых коррозионностойких сталей при жидкофазном спекании при температуре 1270°C свидетельствуют о наличии двух временных интервалов, для которых характерны разные закономерности макроструктурных изменений.

Первый интервал соответствует возникновению расплава, его растеканию по поверхности твердых частиц и образованию контакта с нержавеющей сталью. Его длительность зависит от содержания легкоплавкого компонента в смеси, исходной пористости образцов, размеров частиц твердой фазы, температуры спекания и составляет несколько минут. Увеличение пористости способствует растеканию жидкой фазы. Уменьшение среднего размера частиц приводит к увеличению суммарной площади взаимодействия твердого и жидкого компонентов и обуславливает сокращение длительности первой стадии, вероятно, в результате увеличения диффузионной подвижности атомов. Главной отличительной чертой этой стадии является рост объема прессовок.

Во втором временном интервале спекания системы X18H15 — Ni—Cr—Si—B происходит усадка порошковых тел. Вторая стадия имеет место только в том случае, если при температуре спекания в равновесном состоянии состав смеси попадает в область твердо-жидкого состояния. При недостаточном количестве лигатуры (меньше 2,5%) процесс спекания может завершиться одним только ростом.

При малом содержании лигатуры в местах первичного размещения Ni—Cr—Si—B-фазы образуются поры, что может быть следствием развития эффекта Киркендалла и свидетельствует о проникновении жидкой фазы в твердую матрицу.

Увеличение массовой концентрации лигатуры в смеси до 10% качественно не изменяет ход кривой уплотняемости на начальных стадиях спекания.

Определенные экспериментально особенности уплотнения материала, содержащего разное количество лигатуры, коррелируют с результатами теоретических исследований процесса спекания [2]. Перегруппировка частиц твердой фазы возможна, если относительное содержание жидкой фазы (в виде прослоек на поверхности частиц) превышает $\xi_{\text{кр}} = 0,021$. С учетом теоретической плотности стали (7870 кг/м^3) и материала лигатуры (6150 кг/м^3) легко определить, что это значение отвечает относительному содержанию легкоплавкого компонента 1,64%. Это означает, что при содержании лигатуры меньше этого значения появление расплава не сопровождается коллективным массопереносом твердых частиц порошка нержавеющей стали, и первая

стадия классического жидкофазного спекания — перегруппировка частиц — не развивается, усадка отсутствует.

Появление же расплава активизирует диффузионные процессы, что приводит к растворению твердой фазы в жидкой, переносу атомов через жидкие прослойки и их осаждение на поверхности твердых частиц. Вместе с этим атомы из жидкой фазы диффундируют в твердую, что характерно для второй стадии классического жидкофазного спекания. При этом, чем меньше толщина прослойки жидкости, тем больше скорость переноса атомов через нее. Атомы элементов, входящих в состав стали и легатуры, образуют фазы, содержащие бор и кремний; степень легированности аустенита повышается. Проявлением на макроуровне образования дисперсных фаз с объемом решетки большим, чем у стальной матрицы в исходном состоянии, а также изменения объема решетки аустенита приводят к росту материала. Дополнительный вклад в рост прессовки вносят также распирающие усилия, которые имеют характер “давления кристаллизации”.

Увеличение содержания легатуры, а значит и жидкости при спекании, выше некоторого критического значения приводит к перегруппировке твердых частиц, сопровождающейся усадкой. Кроме того, диффузионный перенос атомов через прослойки большей толщины затрудняет образование новых фаз в начальный интервал времени спекания.

Исследования микроструктуры показали, что на стадии роста спекаемых заготовок после появления жидкой фазы в местах ее контакта с коррозионностойкой сталью происходит локальное диспергирование частиц твердой фазы, что подтверждает вышеизложенное. Взаимодействие распространяющейся жидкой фазы с частицами стали X18H15, которые находятся в твердой фазе, осуществляется преимущественно по границам зерен. Это приводит к образованию вдоль них прослоек расплава и распаду частиц на отдельные фрагменты. При определенной длительности изотермической выдержки происходит усадка прессовок и насыщение расплава Ni–Cr–Si–B-легатурой. Между твердой и жидкой фазами устанавливается химическое равновесие, при котором становится возможным рост зерен путем перекристаллизации через расплав, то есть за счет растворения более мелких зерен и роста крупных, и формируется полиэдрическая структура.

Анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований показывает, что развитие разных стадий жидко-фазного спекания и величина усадки зависят от содержания жидкой фазы и толщины прослоек расплава между частицами твердой фазы и по границам зерен.

При спекании материалов, которые являются смесью порошков взаимодействующих систем с полной растворимостью, жидкая фаза образуется сначала в местах нахождения частиц легкоплавкого компонента, а затем распространяется по свободной поверхности твердых частиц нержавеющей стали. Если относительное содержание расплава превышает критическое, то может наблюдаться дезинтеграция частиц твердой фазы в результате образования жидких прослоек на границах зерен.

Согласно термодинамическим оценкам [6], при взаимной диффузии двух неограниченно растворимых металлов в твердом состоянии выигрыш в свободной энергии выходит больше, если в соседние решетки перескакивает атом, который принадлежит металлу с более слабыми межатомными связями. Перенос этой зависимости на случай взаимодействия твердой и жидкой фаз приводит к выводу, что она должна начинаться с возникновения подавляющего диффузионного потока атомов из жидкого металла в твердый. Проникновение атомов из расплава

изменяет состав твердой фазы так, что температура плавления ее поверхностного слоя по сравнению с матрицей и исходным состоянием будет сниженной. Таким образом, уменьшение межатомных сил сцепления в решетках в присутствии атомов второго компонента вызывает снижение энергетического барьера перехода атомов твердой фазы в расплав.

Такой механизм перехода твердого металла матрицы X18H15 в контактирующий с ним жидкий металл Ni–Cr–Si–В-лигатуры в процессе контактного плавления подтверждается тем, что на поверхности твердых частиц нержавеющей стали, прилегающих к жидкой фазе, по данным измерений микротвердости образуются области твердых растворов. При этом микротвердость переходной зоны (2020 МПа) выше микротвердости лигатуры (1350 МПа), что, вероятно, связано с обогащением переходной зоны атомами лигатуры (рис. 2).

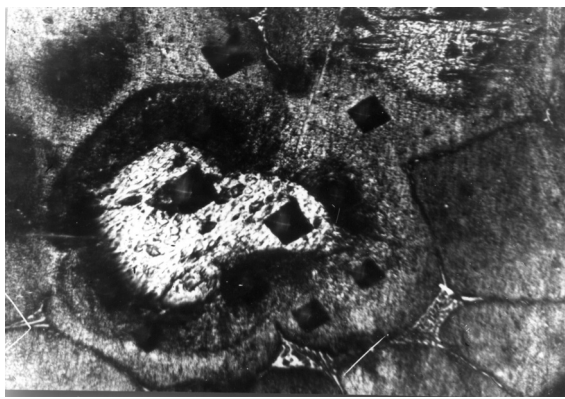


Рис. 2. Микроструктура переходной зоны материала на основе коррозионностойкой стали; $\times 500$

Равномерность распределения частиц растёт с увеличением длительности спекания до двух часов и в последующем почти не изменяется.

Таким образом, диффузия атомов из жидкой фазы в твердую является основным процессом, контролирующим и определяющим знак и величину объемных изменений при спекании прессовок из смеси порошков коррозионностойкой стали X18H15 и Ni–Cr–Si–В-лигатуры.

Выводы

Предложен механизм формирования структуры и установлена температурно-временная область существования жидкой фазы при спекании, что дает возможность управлять процессом получения материалов на основе порошка коррозионностойкой стали X18H15 с требуемым комплексом физико–механических свойств.

Исследованы диффузионные процессы при спекании порошков нержавеющей стали X18H15 с добавлением ферро-кремния и Ni–Cr–Si–В-сплавов. Экспериментально определены особенности уплотнения материала, который содержит разное количество лигатуры. Установлено, что диффузия атомов с жидкой фазы в твердую, является основным процессом, что контролирует и определяет знак и величину объемных изменений при спекании прессовок из смеси порошков коррозионно-стойкой стали X18H15 и Ni–Cr–Si–В-лигатуры.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, спекание, коэффициент диффузии, усадка.

The diffusion processes during sintering of stainless steel 18Cr15Ni powders with the addition of ferrosilicon and Ni–Cr–Si–B alloys. Peculiarities of material sealing which contains a different number of alloying composition are experimentally determined. It was established that the diffusion of atoms from the liquid phase in solid is a fundamental process that controls and determines the sign and magnitude of volume changes during sintering of compact of powders blend from corrosion-resistant steel and 18Cr15Ni Ni–Cr–Si–B alloying composition.

Keywords: *stainless steel, sintering, diffusion coefficient, shrinkage.*

1. *Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении: сб. научн. тр. – К.: Ин-тут проблем материаловедения АН УССР, 1988. – 182 с.*
2. *Мироненко П. А. Износостойкие материалы на основе нержавеющей сталей, полученные методом порошковой металлургии / П. А. Мироненко, С. Л. Каныгин // Космічна наука і технологія. – 2002. – Т. 8. – С. 130–132.*
3. *Савицкий А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.*
4. *Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.*
5. *Пат. № 53157А Україна, МКИ С22С33/02. Спосіб одержання спеченого зносостійкого матеріалу на основі порошку аустенітної нержавіючої сталі / П. О. Мироненко, Є. О. Джур, А. Ф. Санін, С. А. Божко, С. А. Канигін, Л. Л. Щеглова (Україна). – Бюл. № 1. – 1 с.*
6. *Гегузин Я. Е. Физика спекания – М.: Наука, 1984. – 312 с.*
7. *Еременко В. Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. – К.: Наук. думка, 1968. – 123 с.*

УДК 621.762.4

В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов

ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОВАЛЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вивчена міцність та електрофізичні властивості гарячепресованих матеріалів на основі ковалентних сполук Si_3N_4 , SiC, B_4C в залежності від складу матеріалів. Отриманий щільний керамічний матеріал системи Si_3N_4 -MgO-3% TiN-1,7% Mo, який поєднує високу міцність та низький електроопір, і придатний для використання в якості нагрівних елементів.

Встановлено, що в матеріалах системи SiC- B_4C -TiC при збільшенні вмісту TiC до 10,1% питомий електроопір знижується до 7×10^{-2} Ом·м, міцність змінюється незначно, а в'язкість руйнування (K_{Ic}) зростає до $3,8$ МПа·м^{1/2}. Розроблений матеріал придатний для використання в якості фільтр для отримання базальтових волокон.

Показано, що в керамічному матеріалі, отриманому гарячим пресуванням з реакційним спіканням системи B_4C -TiH₂, збільшення вмісту TiH₂ до 9% приводить до зниження твердості на 16%, питомого електроопору на порядок до $2,7 \times 10^{-2}$ Ом·м, мало впливає на $R_{bt} = 480-500$ МПа, підвищує K_{Ic} з $3,8$ МПа·м^{1/2} до $6,0$ МПа·м^{1/2}, а коефіцієнт термічного розширення з $2,7 \times 10^{-6}/K$ до $5,2 \times 10^{-6}/K$.

Ключові слова: нітрид кремнію Si_3N_4 , карбід бору B_4C , карбід кремнію SiC, гаряче пресування, твердість, межа міцності при згині, тріциностійкість, електроопір, коефіцієнт термічного розширення.

Введение

Керамика может использоваться для изготовления износостойких деталей насосов для перекачки абразивных и агрессивных жидкостей, фильер, сопел пескоструйных аппаратов, газовых горелок и т. д.

Ковалентным карбидам, боридам и нитридам присуща наивысшая твердость, термостойкость и химическая инертность [1–6]. Керамические материалы на их основе во многом выигрывают не только за счет термо-, износо- и коррозионной стойкости, но и вдвое меньшего по сравнению со сталью удельного веса. Однако широкое использование керамических материалов во многом сдерживается из-за плохой спекаемости ковалентных соединений, низкой прочности и хрупкости.

На сегодняшний день предпочтительной промышленной технологией получения плотных и прочных материалов на основе ковалентных соединений является горячее прессование. Часто для активации горячего прессования используются добавки углерода, металлов, карбидов, оксидов, образующих жидкую фазу и способствующих усадке.

Возрастает интерес к многофункциональным материалам, сочетающим свойства керамики и ее специальные электрофизические и термические свойства. В Институте сверхтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины созданы керамические материалы на основе ковалентных соединений Si_3N_4 , B_4C , SiC многофункционального назначения. Для

© Івженко В'ячеслав Володимирович, канд.техн.наук, завідувач НТЦ № 11/2 Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, Кайдаш Оксана Миколаївна канд. техн. наук, ст. наук. співр., Сарнавська Галина Федорівна, Попов Володимир Олександрович пров. інженери, співробітники того ж інституту.

получения материалов с заданными электрофизическими свойствами проведено моделирование их структуры и свойств.

Объект исследования – процессы горячего прессования под давлением до 30 ГПа порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--Mo}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN--Ni}$, $\text{SiC--B}_4\text{C--TiC}$, $\text{B}_4\text{C--TiH}_2$ для получения плотных керамических материалов с заданными функциональными свойствами.

Цель — исследовать особенности формирования структуры, фазового состава при горячем прессовании и их взаимосвязь с физико–механическими свойствами полученных материалов на основе Si_3N_4 , SiC и B_4C электротехнического и конструкционного назначения.

Литературные сведения

Обзор большого массива публикаций за последние 30 лет, посвященных нитриду кремния, проведен в [7]. Наиболее перспективны керамические материалы из нитрида кремния для использования в деталях и узлах высокотемпературной техники из-за высокой термостойкости, жаростойкости, жаропрочности вплоть до 1500 °С. В связи с преимущественно ковалентным характером связей в Si_3N_4 , а также его значительной диссоциацией при температурах свыше 1600 °С для уплотнения материала используют оксиды магния, алюминия, иттрия, образующие жидкую фазу с нитридом и оксидом кремния [3, 7]. Применение технологии горячего прессования позволяет получать практически беспористые материалы на основе Si_3N_4 . Для получения керамических горячепрессованных деталей сложных форм используют различные способы обработки материалов: механические, химические, оптические, электрофизические.

Нитрид кремния является диэлектриком с высоким удельным электросопротивлением ($\rho > 10^{13}$ Ом·м при температуре 20 °С) [3]. Из литературы известно, что для электроискровой обработки нитридокремниевых материалов наиболее перспективны материалы системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ [8]. При содержании TiN > 15% (мас.) они обладают высокой электропроводностью, однако прочность композита при этом снижается. Нашими исследованиями установлено, что максимальная прочность в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ достигается при концентрации нитрида титана 5–10% (мас.) (3–6% (об.)) [9]. При этом важен однородный характер распределения включений нитрида титана в нитридокремниевой матрице.

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств SiC, керамика широко востребована в машиностроении, атомной энергетике, в металлургической, пищевой, химической и нефтедобывающей промышленности. Получение плотных материалов из карбида кремния затруднено из-за низкой пластичности [5, 6]. Однако они наиболее перспективны как недорогие нагревательные элементы, пары трения, уплотнения [6] и в последнее время как ударопрочные элементы [10]. Активаторами спекания обычно являются металлы, C, B, B_4C , SiB_6 , способствующие уплотнению при температурах 1900–2100 °С [11].

Среди тугоплавких соединений карбид бора выделяется своей высокой твердостью [12], он третий по твердости из известных материалов после алмаза и кубического нитрида бора [2, 4]. В связи с этим B_4C применяется как абразив, в частности, в шлифовальных и полировальных кругах. Благодаря превосходной износостойкости карбид бора успешно используется в узлах насосов для перекачки абразивных сред, в соплах для

аэро- и гидроабразивной обработки, резцах, фильерах, прецизионных измерительных инструментах. Способность поглощать нейтроны без образования долго живущих радионуклидов позволяет применять B_4C в атомной промышленности. Карбид бора эффективно используется в качестве баллистической защиты, так как сочетание высокой твердости, высокого модуля упругости и низкой плотности дает материал с чрезвычайно высокой удельной энергией разрушения [10].

Методика эксперимента

В работе использовали Si_3N_4 , полученный в Макеевском филиале ОКБ ИПМ НАН Украины самораспространяющимся высокотемпературным синтезом и содержащий около 100% $\beta-Si_3N_4$. Исходный порошок размалывали до удельной поверхности $6,2 \text{ м}^2/\text{г}$ в вибромельнице M10 в среде спирта. В качестве уплотняющей добавки использовали порошок MgO (до 5%^{***}), в качестве электропроводящих добавок — порошки TiN плазмохимического синтеза производства ИНХ АН Латвии (до 3%), Mo и Ni .

Порошок B_4C , полученный на Запорожском абразивном комбинате (ЗАК) углетермическим восстановлением борного ангидрида, размалывали до удельной поверхности $4,5 \text{ м}^2/\text{г}$ в шаровой мельнице, футерованной карбидом бора с мелющими телами из карбида бора. Для активации уплотнения применяли гидрид титана (ТУ 48-10-5-76). Смеси B_4C-TiH_2 готовили смешиванием компонентов в среде этилового спирта в стальных барабанах керамическими телами из карбида бора. Содержание TiH_2 изменялось от 0 до 8,9%.

Использовали порошок SiC производства Запорожского абразивного комбината (ЗАК) со средним размером частиц 5 мкм. Для активации уплотнения добавляли до 8% B_4C (ЗАК) и TiC производства Донецкого завода химреактивов.

Горячее прессование образцов проводили в графитовых пресс-формах при температуре 1700–1800 °С (для Si_3N_4), 2200 °С (для B_4C), 2100 °С (для SiC). Измерение твердости по Виккерсу HV (при нагрузке 150Н) и по Кнупу HKN (при нагрузке 5Н) проводили на цифровом микротвердомере Matsuzawa MXT70. Предел прочности при изгибе R_{bm} определяли методом трехточечного изгиба призматических образцов размером $5 \times 5 \times 40 \text{ мм}$ при расстоянии между опорами 30 мм и скорости нагружения $3 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$. Определение трещиностойкости (вязкости разрушения K_{Ic}) проводили по методу Эванса–Чарльза по длине радиальных трещин с углов отпечатка индентора Виккерса. Удельное электросопротивление образцов материалов измеряли четырехточечным методом при постоянном токе [13]. Ошибка измерений не превышала 10%. Коэффициент термического расширения материалов определялся в температурном интервале 300–800 К на термическом анализаторе 1090 фирмы "Du Pont".

Результаты и их обсуждение

В качестве матричного материала использована композиция Si_3N_4-MgO . Для обеспечения необходимой электропроводности горячепрессованного нитрида кремния при малых концентрациях электропроводной фазы в

*Здесь и далее приведены % (об.).

исходную шихту, содержащую 3% TiN плазмохимического синтеза, вводили до 3% Mo и Ni.

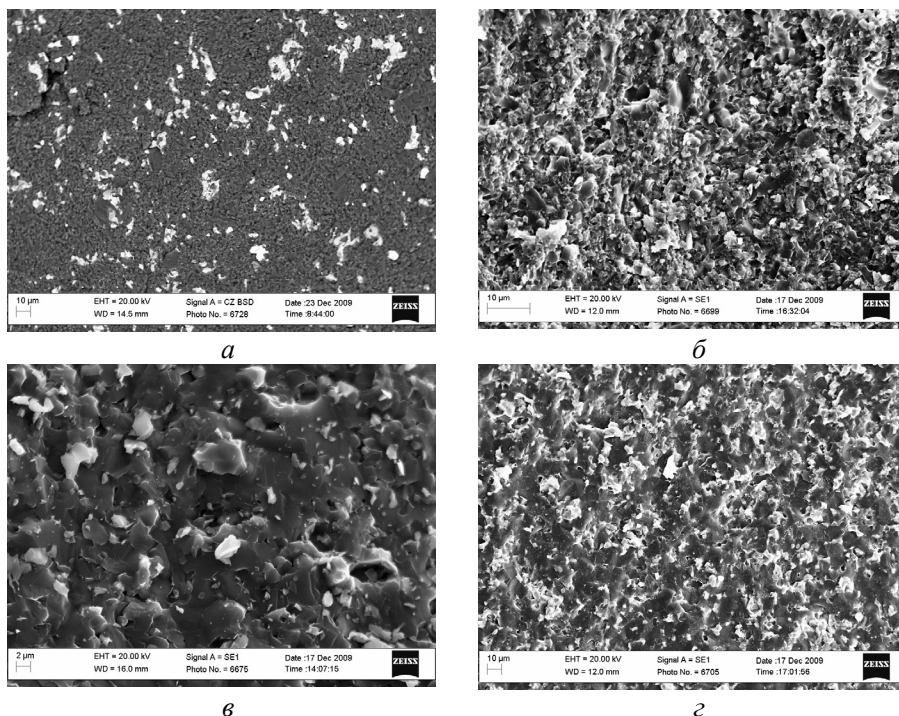


Рис. 1. Поверхность излома материалов: а — 94,3% ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$)–3,0% TiN–2,7% Mo; б — 93,9% ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$)–3,0% TiN–3,1% Ni; в — 93,4% ($\text{SiC--B}_4\text{C}$)–6,6% TiC; г — 91,1% $\text{B}_4\text{C--8,9\% Ti}$. % (по объему)

Структура нитридокремниевых материалов состоит из зерен нитрида кремния, оксидных межзеренных фаз и электропроводящих включений с высокими температурой плавления и химической стойкостью (рис. 1, а, б). Нитрид титана, молибден и никель на изломе выглядят как светлые фазы, которые находятся между серыми зернами нитрида кремния. Размер включений составляет 5–8 мкм, а их содержание не превышает 6%. Характер разрушения хрупкий, главным образом интеркристаллитный.

Результаты исследования зависимости удельного электросопротивления горячепрессованных материалов системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--TiN--Me}$ от концентрации молибдена и никеля в исходной шихте представлены на рис. 2 а, а их влияние на предел прочности при изгибе на рис. 2, б. Оптимальное соотношение свойств (достаточно высокая прочность и необходимая электропроводность) наблюдается в материале, полученном из шихты, содержащей 1,5–1,7% Mo. При более высоких концентрациях Mo прочность материала падает. Использование Ni также позволит получить необходимую для электроискровой обработки электропроводность материала при малых концентрациях (до 3%). Однако предел прочности при изгибе горячепрессованного нитрида кремния с добавками Ni существенно уменьшается, что, вероятно, связано с отрицательным влиянием на прочность образующихся силицидов никеля.

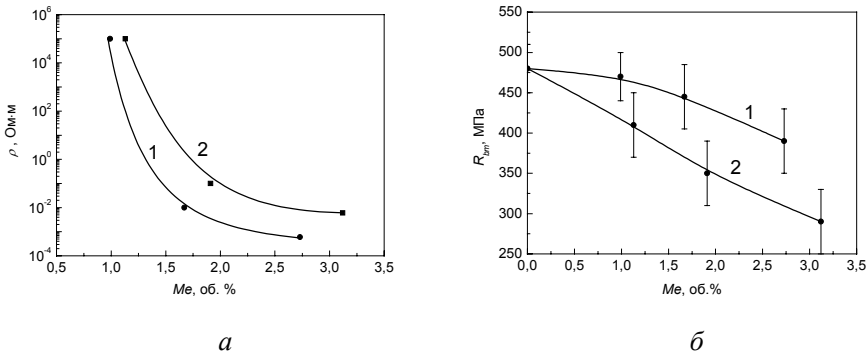


Рис. 2. Зависимость удельного электросопротивления ρ (а) и предела прочности при изгибе R_{bm} (б) от количества добавок металлов Mo (1) и Ni (2) в материал 97% (Si_3N_4 –MgO)–3% TiN–х% Me.

