

Вісник українського
матеріалознавчого
товариства



Випуск восьмий

Київ
2015

УКРАЇНСЬКЕ МАТЕРІАЛОЗНАВЧЕ ТОВАРИСТВО

“Вісник” УМТ

1 (8) 2015 **Науково-технічний**
ЛИСТОПАД **журнал**
КИЇВ **Заснований в 2008 році**

Головний редактор
В. В. Скороход

Заст. головного редактора
Л. І. Чернишев

Редакційна колегія: *О. Д. Васильєв, В. Д. Рудь, П. І. Лобода, О. М. Сизоненко,
Л. О. Рябічева, В. Ф. Зінченко, В. О. Лотоцька, М. Б. Штерн, К. О. Гогаєв*

Європейський код видання — ISSN 2310-9688

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
інформації — серія КВ № 12060-931Р від 04 грудня 2006 р.

Згідно з переліком наукових фахових видань України за №47
(Бюлетень ВАК України, 2010 р., № 3)

Адреса редакції:

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

Засновник:

Українське матеріалознавче товариство ім. І.М. Францевича

Матеріали до друку підготували
В. Г. Лесин

Комп'ютерна верстка:
Видавництво «КІМ»

Художник
І. Л. Суркова

Формат 70×108/16. Ум. друк. арк. 9.58. Тираж 200 прим. Зам. № 033-15.

Зміст

I. Хроніка

Склад бюро Українського матеріалознавчого товариства ім. І.М.Францевича	4
Керівники регіональних осередків УМТ ім. І.М.Францевича	5
Звіт про діяльність УМТ ім. І.М.Францевича	8

II. Результати наукових досліджень

<i>О.Ю. Повстяной, Н.Ю. Імбірович</i>	
Дослідження процесу нанесення захисного покриття на деталях конструкційного призначення з відходів промислового виробництва	9
<i>О.Н. Сизоненко, В.А. Трезуб, Е.В. Липян, А.С. Торпаков</i>	
Анализ физико-технических процессов при высоковольтной электроразрядной обработке металлических порошков	19
<i>Л.М. Лобанов, Н.А. Пацын, Е.Н. Бердникова, О.Л. Миходуй, В.А.Яцук</i>	
Влияние электродинамической обработки на особенности микромеханизма разрушения алюминиевого сплава АМГ6 при циклическом нагружении	27
<i>T. Gorbach, V. Kostylyov, V. Melakh, N. Roshchina, P. Smertenko, G. Wysz</i>	
Formation of self-organized organic-inorganic hybrids	38
<i>В.В. Лашина, О.В. Михайлов</i>	
Анализ напряженно-деформированного состояния керамической головки эндопротеза тазобедренного сустава на основе диоксида циркония	44
<i>Н.В. Котова, Н.І. Усенко</i>	
Ентальпії змішування розплавів системи Ce–Ni–Sb	52
<i>І.В. Кононко, В.П. Сергєєв, О.В. Щербицька, В.Д. Кліпов, Н.В. Кононко</i>	
Вуглецеві наноструктурні матеріали: токсичність та біосумісність	58
<i>Ю.Г. Безмянний, Є.О. Козирацький, Л.О. Тесленко, О.В. Талько</i>	
Чинники впливу на динамічні модулі пружності гетерофазних порошкових матеріалів	68
<i>Н.Ф. Гадзыра, Н.К. Давидчук, Я.Г. Тимошенко</i>	
Получение высокодисперсной порошковой лигатуры в системе (SiC–C)–WO ₃ и ее использование для упрочнения алюмооксидной керамики	76
<i>Д.Л. Старокадомский</i>	
Композиты эпоксиполимера с 50 мас.% гипса, цемента и мела: оценка физико-механических свойств, химической стойкости и микроструктуры	84
<i>В.Ф. Зинченко, В.П. Антонович</i>	
Твердофазные реакции в оксидных системах с позиций оксокислотности (оксоосновности)	99
<i>К.І. Узлов</i>	
Аналіз вимог нормативної документації щодо локомотивних бандажів тягового складу залізниць	113

III. Науково-організаційна діяльність

<i>В.Г. Лесин</i>	
Наука, производство, медицина и ОПК: время объединения усилий	121
<i>Т.Г. Косско</i>	
Опыт коммерциализации объектов интеллектуальной собственности, созданных в результате научных исследований в НАН Украины	123
Правила для друку в журналі «Вісник УМТ»	127

І. ХРОНІКА

СКЛАД БЮРО УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА

Скороход Валерій Володимирович, ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України – Президент Товариства; yvk@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, м. Київ; gbag@rambler.ru

Константинова Тетяна Євгеніївна, Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна, м. Донецьк; matscidedp@aim.com

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

Кунтий Орест Іванович, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів; kunty@polynet.lviv.ua

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

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

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

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

Рудь Віктор Дмитрович, Луцький національний технічний університет, м. Луцьк; vikdmrud@ukr.net

Санін Анатолій Федорович, Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, м. Дніпропетровськ; sinter@ukr.net; sanin56@mail.ru

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

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

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

КЕРІВНИКИ РЕГІОНАЛЬНИХ ОСЕРЕДКІВ УМТ

№ п/п	Назва місцевого осередку та колективу засновників	Прізвище, ім'я та по-батькові голови осередку	Адреса керівника осередку, № телефону, факс, e-mail
1	2	3	4
1	Вінницький місцевий осередок	Савуляк Валерій Іванович	Державний технічний університет, м. Вінниця, т. моб.: (093) 753-91-47, e-mail: vsavulyak@mail.ru
2	Волинський місцевий осередок	Повстяной Олександр Юрійович	Національний технічний університет, м. Луцьк, т. моб.: (050) 661-13-33, e-mail: povstjanoj@mail.ru
3	Дніпропетровський місцевий осередок	Санін Анатолій Федорович	Національний університет ім. Олеся Гончара, м. Дніпропетровськ, т. роб.: (0562) 47-22-50, т. моб.: (067) 563-62-55, e-mail: sanin56@mail.ru
4	Донецький місцевий осередок	Метлов Леонід Семенович	Фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Донецьк, т. роб.: (062) 311-11-21, факс: (062) 337-75-13, т. моб.: (095) 851-80-76, e-mail: lsmet@fti.dn.ua
5	Житомирський місцевий осередок	Мельник Олександр Леонідович	Технологічний університет, м. Житомир, т. моб.: (096) 166-47-22, e-mail: o.l.melnyk@ukr.net
6	Запорізький місцевий осередок	Зубкова Валентина Терентіївна	Український науково-дослідний інститут спеціальних сталей, сплавів і феросплавів, м. Запоріжжя, т. роб. (0612) 79-48-55 (Зубкова В.Т.), т. моб.: (050) 322-02-01, e-mail: yaispector@mail.ru; ntoved@yandex.ru
7	Київський міський місцевий осередок	Рафал Олександр Наумович	Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, т. роб: (044) 424-22-64, т./факс:(044) 424-20-73, e-mail: chern@ipms.kiev.ua

1	2	3	4
8	Київський обласний місцевий осередок	Безуглий Сергій Григорович	Броварський завод порошкової металургії, Київська обл., м. Бровари, т. роб. (294) 501-82; 522-65, факс: (294) 505-85; 629-24, т. моб. (067) 944-30-58, e-mail: pmplant@pmplant.com; volfman@pmplant.com
9	Кіровоградський місцевий осередок	Гаврилюк Юрій Миколайович	Національний технічний університет, м. Кіровоград, т. моб. (098) 418-23-85
10	Кримський місцевий осередок	Мурзін Лев Михайлович	Севастопольський національний технічний університет, м. Севастополь, т. роб. (0692) 54-06-67, моб. (050) 271-23-21, e-mail: murzin60@rambler.ru
11	Луганський місцевий осередок	Рябічева Людмила Олександрівна	Східноукраїнський національний університет ім. В.Даля, м. Луганськ, т. роб.: (0642) 50-07-28; 41-74-12, факс: (0642) 41-31-60, т. моб. (050) 593-62-39, факс: (0642) 41-31-60, e-mail: material@snu.edu.ua; ryabic@gmail.com
12	Львівський місцевий осередок	Кунтий Орест Іванович	Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, т. роб.: (032) 258-27-21, т. моб. (096) 426-81-28, e-mail: kunty@ukr.net
13	Миколаївський місцевий осередок	Сизоненко Ольга Миколаївна	Інститут імпульсних процесів та технологій НАН України, м. Миколаїв, т. моб. (067) 294-37-71 e-mail: sizonenko43@rambler.ru
14	Одеський місцевий осередок	Зінченко Віктор Федосійович	Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, м. Одеса, т. роб.: (048) 766-23-98, т. моб. (098) 731-70-30, e-mail: vfzinchenko@ukr.net
15	Прикарпатський місцевий осередок	Крижанівський Євстахій Іванович	Національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, т. роб.: (03422) 42-264, т. моб.: (050) 338-80-54, e-mail: rector@nung.edu.ua

1	2	3	4
16	Харківський місцевий осередок	Лотоцька Вікторія Олександрівна	Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, м. Харків, т. роб.: (057) 341-09-51, e-mail: lototskaya@ilt.kharkov.ua
17	Черкаський місцевий осередок	Унрод Володимир Ізяславович	Державний технологічний університет, м. Черкаси, т. роб.: (0472) 43-00-22, факс: (0472) 43-44-81, т. моб.: (050) 443-63-66, e-mail: unrod@mail.ru
18	Чернівецький місцевий осередок	Лавська Людмила Петрівна	Інститут термоелектрики НАН України, м. Чернівці, тел.: (0372) 90-31-65, факс: (03722) 41-917, e-mail: lavskaya@mail.ru
19	Чернігівський місцевий осередок	Старчак Валентина Георгіївна	Державний педагогічний університет, м. Чернігів, тел.: (04622) 30-764, факс: (0462) 241-369, e-mail: STCIBULA@yandex.ru (Цибуля Сергій Дмитрович)

ЗВІТ ПРО ДІЯЛЬНІСТЬ УКРАЇНСЬКОГО МАТЕРІАЛОЗНАВЧОГО ТОВАРИСТВА (УМТ) ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА В 2014 РОЦІ

У 2014 р. діяльність УМТ спрямовувалася передусім на комплексні заходи із започаткування діяльності Української технологічної платформи «Нові матеріали та технології їх виробництва». У підсумку зусиллями УМТ та із залученням фінансування в рамках проекту поглиблення науково-технічного співробітництва України з ЄС «Білат-Україна» Сьомої рамкової програми ЄС з підтримки дослідницької діяльності (РП 7) таку платформу торік було вперше створено в нашій державі (*детальніше нижче у рубриці «Організація наукових досліджень»*). Її Президентом обрано директора ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України, акад. НАНУ Ю. М. Солоніна. Платформа розгортає свою діяльність.

Також було проведено значну організаційну роботу із залучення до УМТ нових членів. У 2014 р. їх загальна чисельність сягнула 180 осіб. Робота триває.

До дня народження визначного вітчизняного матеріалознавця Г. В. Самсонова в 2014 р. пам'ятною медаллю на його честь було нагороджено таких заслужених учених, як чл.-кор. НАНУ В. П. Бондаренко (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАНУ) та проф. Ю. Г. Дорофєєв (Новочеркаський політехнічний інститут, Росія).

Окрім того, у 2014 р. УМТ ім. І. М. Францевича взяло безпосередню участь в організації, проведенні та підбитті підсумків семінару S «Композиційні матеріали» щорічної осінньої сесії Європейського матеріалознавчого співтовариства E-MRS (Варшава, Польща; *детальніше у рубриці «Організація наукових досліджень»*).

Підготовлено до видання сьомий та восьмий випуски журналу «Вісник Українського матеріалознавчого товариства».

На завершення зазначу, що саме в 2014 р. на пропозицію почесного директора ІПМ, Президента УМТ, акад. НАНУ В. В. Скорохода до назви УМТ додано прізвище видатного вітчизняного матеріалознавця І. М. Францевича.

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

II. Результати наукових досліджень

УДК 620.197

О. Ю. Повстяной, Н. Ю. Імбірович

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ДЕТАЛЯХ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОГО ВИРОБНИЦТВА

У статті досліджується процес нанесення комбінованого захисного покриття на втулки, виготовлені з відходів промислового виробництва. Описано сам процес нанесення покриття, що включає в себе електродугову металізацію з подальшим синтезом. Вивчено мікроструктури та експлуатаційні характеристики захисних покриттів втулок.

Ключові слова: захисне покриття, відходи промислового виробництва, металізація, оксидокерамічне покриття, зносостійкість.

Вступ

Методи та технологічні процеси порошкової металургії дозволяють широко використовувати відходи виробництва: стружку; металобрухт; обрізки, які після розплаву розпилюються в порошок із заданими фізико-хімічними і технологічними властивостями. Отримані порошки можна використовувати для виготовлення композиційних матеріалів триботехнічного та конструкційного призначення. Утилізація шліфувальних відходів підшипникового виробництва дозволяє отримувати порошки високолегованої підшипникової сталі ШХ15. У Луцькому національному технічному університеті (ЛНТУ) протягом багатьох років проводяться теоретичні та експериментальні дослідження з поліпшення фізико-механічних та технологічних характеристик порошків сталі ШХ15, отриманих унаслідок утилізації шліфувальних шламів.

Деталі конструкційного призначення в різноманітних вузлах і механізмах піддаються зношуванню. З метою вирішення цієї проблеми актуальним є нанесення комбінованого захисного покриття, яке суттєво підвищить зносостійкість деталей в умовах реверсивного тертя. На сьогодні також розглядаються питання, пов'язані з процесом взаємодії поверхонь, що контактують в процесі взаємного переміщення. При цьому створення і підбір триботехнічних матеріалів базуються на вирішенні взаємопов'язаних задач (на основі вивчення механіки тертя і фізико-хімічних явищ, які проходять на відповідних поверхнях) [1, 2]. Контакт взаємодії твердих тіл спостерігається лише в окремих зонах, розміри і густина розміщення яких залежать від величини прикладеного навантаження, а також від напружено-деформованого стану контактів. Ці контакти залежать від геометричної форми мікронерівностей і механічних властивостей поверхневого шару.

© Повстяной Олександр Юрійович, докторант Луцького національного технічного університету (ЛНТУ), моб. тел. (050) 661-13-33; Імбірович Наталія Юріївна, доцент ЛНТУ; e-mail: povstjanoj@mail.ru; 43000, Волинська обл., м. Луцьк, вул. Львівська, 75

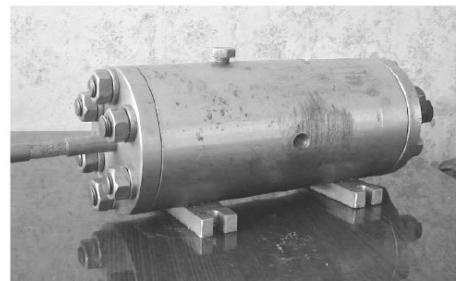
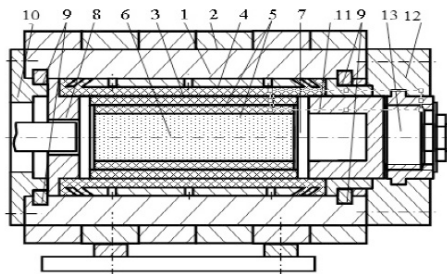
Нанесення електрометалізаційного покриття із подальшим оксидуванням надасть можливість захистити деталі від спрацювання та підвищити їхню довговічність практично до нескінченності. При цьому оксидокерамічні покриття характеризуються дуже високою мікротвердістю, причому при впровадженні такої технології захисту деталей від зношування у найбільш відповідальних вузлах і механізмах машин можна значно подовжити термін напрацювання обладнання до стану, до якого можна уникати ремонту чи відмови. Цей метод захисту, поряд зі зносостійкістю, суттєво підвищує корозійну стійкість деталей, що функціонують в умовах агресивних середовищ.

Виходячи з цього, метою роботи є дослідження процесів нанесення комбінованого захисного покриття для підвищення зносостійкості деталей конструкційного призначення, отриманих із відходів промислового виробництва.

Матеріали і методи дослідження

В якості початкового матеріалу використовували шліфувальний шлам сталі ШХ15, що утворюється після механічної обробки кілець та роликів підшипників в умовах ПАТ «SKF-Україна» (згаданий шліфувальний шлам містить значну кількість оксидів заліза та хрому, продуктів абразивного зносу шліфувальних кругів, а також різних масел, штучних рідин і води). Для отримання високоякісного порошку ШХ15 було застосовано нову запатентовану технологію, де головною відмінністю від існуючих переробок шламових відходів промислового виробництва є те, що після подрібнення утвореного спеку проводять додаткове подрібнення-обкочування на кульовому млині з метою надання частинкам порошку менших розмірів та регулярної кулеподібної форми [3, 4]. Отриманий за цією технологією металевий порошок – це високоякісний порошок із частинками регулярної форми та розмірів і високими технологічними властивостями.

Процес пресування здійснювали на установці (рис. 1), яка забезпечує рівномірний розподіл густини в пресовках. Використання радіальної схеми пресування дозволило отримувати деталі з рівномірним розподілом густини у широкому діапазоні тисків [5].



a

б

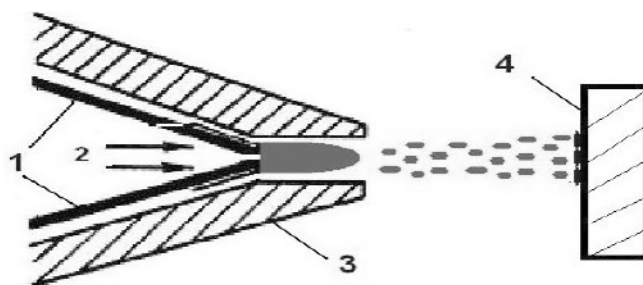
- 1 – корпус; 2 – кільця (бандаж); 3 – еластичний вкладиш; 4 – армуючий елемент;
5 – набір еластичних оболонок; 6 – порошок; 7 – пробка; 8 – упорний диск;
9 – кулачки розрізні; 10, 12 – кришки; 11 – стакан; 13 – повзун

Рис. 1. Схема конструкції (а) та загальний вигляд (б) прес-блоку напівпромислової установки для пресування в замкнутому об'ємі

Спінання сформованих заготовок є однією з важливих технологічних операцій, які застосовуються при виготовленні деталей методами порошкової металургії. Спінання проводили за допомогою самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС-спінання) [6].

Електрометалізаційне (або, як його ще називають, електродугове) напилення є одним зі способів нанесення металевих покриттів на металеві й неметалеві поверхні. Електродугове напилення застосовують давно, й в основному для одержання цинкових та алюмінієвих антикорозійних покриттів, а також нанесення зносостійких і відновних покриттів.

Захисне покриття отримували шляхом розпилення суцільного дроту за допомогою електродугового металізатора з модифікованою розпилювальною системою (рис. 2), де електрична дуга горить у каналі розпилювальної головки (що дозволяє одержувати дрібнодисперсні покриття) [7].



1 – дроти; 2 – повітряний струмінь; 3 – корпус розпилювальної головки; 4 – підклад

Рис. 2. Процес електродугового напилення

Для живлення металізатора постійним струмом використовували випрямляч зварювальний типу «ВДУ-505».

Для очищення стисненого повітря від твердих частин, води і мінерального мастила застосовували фільтр-вогловідділювач «23-25-4-4ХЛ4».

Процес нанесення покриття на зразок включав у себе такі операції: знежирення зразка; дробоструменеву обробку; напилення зразків; контроль якості напилення; шліфування зразків.

Разом з тим, для нанесення корозійностійкого захисного покриття на деталях конструкційного призначення широко використовують метод плазмоелектролітного оксидування (ПЕО), який є одним із найсучасніших і перспективних методів отримання на поверхні металів і сплавів захисних шарів, що володіють комплексом важливих характеристик: зокрема, властивості отриманих покриттів визначаються складом електроліту і режимами процесу ПЕО. Так, для здійснення спрямованого синтезу поверхневих шарів заданого складу на металах і сплавах у режимі плазмового електролітичного оксидування при виборі складу електроліту і режимів оксидування необхідно керуватися низкою тез, і в т.ч. враховувати можливість зміни форм перебування аніонних комплексів у розчині залежно від величини рН (як в об'ємі електроліту, так і в локальній області приелектродного простору) [8].

Розробку оксидокерамічного покриття здійснювали у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України шляхом створення на деталях комбінованого покриття зі сплаву Д16 (за допомогою електрометалізації з подальшим оксидуванням). Для забезпечення ПЕО

деталь-втулку закріплювали у пристосуванні і захищали не покриті сплавом Д16 поверхні від контакту з електролітом, оскільки окиснення заліза неприпустиме (адже для утворення оксидокерамічного покриття придатні лише вентильні метали) і призведе до погіршення перебігу процесу утворення оксидокерамічного покриття.

При цьому основними електрофізичними параметрами процесу є анодна напруга U_a , катодна напруга U_k , густини катодного і анодного струмів I_k та I_a , тривалість імпульсів і їх частота та тривалість процесу (τ , у хв) [9].

Загальний вигляд установки для плазмоелектролітного окиснення див. на рис. 3.



Рис. 3. Загальний вигляд установки для ПЕО

Для нанесення оксидокерамічного покриття (ОКП) задаються режими, до яких відносять густину струму на аноді та катоді й анодну і катодну напруги. Спочатку визначається площа поверхні, що підлягає окисненню, і, залежно від необхідної товщини покриття, встановлюється час проходження відповідного процесу. Так, у нашому випадку ОКП наносили на деталі з різними товщиною і режимами проходження процесу ПЕО за співвідношень густини струмів $I_k/I_a = 1$ та $I_k/I_a = 1,5$.

Процес ПЕО проходив в електроліті такого складу: 3 г/л КОН + 2 г/л рідкого скла, а решта вода. Густина струму приймали як $i = 20$ А/дм² для трьох зразків та $i = 7,5$ А/дм² для одного зразка.

Результати дослідження та їх обговорення

Автори цього дослідження проводили експерименти на чотирьох зразках-втулках, виготовлених із відходів промислового виробництва (порошок сталі ШХ15). Для цього попередньо було зроблено і протравлено мікрошліфи. Травлення зразків проводили за допомогою травника (0,5...3 %-спиртовим розчином плавикової кислоти HF). Для ілюстрації наведемо загальний вигляд зразка № 1 після нанесення на нього комбінованого покриття (рис. 4). Зразки №№ 2 і 3 мають аналогічний зовнішній вигляд, проте нанесені на них покриття мають різні товщини і режими ПЕО, тому наводимо лише одну фотографію.

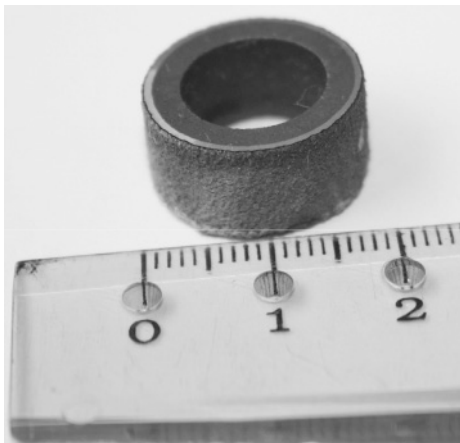


Рис. 4. Загальний вигляд втулок після нанесення комбінованого покриття

При дослідженні мікроструктури зразків, спресованих і спечених із порошку сталі ШХ15, виявлено досить значну кількість графітових і мідних включень та фериту (рис. 5).

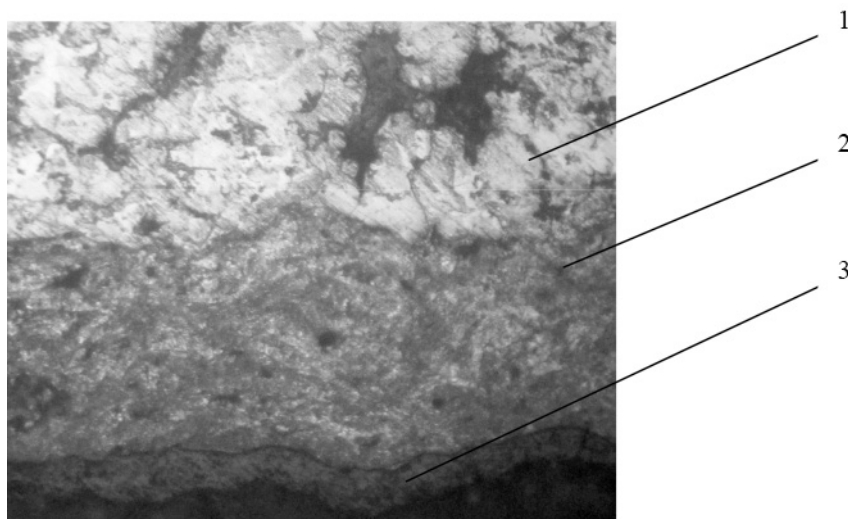
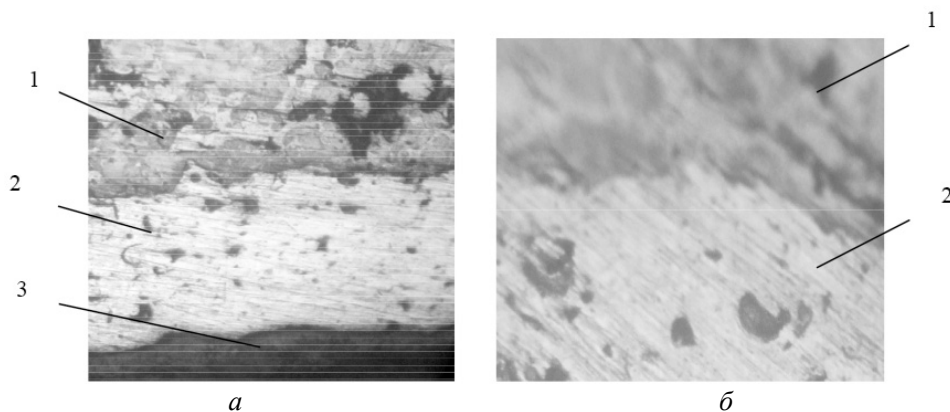


Рис. 5. Мікроструктура зразків-втулок ($\times 100$)

На рис. 5 у верхній межі бачимо основний метал (позиція 1), а нижче темно-сірим кольором зображено електрометалізаційне покриття (позиція 2) та плазмоелектролітноокисоване покриття (позиція 3). Межа між основним металом і електродуговим покриттям є чітко вираженою, проте не дуже рівномірною. Для того, щоб побачити і порівняти, як змінюється мікроструктура зразка до і після травлення, наводимо дослідження мікроструктури зразка до травлення (рис. 6).

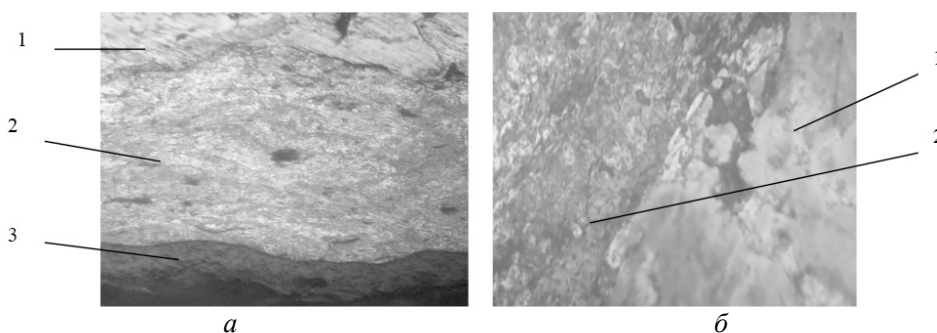
На рис. 6 бачимо нетравлену область зразка. Якщо порівнювати мікроструктуру нетравленої області електродугового покриття і травленої області, то спостерігаємо не лише різницю у забарвленні (на рис. 6 електродугове покриття має світле забарвлення, а на рис. 5 темніше), але й, також, у протравленій області бачимо структуру і зерна покриття.

Мікроструктури травлених областей при збільшеннях $\times 250$ та $\times 400$ представлено на рис. 7.



1 – основний метал; 2 – електрометалізаційне покриття;
3 – плазмоелектролітноокисдоване покриття

Рис. 6. Мікроструктура нетравлених областей зразка при збільшенні: $\times 100$ (а); $\times 250$ (б)



1 – основний метал; 2 – електрометалізаційне покриття;
3 – плазмоелектролітноокисдоване покриття

Рис. 7. Мікроструктура травленої області зразка: $\times 250$ (а); $\times 400$ (б)

З рис. 7 видно, що область між основним металом і покриттям є невеликою, з чого можна зробити висновок, що електродугове покриття має досить високу адгезію до основного металу. Тож, проаналізувавши рис. 5 та 6, встановили, що графітові включення спостерігаються у структурі основного металу і розташовані хаотично.

Мікроструктура плазмоелектролітноокисдованих покриттів характеризується однорідною структурою та своєрідною пористістю. Разом з тим, після травлення спостерігається чіткіша межа розподілу як електрометалізаційного покриття, так і того, яке утворене в результаті плазмоелектролітного окисдування (що характерно для всіх зразків).

На рис. 8, а представлено нетравлену область зразка, а на рис. 8, б – травлену, причому можна відзначити, що ПЕО-покриття характеризуються значною кількістю нерівностей шару (а саме западинами і виступами).

Після травлення бачимо чітку межу розподілу електрометалізаційного та оксидокерамічного покриттів, причому зерна на оксидокерамічному покритті не виділяються.

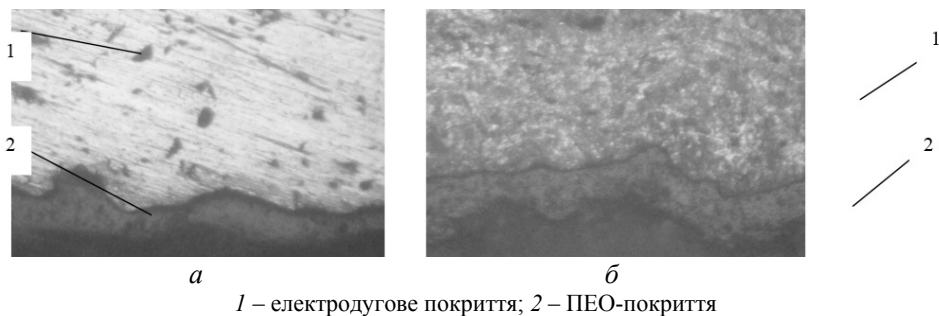


Рис. 8. Мікроструктура зразка-втулки: $\times 100$, нетравлена область (*а*); $\times 100$, травлена область (*б*)

Комбіноване захисне покриття утворене напиленням електрометалізаційним шаром і плазмоелектролітним оксидокерамічним шаром. Товщину кожного з покриттів визначали шляхом промірів у трьох місцях і визначенням середнього значення товщини для кожного з покриттів. Шляхом додавання середньої товщини електродугового та ПЕО-покриттів визначено середню товщину комбінованого захисного покриття.

Графічні залежності товщини покриття від методу нанесення для чотирьох зразків-втулок представлені на рис. 9 та 10.

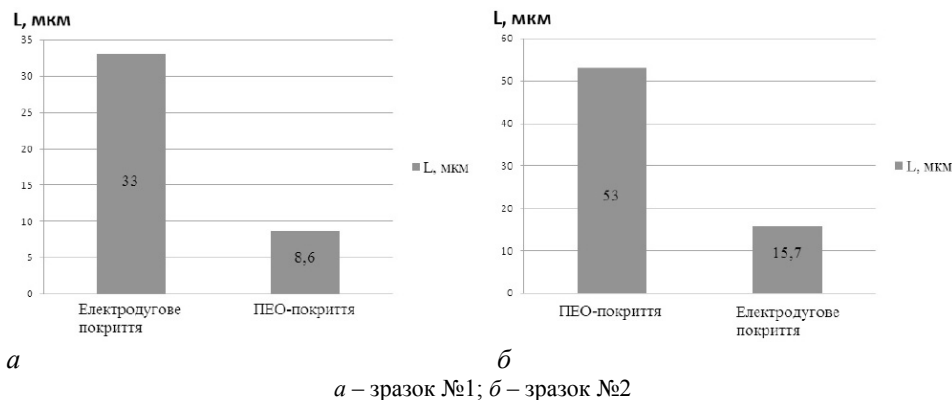


Рис. 9. Графічна залежність товщини покриття від методу нанесення

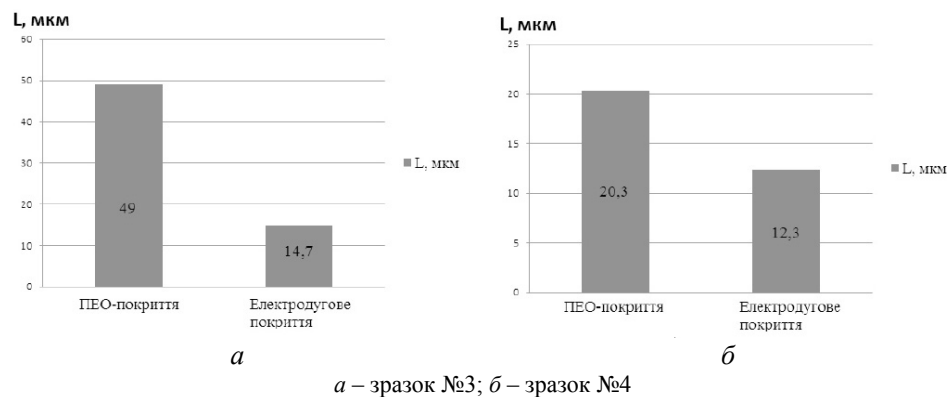


Рис. 10. Графічна залежність товщини покриття від методу нанесення

Для визначення мікротвердості було використано мікротвердомір «ПМТ-3». Визначали мікротвердість основного металу й електродугового та

плазмоелектролітноокисдованого покриттів шляхом нанесення по три уколи у кожній області (два уколи робили по краях, а ще один посередині покриття чи основного металу). Після уколів залишалися відбитки від індентора (алмазної піраміди). Вимірювали діагональ відбитка та підставляли в формулу. Таким чином визначали мікротвердість кожного зі зразків.

Формула для визначення мікротвердості має такий вигляд:

$$H_{\mu} = \frac{1,854 \cdot P(\text{кґ})}{(N_{\mu} \cdot 0,0003)^2} = \left[\frac{\text{кґ}}{\text{мм}^2} \right] \quad (1)$$

де: P – вага вантажу, кґ;

N_{μ} – число поділок лімба.

Наводимо також узагальнені графіки зміни мікротвердості (починаючи з основного металу й охоплюючи покриття): числові дані середніх значень мікротвердості на основному металі й електродуговому та ПЕО-покриттях наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Середнє значення мікротвердості зразків

Зразок	Покриття		
	Основний метал	Електродугове покриття	ПЕО-покриття
№1	592,8	327	3876,5
№2	653,3	295,6	8305
№3	736,3	613,6	4616
№4	991,6	1526,6	7157

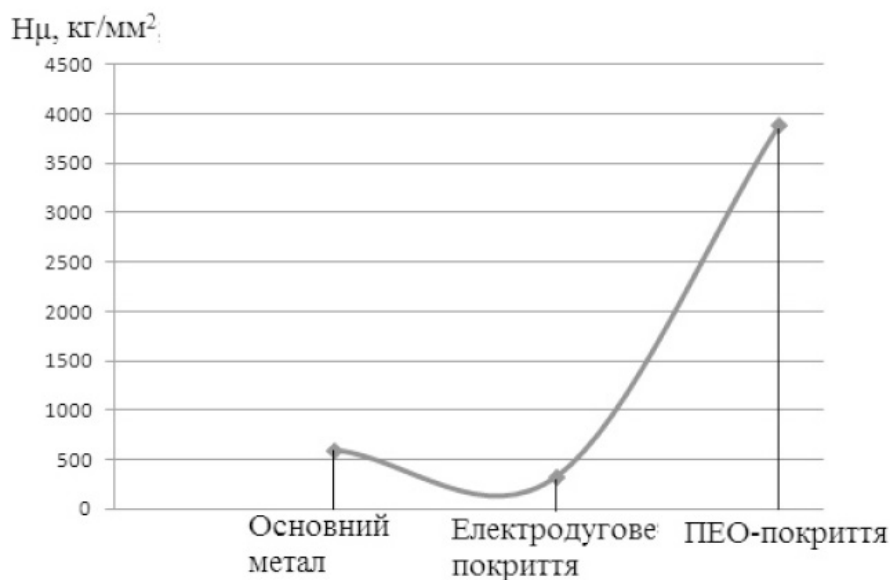


Рис. 11. Узагальнена залежність зміни мікротвердості від методу нанесення покриття для втулок, виготовлених із відходів промислового виробництва

На рис. 11 бачимо зміну мікротвердості залежно від методу нанесення покриття. Мікротвердість спочатку спадає на електродуговому покритті, а після цього починає дуже стрімко зростати, переходячи на ПЕО-покриття.

Висновки

На основі аналізу літератури та попередніх досліджень показано, що методи порошкової металургії дають можливість створення композиційних антифрикційних матеріалів із відходів промислового виробництва – з різноманітними включеннями різних структурних складових, що входять у матеріал (це, зокрема, порошок сталі ШХ15).

Перспективним напрямом при цьому є розробка композитів на базі порошків конструкційних сталей, отриманих із відходів промислового виробництва.

Так, авторами було нанесено комбіноване захисне покриття на деталі конструкційного призначення – втулки, що функціонують в умовах реверсивно-поступального тертя. Зокрема, нанесено на втулки захисне покриття (за допомогою електродугової металізації та плазмоелектролітного оксидування).

У процесі експериментальних досліджень було встановлено такі основні характеристики покриттів: найбільша товщина комбінованого захисного покриття втулок дорівнює 63,7 мкм; найбільша мікротвердість електродугового покриття втулок $H_u = 1526,6 \text{ кг/мм}^2$; найвища мікротвердість плазмоелектролітнооксидованого покриття втулок $H_u = 1526,6 \text{ кг/мм}^2$.

В статье исследуется процесс нанесения комбинированного защитного покрытия на втулки, изготовленные из отходов промышленного производства. Описан сам процесс нанесения покрытия, который включает в себя электродуговую металлизацию с последующим синтезом. Изучены микроструктуры и эксплуатационные характеристики защитных покрытий втулок.

Ключевые слова: защитное покрытие, отходы промышленного производства, металлизация, оксидокерамическое покрытие, износостойкость.

The process for deposition of combined protective coating on bushes the sleeves made from industrial wastes has been studied in the paper. The process of coating deposition which includes arc spraying with the following synthesis has been described. The microstructures and performances of protective coating for bushes have been studied.

Keywords: protective coating, industrial wastes, plating, oxide ceramic coating, durability.

1. Денисова Н. Е. Триботехническое материаловедение и трибология: уч. пособие. – Пенза: ПГУ, 2006. – 248 с.
2. Словарь-справочник по трению, износу и смазке деталей машин / В. Д. Зозуля, Е. Л. Шведков, Д. Я. Ровинский, Э. Д. Браун. – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Наукова думка, 1990. – 264 с.
3. Патент України № 63558, А МПК 7 B22F9/04. Спосіб отримання металевого порошку з шламових відходів підшипникового виробництва / В. Д. Рудь, Т. Н. Гальчук, О. Ю. Повстяной. – Заявл. 06.05.2003. – Опубл. 15.01.2004. – Бюл. № 1.
4. Повстяной О.Ю. Удосконалення технології виготовлення пористих порошкових матеріалів з використанням відходів промислового виробництва: дис. ... канд. техн. наук. – Луцьк, 2007. – 169 с.
5. Заболотний О. В. Використання модульних конструкцій при отриманні виробів методом радіально-ізостатичного пресування / О. В. Заболотний, Д. О. Сомов, О. Ю. Повстяной, В. А. Сичук // Застосування теорії пластичності в сучасних технологіях обробки тиском і автотехнічних експертизах (Міжнародна науково-технічна конференція): тези доповідей – Вінниця: ВНТУ, 2006. – С. 113–116.

6. *Патент України* на корисну модель МПК B22F 3/23. Реактор для проведення самопоширюючого високотемпературного синтезу (СВС-процесу) / Л. М. Самчук, Н. М. Гулієва, В. Д. Рудь та ін. – Заявл. 11.02.2014. – Опубл. 25.06.2014. – Бюл. № 12.
7. *Похмурський В. І.* Електродугові відновні та захисні покриття / В. І. Похмурський, М. М. Студент, В. М. Довгунік та ін. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2005. – 200 с.
8. *Імбирович Н. Ю.* Розроблення оксидокерамічних покриттів на цирконієвих та титанових сплавах плазмоелектролітною обробкою: дис. ... канд. техн. наук. – Луцьк, 2006. — 125 с.
9. *Белозеров В. В.* Влияние химического состава алюминиевых сплавов на структуру и свойства МДО-покрытий / В. В. Белозеров, А. И. Махатилова, Е. М. Реброва и др. // Вісник НТУ «ХП»: зб. наук. праць. – Тем. випуск «Технології в машинобудуванні». – Харків: НТУ «ХП». – 2005. – № 23. – С. 25–30.

УДК 621.762.3:537.528

О. Н. Сизоненко, В. А. Трегуб, Е. В. Липян, А. С. Торпаков

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Методами физического моделирования и теоретического анализа исследованы факторы воздействия высоковольтного электрического разряда (ВЭР) в дисперсной системе «порошок–керосин» и их влияние на дисперсность порошка Ti после обработки. Экспериментально показана эффективность управления дисперсностью порошков при ВЭР-воздействии за счет частоты следования разрядов.

Ключевые слова: высоковольтный электрический разряд, порошок, седиментация, амплитуда волны давления, плазма.

Введение. Постановка задачи

Необходимость существенного повышения физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов обусловила создание новых материалов с микро- и нанодисперсной структурами. Традиционная схема подготовки шихты для получения изделий методами порошковой металлургии является многостадийным и трудоёмким процессом. Высоковольтная электро-разрядная обработка (ВЭР-обработка) позволяет заменить такие этапы подготовки шихты, как перемешивание, формирование прессовки, реакционное спекание и размол в мельнице [1].

Характерной особенностью метода ВЭР-обработки порошков является многофакторность воздействия [1]. При прохождении электрического тока через гетерогенную среду на границах раздела сред «частица металла – жидкий диэлектрик» происходит разогрев жидкости, который приводит к появлению локальных плазменных образований [2]. Температурное воздействие плазмы, в свою очередь, приводит к выбросу расплавленного металла в охлаждающую жидкость с последующей рекристаллизацией [3]. При использовании углеводородной жидкости в качестве рабочей среды при обработке порошков в плазменных образованиях возникают условия, способствующие химическим реакциям между частицами обрабатываемого порошка и нанопорошком различных аллотропных форм, образуемым при пиролизе дисперсионной среды [4], результатом которого является синтез карбидных фаз металлов [1]. Волны сжатия/растяжения, возникающие в обрабатываемой среде вследствие стремительного расширения плазменных образований, также выполняют функцию диспергирования частиц металла и препятствуют образованию конгломератов частиц. Циклическое же гидродинамическое воздействие обеспечивает равномерное распределение упрочняющей карбидной фазы в объеме выходного материала.

© Сизоненко Ольга Николаевна – доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института импульсных процессов и технологий НАН Украины; раб. тел. (0512) 58-71-43; e-mail: sizonenko43@rambler.ru; Трегуб Владимир Александрович – инженер этого же Института; моб. тел. (063) 41-95-582; e-mail: vladmirtregub@gmail.com; Липян Евгений Васильевич (моб. тел. (093) 592-90-45; e-mail: lypian@ukr.net), Торпаков Андрей Сергеевич (моб. тел. (093) 846-93-58; e-mail: torpakov@gmail.com) – младшие научные сотрудники того же НИИ; 54018, г. Николаев, пр. Октябрьский, 43а

В вышеприведенных работах авторами было предложено множество гипотез о механизмах влияния каждого из факторов воздействия ВЭР-обработки дисперсных систем на характеристики получаемого продукта. Однако на сегодняшний день все еще недостаточно экспериментальных данных, которые позволили бы окончательно подтвердить или опровергнуть предложенные гипотезы.

Целями данной работы являются анализ физико-технических процессов воздействия при ВЭР-обработке металлических порошков и установление их влияния на изменение дисперсности.

Методики испытаний. Результаты экспериментов

Исследование процессов распределения плазменных образований. Объектом исследования был порошок Ti-фракции (100 мкм) в осветительном керосине (ТУ 3840158–10–90). Для физического моделирования электроразрядных процессов, происходящих в слое порошка Ti в керосине, была изготовлена плоская и прозрачная разрядная камера (что позволило произвести фотографическую регистрацию разрядов в толще порошка). Эта камера была подключена к конденсаторной батарее ёмкостью $C = 0,2$ мкФ, тогда как зарядное напряжение составляло $U = 30$ кВ. При физическом моделировании обработки порошка Ti на начальном этапе плазменные образования были зарегистрированы исключительно в прианодной и прикатодной областях (рис. 1, а, б), что и привело к увеличению зазора между слоем порошка и анодом. Так, на осциллограмме (рис. 1, б) видно, что данное изменение положения порошка приводит к возникновению задержки между пробоями воздушного разрядника и рабочей среды.

Также на снимке 10-го импульса (рис. 1, б) следует отметить появление локальных плазменных образований между частицами в толще порошка и увеличение диаметра плазменного образования в прианодной области – что свидетельствует об увеличении доли выделяющейся на участке между анодом и слоем порошка энергии.

Дальнейшее же увеличение доли выделяемой на данном участке энергии приводит к усилению гидродинамического воздействия парогазовой полости на среду, перемешиванию порошка и образованию взвеси частиц порошка Ti в керосине (рис. 1, в). Объединённые в каналы плазменные образования в центральной части камеры постепенно вытесняют порошок в ее углы, уменьшая концентрацию твердой фазы в центральной области – что, в свою очередь, приводит к увеличению значения сопротивления межэлектродного промежутка (рис. 1, в, г).

Образующиеся по причине интенсивного расширения плазменных каналов в центральной части камеры гидротоки выносят порошок из межэлектродного промежутка. Вследствие уменьшения концентрации твердой фазы в межэлектродном пространстве увеличивается доля выделяющейся на промежутках между частицами энергии – усиливая, тем самым, гидродинамическое воздействие на среду и интенсифицируя процессы образования наноуглерода. Вместе с тем, стоит учитывать, что с усилением фактора гидродинамического влияния ослабевает эрозионное разрушение частиц (абляция).

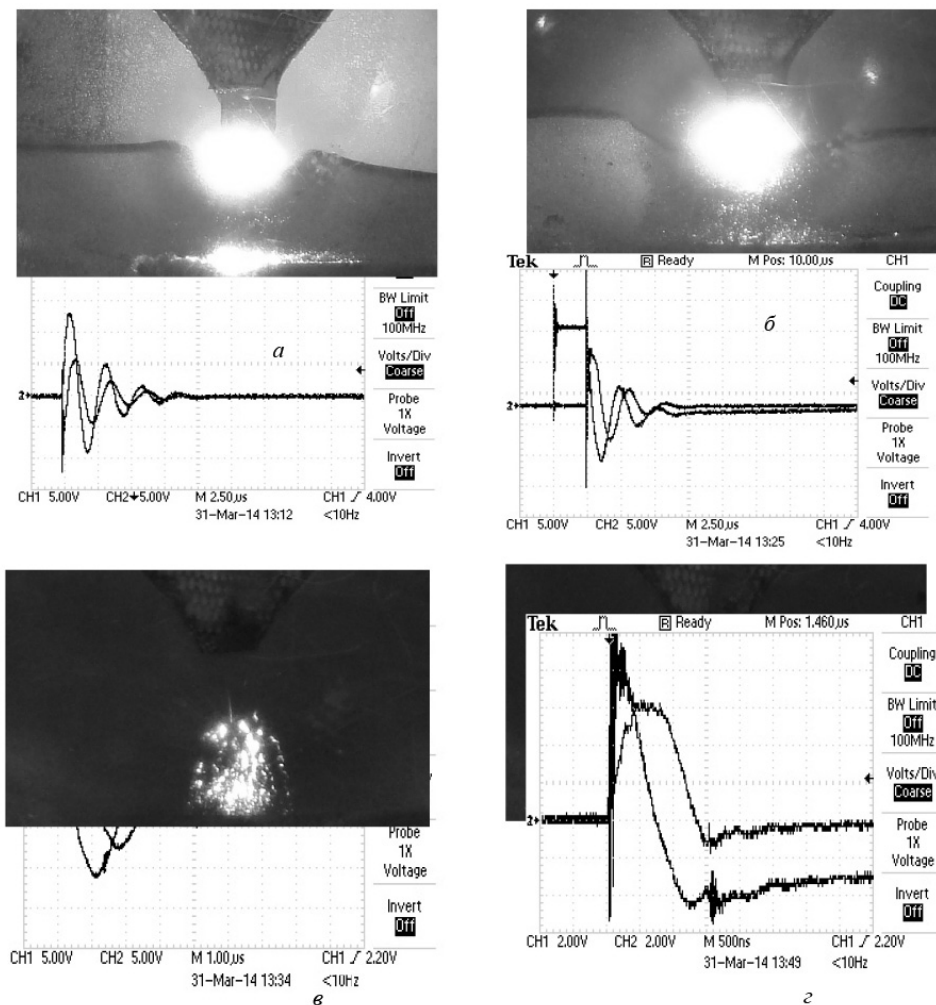


Рис. 1. Интегральные снимки и осциллограммы разрядов в дисперсной системе «порошок титана в керосине» ($W_{\text{ед}} = 90$ Дж, $d_{\text{ср}} = 100$ мкм): а – 5-й; б – 10-й; в – 50-й; г – 100-й импульсы

Анализ процессов седиментации порошка. Приведенные выше результаты физического моделирования позволили установить, что геометрическое расположение частиц порошка в разрядной камере в процессе обработки под воздействием гидродинамических факторов разряда изменяется, а это оказывает влияние на физико-технические процессы в дисперсной системе «порошок–керосин». Следует также учитывать, что в свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться по всему объему дисперсионной среды, а происходящие в таких системах явления можно оценить с единой позиции – с точки зрения общих закономерностей седиментации. Исходя из этого, расчет скорости седиментации выполнялся согласно закону Стокса с поправкой Озеена (как наиболее корректный для данного диапазона размеров частиц) [5, 6]. Моделировалось осаждение частиц порошков титана, железа и алмаза в воде, а титана, железа и карбида бора – в керосине, а также частиц образующихся в процессе ВЭР-обработки синтезируемых веществ: графита, карбидов титана и железа в керосине (при этом частицы графита рас-

сматривались как одни из представителей аллотропных форм углерода, образующихся при ВЭР-обработке вследствие пиролиза керосина).

Полученные результаты (табл. 1) позволяют в любой момент после единичного воздействия ВЭР оценить вероятность нахождения в определенном слое рабочей жидкости частиц, имеющих размеры определенного диапазона: изменение частоты следования разрядов (с учетом закономерностей высоковольтной импульсной обработки) позволяет управлять эффективностью воздействия на частицы порошков с точки зрения смены их дисперсности. Например, при ВЭР-обработке порошков титана и железа в керосине время оседания с высоты $h = 1$ см отличается примерно в 2 раза, а, следовательно, двухкратное увеличение частоты разрядов при ВЭР-обработке этих порошков (с 0,5 до 1 Гц) должно привести к более эффективному, по сравнению с частицами железа такой же дисперсности, измельчению частиц титана размером 50 мкм.

Таблица 1

Расчетное время оседания частиц суспензии для разных фракций в керосине с высоты $h = 1$ см

Материал частиц	Часы			Минуты				Секунды		
				Размер частиц, мкм						
	0,5	1,5	3	5	7,5	10	50	100	150	200
Титан	5,56	0,62	0,15	3,33	1,48	0,83	2,07	0,62	0,36	0,26
Железо	2,92	0,32	0,08	1,75	0,78	0,44	1,12	0,37	0,23	0,17
Графит	13,94	1,55	0,39	8,36	3,72	2,09	5,09	1,38	0,72	0,50
Карбид титана TiC	5,00	0,56	0,14	3,00	1,33	0,75	1,87	0,56	0,33	0,24
Карбид железа Fe ₃ C	2,99	0,33	0,08	1,79	0,80	0,45	1,14	0,37	0,23	0,18

Исследование амплитудных значений волн давления на стенке электро-разрядного реактора. Представленные выше результаты физического моделирования и седиментационного анализа свидетельствуют о том, что в процессе обработки в разрядной камере изменяется положение частиц обрабатываемого порошка, часть из которых может находиться во взвешенном состоянии. В связи с этим возникла необходимость оценить влияние частиц порошка в дисперсионной среде на амплитуду волны давления при ВЭР. Соответствующие исследования выполнялись в разрядной камере с помощью волноводного датчика давления (ВДД), где схема разрядного контура соответствует приведенной в работе [1]. На рис. 2 показано расположение ВДД в камере по отношению к элементам электродной системы.

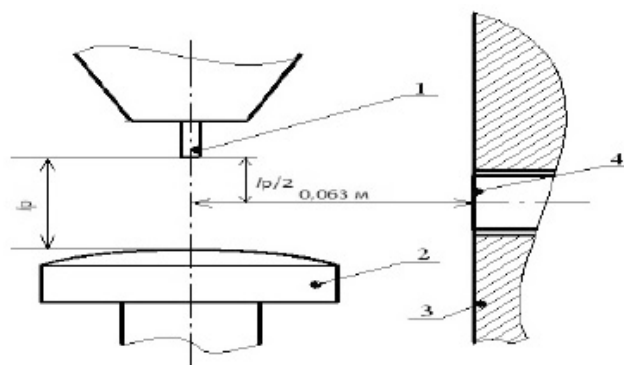


Рис. 2. Расположение волноводного датчика давления: 1 – электрод-анод; 2 – электрод-катод; 3 – внутренняя поверхность камеры высокого давления; 4 – приемное доннышко волноводного датчика давления

Эти исследования выполнялись при следующих условиях: объем рабочей жидкости – $5,5 \text{ дм}^3$; в качестве рабочей среды использовались керосин чистый и с добавлением порошка Ti ($d_{\text{ср}} = 100 \text{ мкм}$) массой 250 и 500 г (массовое соотношение твердой и жидкой фаз (Т:Ж) – 1/18 и 1/9 соответственно). Параметры контура были выбраны согласно работам [1, 7]: при постоянном рабочем напряжении 50 кВ, индуктивности разрядного контура 0,8 мкГн, разрядном промежутке 12 мм и частоте следования разрядов 0,3 Гц емкость накопителя варьировалась от 0,4 до 1,6 мкФ. Для каждого из рассмотренных режимов делалось не менее 30 разрядов, данные по которым усреднялись.

Результаты исследований показали, что во всем исследованном диапазоне емкостей добавление в керосин порошка Ti ($d_{\text{ср}} = 100 \text{ мкм}$) массой 250 г (массовое соотношение Т:Ж – 1/18) приводит к снижению амплитуды давления в среднем в ~1,5 раза (рис. 3). Так, при емкости 0,8 мкФ амплитуда давления снижается с 16,8 до 10,8 МПа, что свидетельствует о диссипации энергии волны давления на частицах порошка.

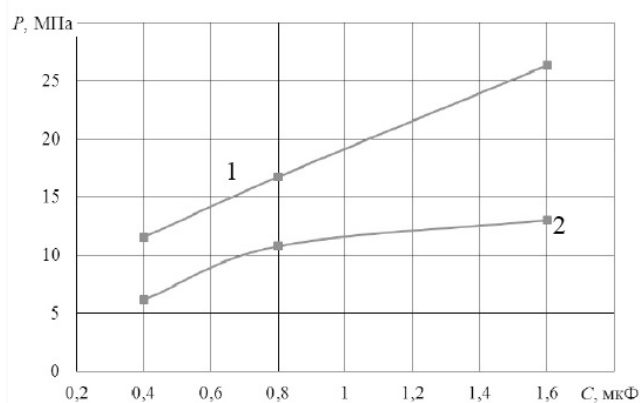


Рис. 3. Амплитуда давления при ВЭР-обработке: 1 – в керосине; 2 – в керосине с добавлением порошка Ti (массовое соотношение Т:Ж – 1/18)

Увеличение содержания порошка Ti до 500 г (массовое соотношение Т:Ж – 1/9) приводит к снижению амплитуды давления в 2,6 раза (с ~11 до ~4,2 МПа) (рис. 4), а с повышением числа импульсов до 100 разрядов происходит дальнейшее снижение значения амплитуды давления до примерно 2 МПа.

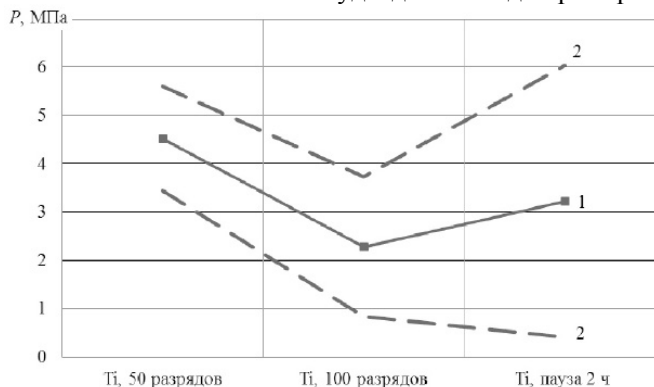


Рис. 4. Амплитуда давления при ВЭР-обработке в керосине с добавлением порошка Ti : 1 – экспериментальные значения амплитуды давления; 2 – стандартное отклонение экспериментальных данных

Такое снижение амплитуды давления в процессе ВЭР-обработки может быть объяснено тем, что уже после 100 разрядов возрастает количество мелко-дисперсных частиц порошка Ti и наноуглерода [4, 7], время оседания которых превышает паузу между разрядами (табл. 1).

После паузы длительностью 2 часа, достаточной для полного оседания частиц порошка Ti на дно камеры (табл. 1), значение амплитуды давления возрастает до ~3 МПа (рис. 4) – что свидетельствует о диссипации энергии волны давления не только на частицах Ti, но и на синтезированных в процессе ВЭР-обработки частицах наноуглерода, время оседания которых значительно превышает двухчасовую.

Исследование влияния частоты следования разрядов при ВЭР-обработке на дисперсность порошков титана. Результаты исследования амплитуды волны давления показали, что на частицах порошка, находящихся во взвешенном состоянии в дисперсионной среде, происходит диссипация энергии волны давления. В связи с этим выполненный нами анализ процессов седиментации порошков позволил внести гипотезу о том, что для повышения эффективности высоковольтной импульсной обработки порошков необходимо обеспечить наличие их обрабатываемых частиц в зоне максимального давления волны сжатия перпендикулярно плоскости канала разряда [1, 7]. Установление же частоты следования разрядов при ВЭР-обработке соответственно времени оседания частиц определенной дисперсности должно обеспечить необходимые условия для максимального воздействия волн сжатия на порошок.

Для проверки вышеприведенной авторской гипотезы было проведено экспериментальное исследование по взаимосвязи частоты следования электрических разрядов и эффективности диспергирования порошков (на примере ВЭР-обработки порошка титана в керосине). Предварительно выполненный ситовый анализ показал, что размеры частиц исходного порошка находятся в диапазоне от 100 до 160 мкм (рис. 5, столб. 1). Расчетное время осаждения частиц исходного порошка титана в керосине от поверхности рабочей жидкости до зоны максимального давления волны сжатия в разрядной камере составляет 3 с (табл. 1). Соответственно, частота следования импульсов, согласно описанным выше теоретическим исследованиям, должна составлять $f = 1/t = 1/3 = 0,3$ Гц.

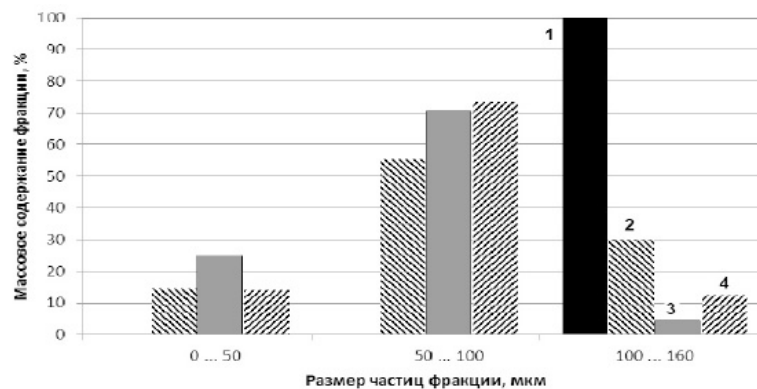


Рис. 5. Распределение по размерам частиц порошка титана до и после ВЭР-обработки:
1 – исходный порошок; 2 – после ВЭР-обработки при $f = 0,07$ Гц;
3 – после ВЭР-обработки при $f = 0,3$ Гц; 4 – после ВЭР-обработки ($f = 1,3$ Гц)

Для исследования дисперсности порошка применялся ситовый анализ с наименьшим размером ячейки 50 мкм. При ВЭР-обработке было важно не переизмельчить порошок, поэтому удельная энергия воздействия была выбрана согласно работе [8] и составила 15 МДж/кг при напряжении 50 кВ. Частота при этом варьировалась за счет скорости зарядки накопителя и составила 0,07; 0,3 и 1,3 Гц. После ВЭР-обработки полученный порошок высушивался и проводился повторный ситовый анализ.

Обработка с частотой $f = 0,3$ Гц привела к измельчению порошка: содержание частиц начального размера (от 100 до 160 мкм) не превысило 5 %. При этом количество мелкой фракции (<50 мкм) было наибольшим для всех обработок – 25 %. Соответственно, содержание средней по размеру фракции (50–100 мкм), составило 70 % (рис. 5, столб. 3). Таким образом, обработка с частотой $f = 0,3$ Гц позволила измельчить практически весь порошок титана до меньшего, чем начальный, размера. Повышение же частоты обработки до $f = 1,3$ Гц также привело к измельчению порошка, однако в результате воздействия осталось значительное количество частиц начальных размеров – до 12,5 %. Содержание же порошка среднего и мелкого размеров составляло 73,5 и 14 % соответственно (рис. 5, столб. 2). При понижении же частоты до $f = 0,07$ Гц количество частиц начального размера составило ~30 %. При этом мелкая фракция порошка, как и в случае с обработкой при повышенной частоте ($f = 1,3$ Гц), составила ~14 %, тогда как средняя по размерам фракция – соответственно, 56 % (рис. 5, столб. 4).

Выводы

Установлено, что в ходе ВЭР-обработки порошка Ti, вследствие циклического гидродинамического воздействия на среду, образуется взвесь твердой фазы в керосине. Концентрация твердой фазы в разрядном промежутке качественно меняет картину распределения плазменных образований в объеме реактора. Уменьшение же ее концентрации в межэлектродном промежутке ведет к усилению гидродинамического воздействия, но при этом побочным эффектом являются ослабление эрозионного измельчения частиц и чрезмерная интенсификация процессов синтеза наноуглерода.

На основе теоретического анализа процессов седиментации порошков установлены закономерности пространственного распределения дисперсных частиц в рабочей жидкости в зависимости от материала порошка и его дисперсности.

Установлено, что добавление в керосин порошка Ti ($d_{cp} = 100$ мкм) с массовым соотношением Т/Ж = 1/9 приводит к снижению амплитуды давления на ВДД в ~3 раза, а при Т/Ж = 1/18 в ~1,5 раза (по сравнению с ВЭР-обработкой сугубо в керосине) – что является результатом диссипации энергии волны давления на взвешенных в дисперсионной среде частицах порошка.

Также установлено, что корреляция с временем оседания частиц частоты следования разрядов при ВЭР-обработке обеспечивает условия для максимального воздействия волн сжатия на порошок и позволяет управлять эффективностью, с точки зрения изменения их дисперсности, воздействия на частицы исследуемых порошков.

Методами фізичного моделювання та теоретичного аналізу досліджено фактори дії високовольтного електричного розряду (ВЕР) у дисперсній системі «порошок–гас» та їх вплив на дисперсність порошку Ti після обробки. Експериментально показано ефективність керування дисперсністю порошків при ВЕР-впливі за рахунок частоти посилення розрядів.

Ключові слова: високовольтний електричний розряд, порошок, седиментація, амплітуда хвилі тиску, плазма.

Factors of impact of high voltage electric discharge (HVED) in disperse system «powder–kerosene» and their influence on Ti-powder dispersion after treatment have been researched by methods of physical modelling and theoretical analysis. Efficiency of powder dispersion control under HVED-impact on account of discharges passing frequency has been experimentally shown.

Keywords: high voltage electric discharge, powder, sedimentation, pressure wave amplitude, plasma.