В результате был получен материал системы Si_3N_4 –MgO–TiN–Mo, пригодный для нагревателей.

Получены горячепрессованные материалы на основе карбида кремния, легированные B_4C и TiC. Для активации уплотнения использовали добавки карбида бора, а для повышения электропроводности и прочностных свойств — карбида титана. Структура материала состоит из серых зерен матричной фазы карбида кремния и светлых включений карбида и диборида титана размером до 5 мкм (рис. 1, в). Пористость горячепрессованного материала составляет 3–6% и возрастает с увеличением содержания TiC. Излом хрупкий и в большинстве случаев внутризеренный.

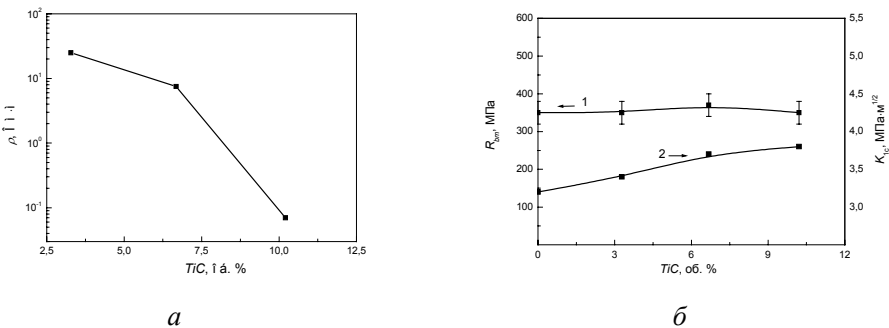


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления ρ (а) предела прочности при изгибе R_{bm} (1) и трещиностойкости K_{IC} (2) горячепрессованных материалов системы SiC – B_4C –TiC от концентрации электропроводной добавки карбида титана.

Исследовано изменение электрофизических и механических свойств материалов на основе карбида кремния с добавками карбидов бора и титана в зависимости от состава (рис. 3 а, б). Установлено, что удельное электросопротивление материалов снижается с 25 до 0,07 Ом·м при увеличении содержания TiC с 3,3 до 10,1%. Предел прочности при изгибе (~350 МПа) изменяется незначительно, а вязкость разрушения возрастает на 20% до 3,8 $MPa \cdot m^{1/2}$. Разработанный высокотемпературный износостойкий материал пригоден для использования в качестве фильер для получения базальтовых волокон.

Широкое использование B_4C -керамики сдерживается из-за плохой спекаемости и низкой трещиностойкости ($2,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Чтобы улучшить эти характеристики, были использованы добавки гидрида титана до 9%. Установлено, что реакционное спекание порошковой системы B_4C – TiH_2 под давлением приводит к образованию структуры, состоящей из зерен карбида бора размером 5–12 мкм, межзеренной фазы диборида титана и небольших округлой формы пор, присутствующих на границах зерен (рис. 1, з). В зернах B_4C наблюдается образование значительного количества двойников. По границам зерен в результате реакционного спекания происходит образование мелкодисперсных фаз TiB_2 [14]. Диборид титана на изломе материала выглядит как светлая фаза и находится в тонких прослойках (0,2–0,5 мкм) между зернами и в более крупных скоплениях в стыках зерен (2–5 мкм), что способствует увеличению трещиностойкости.

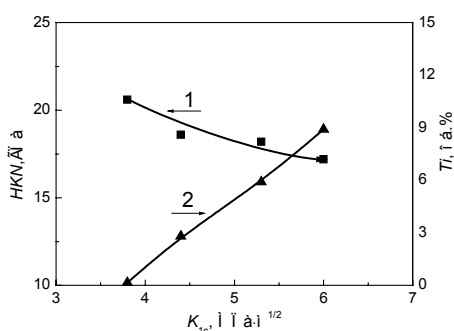


Рис. 4. Зависимость твердости по Кнупу H_{KN} и трещиностойкости K_{Ic} (1) горячепрессованных материалов на основе B_4C и влияние на свойства количества уплотняющей добавки TiH_2 (2)

Высокой твердостью $H_{KN} 20,6 \text{ ГПа}$ обладает поликристаллический материал B_4C без добавок, и она снижается до $17,2 \text{ ГПа}$ при увеличении содержания TiH_2 (рис. 4). По литературным данным известно, что твердость по Кнупу для поликристаллического B_4C не превышает 20 ГПа [15]. Плавное снижение твердости композитов, возможно, связано с появлением в микроструктуре прослоек свободного углерода. Снижение твердости одновременно сопровождается повышением трещиностойкости на 60% до $6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Обратнo-пропорциональная зависимость твердости и трещиностойкости хорошо известна для керамических материалов [10]. Прочность полученных материалов мало зависит от введения в шихту гидрида титана, но разброс значений возрастает вдвое.

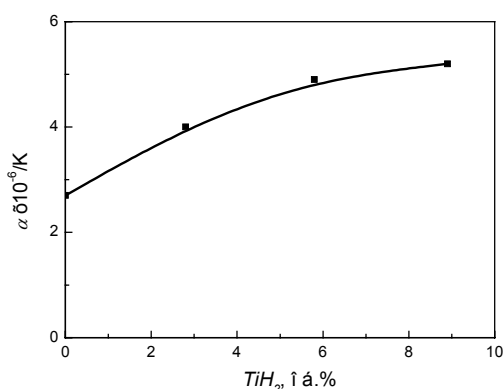


Рис. 5. Зависимость коэффициента термического расширения ($\alpha \times 10^{-6}/K$) материалов на основе карбида бора от количества уплотняющей добавки TiH_2

На рис. 5 представлена зависимость коэффициента термического расширения (КТР) композитов на основе карбида бора, который сопоставим со значением $2,6 \times 10^{-6}/K$, известным из литературы [16]. КТР диборида титана выше и в интервале температур 20–500 °C составляет $6,7 \times 10^{-6}/K$, возрастая до $8,2 \times 10^{-6}/K$ при 500–1000 °C, поэтому следует ожидать повышения коэффициента термического расширения композита с увеличением содержания диборидной фазы. Исследования показали, что с увеличением концентрации добавки коэффициент термического расширения возрастает на 90% (с $2,7 \times 10^{-6}/K$ до $5,2 \times 10^{-6}/K$).

Выводы

Изучены прочностные и электрофизические свойства горячепрессованных материалов на основе ковалентных соединений Si_3N_4 , SiC, B_4C в зависимости от состава материалов. Получен плотный керамический материал системы Si_3N_4 –MgO–3% TiN–1,7% Mo, пригодный для использования в качестве нагревательных элементов. Он состоит из непроводящей матрицы Si_3N_4 и включений электропроводных фаз TiN и Mo. Сочетание в материале высокого предела прочности при изгибе (450–500 МПа) и низкого удельного электросопротивления 10^{-2} Ом · м обеспечивает возможность применения электроискровой обработки. Добавки никеля в исходную шихту негативно влияют на прочность горячепрессованного материала на основе нитрида кремния.

Установлено, что в термо- и износостойких материалах системы SiC– B_4C –TiC при увеличении содержания TiC с 3,3 до 10,1% (об.) пористость возрастает с 3 до 6%, удельное электросопротивление снижается с 25 до 7×10^{-2} Ом · м, предел прочности при изгибе (~350 МПа) изменяется незначительно, а вязкость разрушения возрастает на 20% до $3,8$ МПа · м^{1/2}. Разработанный материал пригоден для использования в качестве фильера для получения базальтовых волокон.

Структура керамического материала, полученного горячим прессованием с реакционным спеканием системы B_4C – TiH_2 , состоит из зерен B_4C размером 5–12 мкм, включений TiB_2 — до 5 мкм и небольших пор округлой формы.

Показано, что увеличение содержания TiH_2 до 9% приводит к снижению твердости на 16%, удельного электросопротивления на порядок до $2,7 \times 10^{-2}$ Ом · м, незначительно влияет на предел прочности при изгибе (480–500 МПа), повышает трещиностойкость с $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а коэффициент термического расширения с $2,7 \times 10^{-6}/\text{К}$ до $5,2 \times 10^{-6}/\text{К}$.

Авторы благодарят за помощь в измерении твердости и трещиностойкости к. т. н. С. Н. Дуба и в измерении КТР материалов инженера Л. М. Бологову (Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины).

Изучены прочностные и электрофизические свойства горячепрессованных материалов на основе ковалентных соединений Si_3N_4 , SiC, B_4C в зависимости от состава материалов. Получен плотный керамический материал системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--3\%TiN--1,7\%Mo}$, сочетающий высокую прочность и низкое электросопротивление, и пригодный для использования в качестве нагревательных элементов.

Установлено, что в материалах системы SiC– B_4C –TiC при увеличении содержания TiC до 10,1% удельное электросопротивление снижается до 7×10^{-2} Ом·м, прочность изменяется незначительно, а вязкость разрушения (K_{Ic}) возрастает до $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Разработанный материал пригоден для использования в качестве фильера для получения базальтовых волокон.

Показано, что в керамическом материале, полученном горячим прессованием с реакционным спеканием системы B_4C –TiH₂, увеличение содержания TiH_2 до 9% приводит к снижению твердости на 16%, удельного электросопротивления на порядок до $2,7 \times 10^{-2}$ Ом·м, мало влияет на $R_{bm} = 480\text{--}500 \text{ МПа}$, повышает K_{Ic} с $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, а коэффициент термического расширения с $2,7 \times 10^{-6}/\text{К}$ до $5,2 \times 10^{-6}/\text{К}$.

Ключевые слова: нитрид кремния Si_3N_4 , карбид бора B_4C , карбид кремния SiC, горячее прессование, твердость, предел прочности при изгибе, трещиностойкость, электросопротивление, коэффициент термического расширения.

The strength and electrical properties of hot-pressed materials based on covalent compounds Si_3N_4 , SiC, B_4C depending on the composition of materials has been studied. Was received a dense ceramic material of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO--3\%TiN--1,7\%Mo}$ system, which combines high strength and low electrical resistance, and suitable for use as heating elements.

Was established that in the material of SiC– B_4C –TiC system with increases of content TiC up to 10,1% the resistivity decreases to 7×10^{-2} Ohm·m, the strength varies slightly, and fracture toughness (K_{Ic}) increases to $3.8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Developed material is suitable for use as a die to produce basalt fibers.

It is shown that the ceramic material obtained by hot pressing with the reaction sintering of B_4C –TiH₂, increase of TiH₂ up to 9% leads to a decrease of hardness on 16%, the resistivity on the order of up to $2,7 \times 10^{-2}$ Ohm·m, has little effect on $R_{bm} = 480\text{--}500 \text{ МПа}$, increases K_{Ic} from $3,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ up to $6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, and the coefficient of thermal expansion from $2,7 \times 10^{-6}/\text{К}$ to $5,2 \times 10^{-6}/\text{К}$.

Keywords: silicon nitride Si_3N_4 , boron carbide B_4C , silicon carbide SiC, hot pressing, hardness, flexural strength, fracture toughness, electrical resistivity, thermal expansion coefficient.

1. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials III. Ceramic Engineering and Science Proceedings / Editors by T. Ohji, M. Singh. – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, Inc. – 2010. – Vol. 30, No. 8. – 246 p.*

2. *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and application* / Editors by H. Pierson – Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publication. – 1996. – 340 p.
3. Андрієвський Р. А. Нитрид кремнія и материалы на его основе / Р. А. Андрієвський, И. И. Спивак. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
4. Кислый П. С. Карбид бора / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарук и др. – К.: Наук. думка, 1988. – 216 с.
5. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: Металлургия, 1977. – 217 с.
6. Гнесин Г. Г. Износостойкость керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния // Порошковая металлургия. – 1993. – № 5. – С. 3–8.
7. Riley F. Silicon Nitride and Related Materials // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, No. 2. – P. 245–265.
8. Guo Z. Microstructure and electrical properties of Si_3N_4 -TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering / Z. Guo, G. Blugan, R. Kirchner et al. // Ceramics International. – 2007. – Vol. 33. – No. 7. – P. 1223–1229.
9. Івженко В. В. Влияние добавок TiN, Mo, Ni на электросопротивление и прочность горячепрессованного нитрида кремния // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: сб. научн. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 475–478.
10. Karandikar P. G. A review of ceramics for armor applications / P. G. Karandikar, G. Evans, S. Wong et al. // Advanced in Ceramic Armor IV. Ceramic Engineering and Science Proceedings. – Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley and Sons, Inc. – 2009. – Vol. 29, No. 6. – 242 p.
11. Prochaska S. Effect of Boron and Carbon on sintering of SiC / S. Prochaska, R. M. Scanlan // J. Amer. Ceram. Soc. – 1975. – Vol. 58 – P. 2–6.
12. Niihara K. The Effect of Stoichiometry on Mechanical Properties of Boron Carbide / K. Niihara, A. Nakahira, T. Hirai // J. Amer. Cer. Soc. – 2006. – Vol. 67, No.1. – P. 13–14.
13. Глазов В. М. Методы исследования термоэлектрических свойств полупроводников / В. М. Глазов, А. С. Охотин. – М.: Атомиздат, 1969. – 174 с.
14. Івженко В. В. Особенности формирования структуры и свойств в системе B_4C - TiH_2 при реакционном спекании под давлением / Івженко В. В., Кайдаш О. Н., Сарнавская Г. Ф. и др. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 1. – С. 17–35.
15. *Advanced in Ceramic Armor IV. Ceramic Engineering and Science Proceedings* / Editors by T. Ohji, A. Wereszczak – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, Inc., – 2009. – Vol. 29, No. 6. – 242 p.
16. Макаренко Г. Н. Твердые материалы на основе карбида бора / Г. Н. Макаренко, Э. В. Марек // Высокотемпературные карбиды. – К.: Наук. думка, 1975. – С. 165–169.

УДК 541.13

О. Н. Мустьяца, В. Н. Янкович

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ХАЛЬКОГЕНИДНО-ОКСИДНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Халькогенідно-оксидні сполуки металів, що складають основу мінеральної сировини кольорової металургії, є електронно-йонними провідниками із суттєвою, а в деяких випадках визначаючою часткою (30–90%) електронної провідності. Тому апіорі неможливим є ефективний електрохімічний розклад розплавів із такою природою провідності.

Керування природою провідності таких систем здійснюється за допомогою домішок йонної природи (гетерополярних добавок), які трансформують природу провідності і підвищують електрохімічні характеристики.

Переробка халькогенідно-оксидної сировини за допомогою електролізу її розплавів дозволила б інтенсифікувати виробництво кольорових металів, значно покращити екологію та економічну сторону металургії кольорових металів.

Використовуючи величезний статистичний матеріал і можливість керування природою провідності складних електронно-йонних провідників запропоновано піроелектрохімічний метод переробки первинної та вторинної сировини підприємств кольорової металургії.

Ключові слова: кольорова металургія, первинна і вторинна сировина, електроліз, електропровідність.

Исследования физико-химических и электрохимических свойств рудных материалов, содержащих халькогенидно-оксидные соединения цветных металлов, давно привлекают внимание в связи с исключительными свойствами этих объектов. Они являются ценными материалами для новейшей техники и промышленности. Хорошо известно разностороннее применение халькогенидов и оксидов в современной электронной технике, в практике создания нетрадиционных перспективных источников тока, преобразователей энергии. Важным является то, что халькогенидно-оксидные (сульфидно-оксидные) соединения металлов составляют основу сырьевой базы цветной металлургии.

Переработка халькогенидно-оксидного сырья в наше время осуществляется двумя основными промышленными методами: пиро- и гидрометаллургическим, которые нельзя считать совершенными. Прежде всего, такое производство связано с большими производственными площадями, имеет много переделов, не обеспечивает полного извлечения ценных составляющих сырья при почти полной потере халькогенидов (S, Se, Te). Технологии далеки от требований, предъявляемых к охране окружающей среды.

Более перспективным представляется направление пироэлектрохимического получения цветных металлов из расплавленных электролитов. Этот метод нашел широкое применение в электрохимии солевых расплавов. Однако и до сих пор наиболее исследованными и применяемыми являются галогенидные, галогенидно-оксидные и щелочные расплавы.

Прогресс в переработке халькогенидно-оксидного сырья с использованием электролиза связан с изучением физико-химических и электрохимических

свойств основных компонентов минерального сырья в расплавленном состоянии. Последнее обусловлено тем, что халькогенидно-оксидные соединения являются электронно-ионными проводниками (ЭИП) с существенной, а в иных случаях — определяющей долей (30–90%) электронной проводимости. Поэтому априори невозможным является эффективное электрохимическое разложение расплавов с такой природой проводимости.

С целью установления особенностей проводимости веществ, составляющих основу минерального сырья цветной металлургии, исследован ряд физико-химических и электрохимических свойств более 200 халькогенидно-оксидных систем в расплавленном состоянии. Анализ данных подтвердил электронно-ионную природу их электропроводности (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость физико-химических свойств расплавов от природы сульфидообразующего элемента

Формулы соединений	$\alpha_{пл.,}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Знак $\Delta\alpha/\Delta t$	$V_{ион.,}$ %	$\alpha_{пл.,}$ мкВ/град.	η , %	Наличие изломов (I–V зависимости)
Cu ₂ S	$0,60 \cdot 10^2$	+	14,0	+190	20,0	есть
Ag ₂ S	$2,50 \cdot 10^2$	–	1,7	–100	0,0	нет
InS(In ₂ S ₃)	7,94 (7,88)	+	25,0	–183(550)	0,0	нет
Ti ₂ S(Ti ₂ S ₃)	2,10 (4,40)	+	40,0	+352(480)	–	есть(нет)
GeS(GeS ₂)	0,58	+	5,5	–	–	–
SnS	$0,21 \cdot 10^2$	+	8,9	–160	0,0	нет
PbS	$1,05 \cdot 10^2$	+	2,7	+145	0,0	нет
As ₂ S ₃	$1,80 \cdot 10^{-4}$	+	50,0		0,0	нет
Sb ₂ S ₃	0,23	+	68,0	–89	8,9	есть
Bi ₂ S ₃	$0,54 \cdot 10^3$	+	–	–10	0,0	нет
CoS	$4,00 \cdot 10^3$	–	–	+3	0,0	нет
NiS	$5,10 \cdot 10^3$	–	–	+7	0,0	нет

Примечание: $\alpha_{пл.}$ — электропроводность в жидком состоянии вблизи температуры плавления; $\Delta\alpha/\Delta t$ — температурный коэффициент электропроводности; $V_{ион.}$ — ионная доля электропроводности; $\alpha_{пл.}$ — термо.ЭДС в жидком состоянии вблизи температуры вблизи температуры плавления; I–V — вольт-амперные зависимости; η — выходы металла по току при электролизе.

Нами был предложен метод управления природой проводимости подобных систем, состоящий в связывании электронной составляющей их проводимости с целью повышения электролитической способности расплавов. Физически это осуществляется внесением определенного количества реагентов ионной природы, так называемых гетерополярных добавок (ГД), в расплав халькогенидно-оксидных материалов, которые трансформируют природу проводимости последних в сторону выраженности ее ионной составляющей — в сторону существенного улучшения их электрохимических характеристик.

Примеры наиболее типичных случаев влияния ГД на общую электропроводность электронно-ионных проводников приведены на рисунках 1 и 2.

Механизм влияния ГД на электронную составляющую халькогенидно-оксидных расплавов состоит в химическом взаимодействии между ГД и

ЭИП с образованием соответствующих комплексных соединений, которые являются сильными электролитами. Они электрохимически разлагаются почти с теоретической вероятностью на металл и халькоген.

Общими для всех исследованных расплавов такого типа являются: близкая к линейной температурная зависимость электропроводности и положительный её температурный коэффициент.

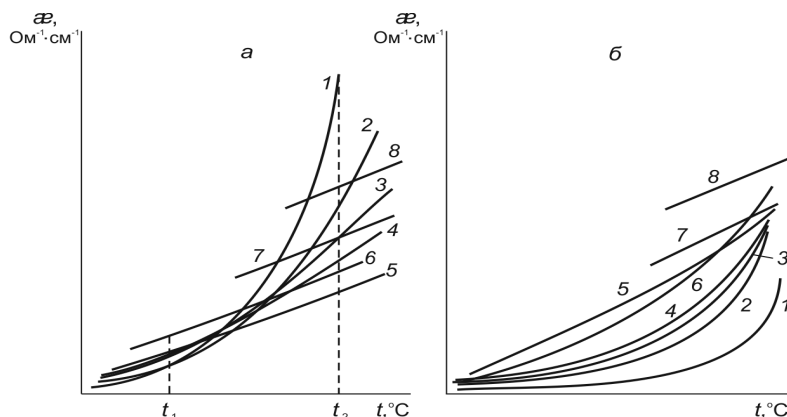


Рис. 1. Политермы электропроводности расплавов систем ЭИП-ГД: *a* — $\kappa_{\text{ЭИП}} > \kappa_{\text{ГД}}$; 1–8 — увеличение количества ГД; *b* — $\kappa_{\text{ЭИП}} < \kappa_{\text{ГД}}$; 1–8 — уменьшение количества ГД

На рис. 1 приведены политермы электропроводности расплавов систем электронно-ионный проводник — гетерополярная добавка (ЭИП₁ — ГД), где в случае *a* (рис. 1, *a*) электропроводность ЭИП₁ существенно больше, чем электропроводность ГД (к таким ЭИП отнесены халькогенидно-оксидные материалы на основе серебра, индия, таллия, галлия, олова, свинца, сурьмы, висмута и т.п.), а для *b* (рис. 1, *b*) электропроводность ЭИП₂ меньше, чем электропроводность ГД (к таким ЭИП отнесены халькогенидно-оксидные соединения на основе мышьяка, германия). Лучше всего характер взаимного влияния веществ на электропроводность прослеживается на изотермах (рис. 2). Изотермы κ для первого случая (рис. 2, *a*), как правило, кривые с

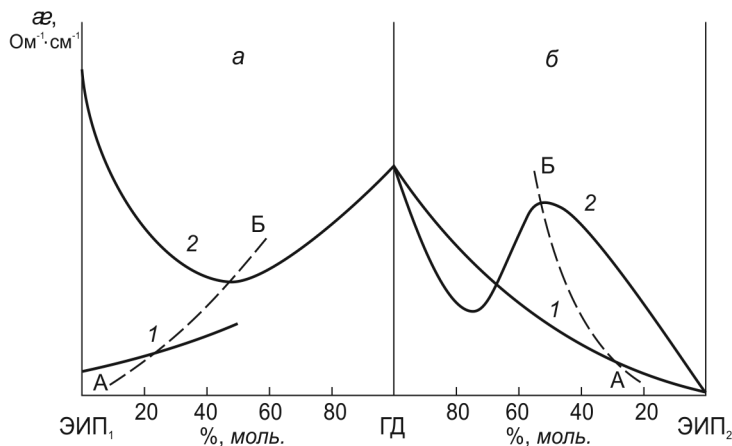


Рис. 2. Изотермы электропроводности расплавов систем ЭИП-ГД: *a* — $\kappa_{\text{ЭИП}} > \kappa_{\text{ГД}}$; *b* — $\kappa_{\text{ЭИП}} < \kappa_{\text{ГД}}$; АБ — линии электрохимической эффективности

минимумом, а для второго (рис. 2, б) — характерны более сложные зависимости. Экстремальные точки на изотермах α отвечают составам химических соединений. Минимумы и максимумы в зависимости от прочности (температурной стойкости) образующихся соединений могут отвечать определенным составам, или смещаться по оси составов с увеличением температуры в сторону возрастания содержания гетерополярного соединения (рис. 2, а, б).