1. Sizonenko O. N. High Voltage Electric Discharge in Liquid as a Method of Preparation of Blend for Carbide Steels / O. N. Sizonenko, E. G. Grigoriev, A. D. Zaichenko et al. // International Virtual Journal for Science, Technics and Innovations for the Industry «Machines, Technologies, Materials». – 2013. – Y. VII, Iss. 10. – P. 19–22.
2. Намитов К. К. Электроэрозионные явления. – М.: Энергия, 1978. – 456 с.
3. Галанов А. И. Получение наноразмерных композиционных порошков методом эрозии металлических гранул импульсным электрическим разрядом в жидких средах / А. И. Галанов, Я. И. Корнеев, Н. А. Яворский и др. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. – V Ставеровские чтения: труды научно-технической конференции с международным участием (Красноярск, 15–16 октября 2009 г.). – Красноярск: ИПК СФУ, 2009. – С. 70–72.
4. Кускова Н. И. Получение углеродных наноматериалов в процессе электроразрядной обработки органических жидкостей / Н. И. Кускова, А. Н. Ющишина, А. П. Малюшевская и др. // Электронная обработка материалов. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 72–76.
5. Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ / под ред. П. А. Ребиндера. – М.–Л.: Изд-во Акад. наук СССР, 1948. – 332 с.
6. Ходаков Г. С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. – М.: Изд-во лит-ры по строительству, 1968. – 200 с.
7. Sizonenko O. N. Dispersion and Carburization of Titanium Powders by Electric Discharge / O. N. Sizonenko, G. A. Baglyuk, E. I. Taftai et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2013. – Vol. 52, Iss. 5/6. – P. 247–253.
8. Пат. 98520 Україна, МПК (2006) B02C 19/18, B22F 9/14. Спосіб одержання тонкодисперсних металевих порошків / О. М. Сизоненко, Е. І. Тафтай, О. І. Райченко та ін.; заявник і патентовласник – Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України. – № a201008652; заявл. 12.07.2010; опубл. 25.05.2012, Бюл. № 10.

УДК 621.791.09:785.375:539.4

Л. М. Лобанов, Н. А. Пашин, Е. Н. Бердникова,
О. Л. Миходуй, В. А. Ящук

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСОБЕННОСТИ МИКРОМЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГ6 ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Рассмотрены результаты фрактографических исследований влияния электродинамической обработки на повышение сопротивления разрушению плоских образцов алюминиевого сплава АМг6 при циклическом нагружении. Показано, что условия закрепления обрабатываемых образцов оказывают существенное влияние на стойкость сплава АМг6 к зарождению трещины при симметричном цикле нагружения с близкой к условному пределу текучести металла амплитудой.

Ключевые слова: электродинамическая обработка, алюминиевый сплав, анализ фрактограмм, зарождение трещины, стойкость к разрушению.

Введение

Использование современной авиационной техники, судокорпусных и транспортных конструкций из сплавов на основе алюминия требует новых подходов к продлению их эксплуатационного ресурса. При этом конструкции эксплуатируются в условиях, при которых уровень внешние нагрузок может стимулировать в изделиях зарождение и развитие усталостных трещин. Исходя из этого, решение проблемы торможения усталостного разрушения является актуальным для продления ресурса тонколистовых конструкций из алюминиевых сплавов.

Существует ряд технологий повышения сопротивления усталости металлов и сплавов, основанных на поверхностном пластическом деформировании последних. К таким технологиям можно отнести высокочастотную механическую проковку [1–2], а также способы повышения сопротивления замедленному разрушению, базирующиеся на обработке металла импульсными электромагнитными полями различных длительности и конфигурации [3].

К методам повышения сопротивления усталости относятся и электродинамическая обработка (ЭДО), сочетающая поверхностное пластическое деформирование металла с одновременным пропусканием через него импульсного тока [4]. Механизм замедления старта усталостной трещины при ЭДО базируется на создании в зоне предполагаемого разрушения таких упрочненных участков поверхности металла, которые возникают при его поверхностном электропластическом деформировании в результате электродинамических воздействий.

© Лобанов Леонид Михайлович, академик НАН Украины, академик-секретарь Отделения физико-технических проблем материаловедения НАН Украины, член Президиума НАН Украины, доктор технических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Института электросварки (ИЭС) им. Е. О. Патона НАН Украины; раб. тел. (044) 200-24-55; Пашин Николай Александрович (раб. тел. (044) 529-56-09; e-mail: svarka2000@ukr.net), Бердникова Елена Николаевна (раб. тел. (044) 205-25-63), кандидаты технических наук, старшие научные сотрудники, ИЭС; Миходуй Ольга Леонидовна, кандидат технических наук (раб. тел. (044) 205-20-35; e-mail: olga.m@paton.kiev.ua); Ящук Виктор Антонович, руководитель группы ИЭС; 03680, г. Киев, ул. Боженко, 11

Известно [5], что ЭДО увеличивает долю вязкой составляющей изломов образцов сплава АМгб при одноосном статическом растяжении. При этом до настоящего времени не проводились оценочные исследования влияния ЭДО на особенности микромеханизма разрушения подвергаемых циклическому нагружению упомянутых образцов.

Целью настоящей работы, соответственно, являлось исследование влияния ЭДО на особенности микромеханизма разрушения образцов сплава АМгб при циклическом нагружении.

Оборудование и методика исследований

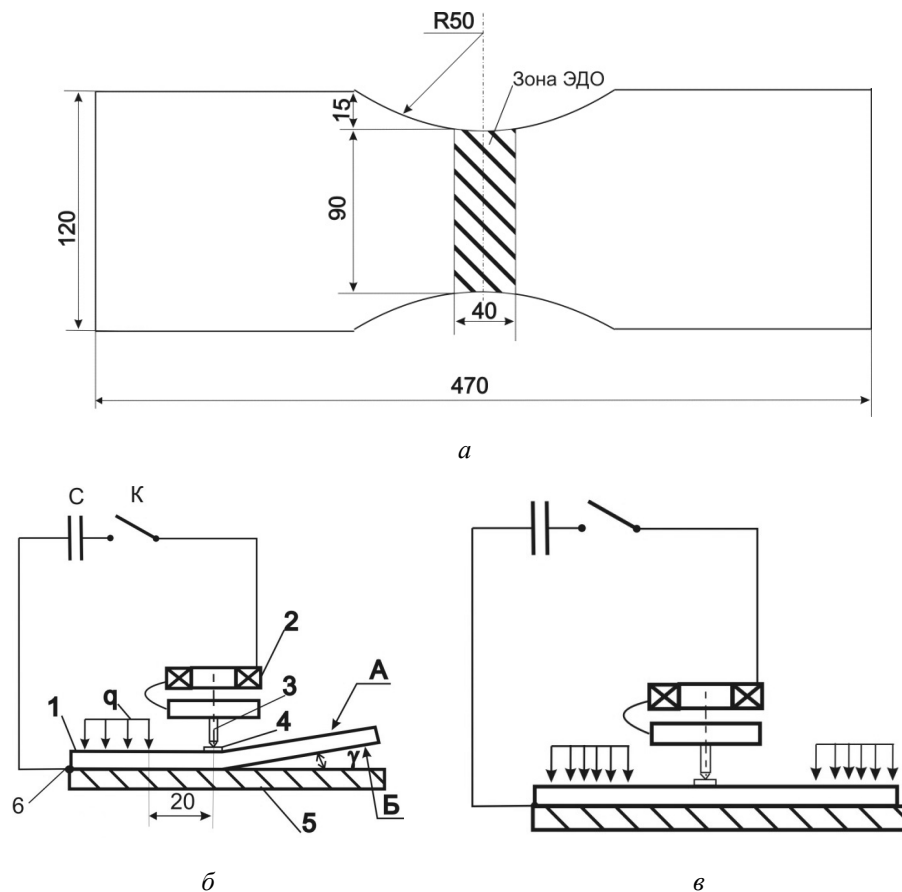
ЭДО выполняли, применяя укомплектованный электродом из меди марки М1 с полусферическим рабочим торцом плоский индуктор, а в качестве генератора импульсов использовали емкостной накопитель энергии [5]. Режим ЭДО обеспечивал запасенную энергию накопителя $E = 800$ Дж, необходимую для выполнения одноактного электродинамического воздействия ($n = 1$).

С целью оценивания сопротивления усталости сплава АМгб проводили ЭДО образцов толщиной $\delta = 4,0$ мм, внешний вид которых показан на рис. 1, а. Поверхность металла в зоне предполагаемого разрушения обрабатывали при различных схемах закрепления образцов (рис. 1, б, в), причем зону предполагаемого разрушения определяли на основе анализа развития усталостной трещины при циклических испытаниях не прошедших ЭДО исходных образцов. При этом ЭДО поверхности центральной части образцов проводили так, как показано на рис. 1, а (заштрихованная область).

Использовали три схемы закрепления образцов при ЭДО. При реализации первой из них (рис. 1, б) выполняли обработку только стороны А образца в условиях свободного сопротивления. С этой целью одну из головок образца 1 перед ЭДО жестко фиксировали распределенной нагрузкой q на сборочной плите 5 и подключали к разрядному контуру контактной клеммой 6, а при этом второй головке обеспечивали возможность свободной реализации возникающих вследствие ЭДО угловых деформаций. Для реализации электродинамического воздействия на рабочую часть образца в зоне обработки устанавливали сопряженный с индуктором 2 электрод 3 и гарантировали его электрический контакт с обрабатываемой поверхностью посредством медной прокладки 4. Замыканием контактора К инициировали разряд емкостного накопителя энергии С (через индуктор и электрод в обрабатываемый материал). В процессе выполнения ЭДО серией из n_A -разрядов электрод перемещали по поверхности образцов в направлении от центра к краям обрабатываемого участка с шагом 3–5 мм, а именно: при ЭДО стороны А выполняли $n_A = 135$ электродинамических воздействий, которые обеспечивали равномерное поверхностное электропластическое деформирование обрабатываемого участка металла размерами 90х40 мм (соответствующего заштрихованной области на рис. 1, а).

При реализации второй схемы закрепления выполняли обработку сторон А и Б (также в условиях свободного сопротивления) при n_A и $n_B = 135$. С этой целью, после завершения ЭДО стороны А и снятия нагрузки q , образец разворачивали на 180° вдоль продольной оси, повторно фиксируя его головку так, как показано на рис. 1, б.

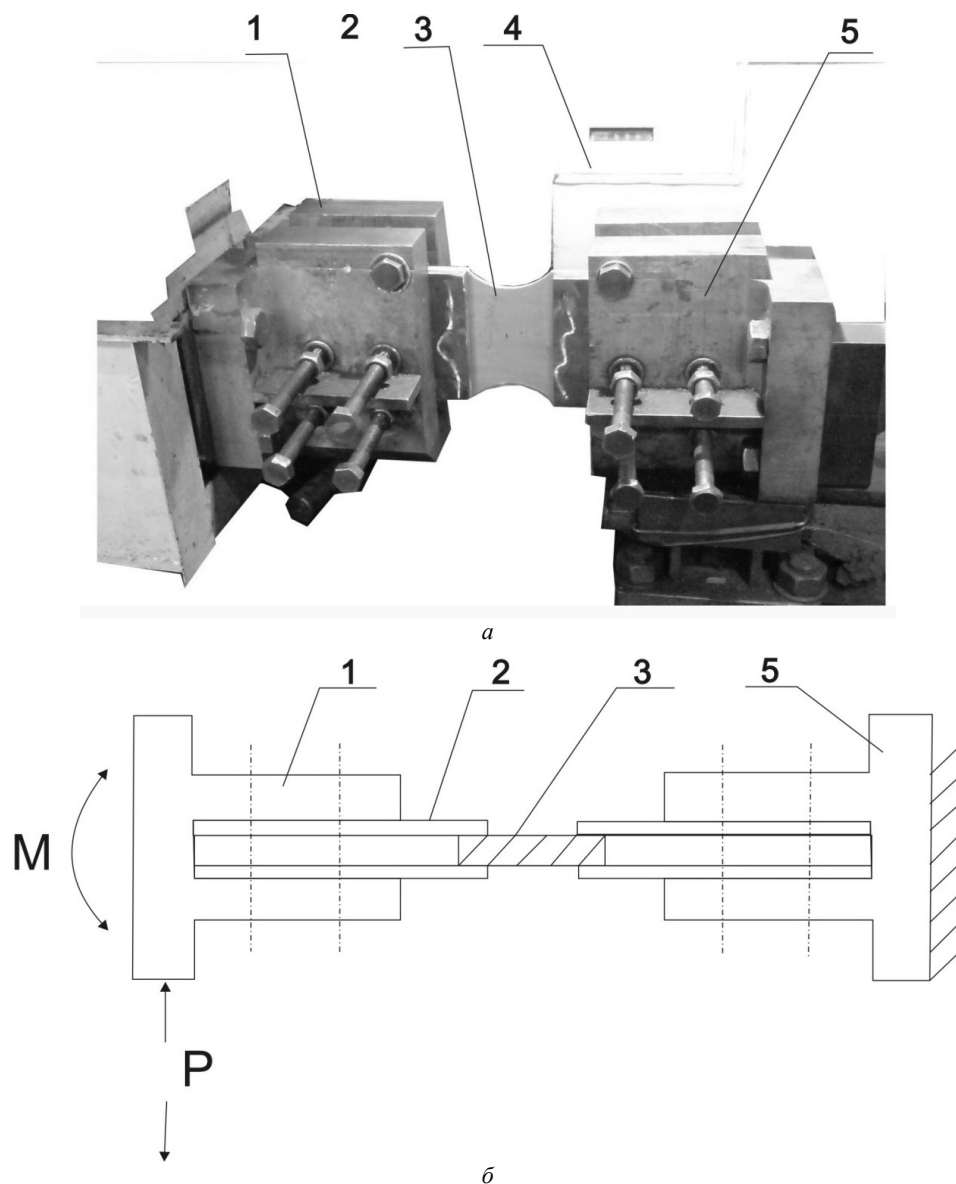
А по третьей схеме (рис. 1, в) обработку только стороны А при $n_A = 135$ выполняли в условиях жесткого закрепления, для реализации которой перед ЭДО обе головки образца фиксировали, перед подключением к разрядному контуру, нагрузкой q на сборочной плите.



а) внешний вид образца и зоны ЭДО;
 б) схема ЭДО образца в свободном состоянии, где: С – емкостный накопитель энергии; К – контактор; q – фиксирующая нагрузка; γ – угловая деформация в результате ЭДО; А и Б – обрабатываемые поверхности образца; 1 – образец; 2 – индуктор; 3 – электрод; 4 – прокладка; 5 – сборочная плита; 6 – контактная клемма;
 в) схема ЭДО образца при жестком закреплении
 Рис. 1. ЭДО образцов сплава АМг6

Далее проводили усталостные испытания образцов, обработанных по трем вышеописанным схемам их закрепления. Использовали испытательную машину марки «УПМ-02» (рис. 2, а), обеспечивающую реализацию схемы усталостных испытаний на изгиб (рис. 2, б) при симметричном цикле нагрузки с частотой 14 Гц. Амплитуду цикла задавали равной 160 МПа, а нагружение проводили на протяжении предшествующего появлению трещины инкубационного периода [6] – вплоть до регистрации количества циклов N, соответствующих началу разрушения образцов. После достижения значения N испытания продолжали до момента возрастания длины трещины (с целью изучения характера ее распространения) до 30 мм, а ширину раскрытия трещины определяли с помощью набора слесарных шупов.

С целью изучения влияния ЭДО на особенности микромеханизма разрушения сплава АМг6 при циклическом нагружении, проводили фрактографические исследования топографии изломов обработанных при вышеописанных условиях нагружения образцов.



а) внешний вид испытательной машины «УПМ-02», где: 1 – подвижный захват; 2 – фиксирующая пластина; 3 – образец (заштрихована зона предполагаемого разрушения); 4 – счетчик циклов; 5 – неподвижный захват;
б) схема испытаний (позиции 1–3 и 5 соответствуют рис. 4, а); M – изгибающий момент
Рис. 2. Усталостные испытания образцов сплава АМг6 после ЭДО

В свою очередь, особенности структурных изменений фрактограмм изучали с использованием метода *аналитической растровой электронной микроскопии*.

Исследования проводили, используя оснащенный энергодисперсионным спектрометром системы «LINK» сканирующий электронный микроскоп марки «СЭМ-515» (нидерландской фирмы «Philips»).

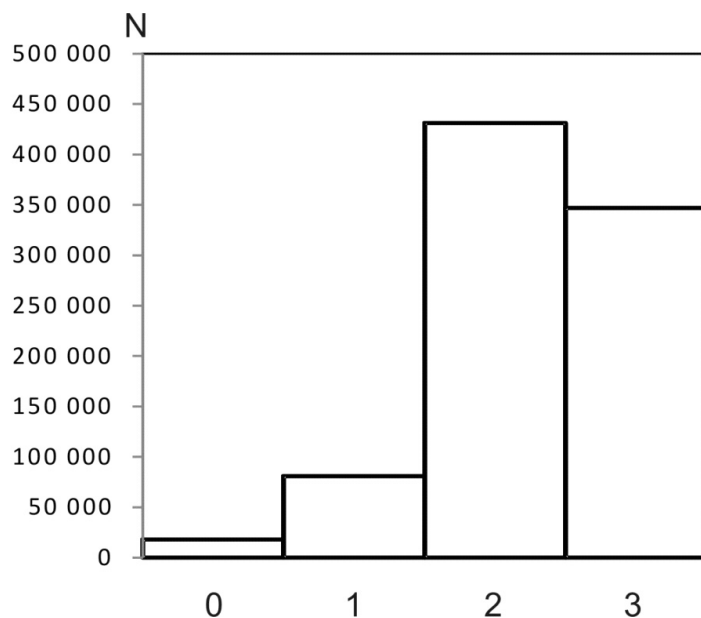
Растровые изображения структур дали возможность получить микроизображения с большой глубиной поля зрения, что, в свою очередь, позволило

исследовать структуры при примерно десятикратных увеличениях. При этом благодаря использованию методов растровой электронной микроскопии стало возможным проведение фрактографических исследований с целью получения информации, в частности, о(б):

- характере разрушения (хрупкое оно, квазихрупкое, вязкое или же смешанное);
- элементах микрорельефа поверхности разрушения (фасетках скола и квазискола, а также ямках вязкого разрушения, вторичных трещинах и пр.);
- вызывающих охрупчивание металла концентраторах трещинообразования и др.

Результаты исследований и их обсуждение

Количества циклов N до начала разрушения образцов сплава АМг6 в исходном состоянии (без применения ЭДО), а также обработанных по трем вышеприведенным схемам крепления, представлены на рис. 3. При этом следует отметить, что полученное на образцах без применения ЭДО значение N не превышало $1,8 \times 10^4$ циклов. В свою очередь, применение ЭДО при первой и второй схемах увеличило, по сравнению с регистрируемым на необработанном металле, количество циклов N – соответственно, в 4,5 и 24 раза: до $8,1 \times 10^4$ и $43,1 \times 10^4$ – а это позволяет предположить, что интенсификация поверхностного пластического деформирования образцов сплава АМг6 может повысить стойкость к развитию усталостной трещины при сопоставимом количестве реализуемых для двусторонней обработки образцов электродинамических воздействий.

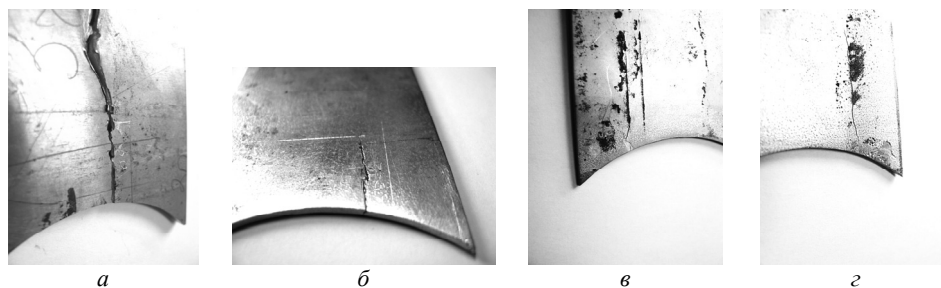


0 – исходное состояние металла (без ЭДО); 1 – односторонняя ЭДО в условиях свободного сопротивления; 2 – двусторонняя ЭДО в тех же условиях; 3 – односторонняя ЭДО в условиях жесткого закрепления

Рис. 3. Влияние схемы ЭДО на количество циклов N до разрушения при усталостных испытаниях на изгиб и симметричном цикле нагрузки с амплитудой 160 МПа

При этом следует отметить, что использование жесткого закрепления повысило значение N в 20 раз по сравнению с исходным – до $34,7 \times 10^4$. Сравнивая N , полученные при испытаниях обработанных в условиях реализации второй и третьей схем крепления образцов, можно сделать вывод, что интенсификация пластического деформирования в условиях жесткого закрепления [7] обеспечивает стойкость к развитию усталостной трещины, сравнимую с условиями свободного сопротивления, но при меньшем количестве электродинамических воздействий.

Анализ характера рельефа усталостной трещины при распространении до 30 мм показал, что в исходном состоянии наблюдался линейный характер ее распространения вдоль поперечной оси образца (рис. 4, *а*). При этом ширина ее раскрытия b на расстоянии 15 мм от свободной кромки образца составляла от 0,45 и более миллиметров.



а) образец без обработки;
б) ЭДО стороны А в условиях свободного сопротивления;
в) и *з)* ЭДО сторон А и Б в условиях свободного сопротивления
 Рис. 4. Внешний вид усталостной трещины при различных схемах ЭДО образцов сплава АМг6

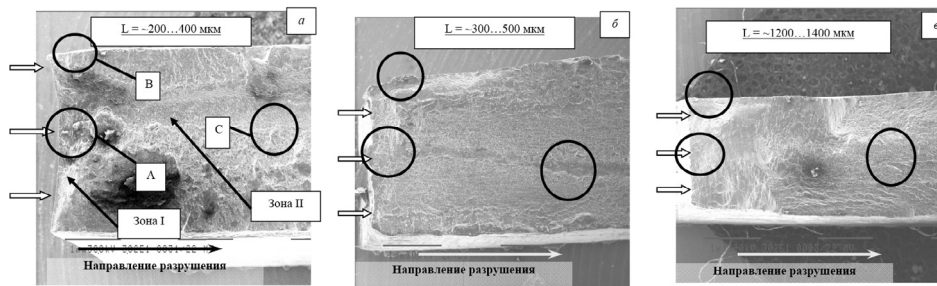
Трещина на поверхности стороны А обработанного при свободном сопротивлении образца имеет более развитую, по сравнению с исходной (без ЭДО), конфигурацию, а значение b не превышает 0,2 мм (рис. 4, *б*) – что можно объяснить поверхностным пластическим деформированием металла.

Двусторонняя же ЭДО, по сравнению с односторонней (рис. 4, *б*), изменяет характер распространения трещины на обработанных поверхностях у свободной кромки образца (рис. 4, *в*, *з*), а значение b не превышает 0,12 мм. Так, в зонах старта трещины наблюдали разворот ее фронта на сторонах А и Б от поперечной оси образца, соответственно, на углы, близкие к 45° и 90° – что может быть вызвано эффектом электростимулированной пластичности. А характер распространения трещины у свободной кромки обработанного в условиях жесткого закрепления образца был близок к показанному на рис. 4, *в*, *з* (однако в зоне старта угол разворота ее фронта не превышал 30° , а значение b достигало 0,15 мм).

На рис. 5, *а–в* показан общий вид поверхности изломов исследуемых образцов и, в частности на: *а* – исходный образец (без применения ЭДО); *б* – образец, обработанный с одной стороны; *в* – с двух. При этом на поверхности излома хорошо просматривается изменение ориентации разрушения при переходе от усталостной трещины к магистральному разрушению. Таким образом, по макростроению изломов возможно обозначить две **зоны**:

I – медленного развития усталостной трещины в направлении от концентратора напряжений (см. тройные стрелки);

II – ускоренного (магистрального) развития трещины, где направление показано черной стрелкой внизу каждого кадра.

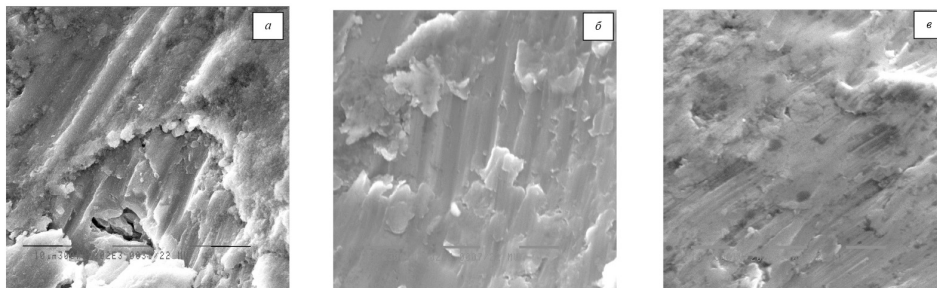


а) исходный образец (без ЭДО); б) односторонняя ЭДО; в) двусторонняя ЭДО
Рис. 5. Внешний вид поверхности разрушения образцов сплава АМг6 после циклического нагружения (х30), где $\Rightarrow$ – направление замедленного развития усталостной трещины в направлении от концентратора напряжений в зоне I; $\rightarrow$ – направление ускоренного (магистрального) развития трещины в зоне II; разрушение у: А – концентратора напряжений, В – наружной поверхности, С – магистрального участка

В зоне I изучали участки А и В, первый из которых соответствует концентратору напряжений, а второй – рельефу обработанной поверхности. Эта зона имеет заглаженную поверхность и свидетельствует о первой стадии зарождения разрушения, характеризующейся зарождением трещин и их распространением по плоскостям скольжения. На рис. 5 указаны зона I и ее размер L. Видно, что: на исходном образце (рис. 5, а) протяженность зоны I составляет порядка $\sim 200...400$ мкм; в случае обработки с одной стороны (рис. 5, б) $L = \sim 300...500$ мкм, а при обработке с двух сторон (рис. 5, в) $L = \sim 1200...1400$ мкм. Сопоставлением размеров L зоны I в обработанных образцах с исходным состоянием материала показано, что размер I увеличивается в 1,3...1,5 раза при односторонней обработке и в 3,5...6 раза при обработке с двух сторон – что свидетельствует об увеличении протяженности стадии зарождения разрушения и, соответственно, более длительном процессе распространения усталостной трещины на этой стадии [6]. Анализ же строения исследуемых изломов показал, что в исходном состоянии металл имеет меньшую, чем при односторонней обработке, сопротивляемость развитию трещины, тогда как наибольшая сопротивляемость распространению трещины характерна для двусторонне обработанного образца.

В исследуемых изломах были детально изучены несколько областей (рис. 5, а), а именно – по участкам разрушения в зонах усталостной трещины (зона I зарождения разрушения у концентратора) и магистрального разрушения (зона II) области: «А» – в зоне I; «В» – в зоне I со стороны обработанной боковой поверхности образца; «С» – в зоне II (магистрального разрушения).

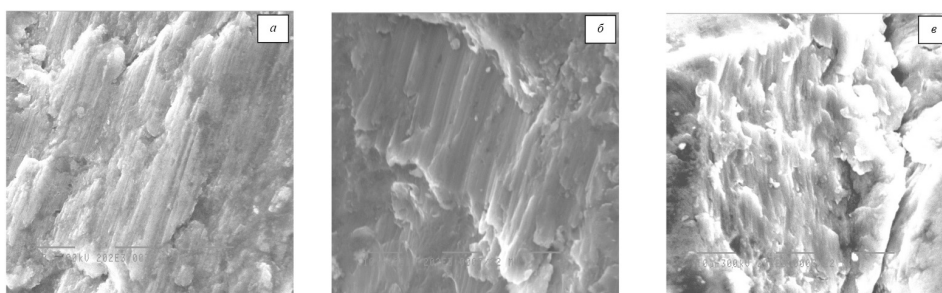
Результаты исследований элементов микрорельефа поверхности разрушения зоны I в локальной области «А» (у концентратора напряжений) показаны на рис. 6. В исходном состоянии ширина видимых на поверхности излома полос скольжения составляет $\delta = \sim 2...5$ мкм (рис. 6, а), тогда как при односторонней обработке $\delta = \sim 2...4$ мкм (рис. 6, б), а при двусторонней – $\delta = \sim 1...1,5$ мкм (рис. 6, в). При этом характер разрушения – смешанный, с преобладанием квазихрупкой составляющей.



а) исходный образец (без ЭДО); б) односторонняя ЭДО; в) двусторонняя ЭДО

Рис. 6. Внешний вид поверхности разрушения образцов сплава АМг6 в зоне А (рис. 5, а) после циклического нагружения (х 2020)

В области «В» зоны I у поверхности образцов в исходном состоянии и при односторонней ЭДО ширина полос скольжения $\delta = \sim 2...3$ мкм (рис. 7, а, б), а при обработке с двух сторон $\delta = \sim 1...2$ мкм (рис. 7, в). Также для обработанного с двух сторон образца характерно наличие сглаженных зон со стороны обработанной поверхности в области «В», причем этот факт, наряду с меньшей протяженностью δ при двусторонней ЭДО, свидетельствует о повышенной, по сравнению с исходной и односторонней ЭДО, сопротивляемости развитию трещины по плоскостям скольжения.



а) исходный образец (без ЭДО); б) односторонняя ЭДО; в) двусторонняя ЭДО

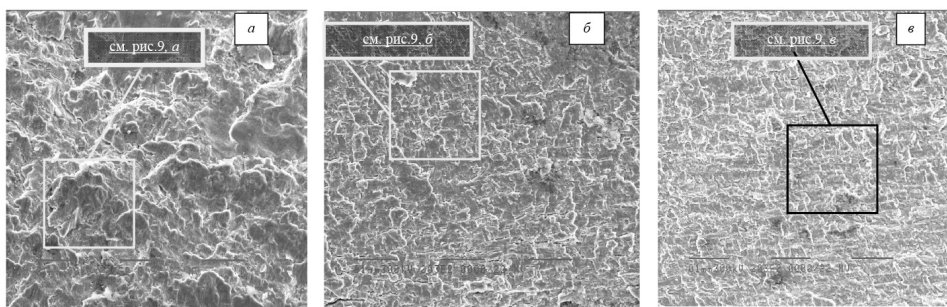
Рис. 7. Внешний вид поверхности разрушения образцов сплава АМг6 в зоне В (рис. 5, а) после циклического нагружения (х 2020)

Анализ микрорельефа поверхности разрушения зоны I в локальных областях «А» (у концентратора напряжений) и «В» (со стороны обработанной боковой поверхности) показал, что металл образца после двусторонней ЭДО характеризуется двукратным диспергированием структурных элементов по сравнению с исходным состоянием и односторонней ЭДО – что подтверждается данными испытаний (рис. 3).

Магистральное же разрушение (зона II) в исследуемых образцах развивалось внутризеренно при квазихрупком характере разрушения, однако по размерам элементов микрорельефа (фасеткам) на рис. 8 видны существенные отличия. Детальными исследованиями зоны II в области «С» установлено (рис. 9, 10), что в исходном состоянии размер фасеток $d_f = 30...70$ мкм (рис. 9, а), а ширина полос скольжения $\delta = \sim 2...3$ мкм (рис. 10, а). После односторонней ЭДО $d_f = 20...50$ мкм (рис. 9, б), $\delta = \sim 1...2$ мкм (рис. 10, б), а после двусторонней – $d_f 10...20$ мкм (рис. 9, в), $\delta = \sim 0,5...1$ мкм (рис. 10, в).

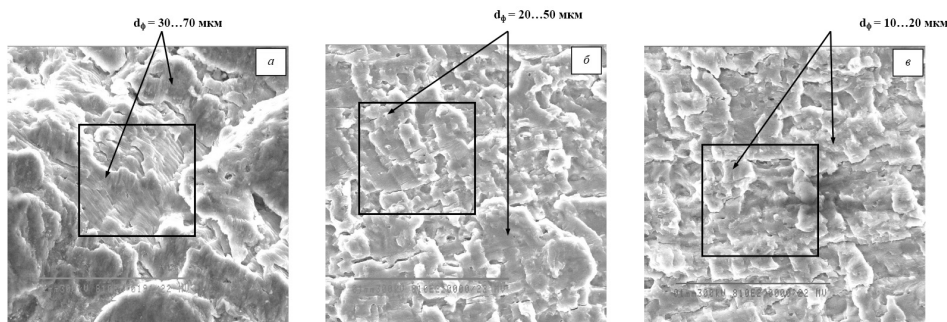
Анализ элементов микрорельефа поверхности разрушения зоны II в локальной области «С» показал, что обработанный с двух сторон металл харак-

теризуется таким объемом диспергирования структурных элементов, как измельчение размера фасеток, в 3 раза большее по сравнению с исходным состоянием и в 2 раза по сравнению с односторонней ЭДО. При двусторонней ЭДО достигается уменьшение ширины полос скольжения в 3...4 раза по сравнению с исходным состоянием и в 2...3 раза – по сравнению с односторонней обработкой.