Границы составов и температур, которые расположены правее линий АБ ("область электрохимической эффективности", являются геометрическим местом составов и температур, где наиболее ярко прослеживается электролитическая способность расплавов. Замена традиционной для чисто халькогенидных природных материалов (в качестве таковой применяли халькогениды натрия) ГД на кислородсодержащие соединения щелочных и щелочноземельных металлов (оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты и их смеси) сопровождается аналогичными преобразованиями в характере электропроводности расплавов систем ЭИП — ГД в зависимости от температуры и состава. Различие наблюдается лишь в величинах электропроводности, а также в химизме процессов, которые происходят в расплавах. Используя огромный статистический материал и разработанные теоретические основы управления природой проводимости сложных электронно-ионных проводников, нами предложен пироэлектрохимический способ переработки первичного и вторичного сырья предприятий цветной металлургии. В лабораторных условиях реализованы процессы электролиза для халькогенидных и халькогенидно-оксидных материалов на основе меди, серебра, цинка, кадмия, индия, таллия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы, железа, никеля. В укрупненно-лабораторных и частично промышленных условиях осуществлен электролиз сурьмусодержащих халькогенидных и халькогенидно-оксидных промышленных концентратов, а также оборотных и отвальных материалов этого металлургического производства. Установлены оптимальные условия электролиза — температура, плотность анодного и катодного тока, их соотношение, состав электролита. Сделан первичный сравнительный анализ экономико-экологических показателей существующей гидрометаллургической переработки с предложенной технологией.

Так, на производство 1 т металлической сурьмы марки СУ-0 по новой технологии необходимо 2000 кВт·час электричества. В то же время на производство 1 т электролитической сурьмы по гидрометаллургической схеме расходуется 4273 кВт·час. Снижение затрат на электроэнергию при производстве 1 т электролитической сурьмы марки СУ-0, исходя из оптимальных условий электролиза расплавов (температура — 973 К, напряжение на клеммах электролитической ванны — 2 В, средний выход по току металлической сурьмы — 70%), дает экономию её более чем в 2 раза в сопоставлении с гидрометаллургической схемой производства сурьмы. Данный расчет является предварительным, так как не охватывает полной экономической эффективности, которая, кроме всего, связана с резким сокращением технологической нитки производства.

Анализ данных показывает, что затраты на тонну готовой продукции — сурьмы марки СУ-2 из чисто оксидного сырья по вышеприведенной технологии, по сравнению с существующими, ниже на 20%, а при получении сурьмы марки СУ-0 — на 46%. Отсюда экономическая эффективность нового процесса по материалам, реагентам, электроэнергии и топливу. Необходимо отметить, что при этом, практически, к минимуму сведены потери металла со шлаками.

Поэтому извлечение сурьмы в готовую продукцию при применении новой технологии выше на 3–5%, что позволяет получать дополнительный металл и, соответственно, экономический эффект. Проведенная экономическая оценка учитывает лишь основные затраты, связанные со снижением количества сырья, которое перерабатывается, за счет повышения добычи. Существенное оздоровление экологического состояния за счет уменьшения земельных площадей, используемых для отвалов и сливных озер, а также утилизации серы, которая не отравляет атмосферу и все окружающее сернистым газом, получение строительных и вяжущих материалов из отвалных шлаков в качестве дополнительных товарных продуктов — основные составляющие прогресса пироэлектрохимической технологии в цветной металлургии.

Электрохимическую технологию можно эффективно применять для переработки антимоната натрия (Na_3SbO_4) и получения сурьмяно-свинцового сплава или металлической сурьмы, которые непосредственно используются в аккумуляторной промышленности при создании свинцово-кислотных химических источников тока.

Выводы

Существование в природе большого количества минерального сырья цветной металлургии ограничивается химическим составом соединений, которые их образуют. Как правило, это оксиды и халькогениды металлов, обладающие ионно-электронной природой проводимости в твёрдом и жидком состояниях, и потому, априори, не могут быть электрохимически разложены на металл и халькоген с существенными выходами по току. Для их переработки разработано большое количество технологий. Используя собственные разработки и анализируя существующие, сделана попытка предложить наиболее универсальный, выгодный в экономическом отношении и экологическом плане, пироэлектрохимический метод получения цветных металлов из расплавов первичного и вторичного халькогенидно-оксидного металлургического сырья, обладающего сложной природой проводимости. Суть процесса сводится к подавлению электронной составляющей проводимости в расплавах перерабатываемых материалов введением гетерополярных соединений и приведению, таким образом, исходных веществ к состоянию, при котором возможен их электролиз с высокими технологическими показателями. Технологический процесс проводится в электролизёрах закрытого типа.

Халькогенидно-оксидные соединения металлов, которые образуют основу минерального сырья цветной металлургии, являются электронно-ионными проводниками с существенной, а в иных случаях определяющей долей (30–90%) электронной проводимости. Поэтому априори невозможным является эффективное электрохимическое разложение расплавов с такой природой проводимости.

Управление природой проводимости подобных систем осуществляется внесением определенного количества реагентов ионной природы (гетерополярных добавок) халькогенидно-оксидных материалов, которые трансформируют природу проводимости последних и повышают их электрохимические характеристики.

Переработка халькогенидно-оксидного сырья с использованием электролиза их расплавов позволила бы интенсифицировать производство цветных металлов, значительно улучшить экологическую и повысить экономическую стороны металлургии цветных металлов.

Используя огромный статистический материал и возможность управления природой проводимости сложных электронно-ионных проводников предложен пироэлектрохимический способ переработки первичного и вторичного сырья предприятий цветной металлургии.

Ключевые слова: цветная металлургия, первичное и вторичное сырье, электролиз, электропроводность.

Chalcogenide and oxide compounds, forming the basis of raw materials for non-ferrous metal industry, are mixed electronic-ionic conductors having an important, if not essential (30 to 90%), electronic component of their conductivity. Therefore, an efficient electrochemical decomposition of melts having the conductivity of such nature is a priori impossible.

A control of the nature of the conductivity of such systems is effected by an introduction of a certain quantity of ionic reagents — so-called heteropolar additives — to modify the nature of conductivity of such materials and to enhance their electrochemical characteristics.

Processing of chalcogenide- and oxide-containing raw materials by using fused electrolysis will make it possible to step up the production of non-ferrous metals and substantially improve the environmental and economic aspects of non-ferrous metallurgy.

On the basis of abundant statistical data and an ability to control the nature of conductivity of mixed electronic-ionic conductors, a pyroelectrochemical method of processing of fresh and primary raw materials has been developed for the enterprises of non-ferrous metallurgy.

Keywords: non-ferrous metallurgy, fresh and primary raw materials, electrolysis, conductivity.

1. Регель А. Р. Исследования по электронной проводимости жидкостей: автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Л., 1956. — 41 с.
2. Регель А. Р. О связи электронной проводимости жидкостей с их структурой // Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — С. 12–28.
3. Глазов В. М. Исследования в области физико-химического анализа полупроводников в жидкой фазе: автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 1966. — 43 с.
4. Манаков А. И. Электрохимическое восстановление элементов из оксидных и оксифторидных расплавов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. — К., 1975. — 46 с.
5. Великанов А. А. Электрохимическое исследование расплавленных сульфидов тяжелых металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Днепропетровск, 1962. — 16 с.
6. Зинченко В. Ф. Исследование ионно-электронной проводимости в халькогенидных расплавах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 1976. — 18 с.
7. Мустяца О. Н. Исследование электрофизических и электрохимических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 1970, — 21 с.
8. Великанов А. А. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. — К., 1971. — 48 с.
9. Шевчук П. П. Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов галлия, индия и таллия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 1970. — 23 с.
10. Миронюк Г. И. Электрохимическое выделение сурьмы из сульфидных расплавов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 1975. — 21 с.
11. Мельник Н. И. Исследование природы переноса зарядов в расплавах халькогенидных систем металлов семейства железа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — К., 1974. — 18 с.

II. Результати наукових досліджень

12. *Малиновский В. В.* Электрохимическое исследование расплавов халькогенидных систем германия, олова и свинца: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1974. – 24 с.
13. *Эйчис Б. А.* Исследование процессов переноса зарядов в расплавах халькогенидов металлов подгруппы меди: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1976. – 18 с.
14. *Глазов В. М.* Жидкие полупроводники / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 246 с.
15. *Мустяца О. Н.* Электрохимическое исследование расплавов сульфидных, сульфидно-окисленных и окисленных сурьмяных материалов / О. Н. Мустяца, А. А. Великанов // Физико-химические свойства расплавленных и твёрдых электролитов. – К.: Наук. думка, 1979. – С. 3–29.
16. *Сурьма* / под ред. С. М. Мельникова. – М.: Металлургия, 1977. – 536 с.
17. *Худяков И. Ф.* Металлургия меди, никеля и кобальта / И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев и др. – М.: Металлургия, в 2-х тт. – 1977.
18. *Сажин Н. П.* Сурьма. – М.: Металлургиздат, 1941. – 152 с.
19. *Шиянов А. Г.* Производство сурьмы. – М.: Металлургиздат, 1961. – 176 с.

УДК 620.168:621.763:661.666.2

О. А. Гутніченко, О. Л. Мельник

ВПЛИВ ФОРМООБМЕЖУЮЧОГО ФАКТОРУ ПРИ СПІКАННІ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТ-КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Представлены результаты экспериментальных исследований структуры и основных механических и электрофизических характеристик электропроводных графит-керамических композиционных материалов (ЭГККМ) изготовленных способом полусухого прессования с последующим спеканием в специальной форме, которая обеспечивает постоянство геометрических размеров образцов.

Ключевые слова: композиционные материалы, терморасширенный графит, керамика, электрическая проводимость, пористость, механическая прочность.

Вступ

Основні напрямки використання ЕГККМ в промисловості — це електронагрівальні елементи з рівномірно розподіленим тепловиділенням, відносно широким діапазоном робочих температур та можливістю гнучкого варіювання потужності приладів для забезпечення необхідного температурного режиму робочих рідин гідросистем різних агрегатів, електронної апаратури тощо. Окрім сказаного, вказані матеріали можуть використовуватися для виготовлення електродів, електричних контактів із мінімальною схильністю до електроерозії та покращеними комутативними властивостями (стійкість до електричних розрядів, гасіння дуги тощо), розробки високочутливі тензометричні елементи і т.д. Поєднання у композицію графіту (зокрема, терморозширеного графіту (ТРГ)), як електропровідного наповнювача, та кераміки, у якості несівного елементу матеріалу, надає певні переваги перед композитами з металевим наповнювачем, наприклад, низька вартість, широкий діапазон зміни електричної провідності до $100 (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, відносно високі міцнісні властивості при значно меншій питомій вазі, значна корозійна стійкість та інертність по відношенню до багатьох хімічно агресивних середовищ [1].

Одним із проблемних питань при створенні керамічних виробів — знайти раціональне співвідношення між величиною пористості та міцністю матеріалу, залежно від їх функціонального призначення. Відомо, що пористість, як правило, негативно впливає на властивості кераміки, у більшій мірі це стосується механічних властивостей, за рахунок того, що, по-перше, пори, залежно від їх геометрії, розподілу за розмірами та в об'ємі матеріалу, відіграють роль швидше концентраторів механічних напружень, ніж релаксаторів і, по-друге, керамічні матеріали відрізняються високою крихкістю. З іншої сторони, наявність пористості забезпечує, зокрема, високі теплоізоляційні властивості кераміки, що особливо важливо для матеріалів будівельного призначення.

Прогнозування міцності пористих керамічних композиційних матеріалів задача далеко не тривіальна, і вже тривалий час досліджується як вітчизняними,

II. Результати наукових досліджень

так і зарубіжними науковцями, що зокрема пов'язано з великою кількістю факторів, що впливають на формування структури матеріалу [1, 2]. Більшість аналітичних залежностей характеристик міцності від пористості є емпіричними і дають задовільні результати лише за виконання певних умов.

Найбільш загальним способом підвищення міцнісних характеристик керамічних композиційних матеріалів є введення пластичних наповнювачів, які, у певній мірі, перешкоджають поширенню та росту мікротріщин у матеріалі, і, відповідно, покращують механічні властивості композиту. Використання наповнювачів із високою електропровідністю забезпечує створення, так званих, перколяційних систем, тобто середовищ у яких наявний перехід “діелектрик $\leftrightarrow$ провідник” поблизу перколяційного порогу (критичної концентрації провідного компонента) при незначній зміні керуючих параметрів. У ролі останніх можуть виступати концентрація електропровідного наповнювача, зовнішній тиск, зміна напружено-деформованого стану середовища, температури тощо.

В багатьох працях, наприклад [1, 3, 4], показано доцільність та перспективність використання у якості електропровідного наповнювача ТРГ (у [4] — термографеніт). Авторами [1] розроблені і досліджені графіт-керамічні композити із вмістом ТРГ у межах $\sim 7\text{--}30\%$ (мас.) при їх виготовленні напівсухим пресуванням з тисками $50\text{--}150$ МПа і з подальшим спіканням у “вільному” стані в області температур $900\text{--}1300$ °С. В результаті були виявлені деякі цікаві закономірності пористості та питомої електричної провідності залежно від концентрації компонент та тиску пресування (рис. 1).

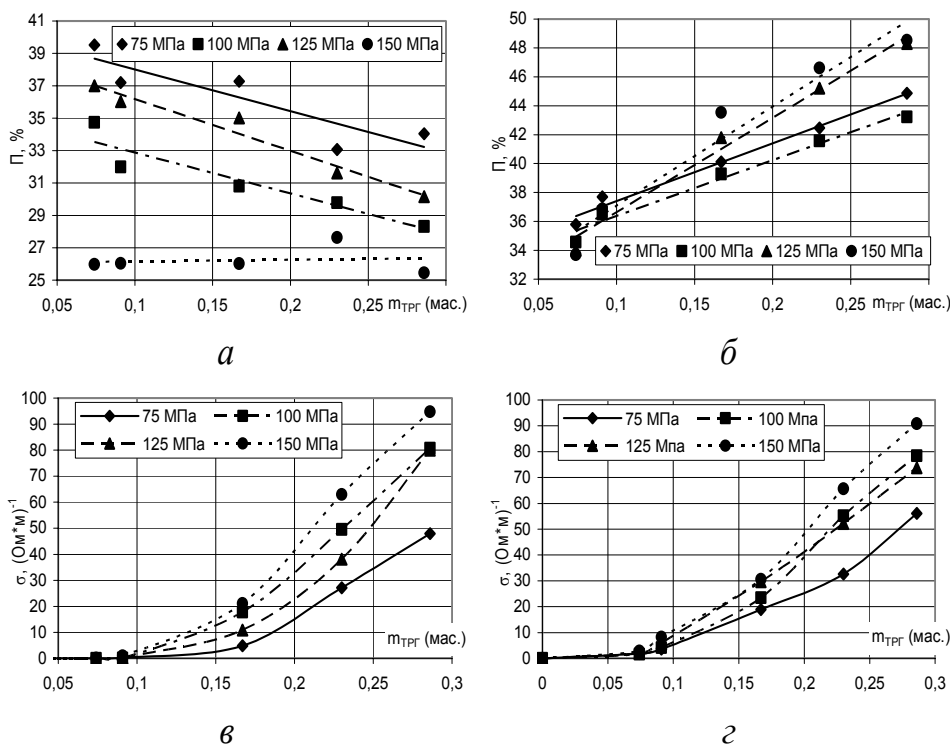


Рис. 1. Залежність пористості (а, б) та питомої електричної провідності (в, г) графіт-керамічних композитів від концентрації ТРГ та технології їх виготовлення [1] (а, в — без спікання; б, г — спікання при температурі 1300 °С, 3 год)

На представлених залежностях варто відзначити таке:

- залежність пористості графіт-кераміки від вмісту ТРГ має близький до лінійного характер і змінюється від спадаючої до зростаючої в результаті спікання. У процесі спікання при температурах 900 °С і вище спостерігається значне зростання розмірів зразка і, відповідно, підвищення пористості. Усадка спостерігається лише у зразках, спресованих з тисками 75 та 100 МПа та спечених при температурі 1300 °С. Загалом діапазон зміни пористості за даних умов проведення експерименту 34–50%;

- питома електрична провідність нелінійно зростає і досягає, при максимальній концентрації 28,6% (мас.) ТРГ, $\sim 100 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$. Варто зауважити, що спікання незначно впливає на зміну провідності матеріалу, що, на нашу думку, пов'язано із різким зростанням пористості. Помітне підвищення питомої провідності спостерігається при концентрації ТРГ у межах 10–20% (мас.).

Концентрація, що відповідає перколяційному порогові становить $\sim 9\%$ (мас.) ТРГ і значно спадає після спікання — $\sim 3\%$ (мас.) ТРГ.

Узагальнюючи викладене вище, зрозуміло, що основними недоліками графіт-керамічних матеріалів є висока пористість та значні неконтрольовані зміни лінійних розмірів зразків у процесі спікання. Окрім того, використовуються завищені тиски пресування у порівнянні із тими, що використовуються у виробництві керамічних виробів, це, у свою чергу, ускладнює впровадження такої технології у виробництво.

Метою представленої роботи є експериментальне дослідження структури та основних фізико-механічних властивостей графіт-керамічних композиційних матеріалів на основі ТРГ та вихідного каоліну, виготовлених із забезпеченням сталості геометрії виробів (зразків) та зменшення пористості за рахунок використання спеціальної форми для спікання. Таким чином стає можливим уникнути основних недоліків технології із спіканням у “вільному” стані, представленої в [1].

Вихідні матеріали та виготовлення зразків

За вихідну сировину для виготовлення електропровідних композиційних матеріалів в даній роботі використовували ТРГ, що виготовлений із природного графіту Завалівського родовища та каолін Глухівецького гірничо-збагачувального комбінату марки П-2 сухого збагачення, ГОСТ 21285-75. Окислення графіту проводилося сумішшю сірчаної кислоти та дихромату калію згідно [4]. Після окислення отримана сполука інтеркалювання графіту (СІГ) відмивалися до рН 6–7 і висушувалися при температурі 100–120 °С протягом 20 г. Отримання ТРГ проводилося термоударом СІГ при температурі 1000 °С. Виготовлений ТРГ мав червоподібну форму із довжиною частинок до 10 мм, насипна густина — 20–40 г/л.

Подальша підготовка суміші полягала у дозуванні ТРГ та каоліну у межах концентрацій графіту 9–23% (мас.). Змішування проводилося із додаванням дистильованої води $\sim 20\%$. Отриману суміш висушували у електричній шафі при температурі 120 °С протягом 20 г. Орієнтуючись на виробничі потужності та обладнання, напівсухе пресування проводилося ступінчасто — 10, 30, 50 та 100% від максимального тиску з метою зменшення запресовування повітря. Максимальний тиск пресування становив 5, 15 (пресування) та 30 МПа (гіперпресування). Спікання проводилося із розміщенням зразків у спецформі в електропечі при температурі 1150 °С у захисній атмосфері. Тривалість спікання — 3 г.

Експериментальна частина

Структурні особливості та характеристики графіт-керамічних композитів

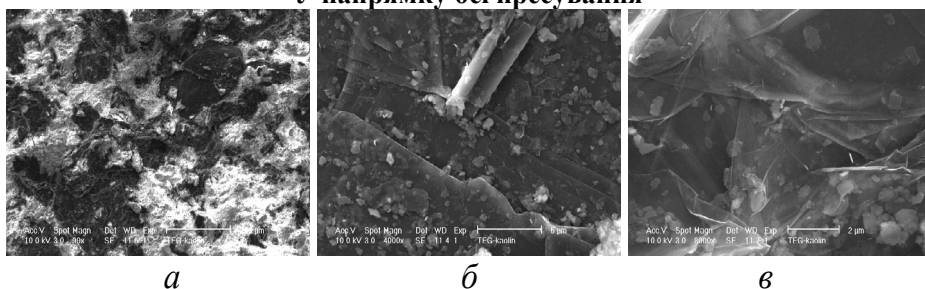
Визначення структурних особливостей КМ за допомогою растрової електронної мікроскопії^{††††}

Растрова електронна мікроскопія проводилась за допомогою ESEM Philips XL30-FEG та XL30S. Для збільшення контрасту зразок фіксувався за допомогою клею на основі срібла у різних положеннях відносно осі пресування зразка. Режими спостереження: за допомогою вторинних електронів (SE) — прискорювальна напруга становила 10–15 кВ; при використанні зворотно-відбитих електронів (BSE) та при проведенні елементного аналізу — 20–30 кВ.

Результати електронної мікроскопії отриманої кераміки у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування представлені на рис. 2.

Аналіз електронних мікрофотографій при спостереженні у напрямку осі пресування (збільшення у 100 разів) показав цілком рівномірний розподіл фаз — каоліну та ТРГ (2, а), що зокрема підтверджується при збільшенні до 4000 та 8000 (2 б, в), де зображені рівномірно розподілені частки каоліну на фоні “спресованих” шарів термографеніту.

У напрямку осі пресування



Перпендикулярно осі пресування

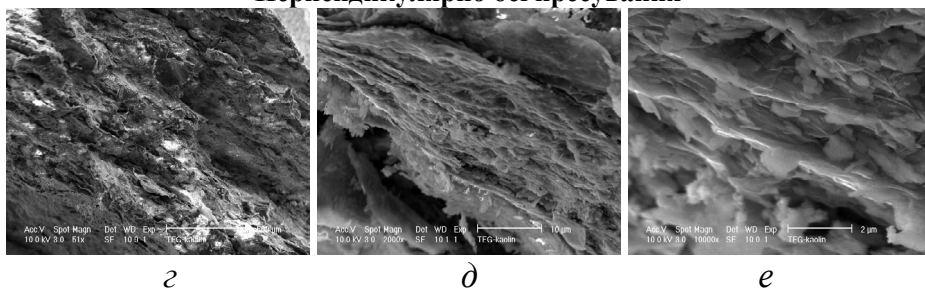


Рис. 2. Результати електронної мікроскопії графіт-керамічних зразків (30 МПа)

Мікрофотографії, що представлені на рис. 2, г, д та е доводять, що структура матеріалу є анізотропною, шаруватою та високопористою. На рис. 2, г добре видно шари, що розміщені перпендикулярно напрямку пресування та спресовані частинки ТРГ. На мікрофотографіях г, д та е представлена частинка графіту із рівномірно розподіленими частинками каоліну. Отримані результати

^{††††} Растрова електронна мікроскопія проводилась в Zernike Institute for Advanced Materials University of Groningen (Нідерланди).

дають змогу розробити у подальшому математичну модель структур подібних композитів.

Для визначення домішок, які могли б потрапити в матеріал у процесі його виготовлення проводився спектральний аналіз методом енергетичної дисперсії (EDS), результати якого представлені на рис. 3.

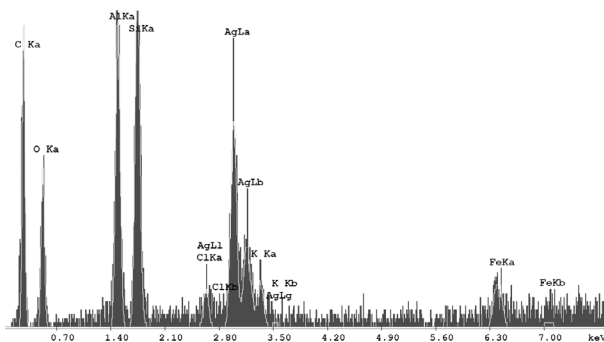


Рис. 3. Енергетичний спектр ділянки матеріалу із включенням

Отримані результати показали наявність основних складових компонентів вихідних матеріалів — ТРГ (C) та каоліну (Al, Si, O), а також, у незначних кількостях, залишки інтеркалтанту та забруднюючі домішки (K, S, Cl, Fe).

*Рентгеноструктурний аналіз графіт-керамічних КМ^{****}*

Для визначення фазового складу та дослідженні змін кристалічної структури проводили рентгеноструктурний аналіз за допомогою дифрактометра ДРОН-3М у $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні. Результати представлені на рис. 4.

Відомо, що однією із найважливіших домішок каолінів є кварц, який міститься у сировині у кількості до 39%. Від того, в якому саме стані (α - чи β -модифікація) він присутній у композиції, залежить формування структури матеріалу [5] у процесі спікання, від чого, у свою чергу, залежатимуть його властивості.

Фактично отримані дифрактограми демонструють термохімічні перетворення кварцу та алюмосилікатів (вихідного каолініту), а також їх взаємний вплив на структуроутворення у процесі спікання матеріалу, зокрема на формування пористості.

Аналіз дифрактограм дозволив зробити певні висновки. Вихідний каолін містить два види каолініту з триклинною і псевдомонотриклинною кристалічними ґратками, а також силікати алюмінію, глинозем та кварц α -модифікації. Подальша термічна обробка при 1150 °C приводить до розпаду каолініту з утворенням окислів кремнію та алюмінію та появою муліту, кристобаліту і тридиміту різних модифікацій.

Особливістю отриманих результатів є те, що значна частина вихідного каоліну (дифрактограма рис. 4, а нижній графік) після пресування суміші з тиском 30 МПа, навіть без спікання, розпадається на окисли алюмінію та кремнію (рис. 4, б, верхній графік).

З огляду на наявні термохімічні перетворення, у процесі виготовлення композиту, у даному випадку на основі каоліну, варто звернути увагу на таке. Згідно із термогравіметричною кривою каоліну [6], найбільші втрати маси

^{****} Дифрактограми виконані в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, лабораторія рентгенофізики високотемпературних металів.

II. Результати наукових досліджень

відбуваються у діапазоні температур 100–130 °С та 500–600 °С, що пов'язано із видаленням із каоліну, адсорбційно та хімічно зв'язаної води, що супроводжується деякою усадкою матеріалу внаслідок утворення метакаолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В інтервалі температур 900–1000 °С γ -глинозем переходить у α -глинозем і починає викристалізовуватися муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) вміст якого зростає при підвищенні температури до 1100 °С.

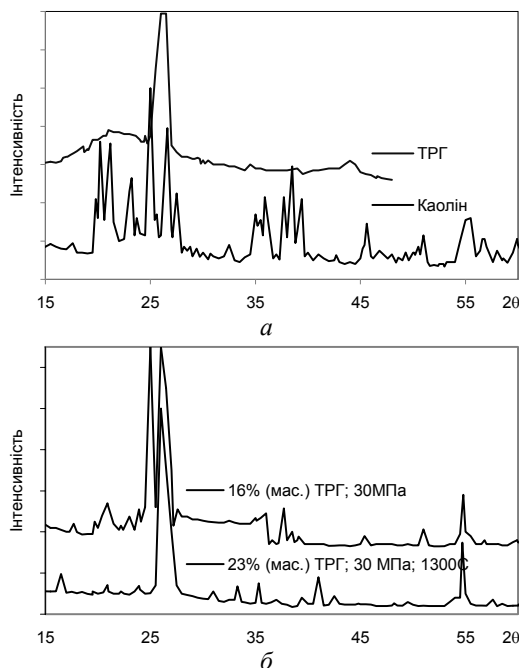


Рис. 4. Дифрактограми вихідних матеріалів (а) та композиту (б)

Кремнезем, що зустрічається в природі, знаходиться в формі β -кварцу. При температурі 575 °С β -кварц переходить у α -кварц із збільшенням об'єму на 2,4%. Небезпека такого переходу полягає у тому, що він протікає занадто швидко і може стати причиною розтріскування виробів. При температурі 870 °С α -кварц переходить в α -тридиміт із збільшенням об'єму на 12,7%. При охолодженні виробів відбуваються зворотні перетворення α -кварцу і α -кристобаліту, які протікають із великою швидкістю внаслідок

подібності кристалічних ґраток модифікацій α , β та γ -форм [2, 7].

Вказані структурні зміни в матеріалі спричиняють зміну об'єму керамічної складової та зменшення маси зразків, що, у свою чергу, викликає зміну пористості матеріалу. Наприклад густина муліту становить 3,1 г/см³ і відрізняється від густини вихідного каолініту 2,6 г/см³, за рахунок чого збільшується об'єм пор у матеріалі за умови незмінності об'єму зразка. З іншої сторони, варто звернути увагу на наявність кварцу у вихідному каоліні, якого може міститися до 40%, який при у вказаному температурному діапазоні має ряд поліморфних перетворень, що, як правило, супроводжується зростанням об'єму.

Визначення пористості проводилося згідно ГОСТ 7025-91. Отримані результати представлені на рис. 5.

Отримані залежності показали незначну зміну пористості зразків до та після спікання (0,2–7%), що є результатом, по-перше, термохімічних перетворень вихідного каоліну (утворення муліту та силіманіту, дегідратація), про що свідчать представлені вище дифрактограми. По-друге, за рахунок незначної зміни лінійних розмірів зразка (у межах 1%). Варто також зазначити вплив пружної післядії термографеніту при підвищенні температури, що призводить до значного збільшення пористості зразків у процесі спікання [1].

Загалом, пористість, за даних умов проведення експерименту, змінюється у межах 37–50% і у більшій мірі залежить від тиску пресування.

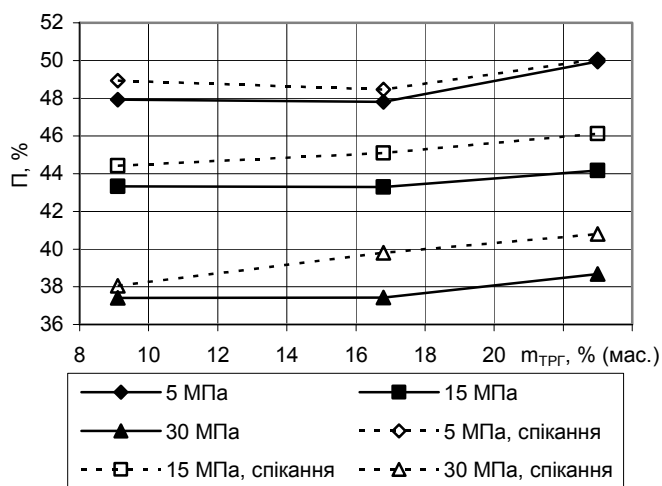


Рис. 5. Залежність пористості графіт-керамічних КМ від концентрації ТРГ і тиску пресування до та після спікання у спец формі при температурі 1150 °С

Електрична провідність графіт-керамічних КМ

Вимірювання електричної провідності розроблених зразків кераміки проводилося у двох напрямках – паралельно та перпендикулярно осі пресування. Результати вимірювань представлені на рис. 6.

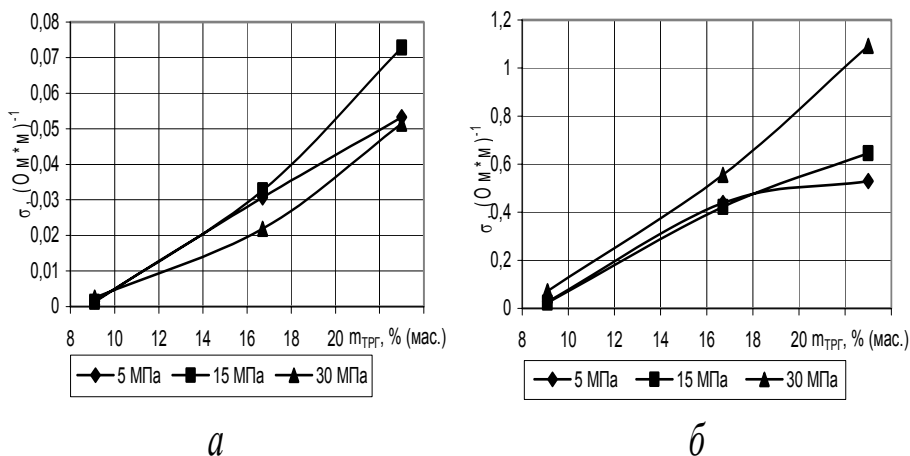


Рис. 6. Електрична провідність графіту після спікання при температурі 1150°С: а — вимірювання у напрямку паралельно осі пресування; б — перпендикулярно осі пресування

Для вимірювання підбиралися спечені матеріали внаслідок значної чутливості електричного опору зразків до зміни напружено-деформованого стану.

Результати показали, що максимальна питома електрична провідність зразків у напрямку вісі пресування складає $\sim 0,08 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$ і $1,1 \text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$ — у напрямку перпендикулярно осі пресування. Анізотропія електричної провідності для різних концентрацій ТРГ і зростає із підвищенням тиску пресування.

Аналіз результатів показує, що по-перше, вплив тиску пресування на поведінку питомої електричної провідності отриманої кераміки абсолютно протилежний у напрямках вздовж та поперек осі пресування. Такий результат пояснюється специфікою формування провідних кластерів із частинок ТРГ у процесі пресування. При підвищенні тиску пресування частинки ТРГ (або їх агломерати) утворюють плоскі шаруваті структури, товщина яких зменшується при підвищенні тиску пресування. Таким чином, електричний опір таких шарів спадає, але використані тиски не достатні для утворення достатньої кількості “зв’язків” між такими шарами. У напрямку, перпендикулярному осі пресування, навпаки у кожному умовно незалежному шарі, при збільшенні площі плоских графітових структур підвищується ймовірність утворення провідного кластеру із частинок ТРГ.

По-друге, графіт-кераміка за даних умов виготовлення, при вмісті ТРГ у межах 16–23% (мас.) знаходиться в околиці порогу протікання, про що свідчить, зокрема, перехід у провідний стан і висока чутливість електричного опору до механічних деформацій.

По-третє, отримані зразки, в порівнянні з результатами робіт [1, 3], мають суттєво нижчу електричну провідність. Така різниця пояснюється відмінністю в режимах пресування. В даній роботі використовувалися значення тисків (5–30 МПа), що здебільшого використовуються в промисловості керамічних матеріалів, а автори робіт [1, 2] використовували тиски до 150 МПа. Екстраполяція отриманих залежностей електропровідності від тиску пресування при інших рівних умовах показує, що при тиску пресування 150 МПа питома електропровідність знаходилася б межах $50\text{--}80\text{ (Ом} \cdot \text{м)}^{-1}$.

Механічні властивості отриманих КМ

Результати визначення залежностей модуля Юнга E та границі витривалості на згин $\sigma_{зг}$ графіт-керамічних зразків матеріалу від вмісту ТРГ та тиску пресування при випробуванні на трьох точковий згин представлені на рис. 7.

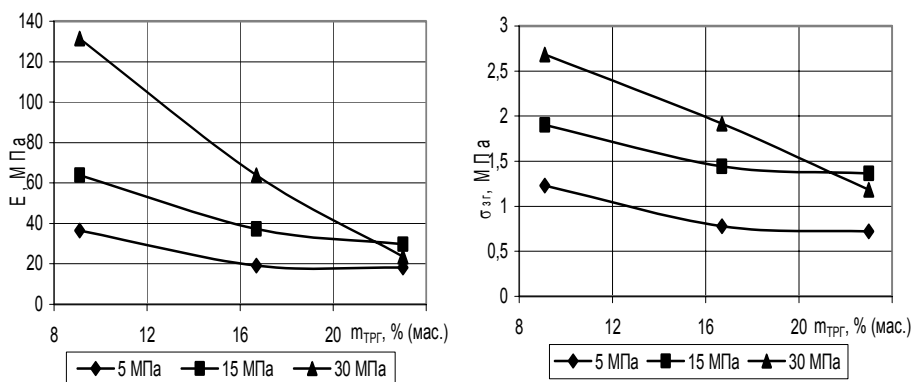


Рис. 7. Механічні характеристики графіт кераміки

Аналіз отриманих результатів показав, що найбільше значення модуля Юнга мають зразки сформовані при максимальному тиску 30 МПа та масовому вмісті ТРГ 9,1%. При цьому максимальні напруження згину до початку руйнування зразків відрізняються несуттєво. Значна зміна значення модуля Юнга обумовлюється наступними основними причинами [8–10]:

1. Збільшення тиску пресування сприяє зростанню щільності, зменшенню

пористості та лінійних розмірів. Зменшення лінійних розмірів, у свою чергу, зменшує полярний момент опору, що знаходиться в обернено пропорційній залежності з модулем Юнга. Максимальний тиск відповідає мінімальному прогину балки зразка матеріалу.

2. Збільшення вмісту ТРГ сприяє збільшенню лінійних розмірів, зменшенню щільності, збільшенню пористості внаслідок чого зменшується жорсткість зразка, або, іншими словами, збільшується поперечний прогин зразка при навантаженні поперечною силою.

3. При тиску $p = 30$ МПа та масовому вмісті ТРГ 9,1% мало місце значне осьове прогинання досліджуваного зразка, максимальне значення якого до руйнування становило 0,45 мм, що свідчить про початок пластичного деформування матеріалу.

Висновки

Аналіз результатів електронної мікроскопії поверхні та зламів матеріалу у напрямках паралельно та перпендикулярно осі пресування вказують, що матеріал має шарувату структуру із плоскими включеннями ТРГ, що вказує на можливість застосування моделей шаруватих структур при прогнозуванні властивостей КМ. Наприклад, можна використовувати геометричні моделі трансверсально-ізотропного середовища із включеннями у вигляді дисків або сплюснутих еліпсоїдів.

Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що спікання графіт-кераміки при температурах до 980 °С не приводить до утворення муліту, і при цьому відбувається зворотне перетворення β -кварцу в α -кварц, що призводить до зменшення його об'єму на 2,8%. Отже, вміст даного мінералу має суттєве значення для формування структури композиту. Спікання при температурах 1150 °С призводить до утворення муліту, α -тридиміту та α -кристобаліту, що є результатом термохімічних перетворень як кварцу, вміст якого у каоліні може сягати 40%, так і глинозему.

Визначення механічних характеристик, зокрема модуля Юнга та границі міцності на згин графіт-кераміки, показують задовільні, як для кераміки, результати. Модуль Юнга отриманого КМ з концентрацією ТРГ 9,1% (мас.), при застосуванні тиску пресування 30 МПа становить ~ 130 МПа і відповідає модулю Юнга будівельної кераміки.

При застосуванні форми для спікання вдалося забезпечити зменшення пористості графіт-керамічних матеріалів на $\sim 2\text{--}5\%$ залежно від вмісту ТРГ при застосуванні значно нижчих тисків пресування та температури спікання при виготовленні даних композитів. Структура отриманих матеріалів утворює кластер із провідних частинок із докритичною, але близькою до порогу перколяції, вагою, про що свідчить надзвичайна чутливість електричного опору до незначних змін напружено-деформованого стану.

Представлено результати експериментального дослідження структури та основних механічних і електрофізичних характеристик електропровідних графіт-керамічних композиційних матеріалів (ЕГККМ) виготовлених способом напівсухого пресування з подальшим спіканням у спеціальній формі, яка забезпечує сталість геометричних розмірів зразків (формообмежуючий фактор).

Ключові слова: композиційні матеріали, терморозширений графіт, кераміка, електрична провідність, пористість, механічна міцність.

II. Результати наукових досліджень

Experimental results of the structure and main mechanical and electrical characteristics of the electrically conductive graphite-ceramics composition materials, which were fabricated by the semidry compaction and sintered into the special forms that ensure the specimens' geometry permanency, are presented.

Keywords: *composition materials, thermal expanded graphite, ceramics, electrical conductivity, porosity, strength.*

1. *Грабар І. Г.* Перколяційно-фрактальні матеріали: властивості, технології, застосування: Монографія / І. Г. Грабар, О. І. Грабар, О. А. Гутніченко, Ю. О. Кубрак. – Житомир: ЖДТУ, 2007. – 354 с.
2. *Киндзері У. Д.* Введение в керамику /под ред. П. Я. Будникова. – М.: Изд-во. литературы по строительству, 1967. – 500 с.
3. *Стельмах О. І.* Електроопір композиційних матеріалів на основі терморозширеного графіту / О. І. Стельмах, Л. Ю. Мацуй, Л. Л. Вовченко // Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Серія: фізико-математичні науки. – 2007. – С. 408–412.
4. *Физико-химические* свойства графита и его соединений / И. Г. Черныш, И. И. Карпов, Г. П. Приходько, В. М. Шай. – К.: Наук. думка, 1990. – 200 с.
5. *Каолины Украины.* Справочник / под. ред. Ф. Д. Овчаренко. – К.: Наук. думка, 1982. – 442 с.
6. *Юшкевич М. О.* Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1969. – 339 с.
7. *Балкевич В. Л.* Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
8. *Мацуй Л. Ю.* Дослідження пружно-пластичних характеристик термічно розширеного графіту та композиційних матеріалів на його основі / Л. Ю. Мацуй, О. О. Самчук, О. В. Журавков // Вісник Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Серія: фізичні науки. – 2005. – С. 25–29.
9. *Кристен Р.* Введение в механику композитов / под. ред. Тарнопольского. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
10. *Победра Б. Е.* Механика композиционных материалов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.

УДК 621.762.2

О. П. Василега, М. І. Гречанюк, В. Г. Затовський, Р. В. Мінакова

СУЧАСНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ СКЛАДНОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ ТА ПОРОШКІВ НА СО ОСНОВІ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ (Огляд)

Наведено дані про сучасні методи одержання сплавів та порошків на основі кобальту. Розглянуто промислові методи виробництва порошкових сплавів, їх переваги та недоліки.

Ключові слова: сплав типу $Me-Cr-Al-Y$, технологія отримання сплавів та порошків із них, переваги, недоліки, перспективи.

Сучасний рівень розвитку науки та техніки обумовлює необхідність оптимізації властивостей вже існуючих і створення нових матеріалів, що працюють при підвищених температурах. Рівень теплостійкості цих матеріалів зростає за умов використання їх з покриттям типу $Me-Cr-Al-Y$ (де Me — Co , Ni , Fe). На сьогоднішній день застосовуються традиційні покриття, які еволюціонували за структурою від зовнішніх одношарових металічних [1], металокерамічних двошарових [2], градієнтних [3], до зигзагоподібних покриттів [4]. Нижче розглядатимуться методи одержання сплавів та порошків типу $Me-Cr-Al-Y$.

Методи отримання сплавів типу $Me-Cr-Al-Y$

Технологія отримання сплавів типу $Me-Cr-Al-Y$ має задовольняти таким вимогам: шихтові матеріали повинні бути достатньо якісними і підготовленими до плавки; розплав має бути захищеним від зовнішнього середовища, оскільки алюмінію, ітрію та хрому притаманна висока спорідненість до кисню; вони здатні повністю або частково переходити в сплав у вигляді ендегенних неметалевих включень; розплав не повинен контактувати із матеріалами, що можуть сприяти утворенню неметалевих включень; з метою забезпечення рівномірності розподілу компонентів в об'ємі зливу розплав необхідно постійно перемішувати; технологія має мінімізувати вигар компонентів сплаву; технологія повинна забезпечувати відповідний економічний ефект.

Цим вимогам в певній мірі відповідають такі технології: електрошлаковий переплав, вакуумно-дуговий переплав, плазово-дуговий переплав, вакуумно-індукційний переплав та електронно-променевий переплав. Кожен із розглянутих методів має певні недоліки та переваги.

Електрошлаковий переплав є достатньо економним методом, проте у нього є значний недолік, зумовлений тим, що розплав захищений тільки шаром шлаку, а додавання легуючих елементів Al та Y буде розкиснювати не тільки розплав, але й шлакову ванну. Також шлак слугує джерелом

забруднення сплаву неметалевими включеннями та газами. Тож для захисту сплаву доцільно застосовувати середовище вакууму або інертного газу [5].

Вакуумно-дуговий переплав є порівняно недорогим з економічної точки зору. Але даний метод припускає використання витратного електроду та “глухого” кристалізатора. При цьому виникає потреба у застосуванні витратного електроду такого ж хімічного складу, як і сплав даного типу. Проведення процесу невитратним електродом чи застосування порційної подачі компонентів є неможливим у зв'язку з використанням глухого кристалізатора. Виплавка в такий кристалізатор до того ж може призвести до неоднорідності за хімічним складом по висоті зливка.

Плазмово-дуговий переплав має певні особливості, а саме: джерелом нагріву є плазмовий факел, що горить у камері при зниженому тиску в середовищі плазмоутворюючого газу (ним може бути: водень, азот, аргон, гелій та їх суміші) [6]. Для сплавів згаданого типу доцільно використовувати в якості інертних газів аргон або гелій. Щодо гелію, то за його допомогою можна отримувати високоентальпійну плазму за рахунок підвищеної питомої теплоємності, але гелій застосовується обмежено у зв'язку з його досить високою вартістю. В металургійних процесах застосовується низькотемпературна плазма (105 К), із ступенем іонізації 1%. В даному методі можуть виникнути певні проблеми при виплавці сплавів типу $\text{Me}-\text{Cr}-\text{Al}-\text{Y}$, а саме: неконтрольований високий ступінь перегрівання може призвести до великих втрат компонентів сплаву через їх випаровування.