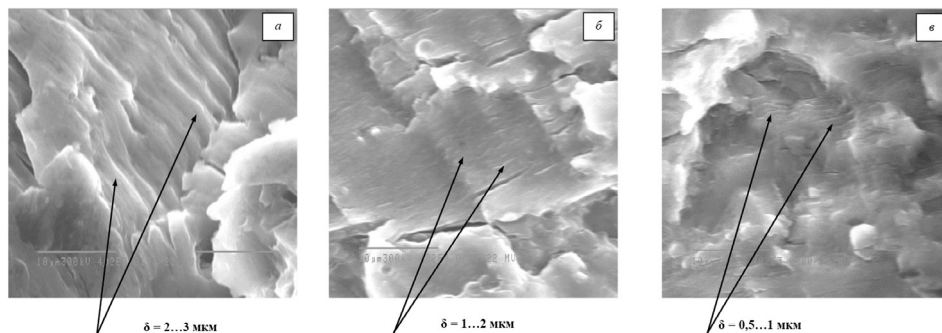
а) исходный образец (без ЭДО); б) односторонняя ЭДО; в) двусторонняя ЭДО

Рис. 8. Внешний вид поверхности разрушения образцов сплава АМгб в зоне С (рис. 5, а) после циклического нагружения (х 203; выделенные фрагменты укрупненно показаны на рис. 9)



а) исходный образец (без ЭДО); б) односторонняя ЭДО; в) двусторонняя ЭДО

Рис. 9. Внешний вид укрупненных фрагментов (х 810) поверхности разрушения образцов сплава АМгб в зоне С (рис. 5, а), где $d_{\text{ф}}$ – размер фасеток



а) исходный образец (без ЭДО); б) односторонняя ЭДО; в) двусторонняя ЭДО

Рис. 10. Внешний вид укрупненных фрагментов (х 4020) поверхности разрушения образцов сплава АМгб в зоне С (рис. 5, а), где δ – ширина полос скольжения

Описанные выше структурные изменения поверхности разрушения обеспечивают повышение сопротивления усталости и трещиностойкости сплава АМгб – что и подтверждают механические испытания образцов.

Следовательно, проведенные исследования показали эффективность осуществляемой с целью повышения сопротивления разрушению при циклических нагрузках в условиях симметричного изгиба электродинамической обработки сплава АМгб. Исходя из этого, применение ЭДО основного металла и сварных соединений, а также элементов тонколистовых конструкций (в зоне ожидаемых пиков рабочих напряжений) позволяет повысить в целом эксплуатационный ресурс работающих при циклических нагрузках изделий.

Выводы

1. Разработана экспериментальная методика оценки влияния схемы закрепления на сопротивление разрушению сплава АМгб при его электродинамической обработке (ЭДО) импульсным током.

2. Использование ЭДО в условиях свободного сопротивления образцов сплава АМгб позволяет, по предварительным оценкам, повысить от 4,5 до 24 раз, по сравнению с исходным (без ЭДО), их сопротивление развитию усталостной трещины при циклическом симметричном изгибе.

3. Использование ЭДО в условиях жесткого закрепления образцов сплава АМгб позволяет повысить до 20 раз, по сравнению с исходным, сопротивление развитию усталостной трещины при циклическом симметричном изгибе, причем при меньшем (если сравнивать со схемой свободного сопротивления) количестве электродинамических воздействий.

4. Применение ЭДО позволяет повысить стойкость структуры сплава АМгб к замедленному разрушению при циклическом симметричном изгибе.

Розглянуто результати фактографічних досліджень впливу електродинамічної обробки на підвищення спротиву руйнуванню плоских зразків алюмінієвого сплаву АМгб при циклічному навантаженні. Показано, що умови закріплення оброблюваних зразків мають суттєвий вплив на стійкість сплаву АМгб до зародження тріщини при симетричному циклічному навантаженні з близькою до умовного порогу пластичності металу амплітудою.

Ключові слова: електродинамічна обробка, алюмінієвий сплав, аналіз фрактограм, зародження тріщини, стійкість до руйнування.

Results of fractographic investigations of effect of electrodynamic treatment on increase of fracture resistance for flat specimens from aluminum alloy AMg6 under cyclic loading were studied. It was shown that conditions of fastening for workable specimen influence substantially on AMg6 alloy resistance to crack nucleation under symmetric loading cycle with amplitude close to proof yield strength of metal.

Keywords: electrodynamic treatment, aluminum alloy, fractography analysis, crack nucleation, durability.

1. Лобанов Л. М. Повышение сопротивления усталости сварных соединений металлоконструкций высокочастотной механической проковкой (Обзор) /Л. М. Лобанов, В. И. Кирьян, В. В. Кныш, Г. И. Прокопенко // Автомат. сварка. – 2006. – № 9. – С. 3–11.

2. *Кныш В. В.* Повышение сопротивления усталости сварных соединений высокочастотной механической проковкой / В. В. Кныш, А. З. Кузьменко, О. В. Войтенко // Там же. – 2006. – № 1. – С. 43–47.
3. *Tang F.* Research on Residual Stress Reduction by a Low Frequency Alternating Magnetic Field / F. Tang, A. L. Lu, J. F. Mei et al. // *Journal of Materials Processing @ Technology*. – 1998. – **74**. – P. 255–258.
4. *Лобанов Л. М.* Влияние электродинамической обработки на сопротивление разрушению алюминиевого сплава АМг6 при циклическом нагружении / Л. М. Лобанов, Н. А. Пашин, В. А. Яшук, О. Л. Миходуй // *Проблемы прочности*. – 2015. – № 3. – С. 91–98.
5. *Лобанов Л. М.* Особенности структурообразования алюминиевых сплавов АМг5 и АМг6 под воздействием импульсов электрического тока / Л. М. Лобанов, Н. А. Пашин, В. П. Логинов // *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*. – 2010. – № 3. – С. 33–42.
6. *Яковлева Т. Ю.* Локальная пластическая деформация и усталость металлов. – К.: Наук. думка, 2003. – 236 с.
7. *Касаткин Б. С.* Напряжения и деформации при сварке / Б. С. Касаткин, В. М. Прохоренко, И. М. Чертов. – К.: Вища школа. – 1987. – 246 с.

УДК 546.03:547.1

**T. Gorbach, V. Kostylyov, V. Melakh,
N. Roshchina, P. Smertenko, G. Wisz**

FORMATION OF SELF-ORGANIZED ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS

The morphology features and peculiarities of current-voltage characteristics of self-organized organic-silicon hybrids were investigated. The organic layers were formed by chemical bath deposition at room temperatures of phosphorus doped n-type FZ Si-patterned substrate. The pattern was formed by etching in anisotropic etch on the base of aqueous solution of potassium hydrate KOH and isopropyl alcohol. The following aqueous solutions of organic heterocyclic aromatic compounds were used for hybrids formation: sulfacyl sodium, procainamide hydrochloride (novocain) and lamotrigine. These hybrids have shown different types of morphology. This depends on substrate properties, time deposition and organic concentration in water solution. The photovoltaic effect of organic-pattern silicon is the result of chemisorptions of functional amine, amide, carboxyl, thiols and halogen groups on silicon pattern-type surface. At the same time these results have proven that the substrate of start and classic morphology in pyramid form is favored for formation of organic-silicon hybrids for photovoltaic application.

Keywords: organic-inorganic hybrid solar cell, current-voltage characteristic.

Introduction

Organic modification, functionalization and sensitization of silicon have increased enormously during the last decade [1–6]. Such resulting organic-inorganic hybrids have attracted great interest for physics, chemistry as well as for innovative research areas in biology and medicine [7, 8]. They are potential objects for photovoltaics, optoelectronics, biosensing, gene and drug delivery applications due to: 1) unique properties of both the isolated molecule and self-organized molecular assemblies or aggregations; 2) the combination of high absorption coefficient of organics and good Si transport properties; 3) hybrid compatibility with well explored Si planar technology [9–16].

Now new opportunities are opening in micro-/nanometer-size silicon based devices of next generation with unprecedented level of functionality using various reactions of Si with organic materials including organometallic and aromatic systems [1–4, 17–20].

This article deals with the self-organized aromatic heterocyclic organics on the silicon patterned substrate with non-classic pyramide type morphology used usually in photovoltaics and some photoelectric properties of such organic-silicon hybrids. The technology used for fabrication of organic-silicon hybrids is enough simple and differs by preparation at room temperature, using of water solutions of organic components and lack of vacuum equipment.

© Tamara Gorbach, senior researcher, V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics (ISP) NAS of Ukraine, mob. tel. (050) 910-42-90; e-mail: gorbach@isp.kiev.ua; Vitaliy Kostylyov, head of department, ISP; mob. tel. (066) 317-05-83; e-mail: kostylyov@isp.kiev.ua; Viktor Melakh, post-graduate student, ISP; mob. tel. (099) 360-84-54; e-mail: melakh@isp.kiev.ua; Nina Roshchina, researcher, ISP; mob. tel. (097) 370-98-24; e-mail: ndarosh@ukr.net; Petro Smertenko, senior researcher, ISP; mob. tel. (050) 312-57-90; e-mail: smertenko@isp.kiev.ua; 03028, Kyiv, avenue of Science, 41; Grzegorz Wisz, researcher, Department of Experimental Physics, University of Rzeszow; Pigonia, 1, 35-309, Rzeszow, Poland

Experimental details

Phosphorus doped *n*-type FZ silicon (the resistivity is $2\Omega\cdot\text{cm}$) was used for patterned surface preparation. Substrate was etched in anisotropic etch on the base of aqueous solution of potassium hydrate KOH (180 g/l) and isopropyl alcohol (5 % (vol.)). Some etching regimes were studied with difference in temperature, space wafer orientation and presence of wolfram incandesce lamp.

The conditions for pattern silicon substrates are summarized in Table 1.

Table 1

Conditions for formation of patterned surface on Si-wafers

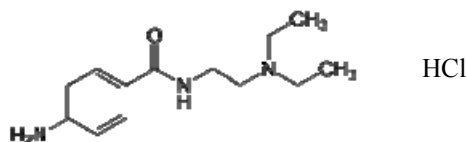
№ of substrate	Temperature, °C	Time of treatment, min	Orientation	Illumination	Additional chemicals
1	48–65	45	Horizontal	Without	No
2	45–60	45	Horizontal	Without	Isopropyl alcohol
3	64–71	30	Vertical	74 Wt	No

Architecture of organic-inorganic hybrid solar cell was consisted of:

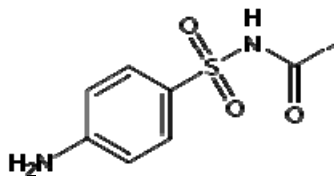
- 1) microstructured silicon substrate with pattern surface;
- 2) back metal contact;
- 3) organic material: heterocyclic aromatic compounds;
- 4) electroconducting painted contact.

Self-organized organic-inorganic hybrids are formed by chemical bath deposition of the heterocyclic aromatic compounds at room temperature from water solutions. Molecular formulas of substances grown on Si are resulted below.

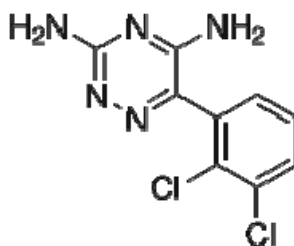
Procainamide hydrochloride (novocain) – $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OHCl}$ [20]:



Sulfacyl sodium (sulfacetamide) – $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ [21]:



Lamotridgine – $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_5$ [21]:



Silicon substrates [100] was etched in KOH-water solution as long as the net was formed at its surface. The previous investigations have shown that such morphology was optimal from the hybrid functionality point of view [5, 19].

The surface morphology of the films was examined with optical microscopy (OM). The peculiarities of current-voltage characteristics (CVC) of organic-silicon hybrids were analyzed by differential and injection approaches [21, 22].

Results and discussion

The optical images of the surface morphology of substrates are presented in Fig. 1. We can see the more homogeneous pattern on substrate 2 and 3.

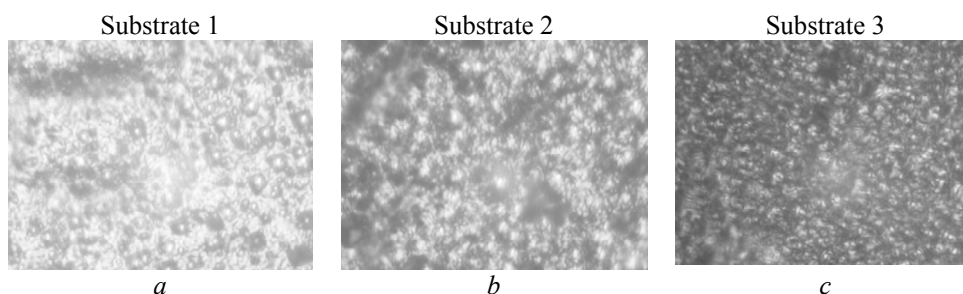


Fig. 1. Optical image of silicon substrate pattern after etching in KOH-water solution: *a-c* – wafers 1–3 (see Table 1) respectively

As example of surface morphology the sulfacyl sodium-silicon hybrid is presented in Fig. 2. The deposition time of self-organised organic film changed from 20 to 50 min. The surface morphology changed from separate organic fragments (Fig. 2, *a*) through organic net (Fig. 2, *b* and 2, *c*) to filament carpet (Fig. 2, *d*).

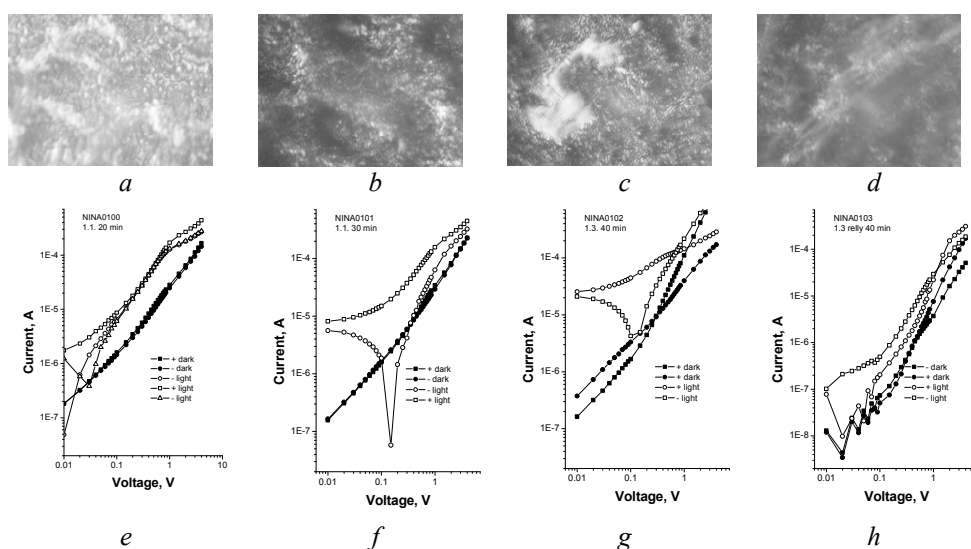


Fig. 2. The OM-image of surface morphology (*a-d*) and CVC (*e-h*) of the sulfacyl-Si hybrids obtained on substrate 1: *a-d* and *e-h* – for 20, 30, 40 and 50 min respectively

Simultaneously measured CVCs-show increase of the short circuit I_{sc} ($I_{sc} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ A, $I_{sc} = 7,1 \cdot 10^{-6}$ A, $I_{sc} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ A for deposition time 20, 30 and 40 min

respectively) and increase of open circuit voltage V_{oc} ($V_{oc} = 0,03$ V, $V_{oc} = 0,15$ V, $V_{oc} = 0,1$ V for deposition time 20, 30 and 40 min respectively). The photovoltaic parameters of hybrids under investigation are summarized in Table 2.

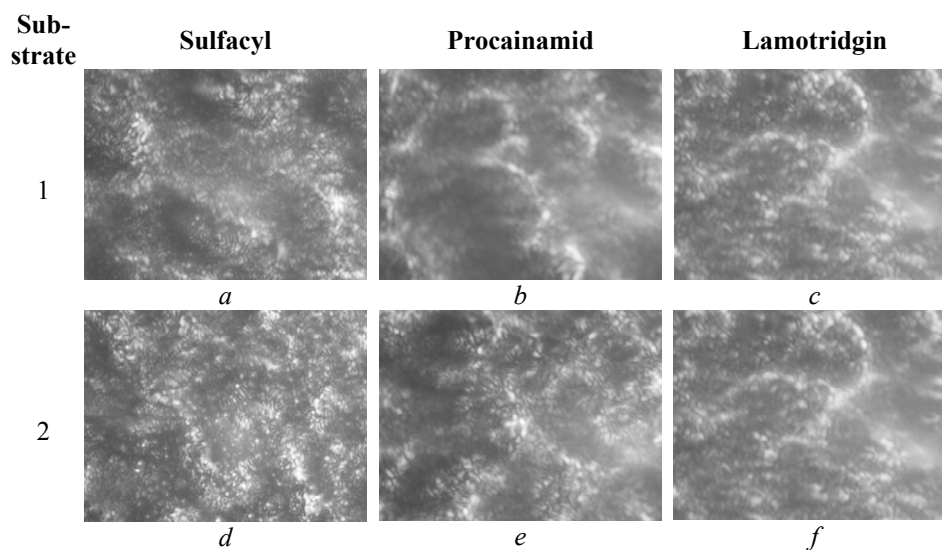
Table 2

**Photoelectric parameters of organic-silicon hybrids with different organics
on various substrates under illumination by white light from a halogen lamp with
an intensity of about 30 W/m²**

№ of substrate	Deposition time, min	Sulfacyl sodium		Procainamide hydrochloride		Lamotridgin	
		V_{oc} , V	I_{sc} , A	V_{oc} , V	I_{sc} , A	V_{oc} , V	I_{sc} , A
1	20	0.03	$1.5 \cdot 10^{-6}$	-	-	0.05	$1.5 \cdot 10^{-5}$
	30	0.15	$7.1 \cdot 10^{-6}$	0.06	$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.10	$5.5 \cdot 10^{-6}$
	40	0.10	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.09	$3.5 \cdot 10^{-7}$	0.05	$8.5 \cdot 10^{-6}$
	50	-	-	0.15	$2.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
2	20	-	-	0.05	$1.3 \cdot 10^{-7}$	0.04	$1.2 \cdot 10^{-5}$
	30	0.08	$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.03	$2.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
	40	0.08	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.02	$3.0 \cdot 10^{-7}$	-	-
	50	-	-	-	-	-	-
3	20	-	-	-	-	0.15	$6.0 \cdot 10^{-6}$
	30	-	-	0.09	$1.5 \cdot 10^{-5}$	-	-
	40	-	-	-	-	-	-
	50	-	-	-	-	-	-

There is the similar behaviour for hybrids: sulfacyl sodium on substrate 2, procainamide hydrochloride on substrate 1, lamotridgin on substrate 1 and 2.

Effect of substrate on the surface morphology of different organics at 30 min. chemical bath deposition is presented in Fig. 3. Morphology of organic layers on substrate 3 is differing from one on substrate 1 and 2. May be this is due to activation of surface during etching with illumination. Such effect needs further investigation.



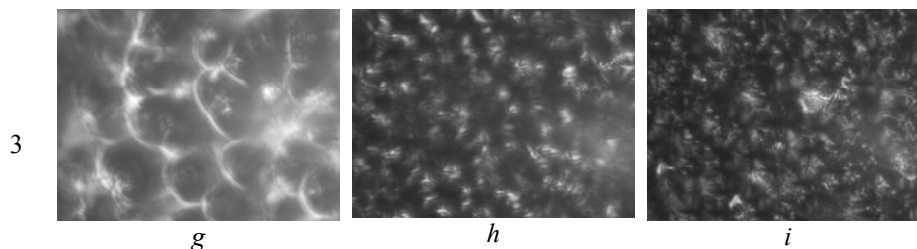


Fig. 3. Effect of substrate on the surface morphology of different organics at 30 min sedimentation: sulfacyl (a, d, g); procainamid (b, e, h); lamotridgin (c, f, i)

Conclusion

Once more it is shown that the self-organized organic-inorganic hybrids formed by chemical bath deposition of the heterocyclic aromatic compounds at room temperature from water solutions have shown different types of morphology. This depends on substrate properties, time deposition and organic concentration in water solution.

The photovoltaic effect of organic-pattern silicon is the result of chemisorptions of functional amine, amide, carboxyl, thiols and halogen groups on silicon pattern-type surface [20]. At the same time these results have proven that the substrate of start and classic morphology in pyramid form is favored for formation of organic-silicon hybrids for photovoltaic application.

Досліджено морфологічні властивості та особливості характеристик струм-напруга для самоорганізованих кремнійорганічних гібридів. Органічні шари було одержано хімічним осадженням за кімнатної температури легованих фосфором візерункових кремнієвих субстратів FZ n-типу. Візерунок формували витравлюванням в анізотропних травниках на основі водного розчину гідрату калію КОН та ізопропилового спирту. В подальшому для отримання гібридів використовували водні розчини органічних гетероциклічних сполук: сульфосалицилового натрію, гідро хлориду прокаїнамід (новокаїну) і ламотриджину. Ці гібриди показали різну морфологію. Вона залежить від властивостей субстрату, часу осадження та концентрації органічної складової у водних розчинах. Фотогальванічний ефект кремнійорганічного рисунка є результатом хемосорбції функціональних груп амінів, амідів, карбоксилу, тріолів та галогену на поверхні кремнію. Водночас, ці результати підтверджують, що субстрат початкової і класичної морфології у вигляді піраміди кращий для утворення кремнійорганічних гібридів фотогальванічного застосування.

Ключові слова: органіко-неорганічна гібридна сонячна комірка, характеристика струм-напруга.

Исследованы морфологические свойства и особенности характеристик ток-напряжение для самоорганизующихся кремнийорганических гибридов. Органические слои были получены химическим осаждением при комнатной температуре легированных фосфором узорчатых кремниевых субстратов FZ n-типа. Узор формировали вытравливанием в анизотропных травителях на основе водного раствора гидрата калия КОН и изопропилового спирта. В дальнейшем для получения гибридов использовали водные растворы органических гетероциклических соединений: сульфосалицилового натрия, гидрохлорида прокаинамида (новокаина) и ламотриджина. Эти гибриды показали различную морфологию. Она зависит от свойств субстрата, времени осаждения и концентрации органической составляющей в водных растворах. Фотогальванический эффект кремнийорганического

рисунка является результатом хемосорбции функциональных групп аминов, амидов, карбоксила, триолов и галогена на поверхности кремния. В то же самое время, эти результаты подтверждают, что субстрат начальной и классической морфологии в виде пирамиды является предпочтительным для образования кремнийорганических гибридов фотогальванического применения.

Ключевые слова: органико-неорганическая гибридная солнечная ячейка, характеристика ток-напряжение.

1. Buryak J. M. Organometallic Chemistry on Silicon Germanium Surfaces // Chem. Rev. – 2002. – **102**. – P. 1271–1308.
2. Aleksandrova E. L. Photosensitive Polymer Semiconductors // Semicond. – 2004. – **38**. – P. 1115–1159.
3. Tao F. Electronic and Structural Factors in Modification and Functionalization of Clean and Passivated Semiconductor Surfaces with Aromatic Systems / F. Tao, S. Bernasek, X. Guo-Quin // Chem. Rev. – 2009. – **109**. – P. 3991–4024.
4. Tao F. Functionalization of Semiconductor Surfaces / F. Tao, S. Bernasek. – Wiley, 2012. – 454 p.
5. Gorbach T. Functionality of aromatic compound-silicon hybrids / T. Gorbach, P. Smertenko, E. Venger // Доповіді НАН України. – 2013. – **12**. – P. 82–87.
6. Y. Cui et al. Building Organic Monolayers Based on Fluorinated Amines on the Si (111) // J. Phys. Chem. – 2014. – **118**. – P. 26721–26728.
7. R. Zanoni et al. A Mild Functionalization Route to Robust Molecular Electroactive Monolayer on Si {100} // Mater. Sci. Eng. – 2006. – **26**. – P. 840–845.
8. M. Wainwright et al. Morphological Changes (including Filamentation) in *Escherichia coli* Grown under Starvation Conditions on Silicon Wafers and Other Surfaces // Lett. Appl. Microbiol. – 1999. – **29**. – P. 224–227.
9. Green M. A. Third Generation Photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond // Physica. – E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures. – 2002. – **14**. – P. 65–70.
10. Goetzberger A. Photovoltaic Materials, History, Status and Outlook / A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schook // Mater. Sci. Eng. – 2003. – **R40**. – P. 1–46.
11. Milliron D. Hybrid Organic-Nanocrystal Solar Cells / D. Milliron, I. Gur, A. Alivisatos // MRS Bull. – 2005. – **30**. – P. 41–44.
12. Gunes S. Hybrid Solar Cell / S. Gunes, N. Sariciftci // Inorg. Chem. Acta. – 2008. – **361**. – P. 581–585.
13. Saunders B. R. Nanoparticle-Polymer Photovoltaic Cell / B. R. Saunders, M. L. Turner // Advance in Colloid and Interface Science. – 2008. – **138**. – P. 1–23.
14. S. P. Low et al. The Biocompatibility of Porous Silicon in Tissues of Eye // Biomaterials. – 2009. – **30**. – P. 2873–2880.
15. M. Wang et al. Sustained Antibacterial Activity from Triclosan-loaded Nanostructured Mesoporous Silicon // Molecular Pharmaceutics. – 2010. – **7**. – P. 2232–2239.
16. Chang X. L. Research and Application of Targeting Nano-Drugs // NanoBiomed. Eng. – 2011. – **3**. – P. 73–83.
17. N. Liu et al. Functionalization of Silicon Nanowire Surface with Metal-Organic Frameworks // NanoRes. – 2012. – **5**. – P. 109–116.
18. T. Y. Gorbach et al. Organic Layer Effect on Si-Solar Cell Performance / T. Y. Gorbach et al. // Thin Solid Films. – 2006. – **511-512**. – P. 494–497.
19. Gorbach T. New Organic Materials for Organic-Inorganic Silicon-based Solar Cells / T. Gorbach, V. Kostylyov, P. Smertenko // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2011. – **535**. – P. 174–178.
20. E. F. Venger et al. Sensitization and Functionalization of Surface and Structures of Si Solar Cells // Optoelectronics and Semiconductor Technique. – 2012. – **47**. – P. 59–63.
21. P. Smertenko et al. Differential Approach to the Study of Integral Characteristics in Polymer Films // Advances in Colloid and Interface Science. – 2005. – **116**. – P. 255–261.
22. R. Ciach et al. Injection Technique for Study of Solar Cells Test Structures // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2003. – **76**. – P. 613–624.

УДК 621.762

В.В. Лашнева, О. В. Михайлов

АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ГОЛОВКИ ЭНДОПРОТЕЗА ТАЗОБЕДРЕННОГО СУСТАВА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Проведен анализ напряженно-деформированного состояния головки эндопротеза тазобедренного сустава, изготовленной из керамики на основе диоксида циркония. Показано, что эквивалентные напряжения, возникающие в головке в процессе эксплуатации эндопротеза, не превышают предел прочности материала.

Исследовано влияние отклонений посадочных размеров головки и ножки на напряжения, возникающие в керамической головке при функционировании эндопротеза. Показано, что напряженно-деформированное состояние керамической головки существенно неравномерное и зависит от посадочных размеров головки и ножки. Наличие отклонений посадочных размеров может привести к повышению напряжений. Отклонения величин посадочных конусов оказывают более значительное влияние на рост напряжений, чем отклонения посадочных диаметров.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, напряженно-деформированное состояние, эндопротез тазобедренного сустава, керамическая головка, ножка, посадочные размеры, прочность.

Введение

В современной медицине одним из наиболее эффективных и успешных методов лечения поврежденного или деформированного в результате ортопедического заболевания тазобедренного сустава является тотальное эндопротезирование – хирургическое вмешательство, направленное на максимальное восстановление функциональной активности человека и повышение качества жизни.

Известно множество различных моделей тотальных эндопротезов тазобедренного сустава, но все они, как правило, представляют собой разборную конструкцию, состоящую из клинообразной ножки, сферической головки и чашки в виде усеченного конуса с закрепленным в ней вкладышем [1]. При имплантации ножка и чашка закрепляются в кости с помощью цемента или бесцементным способом, а головка насаживается на посадочное место (шейку) ножки и вправляется в чашку с вкладышем, с которым составляет пару трения (подвижное сочленение эндопротеза).

Вместе с тем, ни один из выпускаемых на сегодняшний день в мире эндопротезов не удовлетворяет пользователя, так как имеет ограниченный срок функционирования. Основной причиной отказа имплантированных эндопротезов является постепенно развивающаяся асептическая нестабильность, т.е. ослабление тугой посадки элементов протеза в костном ложе, приводящее к расшатыванию (в дальнейшем требуется ревизионное протезирование с целью замены всего эндопротеза или некоторых его компонентов). В большинстве случаев это происходит за счет реакций иммунной системы человека на выде-

© Лашнева Валентина Васильевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; раб. тел. 424-72-56; e-mail: lashneva@ipms.kiev.ua; Михайлов Олег Владимирович, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник этого же Института; раб. тел. 424-72-56; e-mail: o_v_mikhailov@rambler.ru; 03680, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, тел. 424-72-56

ляющиеся в паре трения продукты износа, которые, попадая в окружающие ткани, приводят к остеолisisу (разрушению костной ткани), ослабляя посадку эндопротеза в кости [2–4].

В современных эндопротезах в большинстве случаев пару трения составляют металлическая или керамическая головка и полиэтиленовый вкладыш (металл–полиэтилен или керамика–полиэтилен) [5]. Для этого используют кобальтохромовые сплавы (CoCr), керамику на основе оксида алюминия (Al_2O_3) или диоксида циркония (ZrO_2) и высокоплотный полиэтилен типа «Chirulen» или же кросс-полиэтилен (поперечно-связанный полиэтилен). CoCr-сплавы и керамика на основе Al_2O_3 и ZrO_2 характеризуются высокой прочностью, твердостью и износостойкостью, а также возможностью получить в результате механической обработки высококачественную полированную поверхность. Износы полиэтилена в сочетании с кобальтохромовыми или же керамическими головками сопоставимы [6], но все эти пары трения имеют свои достоинства и недостатки, которые учитываются в каждом конкретном случае при установке эндопротеза. Так, в протезе с головкой из кобальтохромового сплава в одном изделии совмещаются два разнородных металла – титановая ножка и кобальтохромовая головка. Место их сочленения представляет собой электролитическую пару, где в агрессивной среде организма возникает фреттинг-коррозия, увеличивающая в нем количество инородных частиц. Кроме того, ионы кобальта и хрома имеют токсичную природу и могут накапливаться в жизненно важных тканях, вызывая сильные аллергические, воспалительные и другие нежелательные реакции [3].

Керамические головки из Al_2O_3 и ZrO_2 , стабилизированного в тетрагональной фазе оксидом иттрия (Y-TZP), характеризуются максимальной биосовместимостью с организмом и бионертностью, минимальной частотой аллергических реакций, отсутствием присущих металлам вредных примесей, значительным уменьшением размера образующихся при износе полимерных частиц, нечувствительностью к третьим телам (продуктам износа) и др. Недостаток керамических материалов – хрупкость и недостаточная трещиностойкость, а также склонность керамики Y-TZP к низкотемпературной деградации механических характеристик («старению») во влажной и агрессивной средах вследствие полиморфизма диоксида циркония и метастабильности тетрагональной фазы [7, 8]. По этим причинам отмечаются случаи клинических неудач с керамическими головками через несколько лет после имплантации [9–12].

Для повышения фазовой стабильности ZrO_2 используют различные приемы, и в т.ч. совместную стабилизацию оксидами иттрия и церия SeO_2 [13]. Это было сделано и в работе [14] при разработке нового керамического материала на основе диоксида циркония, а именно $ZrO_2 + (4,5–5,4) \% Y_2O_3 + (2–3) \% SeO_2$. Полученный материал характеризуется высокой прочностью, оптимальной микроструктурой и повышенной стойкостью к отрицательному воздействию влажной среды на прочностные характеристики. Физико-технические же характеристики разработанного материала соответствуют требованиям международных стандартов к керамике на основе тетрагонального диоксида циркония для хирургических имплантатов [15, 16]. Прочность на изгиб этого материала – не ниже 600 МПа, плотность – выше $6,0 \text{ г/см}^3$, средний размер зерна – не более 0,4 мкм, фазовый состав – T- ZrO_2 , содержание M- ZrO_2 – не более 3 %. Износ высокомолекулярного полиэтилена «Chirulen» в паре трения с керамикой на основе данного материала сопоставим с износом в паре трения с керамикой на основе Al_2O_3 и сплавом CoCr, из которых изготавливают голов-

ки современных эндопротезов. Радиоактивность материала, определяемая как сумма удельных активностей радионуклидов урана 238 (^{238}U), радия 226 (^{226}Ra) и тория (^{232}Th), более чем в 100 раз ниже допустимой нормы [17].

Из вышеупомянутого разработанного материала изготовлены керамические головки эндопротезов тазобедренного сустава.

Известно, что фиксация головки на ножке эндопротеза осуществляется за счет тугой конусной посадки, в результате чего происходит упругая деформация сопрягаемых поверхностей головки и ножки и создается их постоянное взаимное давление: растягивающее – на головку и сжимающее – на ножку. При несовпадении посадочных размеров головки и ножки в месте их конусного сопряжения могут появляться как зазор (посадка с зазором), так и натяг (посадка с натягом), причем взаимное давление возрастает.