Більш доцільним було б застосування технологій з чітким контролем нагріву та виключенням газового середовища в робочому просторі установки.

Вакуумно-індукційний переплав передбачає приготування сплаву у вакуумі з використанням шлаку з наступним розливом у ливарні форми. До переваг даного методу можна віднести високий рівень перемішування металу, що сприяє усередненню хімічного складу, але конструктивні особливості методу зменшують площу реагування розплаву з рафінуючим середовищем і залежно від режиму видалення домішок може знижуватися загальний ступінь рафінування. Важливим недоліком цього методу є застосування тиглів, що виготовлені із вогнетривких матеріалів, що контактують з розплавом. Наведення шлакової ванни є також негативним технологічним параметром виплавки жаростійких сплавів. Вакуумно-індукційний переплав застосовується для виготовлення заготовок і подальшого перепау, тобто в технологіях з декількома перепадами, що збільшує собівартість таких сплавів [7].

Електронно-променева технологія включає в себе широкий діапазон таких можливостей: застосування незалежного джерела нагріву; використання високого вакууму (10–3 Па); використання водоохолоджуваної оснастки, що не реагує з розплавом; можливість збільшення поверхні реагування розплаву з рафінуючим середовищем — вакуумом при використанні технологій електронно-променевого перепау з проміжною ємністю [8].

Згідно [9] перевагами електронно-променевої технології є: рафінуюча здатність процесу по видаленню легколетючих домішок; суттєве зниження вмісту домішок проникнення (O, C, H, N), що визначають структуру та механічні властивості металів; відсутність корозії обладнання, довготривалий термін його використання; можливість автоматизації процесу плавки; рівномірність структури сплавів з регулюванням розміру зерна.

На сьогодні жаростійкі сплави знаходять широке застосування як матеріали покриттів виробів, що працюють при підвищених температурах.

Відомі сплави типу Me–Cr–Al–Y (де Me — Co, Fe, Ni). Найвідомішими виробниками сплавів типу Me–Cr–Al–Y є: SulzerMetco, Ptahair Tech, Carpenter Tech (USA) [10–12]. На Україні в промислових масштабах відомі два виробники сплавів типу MeCrAlY: Pratt&Whitney Міжнародний центр електронно-променевих технологій ІЕЗ ім. Є. О. Патона (Київ), що отримує сплави марок СДП та НВП “Елтехмаш” (Вінниця), що виробляє сплави марок МЗП. Хімічний склад сплавів виробництва НВП “Елтехмаш” (Вінниця) наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Жаростійкі сплави типу Me–Cr–Al–Y та їх склад [13]

Марка МЗП	Компоненти, % (мас.)									Домішки, % (мас.)	
	Co	Ni	Cr	Al	Y	Hf	Zr	Si	Fe	Cu	C
МЗП-1	Осн.	0,1–	21–	11–	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
		2	25	13	1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-2	Осн.	8–	18–	10–	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
		12	24	14	1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-3	Осн.	0,1–	21–	4–6	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
		2	25		1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-4	Осн.	8–	18–	4–6	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
		12	24		1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-5	18–	Осн.	18–	11–	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
			24	13	1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-6	–	Осн.	18–	11,5–	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
			24	13	1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-7	–	Осн.	18–	4–6	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
			24		1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-8	8–10	Осн.	18–	10,5–	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	0,3	0,05	0,05
			24	13	1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-9	–	–	18–	10–	0,4–	0,05–	0,05–	0,05–	Осн.	0,05	0,05
			24	13	1,8	0,2	0,4	0,5			
МЗП-10	Осн.	–	28–	7–10	0,8–	–	–	2,0–	–	–	–
			32		1,6			4,0			

Сплави на основі заліза в якості покриття застосовуються досить рідко, що пов'язано із великою спорідненістю заліза до кисню. Але ці сплави (МЗП-9) досить поширені при зовнішньому покритті деталей, що працюють при температурах до 1000 °С [14].

Найпоширенішими є сплави на основі кобальту та нікелю. Сплави на основі кобальту мають ряд переваг перед сплавами на основі нікелю, а саме: більш стійкі в умовах високотемпературної корозії; мають більш високу теплопровідність та більш низьке термічне розширення.

Сплави на основі кобальту зазвичай мають матрицю з ГЦК граткою. Вони являють собою тверді розчини (із структурою аустеніту), а також містять один чи більше карбідів. Міцність сплавів досягається як створенням твердого розчину хрому в кобальті, так і за рахунок зміцнення карбідами. Нікель стабілізує ГЦК гратку цих сплавів, зменшує схильність переходу ГЦК в ГПУ гратку, що спостерігається при додаванні тугоплавких металів [15]. Алюміній захищає від окиснення шляхом утворення оксидів вздовж меж зерен. Проте за

рахунок різниці коефіцієнтів термічного розширення оксидної плівки та зерна сплаву протікає його руйнування при циклічних змінах температури. Плівка оксиду утворюється на поверхні виробу. Швидкість утворення захисної плівки оксиду алюмінію прямопропорційна швидкості окиснення. Утворення цієї плівки залежить від активності алюмінію та його дифузії в сплаві. Хром суттєво підвищує активність алюмінію та швидкість його дифузії, а ітрій в свою чергу забезпечує достатню міцність зчеплення алюмінієвих оксидів з покриттям [16–18]. Навіть невелика кількість Y (0,01–0,03%) збільшує також зчеплення оксидної плівки з покриття із сплаву Me–Cr–Al–Y [16].

На рис. 1 наведено вигляд одного із зливків ($d = 60\text{--}138\text{ мм}$, $l = 1900\text{ мм}$) та слябів ($140 \times 160\text{ мм}$), отриманих на НВП “Елтехмаш” електронно-променевою плавкою, що в подальшому використовуються для одержання порошку сплавів типу Me–Cr–Al–Y.



Рис. 1. Зливки та сляб із сплавів Me–Cr–Al–Y електронно-променевою плавкою

Виплавку слябів та зливків здійснювали на установці Л-4. Загальний вигляд цієї установки наведено на рис. 2.



Рис. 2. Загальний вигляд промислової електронно-променевої установки Л-4 для плавки металів та сплавів

Принципова схема установки Л-4 наведена на рис. 3. Промислове обладнання дозволяє проводити переплав безпосередньо в кристалізатор із використанням проміжної ємності. Матеріал, що переплавляється, може бути у вигляді зливків, шихти, стрижнів та спресованої стружки.

Технічні характеристики електронно-променевої установки Л-4 наведено в табл. 2.

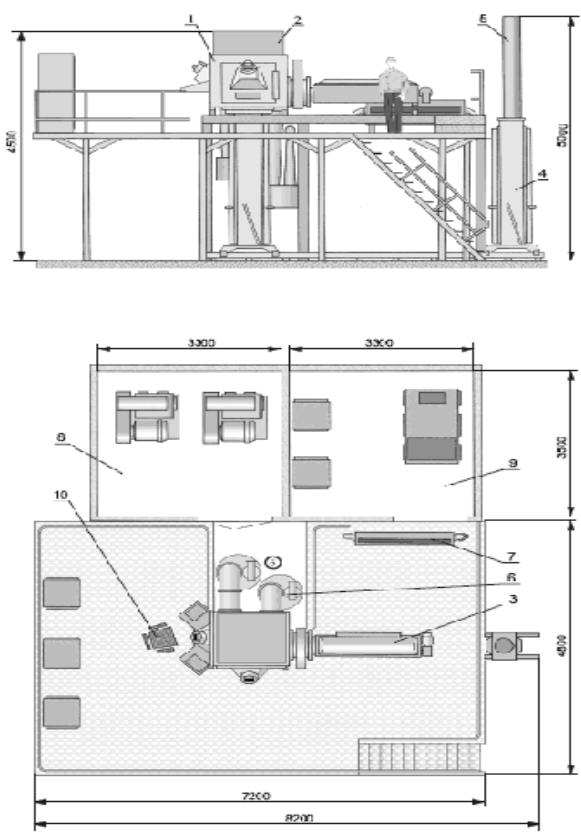


Рис. 3. Принципова схема електронно-променевої установки Л-4:

1 — робоча камера, 2 — блок електронних гармат, 3 — горизонтальний механізм подачі заготовок на плавку, 4 — механізм витягування зливку, 5 — зливоч, 6 — вакуумна система, 7 — система охолодження, 8 — форвакуумні насоси, 9 — система живлення установки, 10 — місце оператора

Таблиця 2

Технічні характеристики електронно-променевої установки Л-4

Параметри	Величина
Встановлена потужність, кВт	250
Напруга трьохфазної живлячої мережі промислової частоти 50 Гц, В	380
Прискорююче напруження електронних гармат, кВ	20
Кількість та номінальна потужність електронних гармат $n \times$ кВт:	4×60
Максимальний розмір заготовок, що переплавляються, мм:	
– переріз	200×200
– довжина	1500
Максимальний розмір виплавлених зливків, мм:	
– переріз	300×300
– довжина	2000
Швидкість витягування виплавлених зливків, мм/хв.	8,5–850
Ступінь вакууму у робочій камері, Па	$1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-3}$
Площа, яку займає установка, м ²	65
Маса установки, т	20

Отримання порошків сплавів на основі кобальту

Для отримання порошків на основі кобальту використовують такі методи: автоклавний, карбонільний, електролітичний та метод амальгамної металургії [19]. Розглянемо більш детально кожен із цих методів отримання простих порошків.

Автоклавний метод використовується для виробництва порошків кобальту, нікелю та міді. Відповідний метал витісняється воднем в розчині, що складається із його сполук, під тиском і осідає у вигляді твердих частинок на дно камери реактору. Вихідну сировину (рудні концентрати, скрап або відходи металообробки) піддають обробці сірчаною кислотою або оксидному аміачно-карбонатному вилугуванню, яке часто проводять при підвищених тисках. Отриманий розчин сульфату чи комплексної аміачної солі металу очищають від домішок і подають в автоклав на відновлення воднем. При відновленні воднем із аміачних розчинів підтримується оптимальне співвідношення концентрацій NH_3 і металу рН розчину (рН зменшується із збільшенням тиску водню) та тиск водню.

В промисловості автоклавний порошок кобальту отримують обробкою аміачно-сульфатних розчинів воднем. Повне відновлення кобальту можливе лише при $\text{pH} > 4$, у зв'язку з чим відновлення воднем проводять із розчинів, що містять аміачні комплекси $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Гомогенне зародкоутворення протікає досить повільно, тому використовують гетерогенне, вводячи в розчин затравку (дрібний порошок кобальту).

При автоклавному методі контролюють порошки кобальту на розмір, текстуру, насипну густину, текучість та питому поверхню.

Введення ПАВ дозволяє впливати на крупність частинок порошку, отримувати монофракційні порошки. Однак вони є джерелом забруднення порошку вуглецем та сіркою; вміст нікелю, міді, марганцю, заліза визначається ступенем очищення розчину. Склад звичайного кобальтового порошку наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Склад та деякі властивості Co порошку, отриманого автоклавним методом

Склад порошку виробництва фірми Sherritt, % (мас.)										
Co	Ni	Cu	Fe	S	C	H	Si	Cr	Zr	Pb
99,8	0,08	0,006	0,01	0,02	0,03	—	—	—	0,001	0,001
Властивості порошку виробництва фірми Sherritt										
Насипна маса, г/ см ³						Текучість, г/ см				
2,5–3,2						2,2				
Вміст фракцій порошку виробництва фірми Sherritt, %										
–300+150 мкм			+74 мкм			+44 мкм			–44 мкм	
15			45			25			14,5	

Автоклавним методом окрім порошків кобальту також отримують композиційні порошки на його основі, використовуючи затравки карбідів та боридів металів та покривають їх шаром кобальту в присутності ПАВ

(антрахіона та його похідних). Хімічний склад та деякі властивості композиційних порошків наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Властивості композиційних порошків на основі кобальту, отриманих автоклавним способом (крупність зміцнюючої фази, що вводиться — 44 мкм)

Метал у зміцнюючій фазі карбіду	Частина покриття, %	Вміст, % (мас.)		Середній розмір, мкм	Насипна маса, г/см ³
		Co	S		
W	81,3	18,6	0,01	14,8	—
Mo	77,9	20,0	0,035	6,0	1,56
Ti	78,9	19,5	0,09	3,8	1,23
Cr	80,7	18,4	0,046	7,0	2,0

Карбонільним методом одержують дрібнодисперсний чорний порошок кобальту при розкладанні карбонілу у струмі монооксиду вуглецю при температурі 147–247 °С з наступною термообробкою при 347–927 °С в атмосфері водню. При розкладанні карбонілу кобальту в інертних органічних розчинах (декалін, силіконові та вазелінові масла, гліцерин та др.) отримують тонкий пасивований порошок, що містить близько 99,99% кобальту та 0,01% вуглецю. Органічна рідина запобігає виникненню контакту з повітрям та укрупненню колоїдних металевих частинок, що утворюються. Завдяки адсорбції рідини на поверхні частинок металу формується захисна плівка, що запобігає окисненню та займанню порошку. На сьогодні такі порошки використовуються досить рідко через низьку продуктивність та незадовільну якість порошку.

Електролітичний кобальтовий порошок отримують у ванні з розчинними кобальтовими анодами із сульфатного електроліту при рН = 5,5–6. У зв'язку з низьким перенавантаженням водню на кобальті вихід за струмом досить малий (близько 60%). Для пригнічення процесу виділення водню підтримують високі значення рН розчину, при якому на аноді протікає розчинення кобальту та розкладання води з виділенням кисню. Катодний вихід за струмом нижчий за анодний, так що з часом концентрація кобальту у розчині збільшується. Для підтримання заданої концентрації електроліт розчиняють концентратом. Склад кобальтового порошку отриманого цим методом наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Хімічний склад та розподіл за фракціями кобальтового порошку

Хімічний склад кобальтового порошку						
Co	Ni	Cu	Fe	S	C	Cr
99,25	0,4	0,04	0,2	0,025	0,02	0,1
Вміст фракцій кобальтового порошку, %						
+71 мкм		+45 мкм		–45 мкм		
4		30		66		

Методом амальгамної металургії отримують тонкодисперсні порошки. Електроосадження кобальту та його сплавів із залізом та нікелем проводять при 40 °С із сульфатного електроліту (94 кг/м³ Co) на перемішуючому ртутному катоді у ванні із розчинним анодом із кобальту (або сплавів відповідного складу) при міжелектродній відстані 1 см. Анодна та катодна щільності струму однакові і складають 500 А/м². Необхідну величину рН = 2

II. Результати наукових досліджень

досягають введенням соляної кислоти. Після електролізу амальгаму піддають термообробці. При цьому частинки кобальту змінюють свою форму із дендритної на голчасту, ниткоподібну. В амальгаму вводять метали, що запобігають агломерації частинок. Після термообробки концентрують амальгаму фільтруванням та проводять її орієнтування в магнітному полі. Остаточне видалення ртуті здійснюють дистиляцією, а спечена маса після дистиляції подрібнюється в порошок, окремі зерна якого складаються із однодомених частинок розміром 0,5–1,5 мкм.

Альтернативні електролізні способи отримання порошку кобальту наведені у табл. 6.

Таблиця 6

Електролізне отримання порошків на основі кобальту

Спосіб	Електроліт, кг/м ³	Густина струму, кА/м ²	T, °C	Показники електролізу та його умови
Електроліз водного розчину	CoSO ₄ ; (NH ₄) ₂ H ₃ BO ₃ ; Na ₂ SO ₄	1,0	27	Голкоподібні та віялоподібні дендрити
Електроліз із двошарової ванни	Co 23–24; NaCl < 25	3,0–4,0	25	Вихід за струмом складає 85–87%; хлоридний розчин
Електроліз із двошарової ванни	Co 50	4,5	25	Cl ⁻ : SO ₄ ²⁻ = 1 : 5 вихід за струмом 78–85%; зі збільшенням SO ₄ ²⁻ вихід за струмом падає
Відновлення твердої фази	NaOH 400	1	80	Сировина Co ₃ O ₄ або CoCO ₃ · 2CoO · 2H ₂ O, розмір 0,5–1 мкм, час електролізу (4–5)t _{теор} для оксиду і (7–8)t _{теор} для CoCO ₃

Порошки складнолегованих сплавів на основі кобальту отримують методами розпилення (атомізації). На рис. 4 наведено схему промислової технології отримання складнолегованого порошку виробництва SulzerMetco: спочатку порошки сплавів розпилюють в атмосфері інертного газу, потім класифікують їх за розмірами, змішують, проводять контроль властивостей та розмірів і запаковують у герметичні ємності, які в подальшому потрапляють до споживача. Порошки сплавів, отримані цим методом, містять певну кількість домішок проникнення, які потрапляють в порошок сплаву в процесі його отримання при газовій атомізації. Домішки утворюють з елементами сплаву оксиди, які знижують корозійну стійкість покриттів з цих порошків.



Рис. 4. Технологічна схема одержання порошку складнолегованого сплаву на основі кобальту виробництва фірми SulzerMetco

З аналізу літературних даних видно, що найбільшою проблемою є окиснення порошків сплавів, що, як відомо, залежить від хімічного складу та розміру частинок порошку. Чим більший вміст елементів, активних до кисню, і менший розмір частинок порошку, тим вони швидше окиснюються [13, 20–22]. В роботі [20] було досліджено вплив розміру частинок на їх окиснення на прикладі порошків сплавів виробництв фірм SulzerMetco та Hunan Institute of Metallurgy&Material (China). Дані наведено в табл. 7.

Таблиця 7

Хімічний склад та розміри вихідних порошків

Тип порошку	Склад, % (мас.)				Номінальний діапазон розмірів, мкм	Виробник
	Ni	Cr	Al	Y		
P-1	основа	31	11	0,6	–90+37	SulzerMetco
P-2	основа	25	6	0,4	–30	Hunan Institute of Metallurgy&Material (China)

Таблиця 8

Залежність окиснення порошку від розміру його частинок

Тип порошку	Діапазон номінальних розмірів частинок, мкм	Вихідний порошок	Вміст кисню, % (мас.)
Тип-А	–76+63	P-1	0,02
Тип-Б	–63+54	P-1	0,03
Тип-С	–50+37	P-1	0,06
Тип-Д	–30+25	P-2	0,61
Тип-Е	–25	P-2	0,62

Аналіз наведених в табл. 8 даних впливу розподілу за фракціями на процес окиснення показує, що в діапазоні фракцій порошку від –76+63 до –25 мкм спостерігається зміна вмісту кисню більш ніж у 70 раз.

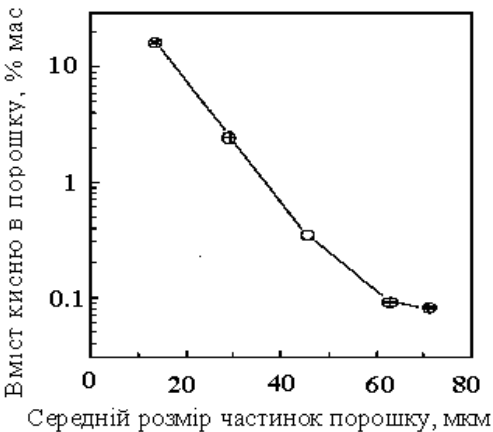


Рис. 5. Вплив розміру частинок порошку на вміст кисню у ньому

Результатом цієї роботи на прикладі порошків кобальту та композиційних порошків на його основі є порівняльний аналіз використання найбільш відомих технологічних процесів на властивості цих порошків.

II. Результати наукових досліджень

Приведены данные о современных методах получения сплавов и порошков на основе кобальта. Рассмотрены промышленные методы получения порошковых сплавов, их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: *сплав типа Me–Cr–Al–Y, технология получения сплавов и порошков из них, преимущества, недостатки, перспективы.*

Modern methods for obtaining alloys and powders on basis of cobalt are informed. Industrial methods obtaining of the powder alloys are considered, theirs advantage and deficiency are shown.

Keywords: *Me–Cr–Al–Y alloys, technology of obtaining powder and alloys based on it, advantage, deficiency, perspective.*

1. Симс Ч. Т. Суперсплавы / Ч. Т. Симс, Н. С. Столофф. – Часть 2. – М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
2. Долговечность двухслойных покрытий металл-керамика на рабочих лопатках газовых турбин / Б. А. Мовчан, И. С. Малащенко, Н. П. Вашило и др. // Специальная электрометаллургия. – 1962. – Вып. 87. – С. 44–53.
3. Пат. 2120494 Российская Федерация. Способ получения на подложке защитных покрытий с градиентом химического состава по толщине с внешним керамическим слоем / Б. А. Мовчан, Ю. Э. Рудой, И. С. Малащенко – опубл. 20.10.1998.
4. Гречанюк Н. И. Современные электронно-лучевые технологии получения новых материалов и покрытий (обзор) // Вісник УМТ. – 2010. – № 1. – С. 7–15.
5. Жеребцов С. Н. Применение технологии электрошлакового переплава для производства изделий из хромо-никелевых сплавов // Технология Машиностроения. – 2006. – № 5. – С. 12–15.
6. Основи металургійного виробництва металів і сплавів / Д. Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю. Я. Готвянський та ін. – К.: Вища школа, 2006. – 504 с.
7. Григоренко Г. М. Индукционная плавка металлов в холодных тиглях и охлажденных секционных кристаллизаторах / Г. М. Григоренко, И. В. Шейко. – К.: Сталь, 2006. – 320 с.
8. Сучасні методи виплавки жаростійких сплавів для нанесення покриттів / Ю. А. Литвинюк, М. І. Гречанюк, Д. Ф. Чернега // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2007. – № 6. – С. 75–79.
9. Современные электронно-лучевые технологии как эффективные высокотемпературные методы обработки металлов с получением слитков, защитных покрытий и композитов / Н. И. Гречанюк, А. П. Мухачев // Сборник научн. трудов. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2009. – С. 27 – 38.
10. Seo D. Effect of particle size range on thermally grown oxide scale formation on vacuum plasma sprayed CoNi- and CoCrAlY coatings / D. Seo, K. Ogawa, T. Shoji, S. Murata // [Електронний ресурс]: Матеріали конференції. International Thermal Spray Coatings 2007. (Singapore). Режим доступу: http://www.asm.confex.com/data/manuscript/asm/itsc07/paper15657_manuscript_794_0.pdf.
11. Praxair. Powder solution coatings. [Електронний ресурс]: Довідник. Режим доступу: <http://www.praxair.com/termspray>.
12. Pat. 7763573 US. Method for producing composite material for coating application / P. Hajmrle, W. Walkhous, P. Fiala. – Опубл. 27.06.2010.