С целью определения надежности функционирования керамических головок из данного материала в настоящей работе выполнен анализ напряженно-деформированного состояния головок при статико-динамических нагрузках эндопротеза, а также влияния на величину возникающих напряжений неточности конусного сопряжения головки и ножки.

Материалы и методы

Головки предназначены для использования со стандартными ножками эндопротезов тазобедренного сустава. В настоящей работе рассматривались конструкция, приведенная на рис. 1, а также другие конструкции [18].

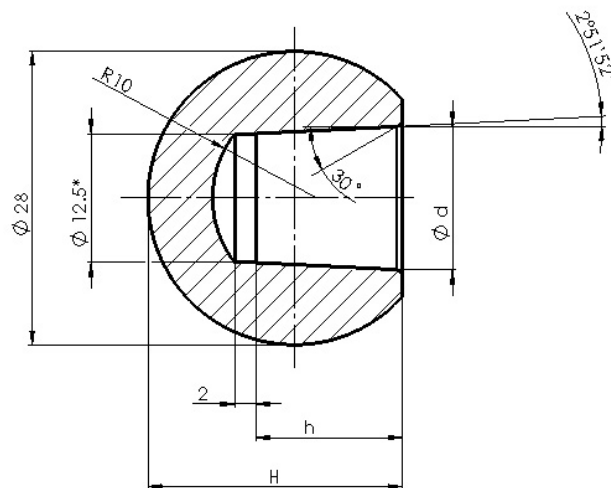


Рис. 1. Керамическая головка эндопротеза тазобедренного сустава:
 H – высота головки; h – глубина посадки головки на ножку (глубина вхождения ножки в посадочное отверстие); d – диаметр посадочного отверстия

Наружный диаметр головки – 28 мм. Конус посадочного отверстия – 12/14 (европейский). Внутренняя поверхность посадочного отверстия головки имеет 2 участка: конический и цилиндрический. Головки диаметром 28 мм обеспечивают достаточные диапазон движений и устойчивость к вывихам, а также необходимую толщину полиэтиленового вкладыша. Именно эти головки чаще всего используются в эндопротезах [6].

Головка имеет 3 варианта исполнения, отличающиеся глубиной посадки на ножку (табл. 1).

Исследования проведены путем компьютерного моделирования напряженно-деформированного состояния керамической головки методом конечных элементов [19].

Таблица 1

Размеры керамической головки эндопротеза

Исполнение	H , мм	h , мм	d , мм	T_{un}
1	24	15	13,25	«-3»
2	24	12	13,1	« 0»
3	24	9	12,95	«+3»

Схема нагружения керамической головки эндопротеза приведена на рис. 2.

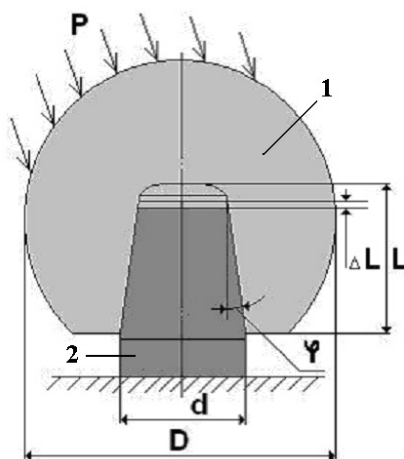


Рис. 2. Расчетная модель нагружения керамической головки эндопротеза тазобедренного сустава: L – глубина посадочного отверстия головки; ΔL – расстояние, на которое торец ножки не доходит до места перехода конусной поверхности посадочного отверстия головки в цилиндрическую; φ – угол посадочных конусов головки и ножки; P – внешняя нагрузка; 1 – керамическая головка; 2 – металлическая ножка

Керамическая головка ($ZrO_2 + (4,5-5,4) \% Y_2O_3 + (2-3) \% CeO_2$) насажена на закрепленную неподвижно ножку эндопротеза, изготовленную из сплава титана ВТ6. Зависящая от веса человека внешняя нагрузка P действует на головку под углом, поскольку направление действия силы тяжести и ось симметрии головки уже установленного эндопротеза не совпадают. Различные условия соединения возникают за счет отклонений размеров диаметров d или угла φ между головкой и ножкой. В реальных конструкциях эндопротезов при соединении головки и ножки используется посадка с зазором. В то же время, в результате возникновения брака при изготовлении и одновременном отсутствии соответствующего контроля может возникнуть ситуация, когда размеры головки и ножки будут соответствовать посадке с натягом.

Исследованы также напряженно-деформированное состояние керамической головки в зависимости от глубины посадки на ножку, а также влияние на величину возникающих напряжений неточности конусного сопряжения головки и ножки. В качестве критерия напряженно-деформированного состояния (с точки зрения прочности) исследовали распределение эквивалентных напряжений Мизеса. Применялась объемная постановка задачи, обусловленная как

геометрией самой конструкции, так и несовпадением направления приложения нагрузки и оси симметрии головки. В то же время, в силу наличия симметрии анализировали только половину конструкции (с соответствующей модификацией граничных условий). При расчетах массу человека принимали как равную 100 кг, а максимальное значение прилагаемой нагрузки – 1000 Н. С учетом же динамического приложения нагрузки ее величину увеличивали в 4 раза – до примерно 4000 Н.

Результаты и их обсуждение

Результаты моделирования распределения эквивалентных напряжений Мизеса в зависимости от глубины посадки головки на ножку приведены на рис. 3.

Установлено, что наибольшие величины напряжений и деформаций в керамической головке возникают в области ее контакта с ножкой около поверхности посадочного отверстия. Максимальные значения этих параметров наблюдаются у наибольшего диаметра такого отверстия. Кроме того, имеет место возрастание напряжений и деформаций в областях перехода конической части отверстия в цилиндрическую, а также перехода цилиндрической части в сферическую поверхность. С уменьшением глубины посадки ножки (глубины вхождения ножки в посадочное отверстие) h величины эквивалентных напряжений возрастают: при $h = 15$ мм максимальные эквивалентные напряжения равны 61,3 МПа, а при $h = 9$ мм – соответственно, 75,8 МПа. Это объясняется уменьшением контактной поверхности, воспринимающей одну и ту же нагрузку, причем аналогично изменяются и величины эквивалентных деформаций.

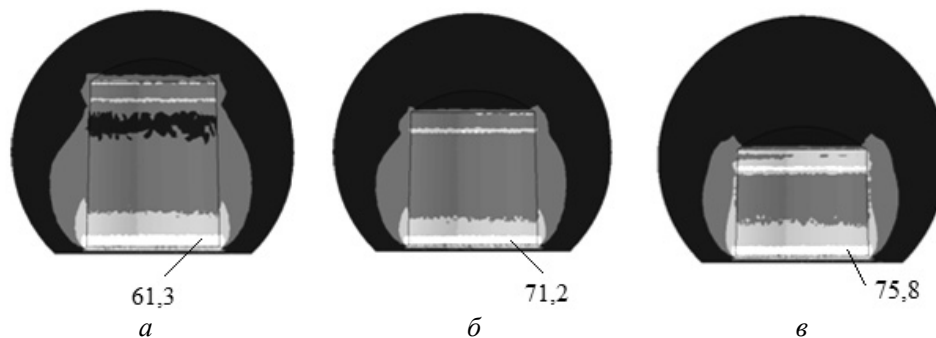


Рис. 3. Распределение эквивалентных напряжений по Мизесу, МПа:
а – исполнение 1; б – исполнение 2; в – исполнение 3

Эквивалентные напряжения значительно ниже предела прочности разработанного материала на основе $ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$ – 600 МПа [14], из которого изготовлены керамические головки.

На рис. 4 показано влияние отклонений посадочных размеров, а именно увеличения диаметра ножки при фиксированном посадочном диаметре головки, на величину эквивалентных напряжений Мизеса. Увеличение диаметра уменьшает глубину внедрения ножки в головку, что, в свою очередь, приводит к уменьшению площади контактной поверхности и, в результате, к росту напряжений (рис. 4, б).

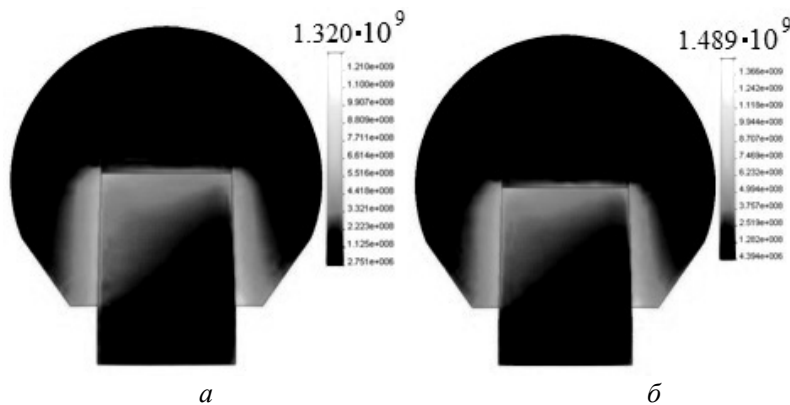


Рис. 4. Влияние посадочного диаметра ножки на максимальные значения эквивалентных напряжений Мизеса, МПа: *а* – номинальный диаметр, *б* – больший, чем номинальный, диаметр

Увеличение посадочного диаметра головки при фиксированном диаметре ножки приводит к двум противоположным эффектам. С одной стороны, повышение внутреннего диаметра головки приводит к увеличению глубины внедрения ножки и поверхности контакта, а также к уменьшению напряжений. С другой стороны, такое повышение диаметра головки приводит к уменьшению ее прочности.

Значительное влияние на напряженно-деформированное состояние головки эндопротеза оказывают и отклонения величин посадочных конусов головки и ножки (характер распределения эквивалентных напряжений Мизеса в этом случае приведен на рис. 5).

Наблюдается существенная неравномерность распределения напряжений по объему головки и резкое их увеличение. Зоны же максимальных напряжений уменьшаются и расположены в нижней части соединения, если посадочный конус ножки больше конуса головки, или в верхней части соединения – если меньше.

Как видно из полученных результатов, отклонения величин посадочных конусов головки и ножки оказывают более значительное влияние на рост эквивалентных напряжений Мизеса, чем отклонения посадочных диаметров. В связи с этим при изготовлении сопряжения «керамическая головка – ножка эндопротеза» особое внимание необходимо уделять обеспечению точности конусных углов.

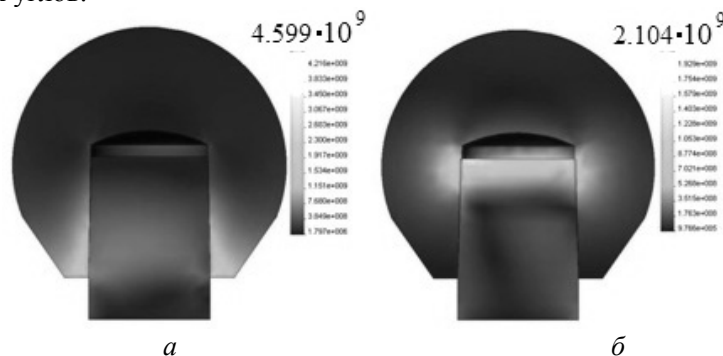


Рис. 5. Влияние отклонений конусных углов посадочных мест головки и ножки на максимальные значения эквивалентных напряжений Мизеса, МПа: конус ножки больше (*а*) или же меньше (*б*) конуса головки

Выводы

Напряженно-деформированное состояние керамической головки эндопротеза тазобедренного сустава существенно неравномерное и зависит от посадочных размеров головки и ножки. При полном соответствии этих параметров напряжения в месте конусного сопряжения головки и ножки эндопротеза минимальны, что увеличивает срок эксплуатации эндопротеза и снижает риск разрушения головки.

Отклонения же посадочных размеров головки и ножки – и особенно несовпадение углов посадочных конусов – приводят к возрастанию напряжений и увеличению вероятности разрушения головки. Следовательно, при комплектации эндопротеза посадочные размеры головки и ножки должны тщательно подгоняться.

Проведено аналіз напружено-деформованого стану головки ендопротеза кульшового суглоба, виготовленої з кераміки на основі діоксиду цирконію. Показано, що еквівалентні напруження, які виникають у головці під час експлуатації ендопротеза, не перевищують межу міцності матеріалу.

Досліджено вплив відхилень посадочних розмірів головки і ножки на напруги, що виникають у керамічній головці при функціонуванні ендопротезу. Показано, що напружено-деформований стан керамічної головки істотно нерівномірний і залежить від посадочних розмірів головки та ножки. Наявність відхилень посадочних розмірів може призвести до підвищення напруг. Відхилення величин посадочних конусів чинять суттєвіший вплив на зростання напруг, аніж відхилення посадочних діаметрів.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, напружено-деформований стан, ендопротез кульшового суглоба, керамічна головка, ножка, посадочні розміри, міцність.

Strain-deformation state of hip endoprosthesis head made of ceramics based on zirconia has been analyzed. Strains in the head were shown not to exceed the material strength.

The effect of the head and stem engineering parameters deviations in the ceramic head during operation of hip endoprosthesis has been studied. It was shown that the strain-deformation state of the ceramic head is significantly non-uniform and depends on the head and stem engineering parameters. Deviations may be caused the increase of strain. Deviations in the engineering cones have more impact on the strain rather than deviations of the engineering diameter.

Keywords: computer modeling, strain-deformation state, hip endoprosthesis, ceramic head, stem, engineering parameters, strength.

1. Дубок В. А. Разработка новых материалов и технологий для усовершенствования отечественных эндопротезов тазобедренного сустава / В. А. Дубок, В. В. Лашнева // Порошковая металлургия. – 2010. – № 9/10. – С. 102–110.
2. Шубняков И. И. Достоинства и недостатки современных пар трения эндопротезов тазобедренного сустава: обзор иностранной литературы / И. И. Шубняков, Р. М. Тихилов, М. Ю. Гончаров и др. // Травматология и ортопедия России. – 2010. – 3 (57). – С. 147–158.
3. Пахалюк В. И. Совершенствование конструкции головки тотального эндопротеза тазобедренного сустава / В. И. Пахалюк, М. И. Калинин, Е. Н. Иванов и др. // Вісник СевНТУ: зб. наук. пр. – Серія «Механіка, енергетика, екологія». – Севастополь, 2013. – Вип. 137. – С. 123–132.
4. Пинчук Л. С. Трибологические причины асептической нестабильности эндопротезов суставов / Л. С. Пинчук, В. И. Николаев // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 5. – С. 552–557.

5. *Эндопротезы суставов человека: материалы и технологии* / монография под ред. Н. В. Новикова, О. В. Розенберга, Й. Гавлика. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – 528 с.
6. *Sychterz C. J.* Comparison of *in vivo* Wear between Polyethylene Liners Articulating with Ceramic and Cobalt–Chrome Femoral Heads / C. J. Sychterz, C. A. Engh, A. M. Young et al. // *J. Bone Joint Surg.* – 2000. – Vol. 82-B. – P. 948–951.
7. *Chevalier J.* Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants / J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville // *Ann. Rev. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 37. – P. 1–32.
8. *Deville S.* Influence of Surface Finish and Residual Stresses on the Aging Sensitivity of Biomedical Grade Zirconia / S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard // *Biomaterials.* – 2006. – Vol. 27. – P. 2186–2192.
9. *Fritsch E. W.* Ceramic Femoral Head Fractures in Total Hip Arthroplasty / E. W. Fritsch, M. Gleitz // *Clinical Orthopaedics and Related Research.* – 1996. – № 328. – P. 129–136.
10. *Oonishi H.* Clinical Experience with Ceramics in Total Hip Replacement / H. Oonishi, N. Murata, M. Saito et al. // *Clin. Orthop.* – 2000. – No 379. – P. 77–84.
11. *Santos E. M.* Examination of Surface and Material Properties of Explanted Zirconia Femoral Heads / E. M. Santos, S. Vohra, S. A. Catledge et al. // *J. Arthroplasty.* – 2004. – Vol. 19, No 7. – Suppl. 2. – P. 30–34.
12. *Chevalier J.* Ceramics for Medical Applications: a Picture for Next 20 Years / J. Chevalier, L. Gremillard // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 29, No 7. – P. 1245–1255.
13. *Lin J. D.* Fracture Toughness and Hardness of Ceria- and Yttria-Doped Tetragonal Zirconia Ceramics / J. D. Lin, J. G. Duh // *Mat. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 78. – P. 253–261.
14. *А. В. Шевченко, В. В. Лашнева, Е. В. Дудник и др.* // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології: зб. наук. праць.* – 2011. – 9 (4). – С. 882–898.
15. *International Standard ISO 6872:2008. Dentistry. Ceramic Materials.* – ISO, 2008.
16. *International Standard ISO 13356:2008. Implants for Surgery. Ceramic Materials Based on Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia (Y-TZP).* – ISO, 2008.
17. *Shevchenko A. V.* Synthesis of Nanocrystalline Zirconia-Based Powder for Surgery Implants and Study of Radionuclides Content in it / A. V. Shevchenko, V. V. Lashneva, V. A. Dubok et al. // *Functional Materials.* – 2014. – 21 (4). – P. 476–481.
18. *Патент України на корисну модель № 893. Керамічна головка* / О. І. Рибачук, Л. П. Кукуруза, В. П. Торчинський та ін. – 2001. – Бюл. № 6.
19. *Зенкевич О.* Применение метода конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1985. – 242 с.

УДК 541.11

Н. В. Котова, Н. І. Усенко

ЕНТАЛЬПІЇ ЗМІШУВАННЯ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ CE–NI–SB

Ентальпії змішування рідких сплавів потрійної системи Ce–Ni–Sb змодельовані для всього концентраційного трикутника з використанням раніше успішно застосованого до систем такого типу «геометричного» рівняння Боньє–Кабо. Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від нікелевого кута до сторони трикутника, утвореної системою Ce–Sb, що вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної системи. Цей факт дозволяє зробити висновок про те, що внесок взаємодії компонентів церію та сурми в енергетику потрійного сплаву утворення у системі Ce–Ni–Sb є визначальним і додавання атомів нікелю призводить лише до суттєвого зниження енергії взаємодії компонентів потрійного сплаву.

Ключові слова: церій, нікель, сурма, ентальпії змішування.

Вступ

Рідкісноземельні антимоніди, особливо багатоконпонентні фази, що містять перехідні метали, викликають великий інтерес через їхні важливі фізичні властивості та особливості електронної будови. Вважається, що наявні f-p- і f-d-гібридації забезпечують механізми магнітного обміну в таких фазах, як $UMSb_2$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Pd, Ag, Au$) [1], $CeNiSb$ [2] та $CeNiSb_3$ [3]. На сьогодні ж широко досліджуються нові термоелектричні матеріали зі структурою скутерудиту (просторова група $Im\bar{3}$). Так, у роботі [4] досліджено структуру та хімічний зв'язок у термоелектричних Ce–Co–Sb-скутерудитах. Також у потрійній системі Ce–Fe–Sb встановлено існування декількох інтерметалідів, серед яких $CeFe_4Sb_{12}$ є новим термоелектричним матеріалом зі структурою скутерудиту [5]. У свою чергу, заміщення феруму на кобальт або нікель у цій сполуці призводить до змінення фізичних властивостей матеріалу: зокрема, у роботі [6] наведено результати дослідження структури та електричних властивостей сполук $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ та встановлено, що заміщення феруму нікелем призводить до утворення напівпровідникових сполук.

Для розуміння властивостей і фізичної поведінки згаданих матеріалів, а також встановлення в них залежних від температури фазових співвідношень дуже важливими є достовірні знання термодинамічних властивостей відповідних систем. Крім того, дослідження властивостей рідкої фази дає можливість встановити зв'язок між структурою і властивостями твердої й рідкої фаз та зрозуміти, наскільки рідина зберігає властиве твердим потрійним сполукам впорядкування. На нашу думку, таке дослідження є фундаментальним і одночасно нагальним завданням теорії рідкого стану, і зокрема стало предметом висвітлення також і у цій роботі.

Методика досліджень. Обговорення результатів

Раніше нами методом високотемпературної ізопериметричної калориметрії вже було досліджено термохімічні властивості двох потрійних систем: Ce–Co–

© Котова Наталія Володимирівна, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка (ХФ КНУ); Усенко Наталія Ігорівна, кандидат хімічних наук, доцент ХФ КНУ; моб. тел. (067) 656-40-96, роб. тел. (044) 239-33-70; 01033, м. Київ, вул. Володимирська, 60

Sb за 1600 К [7] та Ce–Fe–Sb за 1700 К (*робота перебуває у друці*), які є складовими чотирикомпонентної Ce–Fe–Co–Sb [8]. Оскільки ж із погляду розвитку нових матеріалів з унікальними властивостями найцікавішими є саме багатоконпонентні системи, ми вважали за доцільне розглянути також систему Ce–Ni–Sb, яка є складовою системи Ce–Fe–Ni–Sb [6] і містить ще й такий елемент тріади заліза, як нікель.

Для системи Ce–Ni–Sb відомі лише проведені авторами роботи [9] дослідження її фазових рівноваг: ними побудовано ізотерми за 870 К (для вмісту церію менше 0,5 ат.%) та 770 К (для вмісту церію понад 0,5 ат.%), а також визначено три нові потрійні сполуки: $\text{CeNi}_{(1\pm x)}\text{Sb}_{(2\pm x)}$, $\text{CeNi}_{(2\pm x)}\text{Sb}_{(2\pm x)}$ та CeNiSb , дві перші з яких утворюються за змінних складів нікелю та сурми. Дані ж досліджень термохімічних властивостей рідких сплавів цієї системи у літературі дотепер відсутні.

Для отримання уявлення про енергетику взаємодії компонентів у розплавах цієї системи ми змоделювали величини інтегральних ентальпій змішування ($\Delta_m H$) і побудували проекції ізоентальпій змішування для всього концентраційного трикутника.

Відомі декілька «геометричних» моделей, які описують термодинамічні властивості розчинів із застосуванням поліноміальних функцій різних типів. Потрійні та складніші системи характеризуються шляхом усереднення властивостей граничних подвійних систем – із використанням різних схем геометричного підсумовування параметрів граничних бінарних систем (методи Колера [10], Бонье–Кабо [11], Тупа [12] та Муггіану [13]). У кожному з цих методів використовується ваговий чинник, в описі якого кінцевий вираз може бути зведений до формули моделі регулярного розчину.

Ми обрали метод Бонье–Кабо, оскільки саме він забезпечив найкраще узгодження розрахованих значень $\Delta_m H$ з отриманими експериментально значеннями ентальпій змішування у розплавах раніше досліджених нами систем Ce–Fe(Co)–Sb: для прикладу на рис. 1 показано інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів системи Ce–Co–Sb (за даними роботи [7]).

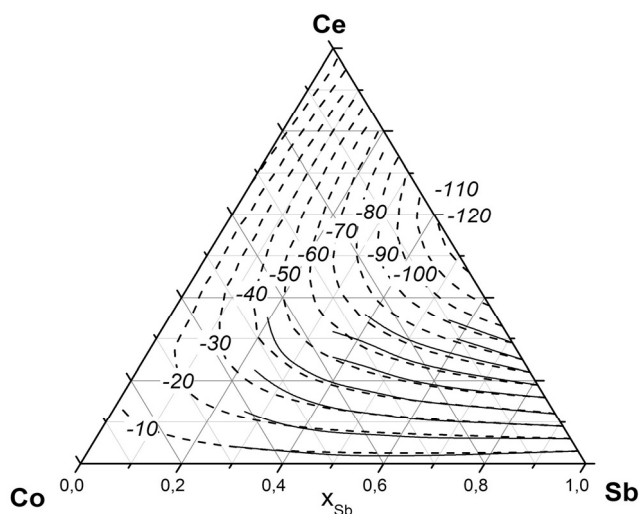


Рис. 1. Інтегральні ентальпії змішування розплавів потрійної системи Ce–Co–Sb за роботою [7]: суцільні лінії – калориметричний експеримент за 1600–1723 К; пунктирні лінії – розрахунок за методом Бонье–Кабо

На рис. 2 представлена схема розрахунку за цим методом.

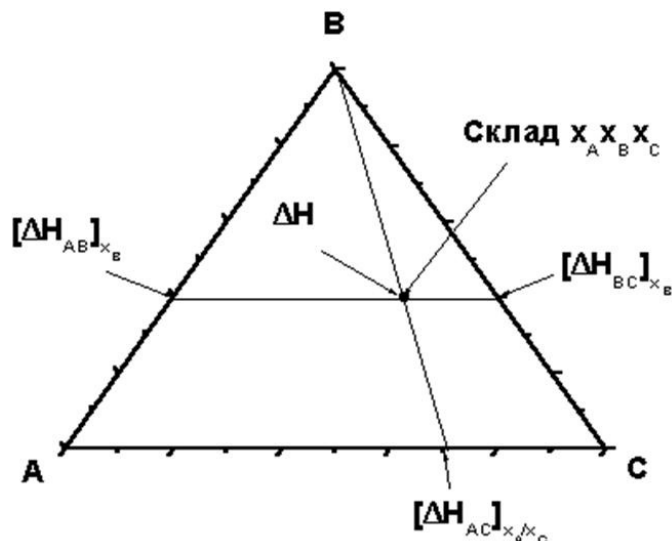


Рис. 2. Геометрична схема підсумовування розрахунків за рівнянням Бонье–Кабо

Формула, за якою проводилось моделювання за методом Бонье–Кабо, має такий вигляд:

$$\Delta H = \frac{x_C}{1-x_B} (\Delta H_{BC})_{x_B} + \frac{x_A}{1-x_B} (\Delta H_{AB})_{x_B} + (1-x_B) (\Delta H_{AC})_{\frac{x_A}{x_C}},$$

де: ΔH – інтегральна ентальпія змішування сплаву потрібної системи складу $x_A x_B x_C$; $\Delta H_{BC}, \Delta H_{AB}, \Delta H_{AC}$ – інтегральні ентальпії змішування сплавів подвійних систем для складів, обраних за відображеною на рис. 2 схемою.

Для розрахунку нами було використано такі дані для граничних подвійних систем:

Sb–Ce – з роботи [7], калориметричні дані за 1600 К: $\Delta_m H^{\text{extr.}} = -123,0$ кДж моль⁻¹ за $x_{Ce} = 0,55$;

Ni–Sb – з роботи [14], калориметричні дані отримано в обмеженому інтервалі концентрацій, а потім перераховано на весь інтервал складу для переохолодженого рідкого стану за 1273 К: $\Delta_m H^{\text{extr.}} = -24,5$ кДж моль⁻¹ за $x_{Sb} = 0,40$;

Ni–Ce – з роботи [15], калориметричні дані за 1760 К: $\Delta_m H^{\text{extr.}} = -33,1$ кДж моль⁻¹ при $x_{Ce} = 0,40$.

На рис. 3 наведено концентраційні залежності $\Delta_m H$ розплавів вищеокреслених систем.

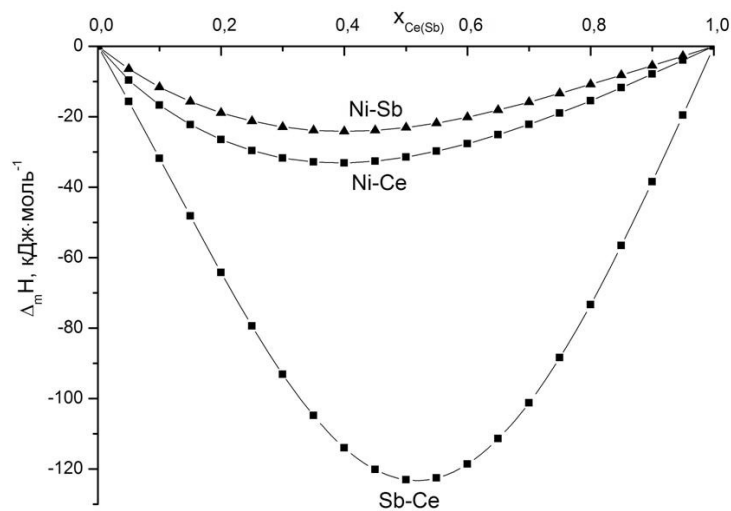


Рис. 3. Концентраційні залежності інтегральних ентальпій змішування розплавів систем Ni-Sb [14] за 1273 К; Sb-Ce [7] за 1600 К; Ni-Ce [15] за 1760 К

Очевидно, що найекзотермічнішою є взаємодія компонентів у подвійній системі Sb-Ce, а найменша міжчастинна взаємодія спостерігається у розплавах системи Ni-Sb, яка через це й була використана як базисна при моделюванні за методом Боньє-Кабо.

Найбільше з отриманих нами при розрахунку значень інтегральної ентальпії змішування потрібних розплавів системи Ce-Ni-Sb дорівнює $-122.14 \text{ кДж моль}^{-1}$ і не перевищує максимального значення аналогічної величини у розплавах системи Sb-Ce.

На рис. 4 наведено проекції отриманих ізоліній інтегральних ентальпій змішування розплавів Ce-Ni-Sb на концентраційний трикутник.

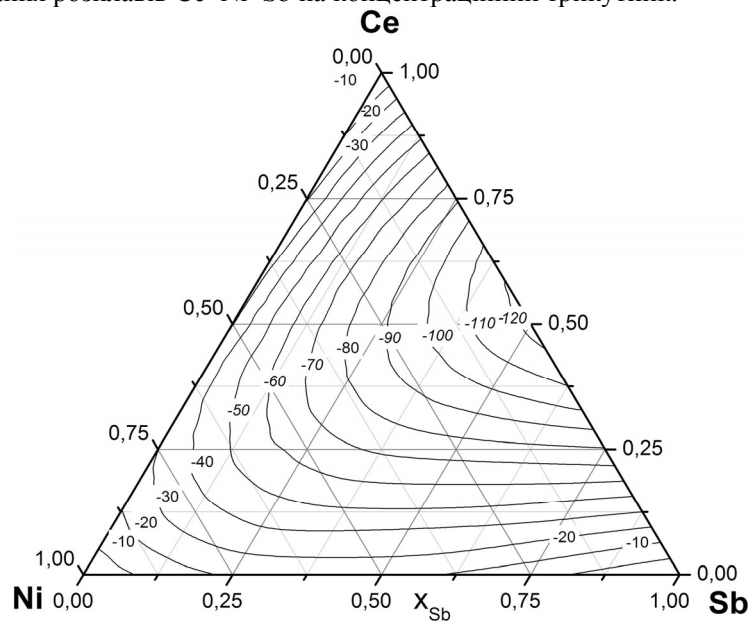


Рис. 4. Розраховані за методом Боньє-Кабо ізолінії інтегральних ентальпій змішування розплавів потрібної системи Ce-Ni-Sb

Висновки

Встановлено монотонне збільшення екзотермічних значень ентальпій змішування від нікелевого кута до сторони трикутника, утвореної системою Ce–Sb, яка вирізняється найбільшою енергетикою взаємодії компонентів серед трьох граничних подвійних систем зазначеної потрійної системи. Слід констатувати повну аналогію в топології ізоліній інтегральних ентальпій змішування з їх аналогами у розплавах системи Ce–Co–Sb (рис. 1).

Виходячи із зазначеного, можна зробити обґрунтований висновок про те, що внесок взаємодії компонентів церію та сурми в енергетику потрійного сплавоутворення у системі Ce–Ni–Sb є визначальним і додавання атомів нікелю призводить лише до суттєвого зниження взаємодії компонентів потрійного сплаву.

Також (за аналогією з висновками дослідження розплавів системи Ce–Co–Sb) обґрунтованим видається припущення про те, що хімічний зв'язок у системі Ce–Ni–Sb в рідкому стані теж частково йонний і наявна металева складова.

Энтальпии смешения жидких сплавов тройной системы Ce–Ni–Sb смоделированы для всего концентрационного треугольника с использованием ранее успешно примененного к системам такого типа «геометрического» уравнения Бонье–Кабо. Установлено монотонное увеличение экзотермических значений энтальпий смешения от никелевого угла к стороне треугольника, образованной системой Ce–Sb, отличающейся наибольшей энергетикой взаимодействия компонентов среди трех граничных двойных систем указанной тройной системы. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что вклад взаимодействия компонентов церия и сурьмы в энергетику тройного сплавообразования в системе Ce–Ni–Sb является определяющим и добавление атомов никеля приводит только к существенному снижению энергии взаимодействия компонентов тройного сплава.

Ключевые слова: церий, никель, сурьма, энтальпии смешения.

Enthalpies of mixing of liquid alloys for ternary Ce–Ni–Sb system were simulated through the whole concentration triangle using the Bonnier–Caboz «geometric» equation, which was successfully applied to analogous systems previously. A monotone increase of exothermic enthalpies of mixing was established from the nickel corner to the Ce–Sb side of the triangle, which has the highest energy of the component interaction among the three binary boundaries of the ternary system. This fact allows to conclude that Ce and Sb interaction provides the main contribution to the energy of ternary alloy formation, the addition of nickel atoms lead only to a significant reduction of component interaction of alloys in Ce–Ni–Sb system.

Keywords: cerium, nickel, antimony, enthalpy of mixing.

1. Kaczorowski D. Magnetic and Electronic Properties of Ternary Uranium Antimonides $UTSb_2$ ($T = 3d-, 4d-, 5d\text{-Electron Transition Metal}$) / D. Kaczorowski, R. Kruk, J. P. Sanchez et al. // Phys. Rev. – 1998. – B58. – P. 9227–9336.
2. Karla I. Physical Properties and Giant Magnetoresistance in $RNiSb$ Compounds / I. Karla, J. Pierre, R. V. Skolozdra // J. All. Comp. – 1998. – 265. – P. 42–48.
3. Sidorov V. A. Complex Magnetic Phase Diagram of Ferromagnetic $CeNiSb_3$ / V. A. Sidorov, E. D. Bauer, S. Nakatsuji et al. // Phys. Rev. – 2005. – B71. – P. 094422–094429.
4. Min X.-M. Structure and Chemical Bond of Thermoelectric Ce–Co–Sb Skutterudites / X. M. Min, H. L. Hong, S. M. An, C. W. Nan // J. of Wuhan Univ. of Technol.-Mater. Sci. Ed. – 2001. – 16 (1). – P. 10–13.

5. *Nolas G. S.* Skutterudites: a phonon-glass-electron-crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications / G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1999. – 29. – P. 89–116.
6. *Chapon L.* Nickel-Substituted Skutterudites: synthesis, structural and electrical properties / L. Chapon, D. Ravot, J. C. Tedenac // *J. of Alloys and Compounds.* – 1999. – 282 (1–2). – P. 58–63.
7. *Usenko N.* Mixing Enthalpies in Binary Ce–Sb and Ternary Ce–Co–Sb Liquid Alloys / N. Usenko, N. Kotova, M. Ivanov, V. Berezutski // *Int. J. of Mat. Res.* – 2013. – 104 (1). – P. 46–50.
8. *Tang X.* Thermoelectric Properties of $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ Prepared by a Solid State Reaction / X. Tang, L. Chen, T. Goto, T. Hirai // *J. Japan Inst. Metals.* – 1999. – 63 (11). – P. 1412–1415.
9. *Печарский В. К.* Система *Ce–Ni–Sb* / В. К. Печарский, О. И. Бодак, Ю. В. Панкевич // *Изв. АН СССР: Металлы.* – 1983. – № 1. – С. 204–206.
10. *Kohler F.* Zur Berechnung der Thermodynamischen Daten eines Ternären Systems aus den Zugehörigen Binären Systemen // *Monatsh. Chem.* – 1960. – 91 (4). – S. 738–742.
11. *Bonnier E.* Sur L'estimation de L'enthalpie Bibre de Melange de Certains Alliages Metalliques Liquides Ternaires / E. Bonnier, R. Caboz // *Compt. Rend.* – 1960. – 250. – P. 527–529.
12. *Toop G.W.* Predicting Ternary Activities Using Binary Data // *Trans. Metal. Soc. AIME.* – 1965. – 233. – P. 850–855.
13. *Muggianu Y. N.* Entalpies de Formation des Alliages Liquides Bismuth–Etain–Gallium a 723 K / Y. N. Muggianu, M. Gambino, J. P. Bros // *J. Chim. Phys.* – 1975. – 72. – P. 83–88.
14. *Elmahfoudi A.* Enthalpy of Mixing of Liquid Systems for Lead Free Soldering: Ni–Sb–Sn system / A. Elmahfoudi, S. Fürtauer, A. Sabbar, H. Flandorfer // *Thermochimica Acta.* – 2012. – 534. – P. 33–40.
15. *Николаенко И.В.* Энтальпии смешения никеля с церием и валентное состояние церия в расплаве / И. В. Николаенко, О. В. Власова // *Расплавы.* – 1992. – № 4. – С. 79–83.

УДК 621.762:615.009:66

**І. В. Кононко, В. П. Сергєєв, О. В. Щербицька,
В. Д. Кліпов, Н. В. Кононко**

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ: ТОКСИЧНІСТЬ ТА БІОСУМІСНІСТЬ

У статті узагальнено літературні дані та результати власних досліджень авторів щодо токсичної дії вуглецевих нанотрубок, фулеренів C₆₀, графену, вуглецевих нановолокон та їхніх модифікацій у системах in vivo та in vitro. Проаналізовано фізико-хімічні властивості, структурні особливості, характеристики та параметри наноматеріалів, які зумовлюють спрямованість та вираженість токсичних ефектів. Встановлено, що низка вуглецевих наноструктурних матеріалів виявляє високий рівень біосумісності з кров'ю та клітинами різних тканин, а це робить їх перспективними для застосування у медицині та біології.

Ключові слова: вуглецеві наноструктурні матеріали, токсичність, біосумісність.

Вступ

Завдяки розвитку нанотехнологій синтезовано значну кількість наноматеріалів: фулерени, нанотрубки, наноплівки, нанокомпозити тощо, чимало з яких має вуглецеву природу [1]. Їх швидке впровадження у виробництво та дедалі ширший і тісніший контакт із ними живих організмів (у т.ч. й людини) потребує ґрунтовних знань про їхній можливий токсичний вплив. Водночас, унікальні властивості цих матеріалів обмежують можливості прогнозування їхньої безпечності [2].

На сьогодні для більшості наноматеріалів (НМ) невідомі механізми надходження в організм, біосумісності, біотрансформації, транслокації в органах і тканинах, елімінації та, що найважливіше, – аспекти їхньої токсичності [3, 4]. Це питання покликана вивчати нова наука – нанотоксикологія. Вже стало відомо, що надмалі (10^{-9} м) розміри наночастинок (НЧ) уможливають їх проникнення в організм через легені, шлунково-кишковий тракт та шкіру, після чого шляхом накопичення в органах і тканинах вони здатні викликати несприятливі ефекти: зокрема, чинити цитотоксичний вплив, зумовлений їхніми високою поверхневою активністю, каталітичними властивостями та тривалим періодом напіввиведення [5]. Їх накопичення в організмі зумовлене тим, що його захисні системи не здатні розпізнати НЧ [6], причому класичними органами-мішенями для НЧ (який саме орган, залежить від шляхів потрапляння НЧ в організм) є легені, печінка, нирки, головний мозок, шлунково-кишковий тракт і лімфатичні вузли.

© Кононко Ірина Василівна, кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України; роб. тел. (044) 424-61-23; Сергєєв Володимир Петрович, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник того ж Інституту; роб. тел. (044) 424-61-23; моб. тел. (067) 447-34-25; Щербицька Олена Вікторівна (роб. тел. (044) 424-61-23), Кліпов Валерій Дмитрович (роб. тел. (044) 424-61-23) – наукові співробітники того ж інституту; Кононко Наталія Василівна, головний хімік того ж інституту; роб. тел. (044) 424-20-55; 03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3

Методики експериментів. Результати досліджень

Методи та експериментальні моделі в токсикології. Зазвичай токсикологічні дослідження проводять на лабораторних тваринах-савцях (щурах, мишах, гвінейських свинках та кроликах). Разом з тим, останнім часом дедалі більше використовують також черв'яків, земноводних, рептилій, птахів, гідробіонтів (зоо- та фітопланктон), риб і донних безхребетних, а також вищі рослини, бактерії й водорості. У випадку, коли випробування на тваринах можна замінити дослідженнями з використанням клітинних культур (*in vitro*) та комп'ютерних моделей (*in silico*), отримуючи при цьому рівноцінну достовірну інформацію, саме ці останні є доцільнішими, бо дозволяють істотно зменшити обсяги дослідів на тваринах і скоротити час експерименту та витрати на нього [7]. Водночас, на жаль, культури клітин не можуть повністю відтворити біологічні процеси через низку обмежень і, на думку низки авторів [8], можуть слугувати лише в якості «скринінг-об'єкта» для отримання попередніх висновків – але з подальшим проведенням експерименту на тваринах.

Застосовуючи вищезазначені експериментальні моделі, треба брати до уваги, що токсичність НМ значною мірою залежить від типу та структури клітин-мішеней, а системна відповідь організму загалом може суттєво відрізнятися від результатів, отриманих під час дослідів на ізольованих клітинах. Крім того, біологічні випробування, які виконуються на тваринах, не можуть гарантувати ідентичність відповідних реакцій у людей, а індивідуальні відмінності між цими останніми уможливають появу побічних реакцій навіть на матеріали з добре визначеними властивостями.

Діапазон потенційного біологічного ризику НМ може охоплювати як короткотривалі ефекти (гостра токсичність, подразнення шкіри, очей, слизових оболонок, сенсibilізація, гемоліз, тромбоутворення), так і довготривалі або специфічні токсичні ефекти (субхронічні й хронічні), генотоксичність, канцерогенез і вплив на репродуктивну функцію (включно з тератогенезом) [9]. У зв'язку з цим вивчення токсичності НМ доцільно проводити за загальноприйнятною методологічною схемою токсикологічних досліджень [10].

Успішно використовують у токсикології методи математичного моделювання. Існують шкали пріоритетів безпеки, що дозволяють на базі вже існуючої наукової інформації про властивості наночастинок та їхню біологічну дію завдяки використанню саме математичних моделей передбачати потенційний ступінь небезпеки НЧ для біосистем [11].

При розробці методології необхідно звертати увагу й на зразки та стандарти, які використовують в екотоксикологічному тестуванні. Матеріали, що надсилаються на токсикологічні дослідження, мають бути досліджені на предмет їх: хімічного складу (для всіх елементів із вмістом $>0,1\%$); питомої поверхні та її морфології (за результатами електронної мікроскопії); текстури й ступеню кристалічності. Екотоксикологам, щоб здійснити експозицію чи ввести дозу, зазвичай необхідно працювати з тестовим матеріалом у рідкому чи розчинному стані. Водночас, НЧ не завжди розчиняються, а можуть утворювати колоїдну суспензію: так, карбонові нанотрубки неможливо розчинити у воді з використанням таких фізичних методів, як обробка ультразвуком та розтирання, тож може знадобитися застосування диспергувальної речовини [12].

Біосумісність. Процеси дослідження токсичності та біосумісності взаємопов'язані, бо між ними існує зворотній причинно-наслідковий зв'язок.

При цьому поняття «біосумісність» не має чіткого визначення [13], будучи, в широкому сенсі, взаємним «співіснуванням» двох субстанцій (штучно створеної та природної). Складовими біосумісності є імунологічна, морфофункціональна та біомеханічна сумісність.

За сучасним визначенням, «біосумісність» – це здатність матеріалів, виробів або засобів виконувати свої функції та не викликати суттєвих негативних реакцій в організмі, й зокрема запальних реакцій і системних патологічних процесів. Про наявність же чи відсутність таких реакцій ми можемо дізнатися за допомогою токсикологічних досліджень, без проведення яких неможливо бути впевненими у біосумісності того чи іншого матеріалу.

Матеріали, які застосовуються у медицині (зокрема в стоматології, офтальмології, онкології, травматології та ортопедії) й контактують із тканинами живого організму, повинні мати високу ступінь біосумісності на клітинному й тканинному рівнях та для організму в цілому [14]. Одним з основних показників оцінки біосумісності матеріалів є гемосумісність (характер взаємодії крові зі стороннім предметом), причому аналізуються фізико-хімічні аспекти первинних стадій взаємодії сторонньої поверхні з білками та клітинами крові, процеси активації ферментних систем крові, молекулярні та клітинні механізми кальцифікації й біодеструкції імплантатів тощо. [15]. Іншою ознакою біосумісності є ступінь запальної реакції організму реципієнта на сторонній предмет, рівень якої можна оцінити за товщиною фіброзно-сполучної капсули, що утворюється довкола такого предмету, а також за гістологічними характеристиками стану оточуючих тканин та біохімічними показниками плазми крові [13].

Вуглецеві наноструктурні матеріали. Позаяк важливе місце серед матеріалів, які застосовуються у медицині та біології, посідають вуглецеві наноструктурні матеріали (ВНМ), саме їхніми бурхливими розвитком, синтезом та дослідженнями характеризувалися три останні десятиліття. Серед них – вуглецеві трубки та наносфери (фулерени), вуглецеві каркасні структури, які містять C60–C70 та багато інших. Поєднання унікальних фізичних та хімічних властивостей відкрило широкі перспективи їх застосування саме у біології та медицині. Водночас, дедалі частіше виникають питання, чи не шкідливі ці матеріали для здоров'я та навколишнього середовища.

Цю проблематику інтенсивно вивчають у багатьох країнах світу. Так, США, Японія, Великобританія (та інші країни-члени ЄС), а також Швейцарія, Китай, Республіка Корея, Австралія, Канада тощо створили низку міжнародних програм з виявлення потенційної небезпеки наноматеріалів. Спеціальний випуск журналу «Carbon» (2006, 44, № 6) був присвячений питанням токсичності та біосумісності вуглецевих наноматеріалів, причому як традиційних, що вже застосовуються у медицині (імплантатів), так і вуглецевих нанотрубок (ВНТ). В Україні ж нещодавно також розроблено Методичні рекомендації «Оцінка безпеки лікарських нанопрепаратів» [16] з системою експрес-тестів для оцінювання безпечності НМ штучного походження за ступенем їх впливу на показники життєдіяльності біологічних систем різних рівнів організації. Після таких тестів рекомендується проводити необхідний обсяг токсикологічних досліджень, виходячи з інших Методичних рекомендацій «Доклінічні випробування лікарських засобів», а також настанови МОЗ України «Доклінічні дослідження безпеки як підґрунтя клінічних випробувань за участю людини та реєстрації лікарських засобів» (ІСН МОЗ (R2)).

Наукові напрацювання з цього питання широко представлені у публікаціях останніх років. Встановлено, що мішенями для вуглецевих НЧ є біологічні макромолекули (ДНК, РНК, білки) і мембрани (зокрема гістогематичні), а також гематоенцефалічні та плацентарні бар'єри й системи окиснення/відновлення (включно з перекисним) [4]. Агрегати вуглецевих НЧ здатні накопичуватись в ендосомах, мітохондріях, цитоплазмі, ядрі та ядерці й викликати зміни енергетичного метаболізму і рівня вільних радикалів та ушкодження ДНК [17, 11].

Нині ВНТ є одним із трьох найдослідженіших нанотоксикологами об'єктів. Дані щодо їхніх біологічних ефектів суперечливі. Відкриті близько двох десятиріч тому, вони вважалися цілком безпечними, а сфера їх використання і нині залишається дуже широкою. Разом з тим, нещодавно з'ясувалося, що ВНТ, проникаючи через мембрану, накопичуються в цитоплазмі та ядрі, викликаючи загибель клітини [18, 19]. При цьому токсичний ефект пов'язують, зокрема, з дією залишків каталізаторів групи заліза на ВНТ [20].

Водночас, окрім рівня чистоти матеріалу, його токсичність залежить від багатьох інших чинників. Зокрема, мають значення спосіб отримання та кількість прошарків у стінці ВНТ: так, є дані про більший ступінь токсичності саме одностінних ВНТ [20]. Розмір та форма також впливають на прояви токсичності, причому пріоритетну роль у процесі розвитку токсичних ефектів за малих доз ВНТ відіграє саме форма частинки [21], тоді як рівень проникнення в клітину та цитотоксичність залежать від довжини ВНТ (короткі проникають активніше) [22]. Від розміру ВНТ залежить і реакція на них макрофагів [23]: останнім важко поглинути довгі (понад 20 нм) та жорсткі ВНТ і вони реагують лише викидом у відповідне середовище токсичних форм кисню (ТФК) та гідролітичних ферментів, що викликають хронічне запалення.

Як вказано вище, токсикологічний ефект матеріалу залежить від експериментальної моделі, типу та структури біологічних клітин, обраних в якості тест-об'єкта. Так, група вітчизняних вчених [24] встановила явище вибіркової токсичності багатостінних ВНТ відносно до клітин різних органів (печінки, нирок, серця та легенів) щурів і розглянула її причини, до яких відносять відмінності у гідрофільно-ліпофільному балансі досліджених тканин, взаємне відштовхування однойменно заряджених фосфоліпідів мембран та окиснених НТ і екрануючу дію сурфактантів на альвеолах легень. Вчені встановили, що хімічну модифікацію (окиснення) ВНТ слід розглядати як шлях до отримання НМ із мінімізованою токсичною дією на ізольовані клітини тканин певних органів. Так, при дослідженні біосумісності як одностінних (ОВНТ), так і багатостінних (БВНТ) нанотрубок під час 72-годинного культивування клітин нирок зеленої мавпи лінії *Vero* на ОВНТ та БВНТ, осаджених на поверхнях скляних підкладок, було встановлено відсутність токсичного ефекту [22].

Значну кількість робіт присвячено й вивченню антибактеріальної дії вуглецевих наноматеріалів: ОВНТ і БВНТ, фулерену C₆₀ у водній фазі, колоїдного графіту, нановолокон, аморфного вуглецю тощо. Дослідження їх цитотоксичності проводили на культурах *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus epidermis*, а також різних мікробних спільнотах річкових та стічних вод [25, 26, 27]. Встановлено вищу токсичність ОВНТ та залежність антибактеріального ефекту від діаметру, довжини, фізико-хімічної модифікації (окиснення, функціоналізації, прокалювання), а також ступеню диспергування ВНМ в розчині, причому рівень

пошкоджувальної дії був найвищим в аморфного вуглецю, а найнижчим – у БВНТ. Звідси зроблено висновок, що підвищення ступеню структурованості нановуглецю зменшує вираженість бактерицидного ефекту.

Протягом кількох років здійснювалось оцінювання токсичної дії ВНМ «Тауніт» (РФ) на основі БВНТ на показники чоловічої репродуктивної системи, а також вивчалися статеві розбіжності у вияві фізіологічного ефекту цього ВНМ (на мишах) і його генотоксичний вплив на таких гідробіонтів, як церіодафнії та одноклітинні зелені водорості й бактерії [20]. Встановлено, що досліджений наноматеріал належить до III класу небезпеки для навколишнього природного середовища (помірно небезпечні речовини).

Фулерени C_{60} , у свою чергу, вважаються малотоксичними (1200–2500 мг/кг), як і їхні сполуки з глютаміном, бета-аланіном, а також фтор-, бром- та аміномісткими радикалами [4]. Водночас, приєднання до C_{60} піридинів та піримідинів суттєво підвищує токсичність нових речовин. Відомо також, що і фулеренол $C_{60}(OH)_{24}$ викликає гепатотоксичний ефект. Припускається, що головними механізмами цитотоксичної дії фулеренів є викликані ними перекисне окиснення ліпідів і розвиток оксидативного стресу й пов'язані з цим наслідки: зокрема, генотоксичність та некроз [27].

Звідси випливають висновки, що немодифіковані фулерени C_{60} за низьких (близьких до фізіологічних) концентрацій не виявляють гострої токсичної дії у системах як *in vivo*, так і *in vitro* [28, 29].

Питання токсичності графену теж наразі залишається відкритим. Її прояви залежать від його дози: 25 мкг/мл – безпечна, тоді як 100 та 300 мкг/мл призводять до загибелі, відповідно, 50 та 60 % клітин лінії *Vero* за їх інкубації упродовж 24 годин [30]. Є дані й щодо суттєвих відмінностей у характері взаємодії з біосистемами чистого та функціоналізованого графенів: так, припускається, що функціоналізація карбоксильними групами має вирішальне значення для пригнічення цитотоксичних ефектів графену.

Вплив наноматеріалів на імунну систему також важливий для створення безпечних нанотехнологій. Даних про взаємодію ВНМ з імунною системою дуже мало, але є повідомлення про їхній вплив на макрофаги, лімфоцити та тимоцити експериментальних тварин [31, 23]: зокрема, помічено, що ВНТ спричиняють розвиток алергії, а фулерени – антиалергенні ефекти [32]. Є повідомлення і про негативний вплив ВНТ, що потрапили через легені, на клітини імунної системи, шляхом пригнічення функціональної активності *T*-лімфоцитів (без зміни їх кількісного складу), а також сприяння розвитку алергічних реакцій у щурів через активацію *B*-лімфоцитів та підвищення продуктивності *IgE* [33]. Водночас, подразнюючі та алергічні ефекти впливу ВНТ на шкіру вивчені недостатньо [34]: так, під час проведення апікаційного тестування 40 добровольців було встановлено, що однократний вплив сажі, яка містить ВНТ, не викликає подразнювальної або ж алергічної реакції [35].

Огляд зарубіжних публікацій [31, 36] свідчить про розбіжності у результатах токсикологічних експериментів. Так, поряд зі встановленим шкідливим впливом вуглецевих наноструктур на епідермальні кератиноцити, фібробласти, гепатоцити, астроцити, епітеліоцити бронхів, макрофаги, лімфоцити, клітини карциноми людини й легень, яйцеклітини, еритроцити та тимоцити експериментальних тварин, у багатьох експериментах (як *in vivo*, так й *in vitro*), водночас, зафіксовано відсутність токсикологічного впливу ВНМ. Зокрема, модифіковані гепарином БВНТ за концентрації 3мг/мл в умовах *in vitro* виявилися сумісними з кров'ю людини, а тижневий контакт фібробластів

щурів із функціоналізованими *COOH*-групами БВНТ не спричинив цитотоксичного ефекту.

Між тим, у літературі існують дані [37], згідно з якими функціоналізація БВНТ не є обов'язковою для біосумісності – достатньо того, що ВНТ є очищеними і не містять металевих або ж аморфних вуглецевих залишків на своїх поверхнях.

Ключем до вирішення питання розбіжності у результатах токсикологічних досліджень можуть стати рекомендації щодо ідентифікації методів досліджень та методологічних підходів [2, 9]. Так, автори роботи [23] радять застосовувати узагальнені підходи та вивчати глибинні механізми взаємодії нанооб'єкта та живого організму (біооб'єкта) з урахуванням не лише поверхні НЧ, але й її розміру, форми, площі та радіусу кривизни, хімічного складу, наявності на ній хімічних функціональних груп, поверхневого заряду, валентності, електропровідності, гетерогенності, пористості, гідрофільності, гідрофобності, кристалічності та наявності дефектів (це, безсумнівно, найважливіше), а також якості навколишнього середовища та безпосередньої області контакту. Так, навколишнє середовище може бути представлене молекулами води, кислотами й основами, солями та мультивалентними іонами, розчиненими органічними сполуками, сурфактантами і поліелектролітами. Для межі ж контакту «тверде-рідке» важливими є гідратація та дегідратація поверхонь НЧ, розчинність, агрегація та дисперсія, реструктуризація поверхонь та вивільнення вільної енергії, адсорбція зарядів та органічних молекул, утворення подвійного електричного поля, електрична й електростатична взаємодії та ізоелектрична точка. При контакті з мембраною живої клітини слід зважати і на взаємодію з біомолекулами (ліпіди, білки, ДНК), яка може викликати структурні та функціональні зміни, перенесення вільної енергії на біомолекули та їхнє окисне пошкодження, конфірмаційні зміни та ушкодження мітохондрій і лізосом.

Біосумісність вуглецевих наноматеріалів. Сполуки вуглецю (вуглеводи, білки, жири, ДНК, РНК, гормони, аміно- та карбонові кислоти) беруть участь у формуванні всіх тканин людського організму. Вуглець має високу біологічну сумісність. Саме біосумісність вуглецю і його фізико-хімічна та біохімічна спорідненості з усіма тканинами людського організму, й зокрема кістковою, сприяла застосуванню у клінічних умовах вуглецевих наноструктурних імплантатів (ВНІ). Попередні токсикологічні експерименти показали, що зразки ВНІ повністю відповідають вимогам до матеріалів, які контактують із внутрішнім середовищем та тканинами організму: вони нетоксичні, не мають подразнювальної та сенсibiliзуючої дії, не викликають реакції відторгнення, у них висока біологічна сумісність [20]. Частина цих імплантатів виготовляється з вуглецевого композиційного матеріалу «Углекон-М» (сплетення вуглецевих волокон та ниток «УКН-5000», піролітично зв'язаних вуглецевою матрицею), вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу (ВВКМ) та високопористого вуглецю.

Автори роботи [22] теж рекомендують використовувати ВНТ в якості каркасного матеріалу для регенерації кісткової та хрящової тканин. Ці рекомендації обґрунтовані тим, що ВНТ мають структуру, геометрично близьку до притаманної для основного білка сполучної тканини тварин – колагену [38], і можуть бути вбудовані у клітинний каркас та входити до складу біосумісних композитних матеріалів.

На переконання цілої низки авторів, біосумісність матеріалів значною мірою зумовлена здатністю до біодеградації. Така здатність нещодавно була

виявлена у ВНТ, коли було зафіксовано явище окисно-ферментативного розщеплення нанотрубок протягом 8 тижнів завдяки використанню природних механізмів імунного захисту людини [39]. При цьому про здатність до біодеградації ВНМ інформують й інші автори: так, встановлено, що біодеградовані 12-годинною інкубацією з мієлопероксидазою людини ОВНТ викликали меншу запальну реакцію у щурів порівняно з недеградованими ВНМ [40].

Українські вчені не стоять осторонь у питаннях розробки нових вуглецевих наноматеріалів та вивчення їхніх властивостей. Вчених-токсикологів цікавлять теоретичні та практичні питання безпечності й біосумісності ВНМ [2, 9, 13, 16, 19, 24, 34, 36, 41].

Так, в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України отримано вуглецевий наноструктурний волокнистий матеріал (АВВМ) «Днепр-МН», що містить такі наноформи, як нанографіт, нановолокна, нанотрубки і нанонитки, і має виразні сорбційні властивості [42]. Його хімічний склад представлений, переважно, вуглецем (92,2–99,9 %) та мікродобавками деяких хімічних елементів (SiO_2 , O, N, H). Кількість кисневмісних функціональних груп підвищено за рахунок рідинного окиснення [43]. Позаяк цей матеріал планується використовувати у медицині, й зокрема в якості сорбенту, було проведено низку досліджень його безпечності (біосумісності) або ж, навпаки, можливого негативного впливу на живі організми. Так, метою одного з таких експериментів було вивчення клітинних реакцій та деяких показників імунітету як маркерів біосумісності АВВМ при його застосуванні його в якості аплікаційного сорбенту на рани щурів [44, 45].

Одержані результати свідчать про те, що аплікаційна сорбція з використанням АВВМ запобігає розвитку ендогенної інтоксикації при механічній травмі (про що свідчить зниження коефіцієнту токсичності, лейкоцитарного індексу інтоксикації, цитотоксичного та цитолітичного індексів пошкоджених тканин) та чинить суттєвий терапевтичний ефект на перебіг ранового процесу, інтенсивність запалення, набряк і прискорення репаративної регенерації.

Слід також зазначити, що частина описаних вище наноструктур (зокрема ВНТ) входить до складу АВВМ у зв'язаному вигляді, надаючи йому своїх позитивних якостей та, одночасно, позбавляючи його негативних властивостей, притаманних вуглецевим часткам у вільному стані. Водночас, як відомо, закріплені на підкладках ВНТ не виявляють токсичного ефекту [22], як і ВНТ у складі біополімерних імплантатів (див. також вище у цьому розділі).

Висновки

Підсумовуючи дані наукової літератури та власних досліджень, можна зробити такі висновки.

Специфічні біологічні ефекти наноструктур, пов'язані з цим ризики для здоров'я людини та можливі шкідливі наслідки зумовлюють необхідність проведення досліджень, метою яких є гарантування безпечності застосування нанотехнологій та наноматеріалів.

Аналіз літературних даних показав, що цитотоксична дія ВНМ залежить насамперед від їхньої концентрації, стану агрегації та часу проведення досліджень.

Спрямованість та виразність токсичних ефектів ВНМ залежать від таких параметрів, як розмір, форма, ступінь диспергування у розчині, хімічна природа, наявність технологічних домішок, морфологічна організація, структурні особливості, вид функціональних груп, поверхневий заряд, валентність, електропровідність, електрокінетичний потенціал частинки у розчині, гідрофільність, гідрофобність, кристалічність, наявність дефектів тощо.

Фізико-хімічну модифікацію (окиснення, функціоналізацію, прокалювання) та підвищення ступеню структурованості слід розглядати як етапи на шляху до отримання НМ із мінімізованою токсичною дією на ізольовані клітини та клітини тканин певних органів.

Низка ВНМ виявляє високий рівень біосумісності з кров'ю, фібробластами, астроцитами та остеобластами, а також чинить суттєвий терапевтичний вплив на перебіг ранового процесу, тож може бути застосована у медицині й біології.

В статье обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов относительно токсического действия углеродных нанотрубок, фуллеренов C60, графена, углеродных нановолокон и их модификаций в системах in vivo и in vitro. Проанализированы физико-химические свойства, структурные особенности, характеристики и параметры наноматериалов, которые определяют направленность и выраженность токсических эффектов. Установлено, что ряд углеродных наноструктурных материалов проявляют высокий уровень биосовместимости с кровью и клетками разных тканей, а это делает их перспективными для применения в медицине и биологии.

Ключевые слова: углеродные наноструктурные материалы, токсичность, биосовместимость.

The literature data and own results of the authors regarding to toxic effects of carbon nanotubes, C60 fullerenes, graphene, carbon nanofibers and their modifications in vivo and in vitro systems are summarized in the review. The physicochemical properties, structure peculiarities, characteristics and parameters of nanomaterials, which determine trend and intensity of toxic effects were analyzed. It is noted that the number of carbon nanostructured materials exhibit a high level of biocompatibility towards blood and cells of various tissues. This fact indicates to availability of their using in medicine and biology.

Keywords: carbon nanostructural materials, toxicity, biocompatibility.

1. Саяпина Н. В. Экологическая и токсикологическая опасность углеродных нанотрубок: обзор российских публикаций / Н. В. Саяпина, А. А. Сергеевич, Т. А. Баталова и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16, № 5 (2). – С. 949–953.
2. Чекман І. С. Нанотоксикологія: напрямки досліджень / І. С. Чекман, А. М. Сердюк, Ю. І. Кундієв та ін. // Довідник та здоров'я. – 2009. – № 1 (48). – С. 3–7.
3. Демецька А. В. Проблема безпеки при використанні нанотехнологій // Там само. – 2010. – № 4. – С. 8–12.
4. Каркищенко Н. Н. Нанобезопасность: новые подходы к оценке рисков и токсичности наноматериалов // Биомедицина. – 2009. – № 1. – С. 5–27.
5. Глушкова А. В. Особенности проявления токсичности наночастиц (обзор) / А. В. Глушкова, А. С. Радилов, С. П. Дулов // Гигиена и санитария. – 2011. – № 2. – С. 81–85.
6. Русаков Н. В. Эколого-гигиенические проблемы отходов наноматериалов // Там же. – 2008. – № 6. – С. 20–21.