13. *ТУ У 27.4-20113410.002-2001*. Матеріали захисних покриттів для випаровування у вакуумі. / М. І. Гречанюк. – Опубл. 30.10.2008
14. *Жаропрочность* литейных никелевых сплавов и защита их от окисления / Б. Е. Патон, Г. Б. Строганов, С. Т. Кишкин и др. – К.: Наук. думка, 1987. – 256 с.
15. *Симс Ч.* Жаропрочные сплавы / Ч. Симс, В. Хагель. – М.: Металлургия, 1976. – 568 с.
16. *Мовчан Б. А.* Жаростойкие покрытия осажденные в вакууме / Б. А. Мовчан, И. С. Малащенко. – К.: Наук. думка, 1983. – 232 с.
17. *SprayTech*. [Електронний ресурс]: Довідник. Режим доступу: [http // www. Tecnospray.net/ download/ materiali_riporto/ note 20%per%20McrAlY. pdf](http://www.Tecnospray.net/download/materiali_riporto/note%20%per%20McrAlY.pdf).
18. *Task M. N.* The effect of composition and microstructure on the reaction behavior of MCrAlY alloys under variety of aggressive environmental conditions. – Pittsburgh, 2009. – 136 p.
19. *Порошки*. Справочное издание / под ред. С. С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1997. – 542 с.
20. *Chang-Jiu Li*. Effect of sprayed powder particle size on the oxidation behavior of MCrAlY materials during high velocity oxygen-fuel deposition / Li. Chang-Jiu, Li. Wen-Ya // *Surface&Coatings technology*. – 2002. – 162. – P. 31–41.
21. *Chang-Jiu Li*. Self-strengthening of the adhesion of HVOF sprayed MeCrAlY coatings / Li. Chang-Jiu, Li. Wen-Ya // *Surface&Coatings technology*. – 2001. – 145. – P. 31–41
22. *Chang-Jiu Li*. Effect of powder size on the oxidation of MCrAlY particles during HVOF spraying / Li. Chang-Jiu, Li. Wen-Ya // *Prpceedings of international ThermalSpray Conference*, March 3–5, 2002, Essen.

III. Науково-організаційна діяльність

УДК 330.1

В. М. Крячек, О. Б. Згалат-Лозинский, Л. И. Чернышев

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОИЗВОДСТВА И РЫНКА МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ (ОБЗОР)

Розглянуто результати аналізу стану досліджень, виробництва та ринку виробів із матеріалів на основі нітриду кремнію. Показано властивості і переваги цих матеріалів та виготовлених із них виробів. Наведено сучасні технології, які забезпечують одержання високоцілних виробів із заданими функціональними характеристиками. Переліковано галузі застосування матеріалів та виробів із нітриду кремнію, а також головні їх виробники.

Ключові слова: нітрид кремнію, властивості, технологія, підшипник, застосування, виробники.

Ведущее место среди керамических конструкционных материалов занимает нитрид кремния — Si_3N_4 [1], который отличается невысокими плотностью, тепловым расширением, значительными твердостью, теплоустойчивостью, вязкостью, сопротивлением крипу до высоких температур. Этот материал сохраняет стабильность размеров при высоких температурах. По сравнению с широко распространенными материалами на основе SiC , ZrO_2 , Al_2O_3 нитрид кремния имеет более высокие сопротивление термоудару и прочностные характеристики, практически не уступая указанным материалам по твердости — таблица 1 [2].

Таблица 1

Характеристики монолитной керамики [2]

Керамика	Плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа	Твердость, ГПа	Метод изготовления
Si_3N_4	3,14	700	14,1	Горячее прессование
Si_3N_4	3,23	>920	13,5	Спекание под давлением
SiC	3,15	—	—	Спекание
Al_2O_3	3,86	342	19,3	Спекание и горячее изостатическое прессование
Al_2O_3	3,97	359	—	Спекание
ZrO_2	6,05	425	12,1	Холодное изостатическое прессование и спекание
ZrO_2	6,10	780	12,8	Горячее изостатическое прессование

© Крячек Віктор Маркович, канд. техн. наук; Згалат-Лозинський Остап Броніславович, канд. техн. наук; Чернишев Леонід Іванович, канд. техн. наук — наукові співробітники Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Нитрид кремния характеризуется также повышенной термостойкостью, высокой стойкостью к различным химическим средам, например, кислотам (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) и щелочам (NaOH). К достоинствам этого материала относится высокий модуль упругости, полное отсутствие магнетизма, электроизолирующая способность.

Интенсивные исследования в области синтеза порошка нитрида кремния и свойств полученных из него материалов начали с середины 50-х годов прошлого века проводиться в Институте проблем материаловедения НАН Украины практически одновременно с научными организациями США и Великобританией. Результаты исследований были опубликованы в 70-90-х годах в ряде монографий и сборников видных ученых Г. В. Самсонова, Т. Я. Косолаповой, Р. А. Андриевского, Г. Г. Гнесина и других [3].

В некоторых странах выполнялись специальные программы по исследованию свойств керамики из Si_3N_4 и разрабатывались рекомендации по её использованию. Так, в 90-х годах в Великобритании была реализована программа, направленная на применение деталей из этого материала в двигателях внутреннего сгорания. Изготовление роторов и подшипников из Si_3N_4 в турбонагнетателе, например, существенно повысило технические характеристики двигателя [4]. В эти же годы активно развивались работы по созданию керамических материалов для двигателей в Японии [5].

Улучшение механических свойств нитридной керамики, таких как прочность, трещиностойкость, твердость и износостойкость в узлах трения, достигается за счет увеличения плотности, уменьшения размера зерен и равномерного распределения структурных составляющих, в том числе с наноструктурными размерами, введением в матричный материал активирующих процесс спекания добавок. Эти добавки позволяют производить жидкофазное спекание при температурах 1700–2000 °С. Уплотнение улучшается, когда жидкая фаза формируется при более низких температурах и имеет более низкую вязкость. В качестве активаторов используют следующие оксиды (отдельно или в сочетании): MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CaO , Sc_2O_3 , La_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 и оксиды некоторых других лантаноидов. Наилучших результатов удалось достигнуть при применении композиции Y_2O_3 – Al_2O_3 . Активирующие добавки вводят в нитридокремниевую матрицу в количестве 0,15–5,0% (мас.) и более [6–8].

Микроструктура керамических материалов на основе нитрида кремния является преимущественно поликристаллической с аморфной связующей фазой, которая состоит из активаторов спекания, размер сегрегации ее составляет менее 100 мкм.

Керамические композиты на основе нитридов относятся к материалам, зависящим от свойств исходных порошков и их дисперсности, методов и параметров технологии.

Нитрид кремния представляет собой термодинамически устойчивое соединение с преимущественно ковалентным типом химической связки Si-N , высокой твердостью и прочностью. Для нитридных порошков, особенно наноразмерных, характерна невысокая формуемость.

Качество изделий из материалов на основе нитрида кремния зависит от технологии изготовления деталей из них и соответствующего аппаратного оформления. Основной задачей является необходимость получения максимально возможной плотности изделий и уменьшение объема необходимой механической обработки.

Для образования нанокристаллитов в керамическом материале необходимо перед спеканием сохранить в спрессованном порошке наноструктурное состояние, предотвращающее пластическую деформацию его частиц в процессе прессования и рост зерен при спекании.

Технология компактирования материалов из нитридных порошков включает прессование и их последующее спекание.

Для снижения пористости и предотвращения нежелательного укрупнения зерен стараются обеспечивать высокую плотность прессовок, что позволяет проводить их спекание при относительно низкой температуре $T < 0,5 T_m$ (T_m – температура плавления), которая еще не вызывает интенсивной рекристаллизации материала.

Для компактирования высокодисперсных и нанопорошков используют методы импульсного прессования, которые имеют ряд преимуществ по сравнению со статическими методами, обеспечивающими высокие скорости приложения нагрузок (5–10 м/с и выше) и, как следствие, малую продолжительность процесса уплотнения порошка (тысячные доли секунды). При этом, благодаря чрезвычайно высокому давлению достигается высокая плотность прессовок (близкая к 100%). В зависимости от источника энергии применяют взрывное, электрогидравлическое и электромагнитное прессование.

Еще одним способом формования керамических порошков является метод интенсивной пластической деформации — ИПД [10]. При этом практически отсутствует пористость материала и формируется наноструктура с размером зерен до 100 нм.

Для достижения больших деформаций материала используются различные методы, среди которых наиболее распространенными являются кручение под высоким квазигидро-статическим давлением и равноканальное угловое прессование [9, 10].

Отличием ИПД от других методов деформационной обработки материалов является формирование структур с высокоугловыми разориентировками, что в сочетании с наноразмерами зерен определяет необычные свойства таких материалов [9, 11].

Одним из способов, позволяющим снизить пристенное трение без внесения посторонних веществ в материал изделия, является применение механических колебаний. При этом эффективность процесса снижения пристенного трения растет с повышением частоты колебаний вплоть до ультразвукового диапазона [12, 13].

В НИЦ “Спектр” (НОИЦ НМНТ) Томского политехнического университета разработан и запатентован в ряде стран принципиально новый коллекторный способ прессования, при реализации которого существенно снижается неравноплотность изделий практически любых форм без применения пластификаторов.

Авторами ряда патентов предлагается несколько вариантов способов формования и пресс-формы для ее осуществления [14, 15].

В условиях промышленного производства изделий из технической керамики чаще всего используют несколько проверенных временем технологий спекания, зависящих от состава материала, геометрической конфигурации, размеров изделий и условий их работы.

Самым распространенным способом формования является одноосное горячее прессование в графитовых пресс-формах, позволяющее получать детали только простой формы. Более совершенным является процесс горячего изостатического прессования (ГИП), который выполняют в газостатах, что

позволяет получать более плотные и сложные по форме изделия. Несмотря на сложность и высокую стоимость использование ГИП более экономически выгодно, чем горячее прессование.

В некоторых случаях используют также технологию спекания пористых заготовок без давления или под давлением газа (10–20 МПа) чаще в азоте. Газ способствует уплотнению материала и препятствует разложению некоторых компонентов, входящих в его состав. Кроме всего, ГИП обеспечивает более высокую твердость материала, но меньшую прочность, чем спекание под давлением газа.

В обзоре [16] сооується о сравнительно новом методе спекания с контролируемой скоростью уплотнения RCS (Rate Controlled Sintering). Эта технология основывается на структурно-ориентированном типе спекания, который позволяет существенно ограничивать рост зерен в сравнении с традиционным спеканием. В обзоре показано, что такой метод нелинейного изотермического спекания обеспечивает получение плотных, мелкозернистых материалов из ультрадисперсных и субмикронных порошков различных веществ и их композиций.

В настоящее время интенсивно развиваются электроимпульсные методы спекания порошков. Их принцип заключается в совместном воздействии на порошковый материал кратковременным (10^{-3} – 10^{-5} сек) мощным электрическим разрядом (от 1 до 100 кДж) и давлением. Материал в зоне воздействия разогревается до весьма высоких температур вплоть до состояния плазмы. При этом давление в зоне воздействия формирует необходимые свойства получаемых изделий. Широкий диапазон изменения электрофизических параметров воздействия на порошковый материал обуславливает многочисленность таких способов [17, 18].

Некоторыми из них (например, Spark Plasma Sintering (SPS)) можно изготавливать наноматериалы без характерного роста зерна [19].

Достоинствами электроимпульсных технологий являются экологическая чистота, высокая экономичность, проведение процесса спекания без создания вакуума или инертной атмосферы.

В последнее десятилетие получили значительное развитие исследования процесса спекания перспективных керамических материалов, в котором для нагрева используется сверхвысокочастотное излучение. Экспериментально показано, что при объемном, безинерционном сверхвысокочастотном нагреве (СВЧН) в 5–7 раз снижаются удельные энергозатраты, спеченные материалы имеют однородную дисперсную микроструктуру, и, как следствие, улучшенные механические и функциональные свойства [20, 21].

Во второй половине 50-х годов прошлого века в Великобритании и других странах начались исследования по использованию нитрида кремния в газовых турбинах. Однако, результатов, имеющих практическую значимость, получено не было. Позже, когда были получены высококачественные порошки, оптимизированы составы, условия и аппаратура для спекания, изделия и детали из Si_3N_4 начали применяться в энергетике, медицине, пищевой и химической промышленности, атомных электростанциях, военной технике и т.д.

Повышенная термостойкость в сочетании с повышенной термостабильностью позволяет использовать Si_3N_4 в тепловых двигателях: запальные свечи, форкамеры сгорания, втулки и направляющие, роторы турбокомпрессоров, в силовых деталях автомобильных двигателей, в газовых турбинах (в Японии они работают при рабочей температуре 1350 °C).

Уникальное сочетание свойств нитрида кремния позволило разработать и высокоэффективные режущие инструменты, промышленное производство которых начато в 1982 г. [1, 3].

Нитрид кремния используют при изготовлении деталей конструкционного и специального назначения: химически стойких клапанов, турбинных роторов и лопаток, свечей зажигания двигателей внутреннего сгорания, муфтах, соплах, массивных штампах, мелющих тел, шаров и внутренней облицовки шаровых мельниц, инденторов для твердомеров, накладок, вставок, направляющих.

Материалы на основе нитрида кремния применяются и в устройствах, где используются пары трения скольжения (втулках, подшипниках, уплотнителях и т. д.). Они обеспечивают узлам трения низкий коэффициент трения и высокую, в том числе высокотемпературную, износостойкость.

Среди керамических материалов именно Si_3N_4 оказался материалом с идеальной комбинацией свойств для достижения самых высоких характеристик гибридных подшипников [22–24].

По сравнению с традиционными стальными подшипниками подшипники с деталями из Si_3N_4 характеризуются большими преимуществами по срокам долговечности и усталостного разрушения шариков или роликов. Меньшая плотность керамики в сравнении со сталью существенно снижает динамическую нагрузку на контакты “шарик-обойма” в высокоскоростных подшипниках, например, в шпинделях металлообрабатывающих станков и газовых турбинах. Наиболее выгодно использование подшипников с телами качения из Si_3N_4 в условиях ограниченной смазки, экстремальных температур, высоких скоростей, ультравысоком вакууме и критических ситуациях, например, при кратковременном прекращении подачи смазки в авиадвигателях.

Керамика из Si_3N_4 сохраняет высокие механические характеристики и твердость до температуры 800 °С практически полностью, затем они снижаются совсем незначительно. Тела качения в подшипниках могут работать при температурах до 1100 °С. Высокая коррозионная стойкость в сочетании с нержавеющей сталью колец позволяет использовать такие гибридные подшипники в химии, медицине, пищевой промышленности.

Различная химическая природа материалов колец и тел качения исключает их заедание, поэтому гибридные подшипники могут работать в глубоком вакууме при температуре более 250 °С с минимальным количеством смазки.

Преимущества керамических подшипников проявляются при температурах выше 300 °С (до 1000 °С), в высокоскоростном режиме, при тяжелой нагрузке. Керамические шарики обеспечивают высокую долговечность в тех случаях, когда суммарные контактные напряжения от внешней нагрузки и центробежных сил превышают $2 \cdot 10^3$ МПа [25, 26].

Очень важное достоинство таких подшипников — высокая надежность в работе вследствие оптимальной защиты от электрокоррозии. Керамические гибридные подшипники характеризуются подходящими кинематическими характеристиками, уменьшая предварительный натяг без ущерба для жесткости. Они обеспечивают плавное, бесшумное вращение. Их долговечность значительно выше аналогичных стальных подшипников — от 2–3 до 100 раз, что существенно снижает затраты на управление и обслуживание (от 2 до 5 раз) [27, 28].

Максимальный эффект использования гибридных подшипников дает их применение в точных и навигационных приборах, военной технике, в гироскопах, а также в турбинах, компрессорах, обрабатывающих центрах [28].

Обзорные работы [29, 30] обобщают результаты экспериментов, проведенных с гибридными подшипниками за последнее десятилетие. Гибридные подшипники состоят, как известно, из металлического корпуса, изготавливаемого из высоколегированной подшипниковой стали, и керамических тел качения (шарики, ролики различной геометрической формы). Гибридные подшипники с керамическими телами качения могут эксплуатироваться в условиях смазки или без ее применения. Большинство смазок могут работать в подшипниках при температурах до 180 °С, а специально синтезированные смазки могут работать при температурах до 260 °С. Подшипники могут полностью изготавливаться и из керамического материала. Такие подшипники, называемые керамическими, по сравнению со стальными имеют износостойкость в 10 раз выше, срок службы в 3–10 раз больше, имеют массу на 40% меньше. Их использование позволяет значительно повысить частоту вращения вала, в несколько раз снизить расход смазки и охлаждающей жидкости. Керамические подшипники из Si_3N_4 коррозионно устойчивы, не обладают магнитными свойствами, являются хорошим изолятором [31].

Установлено, что при одинаковой аксиальной нагрузке и частоте вращения уровень вибрации керамического шарикоподшипника ниже, чем уровень вибраций гибридного подшипника [32].

Несмотря на значительно более высокую по сравнению с металлическими подшипниками стоимость, керамические и гибридные подшипники, детали которых изготавливают из нитрида кремния, более экономичны за счет меньшей массы, повышенной долговечности и за счет экономии смазки.

В ряде стран проводятся работы по улучшению функциональных свойств материалов на основе нитрида кремния, специально предназначенных для изготовления тел качения (шариков и роликов) гибридных подшипников с использованием нанотехнологий.

В настоящее время разработаны технологии получения не только нанопорошков нитрида кремния, но и нановолокон и нанотрубок, а также способы изготовления уникальных материалов с их использованием.

В связи с тем, что нитридная керамика отличается повышенной твердостью и хрупкостью, особое внимание уделяют механической обработке готовой продукции.

Дефектный слой, (глубина которого может достигать 100 мкм), образующийся в результате такой обработки изделия, удаляют шлифованием с последующим лаппингованием (полированием). Вместо традиционного алмазного шлифования применяют и другие методы финишной обработки [33, 34].

Окончательная обработка керамических шариков для подшипников требует больших затрат, которые достигают 2/3 всех расходов на производство. Поэтому в последнее время разрабатываются специальное высокопроизводительное оборудование для финишной обработки [35–37].

Сложности в процессе изготовления и окончательной обработки изделий могут сказаться на их качестве и, в первую очередь, как уже упоминалось, на появлении поверхностных трещин или других дефектов. Эти дефекты могут привести к разрушению дорогих узлов или машин и катастрофическим последствиям.

Поэтому очень важно контролировать те свойства керамических материалов, с помощью которых можно судить об их функциональных характеристиках. В работах [2, 38] подробно анализируются различные методы испытаний ряда керамических материалов, в т. ч. нитрида кремния, на трещиностойкость. Результаты этих испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на трещиностойкость по различным методам (K_{IC} , МПа · м^{1/2}) [2]

Материал	Методы испытаний			
	Трехточечный изгиб (a/W = 0,5)	Четырехточечный изгиб (a/W = 0,2...0,3)	SEVNB	SENB
Si ₃ N ₄	5,50 ± 0,07	5,35 ± 0,16 (5)	5,17 ± 0,06	9,12 ± 0,29
Si ₃ N ₄ + 30% SiC + 3% MgO	2,27 ± 0,14	2,40 ± 0,16 (5)	2,27 ± 0,14	2,49 ± 0,16
SiC	2,45	2,66 ± 0,20 (4)	2,61 ± 0,18	4,42 ± 0,23
SiC + 50% ZrB ₂ + 10% B ₄ C	3,70 ± 0,08	3,53 ± 0,15 (4)	3,70 ± 0,08	6,24 ± 0,37
Al ₂ O ₃	3,50 ± 0,05	3,60 ± 0,06 (5)	3,57 ± 0,22 (135)	
ZrO ₂	5,70 ± 0,17	5,90 ± 0,19 (5)	5,14 ± 0,29	9,54 ± 0,47

* В скобках указано количество испытываемых образцов.

Одними из наиболее важных характеристик материалов, используемых в подшипниках качения, является также усталостная долговечность при контакте качения и вязкость разрушения.

Методы измерений этих характеристик материалов и деталей из нитрида кремния, а также не разрушающих способов их контроля подробно описаны в работах [39–43].

Из нитридной керамики изготавливают и композиционные (в том числе многослойные [44]) материалы, ее используют также в технологиях нанесения покрытий на стальные и другие изделия.

Для предотвращения или уменьшения микросвариваемости в устройствах, где металлические детали находятся в постоянном контакте, а также в подшипниках скольжения применяются покрытия из Si₃N₄, TiN, BN и других нитридов. Покрытия могут наноситься разными способами. Толщина слоя покрытия может находиться в пределах от 0,5 до 10,0 мкм, твердость составлять 10–15 ГПа.

В последнее время на изделия начали наносить нанокompозитные покрытия из материалов на основе нитридов.

Однако, наиболее масштабное применение находят однородные плотные материалы на основе нитрида кремния в гибридных и керамических подшипниках скольжения и качения. Из таких материалов изготавливают подшипники для работы при тяжелых режимах эксплуатации, при высоких температурах, в различных условиях.

В многочисленных информационных источниках сообщается об использовании таких подшипников в авиационной технике, в железнодорожном и автомобильном транспорте, металлообрабатывающих станках, сельскохозяйственных машинах, в насосах для откачки нефти из скважин, в буровых установках и другом нефтегазовом оборудовании.

Микроподшипники (минимальный диаметр нитридных шариков в которых составляет 0,5 мм) и прецизионные гибридные подшипники используют в офисной технике, роботах, рентгеновских установках, микроэлектронике а также в быстроходных центрифугах и гироскопах.

Имеется информация об успешном использовании гибридных подшипников с нитридокремневыми деталями в американском космическом аппарате Shuttл, где они работали в турбокомпрессорах. Через эти подшипники подают жидкий водород и ракетное топливо [45].

Следует отметить, что если в первые годы применения гибридных подшипников они использовались в экстремальных или экзотических условиях и конструкциях, то сегодня они работают и в спортивных товарах — скейтбордах и роликовых коньках.

Промышленное производство гибридных подшипников в мире началось более 20 лет назад. Мировым лидером по производству подшипников является международная промышленная группа SKF-AB, представленная в 130 странах мира. Она одной из первых начала изготавливать гибридные подшипники с шариками из нитрида кремния [46, 47]. Среди первых производителей таких подшипников были также французская SNR Roulements [46–48], американская Torrington, немецкая Kugelfischer Georg Schafer AG [47, 49].

Одним из признанных мировых лидеров в разработке и производстве сверхпрецизионных подшипников, в том числе гибридных с шариками из нитрида кремния, является американская фирма The Barden Corporation, входящая в концерн FAG Kugelfischer Georg Schafer AG [28].

Центром технологии безоксидной керамики в США является корпорация Industrial Ceramics Corp. Она выпускает детали с применением нитрида кремния для автомобилей и космических аппаратов, в частности, для изготовления роторов для надувных турбокомпрессоров [50].

Среди американских фирм, изготавливающих из Si_3N_4 элементы шарикоподшипников, следует назвать также Cerbec, Ceradyn, The Timken Company. Они производят подшипники автомобилей для сельскохозяйственной, специальной и внедорожной техники, горнодобывающей промышленности, металлургии, железнодорожного транспорта и авиакосмической техники [47, 51, 52].

Французская компания SNR Roulements занимает пятую часть европейского рынка подшипников и является стратегическим партнером известных автопроизводителей. Кроме того, они применяются в скоростных поездах, робототехнике, текстильном оборудовании, сельском хозяйстве, аэрокосмонавтике [47].