7. *Парфенова Н. П.* Оценка биосовместимости растворов для ухода за контактными линзами // Современная оптометрия. – 2007. – № 8. – С. 5–7.
8. *В. З. Сікора, М. В. Погорелов* // Мат. наук.-практ. конф. «Актуальні питання теоретичної медицини. Актуальні питання клінічної медицини. Клінічні та патогенетичні аспекти мікроелементозів». – Ч. 1. – Суми: СумДУ, 2011. – С. 32–44.
9. *Сердюк А. М.* Нанотехнології та наноматеріали: екоотоксикологічний аспект / А. М. Сердюк, І. С. Чекман, В. Ф. Бабій // Довкілля та здоров'я. – 2009. – № 4 (51). – С. 3–6.
10. *Латишевская Н. И.* Экологические проблемы развития нанотехнологий / Н. И. Латишевская, А. С. Стрекалова // Вести Волгоградского гос. ун-та. – Сер. 3. – 2011. – № 1 (18). – С. 224–230.
11. *Гусев А. А.* Применение метода математического моделирования и электронной базы данных в экотоксикологической оценке потенциальной опасности углеродного наноструктурного материала / А. А. Гусев, Н. Е. Копылова, А. С. Дудов и др. // Научные ведомости Белгородского ун-та. – Серия «Естественные науки». – 2012. – Т. 19, вып. 9. – С. 140–146.
12. *Handy R. D.* The Ecotoxicology of Nanoparticles and Nanomaterials: Current Status, Knowledge Gaps, Challenges and Future Needs / R. D. Handy, R. Owen // Ecotoxicology. – 2008. – Vol. 17. – P. 315–325.
13. *Семенцов Ю. И.* Биосовместимость многостенных углеродных нанотрубок и их полимерных нанокомпозитов / Ю. И. Семенцов, Т. А. Алексеева, Н. А. Гаврилюк и др. // Химия, физика и технология поверхности. – 2007. – Вып. 13. – С. 224–233.
14. *Биосовместимость* / под ред. В. И. Севастьянова, М. П. Кирпичникова. – М.: Мед. информ. агенство, 2011. – 560 с.
15. *Биосовместимость* / под ред. В. И. Севастьянова. – М., 1999. – 368 с.
16. *Методичні рекомендації МОЗ України «Оцінка безпеки лікарських нанопрепаратів»*. – К., 2013. – 108 с.
17. *I. Papageorgiou, C. Brown, R. Schins R. et al.* // Biomaterials. – 2007. – Vol. 28, No 19. – P. 2946–2967.
18. *D. Cui, F. Tian, C. S. Ozkan et al.* // Toxicol. Lett. – 2005. – Vol. 155, No 3. – P. 73–79.
19. *В. М. Михайленко, О. А. Ковальова, Н. С. Степаненко, Л. І. Маковецька* // Довкілля та здоров'я. – 2014. – № 4 (71). – С. 19–29.
20. *Гусев А. А.* Экоотоксикологические исследования углеродного наноструктурного материала / А. А. Гусев, А. В. Емельянов, С. В. Шутова и др. // Научные ведомости Белгородского ун-та. – Серия «Естественные науки». – 2011. – № 15 (110). – Вып. 16. – С. 80–87.
21. *A. Magres, S. Kasas, V. Salicio et al.* // NanoLett. – 2006. – Vol. 6. – P. 1121–1143.
22. *И. И. Бобринецкий, Р. А. Морозов, А. С. Селезнев и др.* // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 85–99.
23. *Чугунов А. Н.* // Косметика и медицина. – 2010. – № 1. – С. 12–26.
24. *Картель Н. Т.* Оценка действия углеродных нанотрубок на митохондриальную активность клеток тканей различных органов методом спиновых зондов / Н. Т. Картель, Л. В. Иванов, О. А. Нардид и др. // Доповіді Національної академії наук України. – 2012. – № 3. – С. 138–144.
25. *Yang C. J.* Antimicrobial Activity of Single-Walled Carbon Nanotubes: Length Effect / C. Yang, J. Mamouni, Y. Tang, L. Yang // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – № 20. – P. 16013–16019.
26. *Алешина Е. С.* Оценка биологической активности углеродных наноматериалов в тесте бактерицидности / Е. С. Алешина, Д. Г. Дерябин, Л. В. Ефремова // Вестник ОГУ. – 2011. – № 12 (131). – С. 315–317.
27. *Kolosnjaj J.* Toxicity Studies of Fullerenes and Derivatives / J. Kolosnjaj, Y. Szwarc, F. Moussa // Adv. Exp. Med. Biol. – 2007. – Vol. 620. – P. 168–180.
28. *Aschberger K.* Review of Fullerenes Toxicity and Exposure-Appraisal of a Human Health Risk Assessment, Based on Opened Literature / K. Aschberger, H. Jonston, V. Stone et al. // Regul. Toxicol. Pharmacol. – 2010. – Vol. 58. – P. 455–473.
29. *Rouse J.* Fullerene-Based Amino Acid Nanoparticle Interactions with Human Epidermal Keratinocytes / J. Rouse, J. Yang, A. Barton, N. Monteiro-Reviere // Toxicol. – 2006. – Vol. 20. – P. 1313–1320.

30. *Sasidharan A.* Differential Nano-Bio-Interactions and Toxicity Effects of Pristine Versus Functionalized Graphene / A. Sasidharan, L. S. Panchakarla, P. Chandran et al. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2011. – Vol. 3. – P. 2461–2464.
31. *Прилуцька С. В.* Токсичність вуглецевих наноструктур у системах *in vitro* та *in vivo* / С. В. Прилуцька, Д. М. Ротко, Ю. І. Прилуцький та ін. // *Сучасні проблеми токсикології.* – 2012. – № 3/4. – С. 49–57.
32. *Hussain M. A.* On the Cytotoxicity of Carbon Nanotubes / M. A. Hussain, M. A. Kabir, A. K. Sood // *Current Sci.* – 2009. – 96 (5). – P. 664–673.
33. *Mitchell L. A.* Mechanisms for How Inhaled Multiwalled Carbon Anotubes Suppress Systemic Immune Function in Mice / L. A. Mitchell, F. T. Lauer, S. W. Burchiel, J. D. McDonald // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – № 4. – P. 451–476.
34. *Н. Г. Проданчук, Г. М. Балан* // *Сучасні проблеми токсикології.* – 2009. – № 3/4. – С. 4–19.
35. *Huczko A.* Carbon Nanotubes: Experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy / A. Huczko, A. Lange // *Fullerene Sci. Tech.* – 2001. – Vol. 9, No 2. – P. 247–250.
36. *Прилуцька С. В.* Вуглецеві нанотрубки як новий клас матеріалів для нанобіотехнології / С. В. Прилуцька, О. В. Ременяк, Ю. В. Гончаренко та ін. // *Біотехнологія.* – 2009. – Т. 2, № 2. – С. 55–66.
37. *Lobo A. O.* Biocompatibility of Multi-Walled Carbon Nanotubes Grown on Titanium and Silicon Surfaces / A. O. Lobo, E. F. Antunes, M. B. Palma et al. // *Mater. Sci. Engineer.* – 2008. – Vol. 28, No 4. – P. 532–546.
38. *Ma P. X.* Biomimetic Materials for Tissue Engineering // *Adv. Drug Deliv. Rev.* – 2008. – 60 (2). – P. 184–197.
39. *Illen L. B.* Star Mechanistic Investigations of Horseradish Peroxidase-Catalyzed Degradation of Single-Walled Carbon Nanotubes / L. B. Illen, G. P. Kotchey, Y. Chen et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – 131. – P. 17194–17199.
40. *Panchapakesan B.* Single-Wall Carbon Nanotubes with Adsorbed Antibodies Detect Live Breast Cancer Cells / B. Panchapakesan, G. Cesarone, S. Liu et al. // *NanoBioTech.* – 2005. – Vol. 1, No 4. – P. 353–348.
41. *Белова О. Б.* Функциональная активность клеток системы иммунитета интактных мышей при взаимодействии с наночастицами ферромагнетика в условиях *in vivo* и *in vitro* / О. Б. Белова, Ю. Д. Винничук, Н. М. Бережная // *Онкология.* – 2011. – № 3. – С. 192–196.
42. *Щербицька О. В.* Дослідження сорбційних властивостей активованих вуглеволокнистих матеріалів. – Ч. 2. Вплив окиснення на сорбцію металів / О. В. Щербицька, В. М. Клевцов, В. Д. Кліпов та ін. // *Наноструктурное материаловедение.* – 2009. – № 2. – С. 75–82.
43. *Щербицька О. В.* Дослідження процесів формування вуглецевих наноструктур при термодеструкції та карбонізації гідратцелюлозних волокон. – Ч. 2. Концентрація парамагнітних центрів і механічні властивості продуктів піролізу гідратцелюлозних волокон та ідентифікація вуглецевих нановолокон / О. В. Щербицька, В. В. Гарбуз, В. Д. Кліпов та ін. // *Наноструктурное материаловедение.* – 2010. – № 4. – С. 39–44.
44. *Ерецкая Е. В.* Клеточные реакции как показатель биосовместимости углеволокнистых сорбентов / Е. Ерецкая, Б. В. Гольдшмидт, А. К. Атах и др. // *Эфферентные методы в медицине: тез. докл. науч.-практ. конф.* – М., 1992. – С. 164–165.
45. *Ерецкая Е. В.* Иммунологическая оценка детоксицирующей способности углеродных сорбентов / Е. В. Ерецкая, Л. А. Сахно, В. М. Юдин и др. // *Доклады АН УССР.* – Сер. Б. – 1984. – № 3. – С. 755–767.

УДК 620.179

Ю.Г. Безимянный, Є.О. Козирацький, Л.О. Тесленко, О.В. Талько

ЧИННИКИ ВПЛИВУ НА ДИНАМІЧНІ МОДУЛІ ПРУЖНОСТІ ГЕТЕРОФАЗНИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Для отримання характеристик пружності нових матеріалів використовують різні експериментальні методи, результати яких залежать від багатьох чинників і можуть суттєво відрізнятися, й особливо у випадку полікомпонентних матеріалів. Для підвищення достовірності визначення динамічних модулів пружності та зменшення розбіжностей між отриманими різними методами значеннями шляхом структурного, акустичного та математичного моделювань, а також аналізу експериментальних даних проведено дослідження особливостей вимірювання модулів пружності у гетерофазних порошкових матеріалах. Як результат, виявлено та систематизовано чинники впливу на отримані акустичними методами модулі пружності цих матеріалів. Виявлені чинники рекомендовано враховувати при постановці акустичного експерименту та зіставленні отриманих у різних експериментах модулів пружності.

Ключові слова: модулі пружності, гетерофазні матеріали, акустичні методи, моделювання, експериментальні дослідження.

Вступ

Характеристики пружності – фундаментальні механічні властивості матеріалів [1], проте для традиційних їх можна знайти у довіднику, а для нових необхідно вимірювати. Методами порошкової металургії отримують сучасні (у т.ч. гетерофазні) матеріали з бажаними властивостями [2]. Кожен має характерні особливості вихідних компонентів, структури, дефектності, технології виготовлення та експлуатації, які впливають на його фізико-механічні властивості [3]. Класифікація гетерофазних систем із поглядом мікроструктури й структурної чутливості цих їх властивостей (у т.ч. пружності) і основні методи прогнозування див. у роботі [4].

Водночас, математичне прогнозування за властивостями вихідних компонентів і технології уможливорює лише (через складність урахування істотних чинників впливу) оцінювання характеристик пружності багатофазних порошкових матеріалів (ПМ). Отже, тільки експериментальні методи дають можливість отримати реальні характеристики пружності нових матеріалів. Слід також відзначити, що, навіть для одного й того самого литого квазіізотропного полікристалічного матеріалу отримані як різними методами, так і одним методом на різних зразках експериментальні значення модулів пружності мають широкий (як жоден інший фізичний параметр матеріалу) діапазон [5], причому у випадку двофазних ПМ ця широта зростає [6], а для гетерофазних ПМ можна припустити, що вона буде ще більшою.

При неруйнівному визначенні модулів пружності застосовують динамічні методи [7], в основу яких покладено відомі [8] співвідношення між швидкостями розповсюдження пружних хвиль та характеристиками пружності

© Безимянный Юрій Георгійович, доктор технічних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України (ІПМ); роб. тел. (044) 424-20-55; e-mail: bezimyni@i.com.ua; Козирацький Євген Олександрович, молодший науковий співробітник ІПМ; моб. тел. (067) 378-28-61; e-mail: evgeniy_k@ukr.net; Тесленко Людмила Олегівна, науковий співробітник ІПМ; роб. тел. (044) 424-20-55; Талько Оксана Вікторівна, молодший науковий співробітник ІПМ; роб. тел. (044) 424-20-5503142, 03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3

твердого тіла. Разом з тим, доцільно встановити чинники впливу на експериментально отримувані модулі пружності гетерофазних ПМ (із метою врахування цих чинників для гарантування достовірності результатів вимірювань). У цьому й полягає мета цієї роботи, для досягнення якої нами використано методологію обґрунтованого синтезу оптимізованих (відповідно до потреби у розв'язанні поставленого завдання) акустичних методів прогнозування й контролю властивостей, структури або дефектності полікомпонентних матеріалів [9]. У контексті ж вирішення проблеми визначення чинників впливу на динамічні модулі пружності гетерофазних ПМ відповідно до вищезгаданої методології необхідно було провести аналіз особливостей вимірювання таких модулів у цих ПМ шляхом структурного, акустичного та математичного моделювань, а також проаналізувати одержані експериментальні дані.

Моделювання процесу вимірювання модулів пружності у гетерофазних ПМ

Приклади структур отриманих методами порошкової металургії гетерофазних матеріалів наведено на рис. 1.

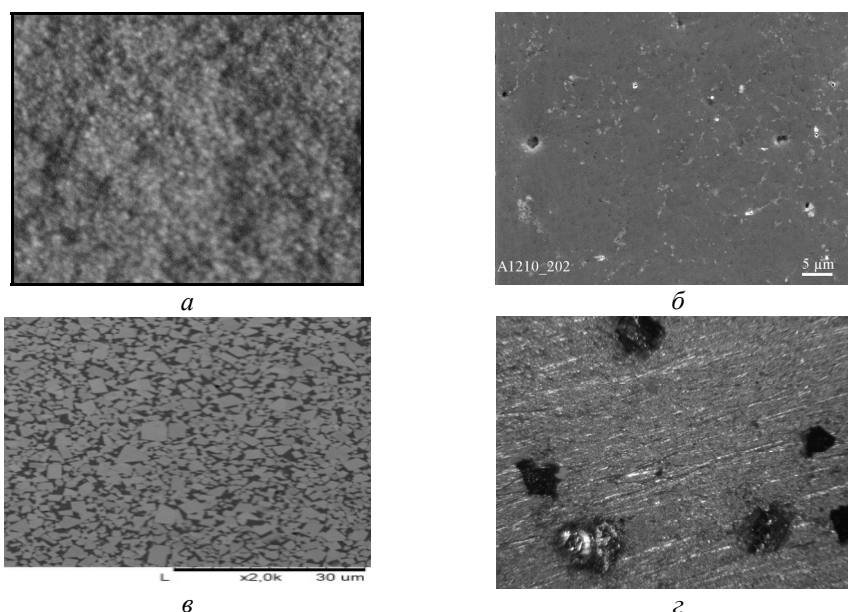


Рис. 1. Мікроструктури гетерофазних композитів на основі: мідного порошку з великим (а, $\times 10$) та малим (б) вмістом вольфрамових вкраплень; монокарбіду вольфраму та кобальту (в); металевої матриці та алмазних вкраплень (г, $\times 10$)

Відповідно до роботи [4] та як бачимо на зображеннях мікроструктур, вихідні компоненти (порошки) гетерофазних матеріалів можуть суттєво відрізнятися між собою (розмірами, формою, фізико-механічними властивостями), а їх концентрації у матеріалі можуть варіюватися у широких межах. При цьому для готового матеріалу, як правило, характерна наявність різних видів структур, пор, макродефектів і недосконалих контактів, а його властивості можуть бути анізотропними.

Спрощену структурну модель гетеро фазного ПМ, який має два вихідні компоненти, представлено на рис. 2.

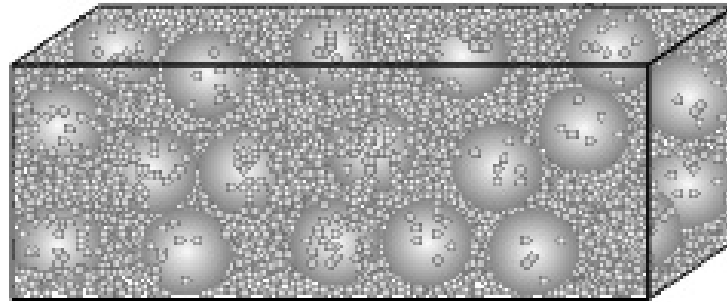


Рис. 2. Структурна модель гетерофазного ПМ

Сфери на рис. 2 відображають ефективний об'єм, який займають частинки фаз. Для цієї моделі можна виділити основні чинники, які характеризують матеріал: розміри, форму (може суттєво відрізнятися від сферичної); відносна частка компонентів і наявність пор та макродефектів, які домислюються на вищенаведеному рисунку. Пори, які майже завжди наявні у ПМ, є третьою фазою. Крім того, у матеріалі через недосконалість технологічного процесу можуть з'являтися домішки, а як його результат утворюватися нові фази.

Для цієї структурної моделі, відповідно до рекомендацій, які містить робота [9], побудовано акустичне відображення (рис. 3).

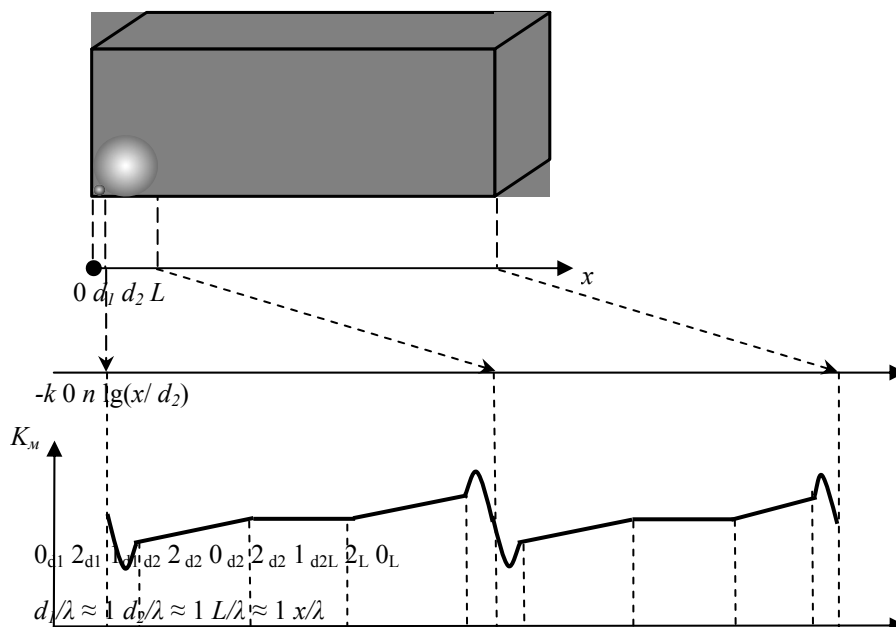


Рис. 3. Акустична модель двофазного ПМ

В акустичній моделі важливими є хвильові розміри елементів досліджуваного зразка матеріалу, а саме його характерний розмір L та

характерні розміри елементів структури d_i (тут $i = 1, 2$, проте, як правило, береться значення кількості компонентів). Числа n та k відображають співвідношення між цими розмірами; x/λ – хвильові розміри, де λ – довжина акустичної хвилі; коефіцієнт K_m – фізична сутність акустичного відображення матеріалу. При акустичному дослідженні зразка бачимо, що, відповідно до хвильових розмірів його елементів, існують зони, де параметри пружної хвилі найбільш чутливі до певної характеристики матеріалу. Для нашого ж завдання з визначення модулів пружності підходять зони коефіцієнту K_m [7]: 0_L , 2_L , 1_{d2L} та 2_{d2} (у кожній із таких зон вимірювання цих модулів необхідно проводити за різними моделями експерименту). Так, у зоні 0_L можливе використання тільки резонансного ультразвукового методу, зона 1_{d2L} найбільше підходить для імпульсного ультразвукового методу (ІУМ), а в зонах 2_L та 2_{d2} можливе використання ІУМ, але з певними обмеженнями. Вибір зони дослідження матеріалу зумовлений, відповідно до виразу $x \cdot f / c_i$ (де $x = d_i \cdot L$), як розмірами зразка матеріалу (L) і його структурних компонентів (d_i), так і фізико-механічними властивостями компонентів c_i та частотою f , на якій вимірюють модулі пружності. Оскільки ж якщо акустичний експеримент з вимірювання цих модулів поставлений некоректно, то не можна буде отримати достовірні результати, надалі вважатимемо, що експеримент поставлений коректно. І також слід зазначити, що зі збільшенням частоти зростає вплив елементів структури на параметри акустичних полів, а це для гетерофазних систем може слугувати причиною розбіжностей між отриманими резонансним та імпульсним методами вимірювання експериментальними даними.

Математична модель, яку закладають в основу експерименту з вимірювання модулів пружності для гетерофазного середовища, суттєво залежить від гіпотези, яку ми приймаємо як робочу стосовно властивостей матеріалу. Розглядаємо запропоновану в роботі [4] найпростішу гіпотезу, а саме що матеріал статистично однорідний та квазіізотропний. Приймаємо також, що коефіцієнт згасання пружної хвилі дуже малий. Вищенаведені припущення відповідають параметрам більшості спечених порошкових матеріалів, тоді як складніша модель експерименту не лише не змінить (принципово) результати дослідження чинників впливу, а ще й призведе до потреби у ще більш громіздкому аналізі.

Для такої моделі залежність між ефективними характеристиками пружності (модулем Юнга E , модулем зсуву G та коефіцієнтом Пуассона ν) матеріалу та вимірюваними в результаті експерименту швидкостями поширення пружних хвиль (поздовжньої c_l , поперечної c_t та стрижневої c_{sm}) можна записати у вигляді:

$$c_{l_{\text{вим}}} = \sqrt{\frac{E_e(1-\nu_e)}{\rho_e(1+\nu_e)(1-2\nu_e)}}, \quad c_{t_{\text{вим}}} = \sqrt{\frac{E_e}{\rho_e(1+\nu_e)}} = \sqrt{\frac{G_e}{\rho_e}}, \quad c_{sm_{\text{вим}}} = \sqrt{\frac{E_e}{\rho_e}}.$$

Аналіз цих функцій показує, що параметри акустичного сигналу залежать від ефективних значень модулів пружності та щільності матеріалу, а це вказує на те, що чинниками впливу на вимірювальні параметри акустичного поля є: властивості вихідних параметрів; особливості технології виготовлення матеріалу; особливості самого матеріалу після його виготовлення [3, 4, 7].

Результати експериментальних досліджень

Для підтвердження чинників впливу на динамічні модулі пружності гетерофазних ПМ, які отримують в результаті акустичного експерименту,

проведено аналіз відомих експериментальних даних. Його результати наведено у табл. 1 (K – модуль всебічного зсуву, c_{ij} – пружні константи).

Аналіз наведених у цій таблиці результатів показує, що завдання з визначення модулів пружності багатофазних ПМ набагато складніша порівняно з двофазними ПМ через більшу кількість комбінацій характеристик вихідних матеріалів та технологічних операцій, які відображають залежність дисперсійного характеру між параметрами акустичного поля та характеристиками пружності матеріалу і через те впливають на результати визначення цих характеристик акустичними методами. Це питання на сьогодні залишається недостатньо дослідженим. У цілому вирішення окреслених вище завдань потребує використання складніших моделей як розрахунку, так і експериментальних досліджень, а також застосування статистичних методів обробки даних.

Таблиця 1

Аналіз експериментальних досліджень

Клас чинників		Чинник впливу	Дослідження	
			Характеристики пружності	Посилання
1	Вихідні компоненти	Розмір частинок	E, G	10, 14
		Форма частинок	E, G, K	11, 12, 16, 28, 30, 31
		Фізичні властивості частинок	E, K	16, 18, 24, 28
		Об'ємна частка компонентів	E, G, K, ν	10, 13–18, 28
2	Особливості матеріалу	Пористість	E, G, ν	11, 15, 16, 19, 21, 24, 26, 28, 29
		Анізотропія	E, c_{ij}	16, 19, 22, 23, 25, 30
		Морфологія	c_{ij}	16, 25, 26
		Дефектність	E	23, 24
		Неоднорідність	E	24
3	Технологія виготовлення	Підготовка суміші	E, G	11, 16
		Тиск пресування	E, G, c_{ij}	16, 18, 19, 22, 24, 25
		Температура та вид спікання	E, G,	20, 16, 21, 29
		Хімічна взаємодія частинок	E, G	31
4	Метод вимірювань	Статичний чи динамічний	E, G	27

Висновки

Задля підвищення достовірності визначення динамічних модулів пружності та зменшення розбігу між отриманими різними методами значеннями шляхом структурного, акустичного та математичного моделювань, а також аналізу експериментальних даних проведено дослідження особливостей вимірювання модулів пружності у гетерофазних ПМ. Як результат, виявлено та систематизовано чинники впливу на отримані акустичними методами відповідні модулі цих матеріалів. Виявлені чинники

рекомендовано враховувати при постановці акустичного експерименту та зіставленні експериментально отриманих таких модулів.

Розвиток досліджень за вищенаведеним напрямом полягає у розробці вимог до акустичних методів визначення характеристик пружності гетерофазних ПМ задля підвищення достовірності результатів вимірювань та зменшення розбіжностей між різними експериментальними методами.

Для получения характеристик упругости новых материалов используют разные экспериментальные методы, результаты которых зависят от многих факторов и могут существенно отличаться, и особенно в случае поликомпонентных материалов. Для повышения достоверности определения динамических модулей упругости и уменьшения расхождений между полученными разными методами значениями путем структурного, акустического и математического моделирования, а также анализа экспериментальных данных проведено исследование особенностей измерения модулей упругости в гетерофазных порошковых материалах. В результате выявлены и систематизированы факторы влияния на получаемые акустическими методами модули упругости этих материалов. Выявленные факторы рекомендовано учитывать при постановке акустического эксперимента и сопоставлении полученных в разных экспериментах модулей упругости.

Ключевые слова: модули упругости, гетерофазные материалы, акустические методы, моделирование, экспериментальные исследования.

The different experimental methods, results of which depend on many factors and may essentially differ, particularly in the case of multicomponent materials, are used for test of elasticity characteristics for new materials. To improve the reliability of dynamic elastic modules measurement and to reduce the differences in the values obtained by different methods of structural, acoustic and mathematical modeling, as well as analysis of experimental data the research of features in measuring heterophase powder materials have been carried out. As a result, the factors of influence on elastic modules of these materials received by acoustic methods were revealed and systematized. The factors revealed were recommended to take into account at arrangement of acoustic experiment and comparison of elastic modules received in different experiments.

Keywords: elastic modules, heterophase materials, acoustic methods, modeling, experimental researches.

1. *Физические величины: справочник* / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
2. *Степанчук А. Н.* Порошковая металлургия // Неорганическое материаловедение: энциклопед. изд. (в 2 тт.) / под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. – Т. 2: Материалы и технологии. – Кн. 2. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 104–114.
3. *Роман О. В.* Ультразвуковой и резистометрический контроль в порошковой металлургии / О. В. Роман, В. В. Скороход, Г. Р. Фридман. – Мн.: Высш. шк., 1989. – 182 с.
4. *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.
5. *Францевич И. Н.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: справочник / И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута. – К.: Наук. думка, 1982. – 285 с.
6. *Безьянный Ю. Г.* Возможности акустических методов при контроле структуры и физико-механических свойств пористых материалов // Порошковая металлургия. – 2001. – № 5-6. – С. 23–33.

7. Ермолов И. Н. Ультразвуковой контроль / И. Н. Ермолов, Ю. В. Ланге // Неразрушающий контроль: справочник в 7 тт. под общ. ред. В. В. Клюева. – Т. 3. – М.: Машиностроение, 2004. – 864 с.
8. Шутлов В. А. Основы физики ультразвука. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1980. – 280 с.
9. Безимьянный Ю. Г. Акустичний контроль матеріалів з розвинутою мезоструктурою // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 4. – С. 53–65.
10. Gudlur P. Thermal and Mechanical Properties of Al/Al₂O₃ Composites at Elevated Temperatures / P. Gudlur, A. Forness, J. Lentz // Material Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 531, No 1. – P. 18–27.
11. Round R. Evaluation of Reaction Kinetics and Material Properties of Cementitious Ceramic Materials Using Ultrasonic Velocity and Attenuation Measurements: a thesis submitted for the degree of doctor of philosophy. – Brunel University: Department of Physics, June 1996. – 277 p.
12. Tong W. Effective Elastic Moduli and Characterization of a Particulate Metal–Matrix Composite with Damaged Particles / W. Tong, G. Ravichandran // Composites Science and Technology. – 1994. – Vol. 52, Iss. 2. – P. 247–252.
13. Ботаки А. А. Модули упругости и акустические свойства металлокерамики на основе монокарбида вольфрама / А. А. Ботаки, Э. В. Поздеева // Известия Томского политех. института. – 2007. – Т. 311, № 2. – С. 25–35.
14. Vdovichenko O. V. Effect of Microstructure on Young's Modulus of Extruded Al–SiC Composites Studied by Resonant Ultrasound Spectroscopy / O. V. Vdovichenko, V. S. Voropaev, A. N. Slipenyuk // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41, No 24. – P. 8329–8338.
15. Акимов В. В. Применение ультразвукового резонансного метода для определения упругих и пластических характеристик сплавов TiC–TiNi / В. В. Акимов, Н. А. Иванов // Прикладная механика и техническая физика. – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 203–207.
16. Безимьянный Ю. Г. Дослідження взаємозв'язку модуля пружності композиту алмаз + SiC з його структурним станом / Ю. Г. Безимьянный, В. Г. Боровик, А. В. Степаненко // Доповіді НАН України. – 2003. – № 2. – С. 90–93.
17. Gnanasundarajayaja B. Characterization, Testing and Software Analysis of Al–WC Nanocomposites / B. Gnanasundarajayaja, N. Selvakumar, R. Muruges // Iranian Journal of Science and Technology Transactions of Mechanical Engineering. – 2014. – Vol. 38, No M1. – P. 105–117.
18. Hrairi M. A. Compaction of Fly Ash–Aluminum Alloy Composites and Evaluation of Their Mechanical and Acoustic Properties / M. A. Hrairi, I. N. Mirghani // Advance Powder Technology. – 2009. – Vol. 20, No 6. – P. 548–553.
19. Peter M. L. Compaction Behaviour and Mechanical Properties of Uniaxially Pressed Bi–W Composites / M. L. Peter, A. M. Hodge, G. H. Campbell [Ел. реєстр. Режим доступу: Publication Info. Postprints, Multi-Campus, DOI: 10.10007/s11661-009-9935-9.Sarpun].
20. Sarpun I. H. Determination of Relation between Elastic Constant and Sintered Temperature in WC–Ni Composites / I. H. Sarpun, S. Tungal, V. Ozkan // 17th World Conference on Nondestructive Testing (China, 25–28 Oct. 2008). – Shanghai, 2008. – P. 200–205.
21. Вдовиченко А. В. Эволюция динамического модуля Юнга и демпфирующей способности пористого железа / А. В. Вдовиченко, Ю. Н. Подрезов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т. 27, № 11. – С. 1429–1440.
22. Безимьянный Ю. Г. Исследование анизотропии свойств пористого железа / Ю. Г. Безимьянный, В. В. Скороход, О. В. Талько, Г. Р. Фридман // Порошковая металлургия. – 2006. – №3–4. – С. 88–96.
23. Jeong H. Ultrasonic Characterization of Elastic Constants and Defects in Composite Materials: the dissertation // Digital Repository @ Iowa State University: Retrospective Theses and Dissertations (Paper 9510). – Iowa State University, 1990. – 136 p.
24. Егоров М. С. Ультразвуковая диагностика спеченных горячедеформированных порошковых деталей // Концепт. – 2014. – Вып. 2: Современные научные исследования. – Art. 54994 (ISSN 2304-120X) [Ел. реєстр. Режим доступу: URL: <http://e-concept.ru/2014/54994.htm>].
25. Roy S. Analysis of Elastic Properties of an Interpenetrating AlSi₂–Al₂O₃ Composite Using Ultrasound Phase Spectroscopy / S. Roy, O. Stoll, K. A. Weidenmann // Composite Science and Technology. – 2011. – Vol. 71, No 7. – P. 962–968.

26. *Boccaccini D. N.* Dependence of Ultrasonic Velocity on Porosity and Pore Shape in Sintered Materials / D. N. Boccaccini, A. R. Boccaccini // *J. Nondestr. Eval.* – 1997. – Vol. 16, No 4. – P. 187–192.
27. *Bourkas G.* Estimation of Elastic Moduli of Particulate Composites by New Models and Comparison with Moduli Measured by Tension, Dynamic, and Ultrasonic Tests / G. Bourkas, I. Prassianakis, V. Kytopoulos // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2010. – Art. ID 891824. – 13 p.
28. *Lewandowski J.* Determination of Dynamic Properties of Sintered Copper Powder from Ultrasonic Measurements // *Archives of Acoustics.* – 1994. – Vol. 19, No 4. – P. 513–522.
29. *Martin L. P.* Evaluation of Ultrasonically Determined Elasticity–Porosity Relations in Zinc Oxide / L. P. Martin, D. Dadon, M. Posen // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80, Iss. 4. – P. 829–846.
30. *Grelsson B.* Elastic Constants of Particle and Fiber Reinforced Metal–Matrix Composites / B. Grelsson, K. Salama // *Research in Nondestr. Eval.* – 1990. – Vol. 2, No 2. – P. 120–134.
31. *Karpur P.* Ultrasonic Characterization of the Fiber Reinforced Metal–Matrix and Ceramic–Matrix Composites / P. Karpur, T. E. Matikas, S. Krishnamurthy // *Composites Eng.* – 1995. – Vol. 5, Iss. 6. – P. 697–711.

УДК 621.762:666.3

Н. Ф. Гадзыра, Н. К. Давидчук, Я. Г. Тимошенко

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПОРОШКОВОЙ ЛИГАТУРЫ В СИСТЕМЕ (SiC–C)–WO₃ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Изучены процессы взаимодействия в системе (SiC–C)–WO₃ при высокотемпературном нагреве. Исследованы фазовый состав, структура и характеристики полученной высокодисперсной порошковой композиции (лигатуры). Создана горячепрессованная алюмооксидная керамика, упрочненная синтезированной лигатурой. Рассмотрено практическое использование полученного материала в качестве режущего инструмента.

Ключевые слова: нестехиометрический карбид кремния, оксид вольфрама, лигатура, горячее прессование, прочность зерен, режущие пластины.