Наибольшую активность в Европе в научно-исследовательских разработках в области гибридных подшипников и производстве проявляет Германия, которая занимает первое место в мире по количеству патентов. Производством продукции из материалов на основе Si_3N_4 занимается ряд фирм.

Концерн FAG Kugelfischer Georg Schafer AG в настоящее время занимает лидирующие позиции на рынке шариковых и роликовых подшипников для автомобильной, аэрокосмической, тяжелой промышленности и машиностроения.

Кроме того, он, а также фирма Produktionform GmbH освоили производство шариков из Si_3N_4 для гибридных подшипников [53].

Компания INA вышла на второе место в мире по производству подшипников.

Особо долговечные керамические и гибридные подшипники выпускает фирма Kooyo Deutschland GmbH [54]. По объемам производства Kooyo занимает пятое место в мире среди подшипниковых гигантов.

Немецкая фирма Bayer-Tochter CFI GmbH изготавливает из Si_3N_4 различные детали (держатели, оболочки, болты, изоляционные втулки) с высокой твердостью и прочностью для подшипников скольжения сварочных

автоматов, которые обеспечивают точное позиционирование листового металла при точечной электросварке и обладают высокой долговечностью [55].

Японская компания NTN Corp. сегодня — это второй по величине в Японии производитель подшипников с самым широким ассортиментом подшипников. С 2008 года входит в группу NTN-SNR, объединившись с французским производителем подшипников SNR Roulements [47].

На украинском рынке предлагается большая номенклатура подшипников практически всех известных брендов подшипниковой индустрии мира: SNR Roulements, NTN Corp., The Timken Company, SKFAB, INA-Schaeffler KG, FAG-Schaeffler KG, NSK Ltd, Европейской порошковой корпорации и др. С этой продукцией конкурируют подшипники российских и украинских производителей.

Выводы

Керамические материалы на основе нитрида кремния утвердились на мировом рынке. Благоприятное сочетание физико-механических и эксплуатационных характеристик, которое обнаружено у материалов на основе нитрида кремния, сделало их многофункциональными и востребованными для широкого применения во многих отраслях промышленности, энергетике, космической, ракетной и авиационной, медицинской и военной технике, товарах для спорта.

Качество таких материалов и изделий постоянно улучшается за счет оптимизации состава и структуры, совершенствования технологии, освоения новых способов окончательной обработки готовой продукции и надежных методов ее контроля и аттестации. Наиболее масштабно материалы на основе нитрида кремния применяются для изготовления режущих инструментов и деталей узлов трения и качения — в подшипниках скольжения, гибридных и керамических подшипниках различного назначения.

В последние 20 лет промышленное производство материалов и изделий из нитрида кремния освоено многими фирмами различных стран. Номенклатура подшипников и других изделий постоянно пополняется новыми видами, которые вытесняют традиционную продукцию.

В Украине существует небольшое производство гибридных подшипников с применением нитридной керамики, в основном отечественный рынок заполнен импортной продукцией. Поэтому целесообразно активизировать в стране работы по созданию нитридной керамики на основе современных подходов к формированию составов, в том числе структуры и наноструктуры, и новых технологий изготовления изделий из них, организации промышленного производства. Решение этих задач позволит достигнуть конкурентного уровня соотношения качество продукции — его цена и выйти с нею на отечественный, а в перспективе и на мировой рынки.

Приведены результаты анализа состояния исследований, производства и рынка изделий из материалов на основе нитрида кремния. Показаны свойства и преимущества таких материалов и изготовленных из них деталей. Рассмотрены современные технологии, обеспечивающие получение высокоплотных деталей с заданными функциональными характеристиками. Перечислены области применения материалов и изделий из нитрида кремния, а также основных их производителей.

Ключевые слова: нитрид кремния, свойства, технология, подшипник, применение, производители.

The state of investigations, producing and market of silicon nitride parts is reviewed properties and main advantages of silicon nitride materials and parts produced from them are shaven. The enhanced technologies that ensure fabrication high-density parts from silicon nitride with specified properties are considered. The areas of practical application of silicon nitride materials and parts are listed.

Keywords: *silicon nitride, properties, technology, bearing, application, manufacture.*

1. *Инаиси Такэтоси.* Нитрид кремния // JETI: UAP. Energy and Technol. Intell. – 1988. – Vol. 36, No. 8. – P. 131–133.
2. *Гогоци Г. А.* Трещиностойкость современной керамики и керамических композитов. I. SEVNB-метод // Порошковая металлургия. – 2004. – № 7-8. – С. 54–65.
3. *Гнесин Г. Г.* Развитие неоксидных керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния // Там же. – 1995. – № 7-8. – С. 24–31.
4. *UK programme on engine ceramics — Resulted announced* // Adv. Ceram. Rept. – 1990. – Vol. 8. – P. 9–11.
5. *Кавамура Хидэо.* Состояние развития керамических материалов для ДВС // Кикай-но кэнкю. – Sci. Mach. – 1990. – Vol. 42, No. 5. – P. 557–564.
6. *Okamoto Y.* Influence of phase transformation on grain growth rate of silicon nitride / Y. Okamoto, N. Hirotsaki, M. Ando et al. // J. ceram. soc. Jpn int. edition. – 1997. – Vol. 105. – P. 514–516.
7. *Abe Osami.* Кинетика уплотнения и формирования микроструктуры в керамике из нитрида кремния // Нагоя коге гидзюцу сикендзэ хококу // Repts gov. ind. res. inst., Nagoya. – 1991. – Vol. 40, No. 1. – P. 29–44.
8. *Furrisa J.* Sinter and sinter — HIP of silicon nitride ceramics with yttria and alumina additious / J. Furrisa, F. Castro, M. Fluents // J. mater. sci. – 1989. – Vol. 24, No. 6. – P. 2047–2056.
9. *Валиев Р. З.* Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. – М.: Логос. – 2000. – 272 с.
10. *Александров И. В.* Исследование дефектной структуры нанокристаллических материалов // Вестник УГАТУ. – 2001. – № 1 (3). – С. 203–206.
11. *Красильников Н. А.* Формирование ультрамелкозернистой структуры в материалах после интенсивной пластической деформации // Там же. – 2002. – С. 207–211.
12. *Андреевский Р. А.* Порошковое материаловедение. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.
13. *Хасанов О. Л., Соколов В. М., Двилис Э. С. и др.* Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // Перспективные материалы. – 2002. – № 1. – С. 76–83.
14. *Пат. № 2225280 Российская Федерация.* Способ прессования изделий из порошковых материалов (варианты) и устройство для его осуществления / Э. С. Двилис, О. Л. Хасанов, В. М. Соколов, Ю. П. Похолков. – от 10.03.2004 – Патентообладатель. – Томский политехн. ун-т.
15. *Пат. № 005325 Евразийской патентной организации.* Способ прессования изделий из порошковых материалов и пресс форма для его осуществления / Э. С. Двилис, О. Л. Хасанов, В. М. Соколов, Ю. П. Похолков. – от 24.02.2005 – Патентообладатель. – Томский политехн. ун-т.
16. *Скорород В. В.* Спекание с контролируемой скоростью как способ управления микроструктурной керамики и подобных спеченных материалов (Обзор) / В. В. Скорород, А. В. Рагуля // Порошковая металлургия. – 1994. – № 3-4. – С. 1–10.
17. *Хасанов О. Л.* Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2009. – 102 с.
18. *Aayas E.* Spark plasma sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--B}_4\text{C}$ / E. Aayas, A. Katemtas, G. Arslan et all. // Nippon seramikusu kyokai gakujutsi ronbunshi. – J. Ceram. Soc. Jap. – 2008. – Vol. 116, No. 1354. – P. 727–731.
19. *Omori M.* Basic research and industrial production using the spark plasma system (SPS) // Mater. sci. eng. – 2000. – A287(2). – P. 183–188.

20. *Sutton W. H.* Microwave processing of ceramics-an overview // Microwave processing of materials III: Mater. res. soc. symp. proc. – Pittsburgh, PA, 1992. – Vol. 269. – P. 3–20.
21. *Katz J. D.* Microwave sintering of ceramics // Annu. rev. mater. sci. – Palo-Alto, CA, USA, 1992. – Vol. 22. – P. 153–170.
22. *Richerson D. W.* Evolution of applicaons of silicon nitride (Si_3N_4) — based materials / D. W. Richerson, P. Stephan // Mater. sci. forum. – 1989. – P. 17–21.
23. *Bayer O.* Use of ceramic in hybride bearings subjected to very high stresses / O. Bayer, E. Streit // Keramische Zeitschrift. – 2000. – Vol. 52, No. 11. – P. 1092–1094.
24. *Wang L.* Rolling contact silicon nitride bearing technology: A review of recent research / L. Wang, R. W. Snidle, L. Gu // Wear. – 2000. – Vol. 246, No. 1-2. – P. 159–173.
25. *Advances in bearing technology* // Des. eng. (GR. Brit.). – 1989. – No. 2. – P. 81, 83–84, 86, 89.
26. *Skopp A.* Tribological behaviour of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22 and 1000 °C / A. Skopp, M. Woydt, K.-H. Habig // Wear. – 1995. – Vol. 183, No. 181. – P. 571–580.
27. *Stoneburner M.* Hybrid ceramic bearings: More mettle than metal // Plant Engineering (Barrington, Illinois). – 2005. – Vol. 59, No. 8. – P. 71–72.
28. *WWW. bardenbearings.com.*
29. *Wang L.* Roling contact silicon nitride bearing technology: a review of recent research / L. Wang, R. W. Snidle, L. Gu // Wear. – 2000. – No. 246. – P. 159–173.
30. *Chao L. Y.* Development of silicon nitride for roling — contact application: a review / L. Y. Chao, D. K. Shetty, J. H. Adair et al. // J. mater. education. – 1997. – No. 17. – P. 245–303.
31. *Hannoosh J. G.* Ceramic bearings enter the mainstream // Des. News. – 1988. – Vol. 44, No. 22. – P. 224–225, 228, 233.
32. *Ohta H.* Vibrations of the all-ceramic ball bearing / H. Ohta, S. Satake // J. of Tribology. – 2002. – Vol. 124, No. 3. – P. 448–460.
33. *Schmitt-Thomas K. G.* Enfuss betriebsnaher thermischer belastung auf die eigenschaften von Y_2O_3 -teilstabilisicrten ZrO_2 warmedammschnitten / K. G. Schmitt-Thomas, P. Steppe // Maschinenmarkt. – 1989. – Vol. 95, No. 28. – P. 30–32, 34.
34. *Kato K.* Tribology of ceramics: [PAP.] 5th int. Congr. tribol., Helsinki, June 12–15, 1989: Eurotrib'89. // Wear. – 1990. – Vol. 136. – No. 1. – P. 117–133.
35. *Kang J.* Parameter optimization by Taguchi methods for finishing advanced ceramic balls using a novel eccentric lapping machine / J. Kang, M. Hadfield // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: J. of Engin. Manuf. – 2001. – Vol. 215, No. 1. – P. 69–78.
36. *Kang J.* The polishing process of advanced ceramic balls using a novel eccentric lapping machine / J. Kang, M. Hadfield // Ibid. – 2001. – Vol. 219, No. 7. – P. 493–504.
37. *Umehara N.* A new apparatus for finiching large size/large batch silicon nitride balls for hybrid bearing applications by magnetic float polishing (MFP) / N. Umehara, T. Kirtane, R. Gerlich et al. // Int. J. machine tools manuf. – 2006. – Vol. 46, No. 2. – P. 151–169.
38. *Гогоци Г. А.* Трещиностойкость современной керамики и керамических композитов. II. EF-метод // Порошковая металлургия. – 2006. – № 7-8. – С. 39–49.
39. *Piotrowski A. E.* A novel test method to measure the fracture toughness of ceramic balls used in bearings / A. E. Piotrowski, M. J. O'Brien // Fatigue and fracture of engineering materials and structures. – 2006. – Vol. 29, No. 7. – P. 558–572.
40. *Eyzop B. L.* Contact fatigue of silicon nitride / B. L. Eyzop, S. Karlsson // Wear. – 2001. – Vol. 249, No. 3-4. – P. 208–213.
41. *Levesque G.* An investigation of partial cone cracks in silicon nitride balls / G. Levesque, N. K. Arakere // Int. J. solids structures. – 2008. – Vol. 45, No. 25-26. – P. 6301–6315.
42. *Разработка конструкторных и функциональных изделий из керамики* // Jeti: Jap. energy and technol. intell. – 1989. – Vol. 37, No. 8. – С. 43.
43. *Sun J. G.* Nondestructive inspection of ceramic bearing balls using phased array ultrasonics / J. G. Sun, E. R. Koehl, S. Steckenrides at al. // Ceram. engin. science proceed. – 2010. – Vol. 30, No. 2. – P. 233–240.
44. *Ершова Н. И.* Разработка горячепрессованного многослойного материала Si_3N_4 – Y_2O_3 –BN / Н. И. Ершова, И. Ю. Келина // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: Тез. докл. 12 Всесоюзной конференции (Обнинск, 26–28 ноября 1990). М. – Ч. I. — 1990. – С. 10–15.

45. *Gibson H.* Lubrication of Space Shuttle main engine turbopump bearings // *Lubrication engineering*. – 2001. – Vol. 57, No. 8. – P. 10–13.
46. *Vilnat M.* Proulements: L'innovation permanente // *Usine nouv...* – 1989. – No. 2224. – P. 42–47, 49–50.
47. *WWW.podshipnik.in.ua*
48. *Fur extremfalle* keramishe walzlager fur besondere linsatz bedinguugen // *Konstraktionspraxis*. – 1992. – No. 8. – P. 88–91.
49. *WWW.inpap.lv*
50. *Technishe keramik weltweit* // *Keramz*. – 1995. – Vol. 47, No. 9. – P. 698–701.
51. *Cerbec* silicon nitride bearing components // *Amer. soc. bull.* – 1995. – Vol. 74, No. 7. – P. 30–32.
52. *High-strength ceramic* // *Ocean Ind.* – 1990. – Vol. 25, No. 1. – P. 64–67.
53. *Produktinformation*. Проспект, 18S (нем.) / *Tehnishe keramic trayngen schweiz*. – 1998. – 16 s.
54. *WWW.koyo.de*
55. *Keramishe walzlager popp matthias* // *VDT – Zeitschrift*. – 1993, Special No. 4. – P. 60–63.

IV. Визначні події

Т. Я. Великанова, Н. Д. Лесник

ОЧЕРК О ЖИЗНИ И НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В. Н. ЕРЕМЕНКО



Валентин Никифорович Еременко — всемирно известный физико-химик, соратник и единомышленник Ивана Никитича Францевича, основателя и первого директора Института проблем материаловедения НАН Украины, В. Н. Еременко стоял у истоков его организации. Он положил начало исследованиям в области физической химии неорганических материалов в институте — одному из основных научных направлений, которые, по замыслу И. Н. Францевича, при разработке новых материалов требовали первоочередного внимания.

В.Н. Еременко родился 12 августа 1911 г. в уездном местечке Кременное Купянского уезда Харьковской губернии (ныне город Кременная, районный центр Луганской области) в семье частного предпринимателя. В 1926 г. окончил семилетку, а в 1930 г. — Харьковский химический техникум. В 1930–1938 гг. работал руководителем топливной и химической лаборатории научно-исследовательского сектора Харьковского института инженеров железнодорожного транспорта и одновременно (1931–1936 гг.) учился на вечернем отделении химического факультета Харьковского государственного университета.

В 1936–1939 гг. В. Н. Еременко учился в аспирантуре в Институте химии при Харьковском государственном университете и в 1939 г. успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему “Теплоты адсорбции на свободной и занятой поверхности адсорбента”. Уже при выполнении дипломной и кандидатской работ В. Н. Еременко проявил себя блестящим экспериментатором, предъявлявшим высочайшие требования к достоверности результатов и объективности их трактовки.

Учебу и научную деятельность в этот период В. Н. Еременко совмещал с педагогической работой в вузах Харькова, преподавая общую, аналитическую, физическую и коллоидную химию.

С 1940 г. и до последнего дня жизни научная деятельность В. Н. Еременко неразрывно связана с Академией наук Украины. Он переезжает в Киев и работает руководителем аналитической лаборатории Института черной металлургии АН УССР, а затем — в отделе физической химии металлургических процессов, которым руководил И. Н. Францевич. В 1952 г. этот отдел был преобразован в Лабораторию, а в 1955 году — в Институт металлокерамики и специальных сплавов АН УССР, позже переименованный в Институт проблем материаловедения АН УССР. Со дня основания Института Валентин

Никифорович Еременко возглавлял отдел физико-химических методов исследования металлокерамических материалов, впоследствии — физической химии неорганических материалов. На этом посту он оставался 33 года. Последние годы (1988–1992) В. Н. Еременко занимал пост советника при дирекции Института. За эти годы его неустанными усилиями и трудом его учеников создана выдающаяся научная школа физико-химиков, которая и сегодня занимает одно из ведущих мест в мировом научном сообществе.

Работу в Академии наук Валентин Никифорович Еременко совмещал с преподавательской деятельностью на кафедре физической и коллоидной химии Киевского государственного университета им. Т. Г. Шевченко — вначале как доцент (1944–1953 гг.), а затем (1953–1960 гг.) — как заведующий данной кафедрой, сменив на этом посту И. Н. Францевича. С марта 1960 по июнь 1982 года — профессор кафедры физической химии университета. Читал курсы лекций по физической химии, гетерогенным равновесиям, химической термодинамике, коллоидной химии, химии поверхностных явлений, физико-химическому анализу. В. Н. Еременко развивал экспериментальную базу и организовывал исследования в данных направлениях, привлекая к научной работе студентов и аспирантов.

В 1960 г. В. Н. Еременко завершил важный этап исследований капиллярных свойств металлических расплавов и их роли в процессах порошковой металлургии и защитил докторскую диссертацию на тему “Исследование в области физико-химических основ формирования металлокерамического тела”. В 1961 г. ему были присуждены ученая степень доктора химических наук и ученое звание профессора по специальности “Физическая химия”.

В 1964 г. В. Н. Еременко был избран членом-корреспондентом АН УССР по специальности “Физическая химия металлокерамических материалов”, а в 1969 г. — действительным членом АН УССР по специальности “Материаловедение и порошковая металлургия”.

Основные направления его исследований — поверхностные явления в расплавах и возникающих из них фазах, физико-химический анализ и диаграммы состояния металлических систем, химическая термодинамика металлических систем. Широкому признанию этих работ способствовало регулярное проведение Всесоюзных научных совещаний, конференций и школ по поверхностным явлениям в расплавах и в процессах порошковой металлургии, термодинамике, диаграммам состояния в материаловедении.

В первые годы существования отдела основное внимание уделялось исследованию капиллярных свойств расплавов, контактных явлений на границах раздела фаз различной физико-химической природы при высоких температурах как физико-химических основ формирования материала методами порошковой металлургии. Фундаментальные исследования капиллярных явлений в металлических системах положили начало успешному развитию теоретических и прикладных работ в области контактных явлений и пайки неметаллических материалов под руководством ученика В. Н. Еременко, ныне академика НАН Украины Ю. В. Найдича. Результаты фундаментальных исследований поверхностных свойств и контактных явлений, полученные В. Н. Еременко, Ю. В. Найдичем и их учениками, нашли широкое практическое приложение при разработке новых технологических процессов пайки неметаллических материалов, сварки, металлизации и т. п.

В 1965 г. в отделе сформировалось новое научное направление — исследование совместимости материалов и контактного взаимодействия на границе твердых фаз с расплавами. В развитие работ по жидкофазному

спеканию и пропитке расширены исследования кинетики и механизма растекания жидких металлов по поверхности твердых тел в системах с различным характером взаимодействия компонентов. К концу 60-х годов был завершен цикл исследований жидкофазного спекания. Полученные результаты были обобщены в монографии “Спекание в присутствии жидкой металлической фазы”, которая внесла значительный вклад в разработку теоретических основ процессов порошковой металлургии. В 1973 г. монография была удостоена премии НАН УССР имени Е. О. Патона.

За комплекс фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований поверхностных, капиллярных и контактных свойств, смачиваемости металлическими расплавами твердых тел и материалов разной физико-химической природы В. Н. Еременко и возглавляемому им коллективу в 1975 г. присуждена Государственная премия Украинской ССР.

В начале 60-х годов широкое распространение в мире получили исследования термодинамических свойств металлических сплавов, на тот момент практически не изученные, что ограничивало возможности расчета параметров технологических процессов, а тем более — целенаправленного поиска новых материалов. Имевшиеся ограниченные сведения давали основание заключить, что поиск материалов для экстремальных условий эксплуатации следует вести среди соединений и сплавов переходных и редкоземельных металлов, в частности карбидов, силицидов, боридов, нитридов, халькогенидов. В. Н. Еременко был родоначальником таких работ, научным руководителем и консультантом в последующие десятилетия. В результате их выполнения получены термодинамические характеристики многочисленных классов материалов — жидких сплавов, металлических твердых растворов, интерметаллических и металлоподобных тугоплавких соединений в широкой области температур вплоть до экстремально высоких для такого рода измерений (2500–2700 К). Исследованиями было охвачено свыше 400 двухкомпонентных сплавов, тугоплавких соединений и композиций на их основе. За цикл работ “Исследования по химической термодинамике металлических сплавов и тугоплавких соединений” Валентину Никифоровичу, его ученикам и коллегам была присуждена Государственная премия Украинской ССР в 1985 г.

В своей научной деятельности В. Н. Еременко уделял большое внимание исследованиям фазовых равновесий в сплавах металлов, металлидов и металлоподобных соединений и построению диаграмм состояния двух- и трехкомпонентных систем. Первые работы по фазовым равновесиям были предприняты В. Н. Еременко еще в 1945 г. в Институте черной металлургии АН УССР, а с конца 40-х и в 50-е годы — на кафедре физической химии КГУ. С начала 60-х годов экспериментальные исследования фазовых равновесий и построение диаграмм состояния были широко развернуты в Институте проблем материаловедения АН УССР. Под научным руководством и при непосредственном участии В. Н. Еременко получен огромный массив надежной научной информации по взаимодействию компонентов и фазовым равновесиям в двух- и трехкомпонентных системах на основе титана, циркония и гафния с тугоплавкими платиновыми металлами, никеля и циркония с переходными металлами IV–VII групп, двухкомпонентных систем редкоземельных элементов с углеродом, кремнием, германием и оловом, двух- и трехкомпонентных систем переходных металлов IV–VI групп с углеродом и т. д.; сформулированы закономерности строения диаграмм состояния в изученных рядах систем и металлохимические критерии, определяющие топологию диаграмм состояния,

критерии стабильности фаз, что позволяет прогнозировать фазовые равновесия в неисследованных родственных системах.

Монография В. Н. Еременко с соавторами "Тройные системы молибдена с углеродом и переходными металлами IV группы", посвященная одному из классов исследованных систем, в 1988 г. была удостоена премии им. И. Н. Францевича НАН УССР, учрежденной в том же году.

За цикл работ "Исследование фазовых равновесий и построение диаграмм состояния систем переходных металлов, тугоплавких карбидов и окислов" В. Н. Еременко с сотрудниками и коллегами была присуждена Государственная премия Украины за 1991 г. При активной поддержке В. Н. Еременко в 80–90-е годы наряду с традиционными экспериментальными исследованиями развивается новое направление для отдела физической химии неорганических материалов — термодинамические расчеты фазовых равновесий в двойных и тройных конденсированных системах*. Эти работы выполняются как составляющая комплексной программы, объединяющей расчетные и экспериментальные исследования по термодинамике и диаграммам состояния металлических систем. Такой подход к исследованию стабильности фаз и фазовых равновесий в металлических сплавах, прогнозу и экспертной оценке данных отвечает современным тенденциям развития науки в указанной области.

Работы школы В. Н. Еременко по физико-химическому анализу металлических систем получили широкое признание отечественных и зарубежных специалистов. Это нашло отражение в том, что в последние годы (вплоть до распада СССР) координацию работ по исследованиям диаграмм состояния металлических систем в СССР осуществляла секция "Фазовые равновесия, превращения и структура" научного Совета АН СССР по новым конструкционным материалам, которую возглавлял академик АН УССР В. Н. Еременко.

Разработке методик экспериментов и повышению надежности их результатов В. Н. Еременко придавал первостепенное значение. Он справедливо полагал, что только комплексное использование современных методов с постановкой взаимодополняющих и взаимоконтролирующих экспериментов обеспечивает достоверность и надежность результатов. Этот подход неуклонно использовался во всех исследовательских работах, которые выполнял Валентин Никифорович с сотрудниками, и которые осуществляют его ученики.

Плодотворную деятельность ученого и педагога В. Н. Еременко сочетал с обширной научно-организационной работой. В 1960–1965 гг. он — заместитель директора по научной работе Института проблем материаловедения АН УССР, с 1962 г. — член бюро Отделения физико-технических проблем материаловедения АН УССР, с 1973 г. — заместитель председателя секции физико-технических и математических наук Президиума АН УССР. С 1964 г. Валентин Никифорович — председатель научного Совета по проблеме "Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах", член проблемных советов "Физико-химическая механика материалов" при Отделении физико-технических проблем материаловедения АН УССР и "Порошковая металлургия, композиционные материалы и порошковые покрытия" при ГКНТ СССР, член научного Совета АН СССР по проблеме "Физико-химические основы

* Проводимые под руководством доктора физико-математических наук В. М. Даниленко.

получения новых жаростойких неорганических материалов”, член секций “Термодинамика металлических сплавов” научного Совета АН СССР по химической термодинамике, “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” научного Совета АН СССР по проблеме “Физико-химические основы металлургических процессов”, председатель секции “Фазовые равновесия, превращения и структура сплавов” научного Совета АН СССР по новым конструкционным материалам.

Являясь членом редколлегий журналов “Порошковая металлургия”, “Доповіді АН УРСР”, “Украинский химический журнал”, “Физико-химическая механика материалов”, В. Н. Еременко вел большую редакционную работу. Он был ответственным редактором 32 тематических сборников и монографий, членом редколлегии республиканского межведомственного сборника “Адгезия расплавов и пайка материалов”.

В. Н. Еременко уделял большое внимание подготовке специалистов высокой квалификации. В 1974 г. за заслуги в развитии советской науки и за подготовку кадров для народного хозяйства В. Н. Еременко присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки Украинской ССР. Многогранная научная и общественная деятельность В. Н. Еременко была отмечена высокими правительственными наградами — двумя орденами Трудового Красного Знамени (1971 и 1976 гг.) и орденом Октябрьской революции (1981 г.).

Он руководил специализированным Советом по присуждению ученых степеней доктора наук по физической и неорганической химии при Институте проблем материаловедения АН УССР, являлся членом специализированного Совета по физической, неорганической и аналитической химии Киевского государственного университета. В. Н. Еременко создал школу специалистов-физикохимиков, успешно работающих в различных отраслях науки и техники страны. Среди его учеников — 5 докторов и 40 кандидатов наук. Валентину Никифоровичу принадлежат 643 научных работы, в том числе 10 монографий, посвященных изучению фазовых равновесий в системах тугоплавких металлов, термодинамических характеристик расплавов, твердых растворов и соединений, поверхностных свойств металлических расплавов на границах их с газовой и конденсированными фазами, в том числе кинетики растекания, растворения и роста переходных слоев в системах с химическим взаимодействием компонентов. Результаты этих исследований вошли в мировую справочную литературу и составляют физико-химический базис современного материаловедения.

31 октября 1992 г. на 82 году жизни Валентина Никифоровича Еременко не стало.

Светлая память о Валентине Никифоровиче Еременко, талантливом ученом и любимом педагоге, прекрасном организаторе, человеке большой душевной щедрости, навсегда останется в сердцах тех, кто его знал и работал с ним.

УДК 541.135 + 620.187 + 620.1

О. Д. Васильєв, В. Ю. Баклан

МРІЯ, ЯКА ЩЕ МАЄ ЗДІЙСНИТИСЯ В УКРАЇНІ

Приведены данные о жизни и научной деятельности выдающегося ученого Оганеса Карапетовича Давтяна – основоположника науки о прямом преобразовании химической энергии топлива и технологии топливных ячеек в Украине и одного первых ученых в этой области в мире, творца теории фундаментального поля, автора первой в мире книги по основам прямого преобразования химической энергии топлива и первого учебника по квантовой химии.

Ключевые слова: *Оганес Карапетович Давтян, преобразование энергии, топливные ячейки, история развития топливных ячеек.*

*Одеситів на Місяці поки що не було,
але "одеський слід" можна знайти
на місячних стежках.*

Тетяна Орбатова

Американська космічна експедиція 1969 року, можливо б, і не здійснилася, якби за 20 років до того Оганес Карапетович Давтян разом з колегами не розробив паливні комірки для енергозабезпечення космічного корабля. Тоді за свою монографію "Проблема непосредственного перетворення хімічної енергії палива в електричну" вчений був нагороджений орденом Трудового Червоного Прапора...



О. К. Давтян зі своєю наймолодшою ученицею В. Ю. Баклан

15 квітня 2011 р. виповнилося 100 років з дня народження великого вченого О.К. Давтяна. Народився він у армянському селі Дузиенд (тепер Акур'яни) в родині Ханоянів. Вищу освіту здобув у Московському університеті ім. М. Ломоносова, наукову діяльність розпочав у 1938 р. в Московському енергетичному інституті, де й захистив дві дисертації. Його перша книга, яка вже згадувалась на початку, була видана в 1947 р. Вона вважається першою книгою з паливних комірок у світі. Тут доречно нагадати, що ж таке є

© Васильєв Олександр Дмитрович, докт. фіз.-мат. наук, пров. наук. співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Баклан Валентина Юріївна, канд. хім. наук, пров. наук. співробітник Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова.

“паливна комірка”, бо це явище ще мало кому у нас в Україні відоме. Англійською мовою воно пишеться як “fuel cell”, і по суті своїй є електричною “батареєю”, яка виробляє електрику з водню або якого-небудь вуглеводню, чи навіть сірководню, та кисню повітря.

Після виходу в світ цієї монографії СРСР чомусь стало не до паливних комірок, мабуть повірили у магічну силу “мирного атому”, хоч в інших країнах світу, особливо в США, паливні комірки набували все більшого розвитку. Дорожнеча електродних матеріалів, незважаючи на 70-відсотковий енергетичний коефіцієнт корисної дії, спочатку обмежувала сферу використання паливних комірок, і послідовників у Оганеса Карапетовича виявилось замало. Але наприкінці 60-х і на початку 70-х років через використання паливних комірок у військовій та космічній техніці інтерес до них різко зріс. Грім космічних ракет допоміг прорвати економічний бар’єр, і паливні комірки знайшли своє місце, бо в космос вигідніше за все брати саме водень і кисень і використовувати воднево-кисневі паливні комірки для енергозабезпечення космічних кораблів, в яких продуктом реакції є лише вода, яка, як і кисень, потрібна космонавтам для життя.

Після війни О. К. Давтян рік працює в Казані, а в 1946 р. на запрошення Академії наук Вірменської РСР учений їде до Єревану, де організовує лабораторію фізичної хімії, директором і науковим керівником якої був до кінця 1952 р. Лабораторія займалася розділенням та збагаченням радіоактивних ізотопів. Саме в цей час О. К. Давтян розробив узагальнену теорію розділення газів і ізотопів. Одночасно, в Єреванському університеті він читав курс лекцій з квантової хімії, яка визнавалась на той час буржуазною наукою. Поступово навколо лабораторії та прізвища вченого склались нестерпні умови, його успіхи викликали заздрість деяких колег та чиновників від науки. Гоніння та плітки, характерні за тих часів, змусили прямого і безкомпромісного О. К. Давтяна залишити Вірменію.

На запрошення Міністерства освіти СРСР 1 січня 1953 р. О. К. Давтян переїздить до Вільнюса на посаду завідувача кафедри фізики педагогічного інституту, де він був затверджений у вченому званні професора кафедри. А вже 3 липня 1953 р. О. К. Давтян був обраний на посаду завідувача кафедри фізичної хімії Одеського національного університету ім. І. І. Мечникова (ОНУ ім. І. І. Мечникова).

На початку шестидесятих він продовжив свої дослідження у новоствореній “під нього” лабораторії хімічних джерел струму при кафедрі фізичної хімії ОНУ ім. І. І. Мечникова.

В 1959 р. до рук Оганеса Карапетовича потрапив американський журнал, в якому повідомлялось, що в США побудовано трактор, який працює замість двигуна внутрішнього згоряння на “Батарей комірок Давтяна”. З цим журналом Давтян звернувся до президента Академії наук СРСР М. В. Келдиша і добився дозволу на створення лабораторії паливних комірок при Одеському університеті, яка з часом за наказом Ради Міністрів УРСР від 20 січня 1962 р. була перетворена на проблемну науково-дослідну лабораторією паливних комірок при ОНУ ім. І. І. Мечникова.

За порівняно короткий час під керівництвом професора Давтяна О. К., а у подальшому, з 1969 р., і професора В. О. Преснова і завідуючого лабораторією доцента Ф. В. Макордея в Одеській лабораторії було виконано ряд принципово важливих досліджень, на основі яких було створено каталізатори з дешевих і не дефіцитних матеріалів, різні типи електродів, розроблено конструкції низькотемпературних воднево-кисневих паливних комірок і батарей з них та

електрохімічні генератори. Батареї мали потужність 100, 200, 500 і 1000 ватт. Однокіловатний електрохімічний генератор випробувався в Московському інституті атомного машинобудування для зняття "пікових" навантажень на атомних електростанціях. Крім цього, були створені алюміній-повітряна батарея потужністю 1 кВт для автомобіля УАЗ у м. Черкаси та цинк-повітряна батарея на Львівському моторолерному заводі.

Припинення фінансування не дозволило провести ці роботи у повному обсязі, але були розроблені і досліджені паливно-комірчані батареї потужністю 12 кВт з питомою енергією 150 Втгод/кг і ємністю 60 кВт-год для автомобілів, розрахунковий пробіг яких становив 30 тис. км.

Науковці лабораторії О. П. Ютров, О. М. Трунов та А. Й. Коцера на чолі з професором В. О. Пресновим створили маленький дитячий електромобіль. Вони придбали дитячу педальну машину, замість педалей прилаштували до неї електричний двигун від вантажівки ГАЗ-53, який в ній рухав очисник скла кабіни водія, та повітряно-магнієву батарею. Електромобіль міг рухатися зі швидкістю 3 км на годину. Дочка професора В. О. Преснова. Віка випробувала цей паливно-комірчанний автомобіль першою. Пройшов час, дівчина виросла і зараз надає перевагу прискореному транспорту, а науковці мріють, що коли-небудь на вулицях Одеси та й усієї України з'являться симпатичні, схожі на іграшки, електромобілі, і витіснять своїх отруйних "бензинових братів".

Використання паливних комірок в автомобілях дозволило б істотно зменшити забруднення атмосфери, бо у порівнянні з бензином у двигунах внутрішнього згоряння водень є стерильним паливом, викидним газом його "спалення" в паливних комірках є лише чистий водяний пар. Якщо б сучасні автомобілі їздили на "Комірках Давтяна", мільйонні міста не задихалися б від смогу, який виникає від спалювання вуглеводневих палив.

Хімічні джерела струму (паливні комірки) широко використовуються на практиці, наприклад, потерпілим в аварії морякам досить мати при собі нехитрі пристрої з пластин магнію та вугільних електродів. При заповненні пристрою водою він подає звукові або світлові сигнали, за якими рятувальні служби можуть знайти моряків.

О. К. Давтян створив теорію кінетики струмоутворюючих процесів при електрохімічному згорянні газів, яка є основою створення електродів комірки, які, крім виведення електричного напруження назовні, мають подавати через себе паливо і окиснювач.

Оганес Карапетович був всебічно обдарованою людиною. На протязі багатьох років він читав лекції з квантової хімії в ОНУ ім. І. І. Мечникова, що з часом увійшли до його монографії "Квантова хімія", якою ще й зараз користуються фахівці з фізичної хімії та електрохімії. Ця книга викладає основні питання квантової хімії, яка створена і розвинена на основі квантової механіки. Вона містить великий систематизований матеріал, що стосується тих розділів математики та квантово-механічної теорії, знання яких необхідно для глибокого розуміння проблем квантової хімії і свідомого творчого їх використання. Книга ознайомлює хіміків і фізиків з основами квантової хімії та квантово-хімічними методами обчислення.

Але головним для Оганеса Карапетовича все ж були паливні комірки. На кафедрі фізичної хімії і в лабораторії паливних комірок були розвинені теорії активованого комплексу, нерівновісної термодинаміки, кінетики, каталізу. Лабораторія під його керівництвом перетворилася у відому наукову школу в галузі електрохімії. Була створена одеська школа електрохіміків: професори —

О. Н. Софронков, А. М. Трунов; доценти — Ю. О. Ткач, Г. В. Донцов, Ф. В. Макордей, Р. І. Макордей, Н. Ф. Семігорова, кандидати хімічних наук — Н. Г. Місюк, Г. О. Тетерін, В. Ю. Баклан, М. В. Умінський, старші наукові співробітники — О. П. Ютров, І. П. Колесникова, науковий співробітник Л. М. Ступіченко, молодший науковий співробітник Т. І. Пономаренко.

Розробками паливних комірок для космічних кораблів скористались американці, коли полетіли на Місяць. Вони чесно визнали, що, якби не було Давтянових розробок, нога людини ще довго б не ступала на Місячну поверхню. Енергоживлення на американських космічних кораблях “Джеміній” здійснювалось за допомогою “комірок Давтяна”. І зараз, усі літературні посилання щодо паливних комірок, які можна знайти в Інтернеті, обов'язково містять у собі згадку про внесок Давтяна, надаючи йому чільне місце у світовій паливно-комірчаній історії.

О.К. Давтян помер 28 грудня 1990 р. у Єревані, де й похований. Його вдові Е. В. Лалаян-Давтян, яка вже також померла, з великими труднощами на державні кошти у 1995 р. вдалося надрукувати п'яту, останню, монографію Оганеса Карапетовича “Теорія фундаментального поля”. В основі цієї книги лежить ідея про дискретність простору-часу, яка дозволяє виробити порівняно простий погляд на багато явищ природи, пояснити їх з єдиної точки зору. З цієї теорії, як наслідок, витікають основні положення квантової теорії, спеціальної теорії відносності, релятивної квантової механіки, теорії інерційного та гравітаційного полів і цілком нові уявлення про космологічні проблеми. Космологічна теорія ґрунтується на нових, загальніших коваріантних рівняннях гравітаційно-інерціального поля Всесвіту, окремими та наближеними випадками яких є рівняння Ейнштейна.

Крім п'яťох монографій О. К. Давтян видав разом з його учнями більше, ніж 500 статей у радянських та зарубіжних виданнях. Старанням ентузіастів створено невеличкий музей творчого доробку великого О. К. Давтяна в одній з кімнаток Проблемної лабораторії паливних комірок ОНУ ім. І. І. Мечникова.

Наведено дані щодо життя та наукової діяльності видатного вченого Оганеса Карапетовича Давтяна — засновника науки про пряме перетворення хімічної енергії палива і технології паливних комірок в Україні і одного з перших вчених у цій галузі у світі, творця теорії фундаментального поля, автора першої у світі книги з основ прямого перетворення хімічної енергії палива і першого підручника з квантової хімії.

Ключові слова: Оганес Карапетович Давтян, перетворення енергії, паливні комірки, історія розвитку паливних комірок.

Data on life and scientific activity of the prominent scientist Oganess K. Davtyan are shown he was as the founder of science on direct transformation of fuel chemical energy and fuel cell technology in Ukraine and one of the first scientists in this field over the world, the founder of the theory of the fundamental field, author of the first book in over the world on the fundamentals on direct transformation of fuel chemical energy and the first manual on quantum chemistry

Keywords: Oganess K. Davtyan, transformation of energy, fuel cells, history of fuel cell development.

V. Реклама

ВІДОМОСТІ

про науково-організаційні заходи, що плануються за участі
Українського матеріалознавчого товариства в 2012 році

Міжнародна конференція “Матеріалознавство тугоплавких
сполук” (м. Київ, 23–25 травня)

Осіньна сесія Європейського матеріалознавчого товариства
– 2012, Симпозіум А “Композиційні матеріали” (м. Варшава,
17–21 вересня)

Міжнародна конференція “Матеріали та покриття в
екстремальних умовах” (АР Крим, с.м.т. Кацивелі, 24–28
вересня)

Міжнародна конференція “Новітні досягнення в галузі
порошкової металургії”, присвячена 60-річчю заснування
Інституту проблем матеріалознавства (м. Київ, кінець
листопада)

УВАГА! Якщо Ви не отримали офіційних повідомлень
про ці заходи, звертайтеся за телефоном у Києві 424-2073
або за електронною адресою: umrs2004@ukr.net

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), розміщуються на дискеті як окремі графічні файли. На окремому аркуші 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. Текст статті повинен бути ретельно відредагований і віддруковано на лазерному принтері через два інтервали на білому папері формату А4 з полями: верхнє, нижнє і ліве — 20 мм, праве — 10 мм. При комп'ютерному наборі слід використовувати шрифт “Times New Roman” висотою 12 pt.

3. Таблиці повинні бути набрані шрифтом “Times New Roman” розміром 9 pt. 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 багаторядною (не більше трьох рядків). 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 у таблиці не допускаються. Спеціальні знаки та грецькі літери і в тексті, і в таблицях повинні бути виконані як вставка символу.

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

5. До статті повинні бути складені реферати обсягом 700–900 знаків, а також виділені ключові слова українською, російською та англійською мовами.

6. Розмір штрихових ілюстрацій (графіки, схеми) визначається їх інформаційною насиченістю. Прості графіки повинні мати розмір (4–6) × (4–7) см. Більш складні графіки повинні бути висотою не більше 12 см. Текст на малюнках (оцифровка і позначення осей, нумерація кривих і т. д.) повинен бути виконаний шрифтом Arial розміром 8 pt, звичайний. Кількість написів на малюнках має бути мінімальним. Всі умовні позначення (символи, скорочення, цифри) повинні бути описані в підписах до малюнка. Малюнки подаються в тексті та на окремому аркуші; на кожному малюнку вказуються його номер, автори і назва статті.

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

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

9. Література повинна бути приведена у кінці статті у вигляді списку на окремій сторінці, що містить в собі прізвище та ініціали автора, назва статті, назва журналу, том, рік, номер або випуск, сторінки, а для книг прізвище та ініціали авторів, точна назва книги, місце видання, видавництво, рік. Приклади оформлення:

Книги

Один автор

- Ржанов А. В.* Нитрид кремния в электронике. – Новосибирск: Наука, 1982. – 200 с.
- Заїка Ю. О.* Українське цивільне право: навч. посібник. – К.: Правова єдність, 2008. – 367 с.

Два та більше автори

1. *Кубашевский О.* Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс; пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – 311 с.
2. *Натансон Э. М.* Коллоидные металлы и полимеры / Э. М. Натансон, З. Р. Ульберг. – К.: Наук. думка, 1971. – 348 с.

Без автора

1. *Минералы:* справ. – М.: Наука, 1965. – Т. 2: Простые окислы. – 67 с.
2. *Сверхбыстрая закалка жидких сплавов* / под ред. Г. Германа: перевод с англ. – М.: Металлургия, 1986. – 77 с.
3. *Диаграммы состояния двойных металлических систем:* справ. в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

Матеріали конференцій

1. *Економіка, менеджмент, освіта в системі реформування агропромислового комплексу:* матеріали Всеукр. конф. молодих учених-аграрників (11–13 жовт. 2000 р., Харків) / М-во аграр. політики, Харк. держ. аграр. ун-т ім. В. В. Докучаєва. – Х., 2000. – 167 с.

Препринти

1. *Буянов Ю. И.* Фазовые равновесия и термодинамика образования фаз в двойных системах редкоземельных металлов с германцем / Ю. И. Буянов, Т. Я. Великанова, П. С. Марценюк. – К., 1998. – 98 с. – (Препринт / НАН Украины, Ин-т пробл. материаловедения; 98-2).
2. *Панасюк М. І.* Про точність визначення активності твердих радіоактивних відходів гамма-методами / М. І. Панасюк, А. Д. Скорбун, Б. М. Сплошной. – Чорнобиль : Ін-т проблем безпеки АЕС НАН України, 2006. – 7 с. – (Препринт / НАН України, Ін-т проблем безпеки АЕС; 06-1).

Стандарти

1. *ГОСТ 12.1.007–76.* Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 1976.
2. *Термінологія.* Засади і правила розроблення стандартів на терміни та визначення понять: ДСТУ 3966–2000 – [Чинний від 2001-01-01]. – К: Держстандарт України, 2000. – 32 с.

Авторефераты диссертаций

1. *Новосад І. Я.* Технологічне забезпечення виготовлення секцій робочих органів гнучких гвинтових конвеєрів: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.08 / І. Я. Новосад. – Тернопіль, 2007. – 20 с.

Авторские свидетельства

1. *А. с. 1007970 СССР*, МКИ³ В 25 J 15/00. Устройство для захвата неориентированных деталей типа валов / В. С. Ваулин, В. Г. Кемайкин. – № 3360585/25-08; заявл. 23.11.81; опубл. 30.03.83, Бюл. № 12. – 2 с.

Патенты

2. *Пат. 2187888 Российская Федерация*, МПК Н 04 В 1/38, Н 04 и 13/00. Приемопередающее устройство / В. И. Чугаева; заявитель и патентообладатель Воронеж. науч.-исслед. ин-т связи. – № 2000131736/09; заявл. 18.12.00; опубл. 20.08.02, Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с.

Посилання даються в оригінальній транскрипції. Список літератури повинен бути складений у порядку згадування посилань у тексті. Посилання на неопубліковані роботи не допускаються.

10. Обсяг статей не повинен перевищувати 10 сторінок машинописного тексту, 5–10 рисунків або фотографій, обсяг оглядів не більше 15 стор., 10 рисунків.