Введение

В настоящее время широкое распространение находит оксидно-карбидная керамика, которую получают путем введения в состав оксида алюминия (Al₂O₃) легирующих добавок карбидов хрома, титана, кремния, вольфрама, молибдена и сложных карбидов этих металлов. Такая керамика отличается высокой теплостойкостью (до 1200 °С) и износостойкостью, что позволяет использовать ее для обработки металла на высоких скоростях резки (при чистовом точении чугуна до 3700 м/мин), которые в 2 раза выше, чем для твердых сплавов [1–3]. Вместе с тем, в научной литературе отсутствуют данные о свойствах алюмооксидной керамики с добавлением одновременно карбида кремния и карбида вольфрама. Вызывает научный интерес использование для упрочнения алюмооксидной керамики лигатуры, которая представляет собой композиционный порошковый материал, образовавшийся в результате восстановления оксида вольфрама наноразмерным нестехиометрическим карбидом кремния.

Целью настоящей работы являлись исследование особенностей структурообразования нанодисперсного композиционного порошка на основе карбидов кремния и вольфрама, а также изучение возможности его использования в качестве лигатуры для упрочнения алюмооксидной режущей керамики.

Методика эксперимента

Для получения исследуемого материала в качестве исходных компонентов использовали порошок нестехиометрического карбида кремния (твердый раствор углерода в карбиде кремния (SiC–C)) и мелкодисперсный оксид вольфрама. Синтезированный порошок нестехиометрического карбида кремния характеризуется кубическим типом структуры со сниженными параметрами решетки ($a = 0,43528$ нм) и удельной поверхности (18–25 м²/г), которые отвечают среднему

© Гадзыра Николай Филиппович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом Института проблем материаловедения (ИПМ) им. И. Н. Францевича НАН Украины; тел. 424-24-71; 543-95-47; Давидчук Надежда Константиновна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИПМ; тел. 424-24-71; 460-51-04; Тимошенко Ярослав Григорьевич, младший научный сотрудник этого же Института; раб. тел. 424-24-71; 03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3; факс: 424-21-31; e-mail: dep14@ipms.kiev.ua

размеру частиц, а именно 70–100 нм. Общее содержание примесей оксида кремния, оксинитрида и нитрида кремния не превышает 5–7 % [4].

Исходными компонентами горячего прессования выступали порошок оксида алюминия фирмы «Alkoa Alumina & Chemicals, LLC» со средним размером частиц 0,8 мкм, а также синтезированная порошковая лигатура, образованная в результате взаимодействия нестехиометрического карбида кремния с оксидом вольфрама. Смешивание смеси проводили в планетарной мельнице «Санд» в среде изопропилового спирта в течение 90 мин. Соотношение компонентов определялось тремя значениями (10, 30 и 50 %) путем введения синтезированного дисперсного продукта в состав оксида алюминия.

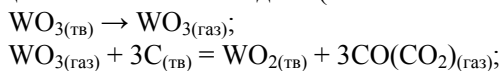
Высокотемпературный нагрев компонентов смеси проводили в модифицированной промышленной установке «СПД-120» для горячего прессования при температуре 1800 °С. Получение алюмооксидной керамики с добавлением полученной лигатуры осуществляли при температуре 1600 и 1800 °С в индукционной печи в проточном аргоне. Рентгеноструктурный анализ продуктов взаимодействия и фазового состава композиционной керамики проводили на дифрактометре «ДРОН–УМ1» (Cu K α -излучение). Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота. Микроструктуру образованных образцов исследовали при помощи растрового электронного микроскопа «Superprobe-733». Микротвердость определяли на приборе «ПМТ-3» при нагрузке 0,2 кг, твердость по Виккерсу – при нагрузке 10 кг, по Роквеллу – при 60 кг.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Используя высокую восстановительную способность твердого раствора углерода в карбиде кремния, была синтезирована высокодисперсная порошковая лигатура, фазовый состав которой сформировался в результате восстановления оксида вольфрама карбидом кремния. Рентгеноструктурный анализ (рис. 1) показал, что в исследуемой системе процесс восстановления и формирование фазового состава проходят с существенными отличиями по сравнению с восстановлением других оксидов металлов [5], и в первую очередь следует отметить отсутствие в составе синтезированного продукта оксидных фаз и наличие фазы графита.

Также важным является то, что в составе полученной композиции отсутствуют силицидные и нитридные фазы. В составе сорбированного воздуха на поверхностях наноразмерных частиц карбида кремния и высокодисперсных зернах оксида вольфрама находится значительное количество азота – что при определенном температурном режиме делает возможным формирование азотсодержащих фаз (однако этого не происходит из-за поведения оксида вольфрама при высоких температурах). Начиная с 900 °С, оксид вольфрама уже демонстрирует свою нестабильность при наличии в системе углеродсодержащих фаз. И следует также отметить, что в составе нестехиометрического карбида кремния содержится некоторое количество свободного углерода, который принимает участие в соответствующем восстановительном процессе.

По мере развития процесса восстановления и роста температуры происходит сублимационная возгонка оксида вольфрама с образованием металлического вольфрама. В соответствии с литературными данными [6], схему химических реакций на начальных стадиях (начиная с 900 °С) можно представить так:



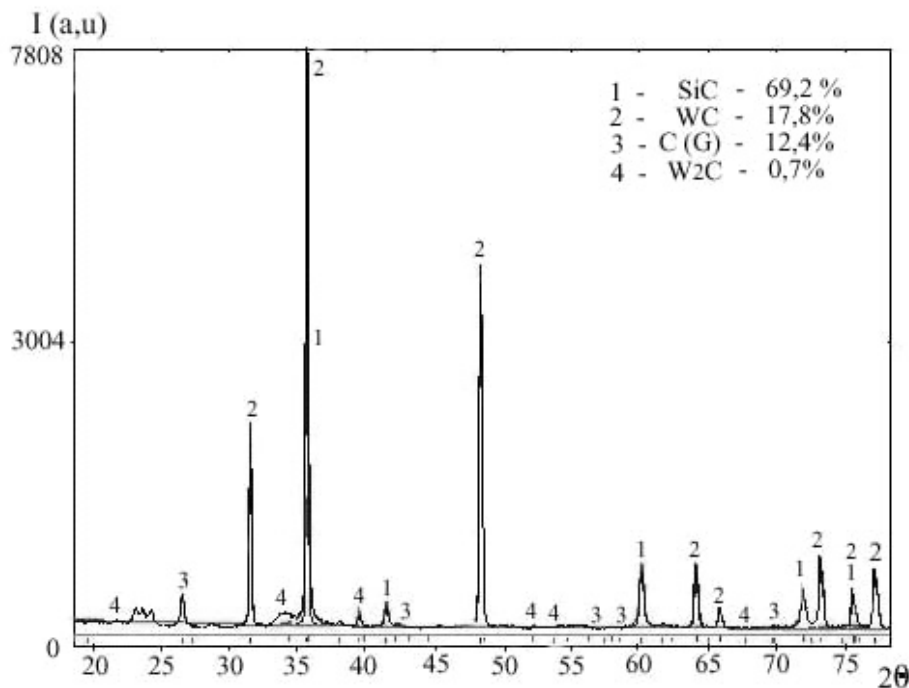
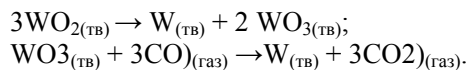
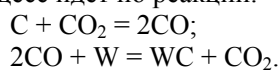


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы продукта взаимодействия в системе, в % (мас.),
70(SiC-C)-30WO₃ при температуре 1800 °C

Рост парциального давления газообразного оксида вольфрама на начальных стадиях процесса практически делает невозможным процессы окисления карбида кремния и формирования оксидных или оксинитридных фаз даже при повышении температуры до 1800 °C. При наличии в среде оксида углерода процесс идет по реакции:



Наличие в составе образовавшегося порошкового продукта фазы графита может быть связано с распадом образованного нестехиометрического карбида вольфрама. Согласно литературным данным, фаза α -WC не имеет области гомогенности, поэтому отклонение от стехиометрического состава приводит к появлению W₂C или графита. При повышении температуры α -WC разлагается, образуя углерод и фазу β -WC [7], поэтому свободный углерод или графит могут способствовать образованию вторичного карбида кремния путем взаимодействия с монооксидом кремния – что приводит к росту доли этого карбида в конечном продукте.

Результаты многочисленных исследований системы W-C привели к заключению, что в этой системе существуют два карбида: W₂C – с гексагональной плотно упакованной решеткой; монокарбид WC – с простой гексагональной решеткой [8]. При содержании 3,5 % (мас.) углерода образуется эвтектика с реликтной структурой W₂C-WC. Согласно данным рентгенографического исследования, в нашем эксперименте в условиях восстановления оксида вольфрама наноразмерными частицами твердого раствора углерода в карбиде крем-

ния реализуется данная структура. Такая эвтектика характеризуется высокой дисперсностью структурных составляющих и чрезвычайно высокой твердостью, которая превышает твердость карбида вольфрама WC.

Удельная поверхность синтезированного продукта после его обработки в одноосной мельнице с участием керамических шаров составляет $5,09 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полученный порошковый материал, который характеризуется таким фазовым составом, в % (мас.), как $69,2\text{SiC}-7,8\text{WC}-12,8\text{C0}-7\text{W}_2\text{C}$, был использован в качестве лигатуры для повышения механических характеристик горяче-прессованной алюмооксидной керамики. Соотношение компонентов определялось тремя значениями (10, 30 и 50 %) массовой доли дисперсного продукта, который вводили в состав порошка оксида алюминия. В качестве образца для исследований был использован образец, полученный горячим прессованием порошковой смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10 \%$ синтезированного продукта вышеупомянутого состава. Дальнейший анализ результатов рентгенографического исследования, представленный на рис. 2, показал, что при добавлении лигатуры такого состава процесс формирования плотной керамики осуществляется практически без участия аморфных фаз, так как форма рентгеновских пиков является достаточно острой и не наблюдается галло у малоугловой части спектра.

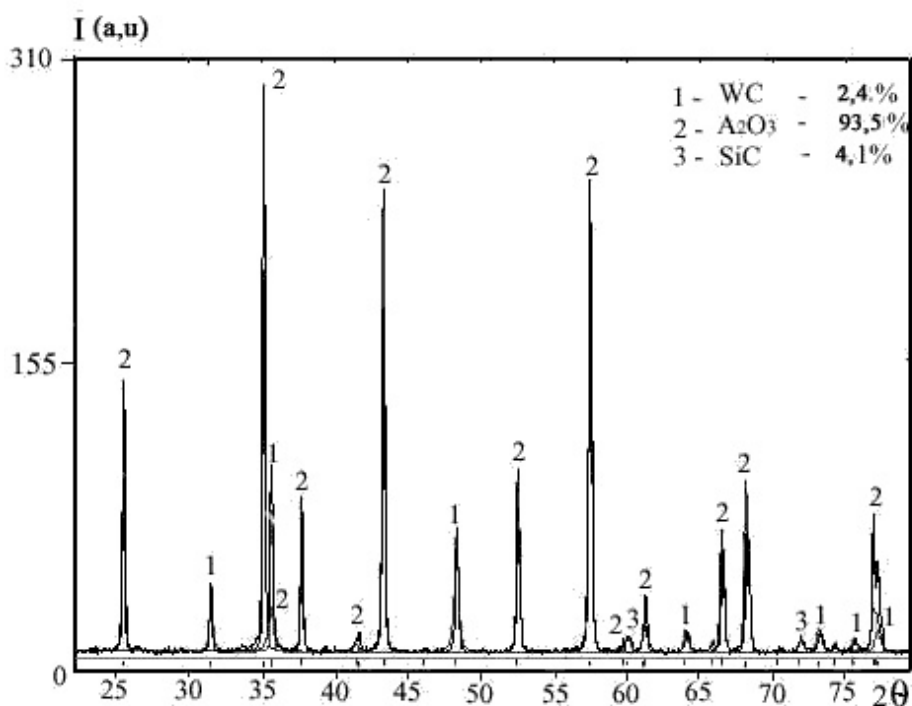


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы горячепрессованной алюмооксидной керамики с добавлением 10 % синтезированной композиционной лигатуры

Анализ решетки оксида алюминия показал, что в процессе горячего прессования происходит формирование структуры твердого раствора. В целом сформированная структура является несильно напряженной и искаженной влиянием дисперсных частиц синтезированной композиционной порошковой лигатуры.

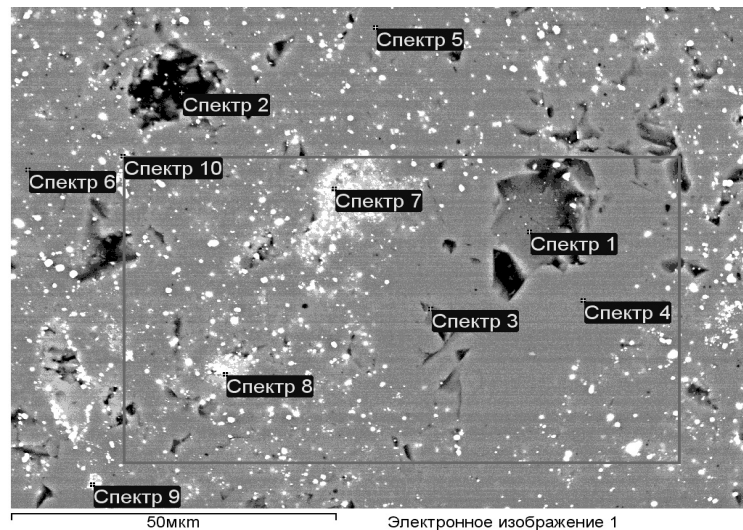


Рис. 3. Фрагмент микроструктуры горячепрессованной алюмооксидной керамики с добавлением 10 % синтезированной композиционной порошковой лигатуры состава, в % (мас.), 69,2SiC–7,8WC–12,8C–0,7W₂C

Электронно-микроскопическим исследованием микроструктуры спеченного образца (рис. 3) установлено, что в его объеме содержатся высокодисперсные частицы (которые могут принадлежать фазе карбида кремния (спектры 2, 7, 8, на рис. 3) и карбида вольфрама (спектр 9 на рис. 3)), которые равномерно распределяются в теле кристаллитов Al₂O₃. Данное явление обеспечивает эффект дисперсного упрочнения керамики.

Благодаря отсутствию агломерированных состояний в исходной смеси перед горячим прессованием, распределение фаз лигатуры является достаточно однородным и только на некоторых участках структуры наблюдаются некоторая неоднородность и наличие пористости (см. черные контрасты на электронно-микроскопическом изображении), которые могут быть обусловлены наличием агломерированных состояний матричных частиц оксида алюминия. Размеры таких участков не превышают 50 мкм и практически не содержат разветвлений аморфных фаз, которые на изображениях проявляются темными контрастами.

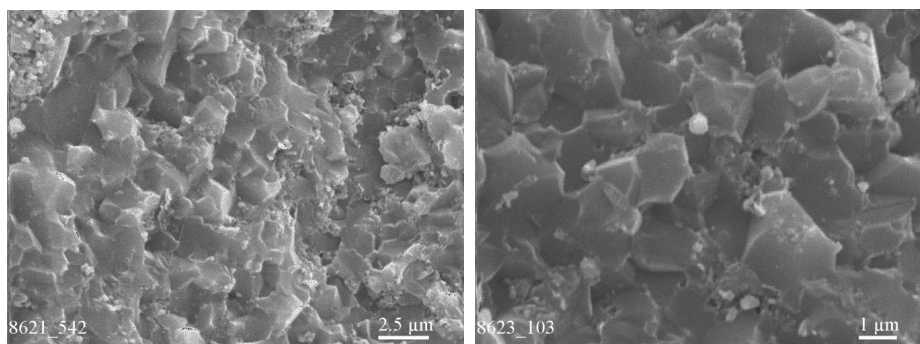
Химический состав обозначенных спектров фрагмента лигатуры представлен в табл. 1. Распределение элементов в структуре керамики показал, что белые точечные образования с размерами 3–5 мкм содержат все элементы, которые входят в состав фаз лигатуры. На изображениях с максимальным увеличением четко видно, что минимальный размер таких белых точечных образований составляет меньше одного микрона, а их средний размер не превышает 2–3 мкм.

Более крупные образования имеют размер 5–7 мкм, что может свидетельствовать о значительном повышении трещиностойкости материала. Эффект дисперсного упрочнения алюмооксидной матрицы высокодисперсными частицами вводимой лигатуры подтверждается изучением электронных изображений излома горячепрессованной керамики (рис. 4). Излом происходит по телу зерен с образованием характерного ступенчатого рельефа (высота ступени небольшая, т.е. рельеф довольно гладкий).

Таблица 1

Химический состав выделенных спектров фрагмента микроструктуры горячепрессованной керамики

Спектр 1	Содержание химических элементов, % (мас.)				
	C 2	O 3	Al 4	Si 5	W 6
1	18,38	42,23	39,07	0,33	-
2	55,12	22,05	6,14	16,69	-
3	8,86	46,05	45,09	-	-
4	-	48,04	51,96	-	-
5	-	48,27	51,73	-	-
6	-	48,40	51,60	-	-
7	17,56	19,23	5,59	53,94	3,68
8	25,58	9,31	7,38	48,81	8,92
9	16,84	20,62	18,27	31,49	12,79
10	6,89	44,18	40,45	6,35	2,13

Рис. 4. Участки излома горячепрессованной керамики в системе 90 % Al_2O_3 + 10 % лигатуры

Как следует из рис. 4, зерна с размерами 2–5 мкм относятся к фазе оксида алюминия. Высокодисперсные частицы лигатуры, которые располагаются в теле крупных зерен, имеют размеры намного меньше 1 микрона (можно предположить, что такие легированные зерна обладают высоким значением прочности).

Среднее значение показателя прочности зерен полученного керамического материала $P = 4,04$ Н находится в пределах интервала 3,36–4,49 с доверительной вероятностью 95 %, то есть $\Delta P^+ = +0,45$, $\Delta P^- = -0,68$.

Среднее же значение показателя прочности электрокорунда $P = 3,52$ Н находится в пределах интервала 2,89–3,93 с доверительной вероятностью 95 %, то есть $\Delta P^+ = +0,42$, $\Delta P^- = -0,63$. Сравнивая эти значения, можно констатировать, что прочность зерна исследуемого материала превышает прочность зерна электрокорунда на 10 %.

В процессе эксперимента были исследованы механические свойства горячепрессованных образцов на основе Al_2O_3 (с содержанием в их исходной смеси, соответственно, 10 и 30 % синтезированной лигатуры).

Результаты измерений показывают, что с увеличением содержания лигатуры в составе исходной смеси при спекании возрастает плотность образца, а значения твердости и трещиностойкости отличаются незначительно. Сочетание повышенных значений твердости и трещиностойкости полученной алю-

мооксидной керамики дает возможность использовать ее в качестве материала для режущих инструментов. В частности, на основе полученных образцов были изготовлены сменные многогранные пластины, которые были использованы для обработки закаленной стали ШХ15, имеющей твердость $HRC = 62-64$.

Таблица 2

Механические характеристики горячепрессованных образцов

№ п/п	Состав исходной смеси	Механические характеристики			
		Плотность ρ , г/см ³	Твердость HRA	Твердость HV ₁₀ , ГПа	Трещиностойкость K _{1с} , МПа·м ^{1/2}
1	90% Al ₂ O ₃ + 10 % лигатуры	3,8	89,6	17,8	6,4
2	70 % Al ₂ O ₃ + 30 % лигатуры	4,3	91,7	17,3	6,3

Испытания проводили в следующем режиме: $V = 55, 100$ м/мин; $S = 0, 05$ мм/об, $t_{рез} = 0,5$ мм, $HRC = 62-64$ (где: V – скорость резки; S – подача резки; t – ее глубина). В начале процесса резки износ пластин практически не наблюдается, а потом возникают мелкие сколы. Согласно литературным данным [9], износ режущего керамического материала по задней грани считается критическим при достижении величины 0,4 мм. Результаты испытаний (табл. 3) показали, что лучшими характеристиками обладает керамика, содержащая 30 % лигатуры, так как в процессе горячего прессования удалось достичь более высокого значения плотности керамики (4,33 г/см³). Следует также отметить, что значения критерия износа таких марок керамики, как силинит Р, силинит Р1 и ВOK71, при аналогичных режимах резки находятся в пределах 0,05–0,08, а поэтому можно констатировать, что режущие свойства полученной керамики не уступают свойствам известных марок режущей керамики.

Керамика, содержащая 10 % лигатуры, имеет высокодисперсную структуру, но закрытая пористость образца, о которой свидетельствует невысокая плотность данной керамики (3,84 г/см³), оказала влияние на ее режущие свойства, а поэтому при одинаковых режимах резки происходит скол задней стенки образца.

Таблица 3

**Результаты испытаний режущих свойств горячепрессованной
алюмооксидной керамики при добавлении высокодисперсной лигатуры**

№ п/п	Состав исходной смеси	Скорость резания, об/мин				
		50			100	
		1,5 мин	2 мин	15 мин	2 мин	2,5 мин
Износ h ₃ , мм						
1.	70 % Al ₂ O ₃ + 30 % лигатуры	0,03	0,05	0,07	—	0,1

Выводы

Композиционный порошковый продукт, полученный путем восстановления оксида вольфрама наноразмерным нестехиометрическим карбидом кремния, способствует формированию матричной алюмооксидной керамики с вы-

соким уровнем характеристик – за счет легирования зерен и образования многокомпонентных дисперсных эвтектик.

Горячее прессование оксида алюминия при добавлении синтезированных композиционных порошковых продуктов (лигатур) приводит к формированию поликристаллического состояния с высоким уровнем прочности зерен, который превышает прочность монокристаллического состояния электрокорундовых зерен.

Созданные композиты на основе оксида алюминия демонстрируют высокие режательные характеристики при обработке закаленных легированных сталей, причем эти характеристики превышают свойства режущего инструмента на основе нитрида кремния.

Вивчено процеси взаємодії в системі (SiC–C)–WO₃ при високотемпературному нагріванні. Досліджено фазовий склад, структуру та характеристики отриманої високодисперсної порошкової композиції (лігатури). Створену гарячепресовану кераміку зміцнено синтезованою лігатурою. Розглянуто практичне застосування отриманого матеріалу в якості ріжучого інструменту.

Ключові слова: нестехіометричний карбід кремнію, оксид вольфраму, лігатура, гаряче пресування, міцність зерен, ріжучі пластини.

The processes of interaction in the system (SiC–C)–WO₃ at high temperature have been studied. The phase composition, structure and characteristics of the prepared finely divided powder composition (ligatures) have been investigated. Created hot-pressed alumina ceramic was reinforced by synthesized ligature. Practical using the material obtained as a cutting instrument have been reviewed.

Keywords: non-stoichiometric silicon carbide, tungsten oxide, ligature, hot pressing, grain strength, cutting inserts.

1. Самсонов Г. В. Свойства, методы получения и области применения тугоплавких карбидов и сплавов на их основе / Г. В. Самсонов, Т. Я. Косолапова, Л. Т. Домасевич. – К.: Наук. думка, 1974. – 208 с.
2. Високотемпературные карбиды: сб. статей. – К.: Наук. думка, 1975. – 192 с.
3. Карбиды и сплавы на их основе: сборник. – К.: Наук. думка, 1976. – 121 с.
4. Гадзыра Н. Ф. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния / Н. Ф. Гадзыра, Г. Г. Гнесин, А. А. Михайлик // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9/10. – С. 15–18.
5. Давидчук Н. К. Получение композиционного порошкового материала восстановлением оксида хрома нестехиометрическим карбидом кремния и его практическое применение // Современные проблемы физического материаловедения: сб. тр. ИПМ НАН Украины. – 2013. – № 22. – С. 16–34.
6. Скороход В. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / В. В. Скороход, Ю. М. Солонин, И. В. Уварова. – К.: Наук. думка, 1990. – 246 с.
7. Лебухова Н. Ф. Углетермическое восстановление вольфраматов кобальта и никеля / Н. Ф. Лебухова, Н. В. Карпович // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 357–362.
8. Курлов А. С. Карбиды вольфрама: структура, свойства и применение в твердых сплавах / А. С. Курлов, А. И. Гусев. – Springer: Ser. «Materials Science», 2013. – 253 с.
9. Гнесин Г. Г. Керамические инструментальные материалы / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова, Г. Д. Ронталь и др. – К.: Техника, 1991. – 388 с.

УДК 536.2:678.686

Д. Л. Старокадомский

**КОМПОЗИТЫ ЭПОКСИПОЛИМЕРА С 50 МАС.% ГИПСА,
ЦЕМЕНТА И МЕЛА: ОЦЕНКА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ,
ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И МИКРОСТРУКТУРЫ**

Актуальность исследования высоконаполненных эпоксидных композитов с дешёвыми наполнителями обусловлена удорожанием эпоксидных смол и высоким спросом на подобные композиты со стороны ряда отраслей. В качестве модельных высоконаполненных композитов взяты смеси с 50 мас.% гипсов (3–5 марок), цемента и мела. Установлено образование в сетке композита дополнительных структур наполнителя, которые отнесены к продуктам кристаллизации гипсов и цемента под действием примесной и атмосферной воды.

Исследование прочности наполненных композитов показало существенный рост прочности при изгибе (в 2–2,3 раза, для наполнения мелом – в 1,4 раза), адгезии при отрыве (для гипсов), а в случае с цементом – также и на сжатие (на 10–12 %) и адгезию при сдвиге. Стойкость к истиранию снижается во всех исследованных случаях (на 10–20 %). Наименее выражены усиливающие эффекты при наполнении мелом, что можно объяснить его гигроскопичностью и неспособностью формировать собственные водоотверждаемые структуры в композите.

Стойкость к физически агрессивной среде (на примере ацетона) после наполнения существенно вырастает во всех случаях наполнения.

Ключевые слова: эпоксидный композит, наполнитель, гипс, цемент, мел.

Введение

Полиэпоксидные и полиэфирные компаунды и покрытия с большим содержанием дешёвых неорганических вяжущих (гипс, цемент, глины) и наполнителей (мел, шлаки) довольно широко применяются с момента появления коммерческих образцов эпоксидных смол. Хорошо известны такие сферы их применения, как наливные полы, автошпатлёвки, холодные сварки и производство штампованных/формованных изделий.

К примеру, в строительной практике известны достоинства наливных полимербетонных полов. Согласно источнику [1], введение большого количества наполнителя (до 85 %) позволяет резко снизить коэффициент линейного расширения покрытия, приблизив его к соответствующему показателю бетонного основания. Именно поэтому при изменении температуры в зоне контакта покрытия с основанием практически не возникают напряжения (которые, как правило, и являются причиной трещинообразования и отслоения малонаполненных полимерных покрытий) [1].

Вместе с тем, несколько отстаёт от темпов практического применения уровень научного изучения таких составов, результаты которого, как правило, накапливаются в непубликуемых архивах целого ряда профильных фирм и лабораторий. Как результат, на сегодня имеется не так много соответствующей научной и прикладной литературы [2–7], и в т.ч. в отечественной (как советского, так и постсоветского периодов) периодике: из соответствующих примеров можно упомянуть нашу работу [2], работы А. И. Саматадзе и Д. А.

© Старокадомский Дмитрий Львович, кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины; 03164, Генерала Наумова, 17; т. (044) 422-96-04; ф: (044) 424-35-67; e-mail: info@isc.gov.ua

Дрожжина [3–6], а также монографию А. А. Ищенко [7] (но лишь отчасти, так как она больше посвящена металлонаполненным эпоксидам).

Исходя из сложившейся ситуации, одной из главных целей этой нашей публикации является хотя бы частичное восполнение образовавшегося пробела. Также, представляло интерес выяснить, как могут отличаться свойства полиэпоксида при наличии 50 мас.% вышеупомянутых наполнителей – т.е. при концентрации, близкой к пределу текучести наполненной жидкой композиции. При этом мотивация к решению поставленной задачи усиливалась еще и тем, что в целом сохранение (а тем более усиление) большинства механических и стойких свойств при таких наполнениях было бы очень полезным в целях экономии дорогих компонентов полиэпоксидного связующего в разных отраслях промышленности, а также в сферах проведения различных ремонтных работ и бытового обслуживания населения.

Материалы и методики выполнения работы

Как связующее использовали наполненные/ненаполненные отвержденные образцы на основе состава «ЭД-20» («Ероху 520», производства Чехии) + 12,5 мас.% «ПЭПА», а в качестве наполнителя – разные виды гипса (торговых марок «Гипсовик», «Полимин» и «Столяров»), цемент (марки «Столяров») и мел.

Отверждение композиций проводили путём смешивания компонентов без вакуумирования. Доотверждение пластин проводили через 3–10 дней – при 75±5 °С на протяжении 2 часов.

Испытаниям на сжатие (с учётом ГОСТ 4651-68) подвергали цилиндры образцов диаметром 6,5 мм и высотой 10–12 мм (пресс «L. Shopper»). Испытаниям на адгезионный отрыв (по ГОСТу 14760-69) подвергали склейки металлических «грибков» диаметром 2,2 см на испытуемом связующем (на установке «УММ-10/Армавир»), причем все округления, и в т.ч. при усреднениях, делались в сторону большего, а наименьшие 1–2 значения не учитывались. Испытаниям на изгиб (с учётом соответствующих ГОСТов) подвергали образцы размером 12×60×2 мм на базе 40 мм. Уровень истирания композитов измеряли путем изменения массы образца из-за протираания его цилиндра наждачной бумагой Р180. Термообработку всех образцов с целью проведения прочностных испытаний осуществляли при 75 °С в течение 2 часов.

При испытаниях стойкости в агрессивных средах линзовидные таблетки помещали в ацетон или концентрированную азотную кислоту. Изменение массы фиксировали гравиметрически, при этом время до перехода во вспененное состояние в этой кислоте принимали как «время жизни» образца.

Результаты исследований и их обсуждение

Визуальные (в т.ч. макровизуальные) эффекты. Визуально композиты, кроме серо-чёрного состава с цементом, представляют собой грязно-жёлтые вязко-текучие массы (рис. 1, 2). В целом технологический характер их отверждения не отличается от присущего ненаполненной смоле.

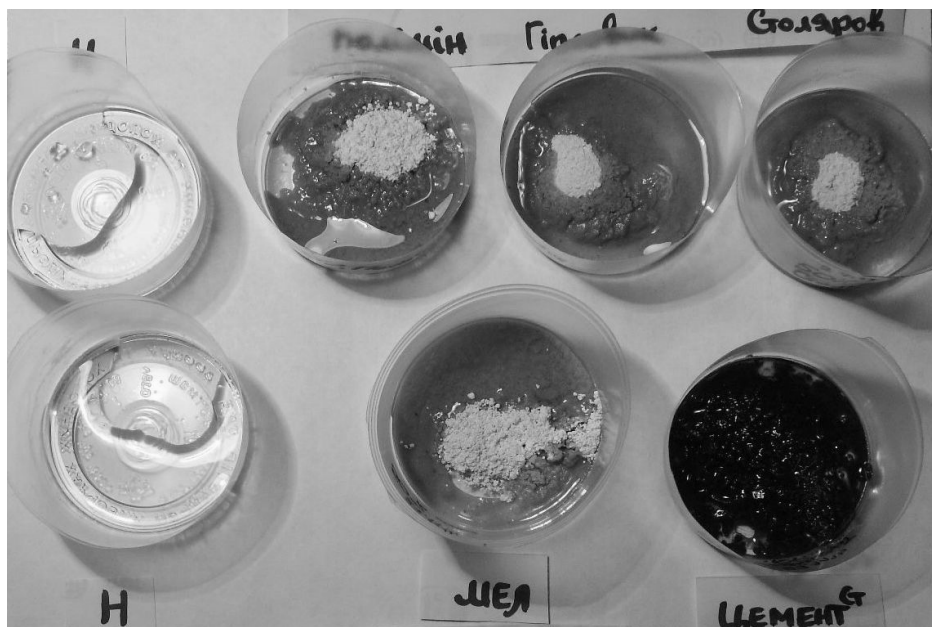


Рис. 1. Вид образцов после 3 дней выдержки без перемешивания: Н – ненаполненная смола, «мел» – смола с мелом, «цемент» – с цементом, остальные образцы – с гипсом различных торговых марок



Рис. 2. Вид перемешанных образцов до введения отвердителя

Микроскопические исследования. Они демонстрируют наличие в ненаполненной смоле различаемых при увеличении в 150–400 раз небольших полупрозрачных неоднородностей с размерами 5–10 мкм (рис. 3). После отверждения возможно их становление как центров структурообразования в полимере сферолитов и т.п.

В целом после наполнения хорошо заметна только структура наполнителя, но у мела упорядоченность частиц не просматривается, а заметны лишь их неоднородности и уплотнения (рис. 3).

У всех испытанных гипсов заметны (при увеличении в 100 раз) шерстеподобная упорядоченность из фрагментов среднего размера от 5 до 20 мкм и включения воздуха.

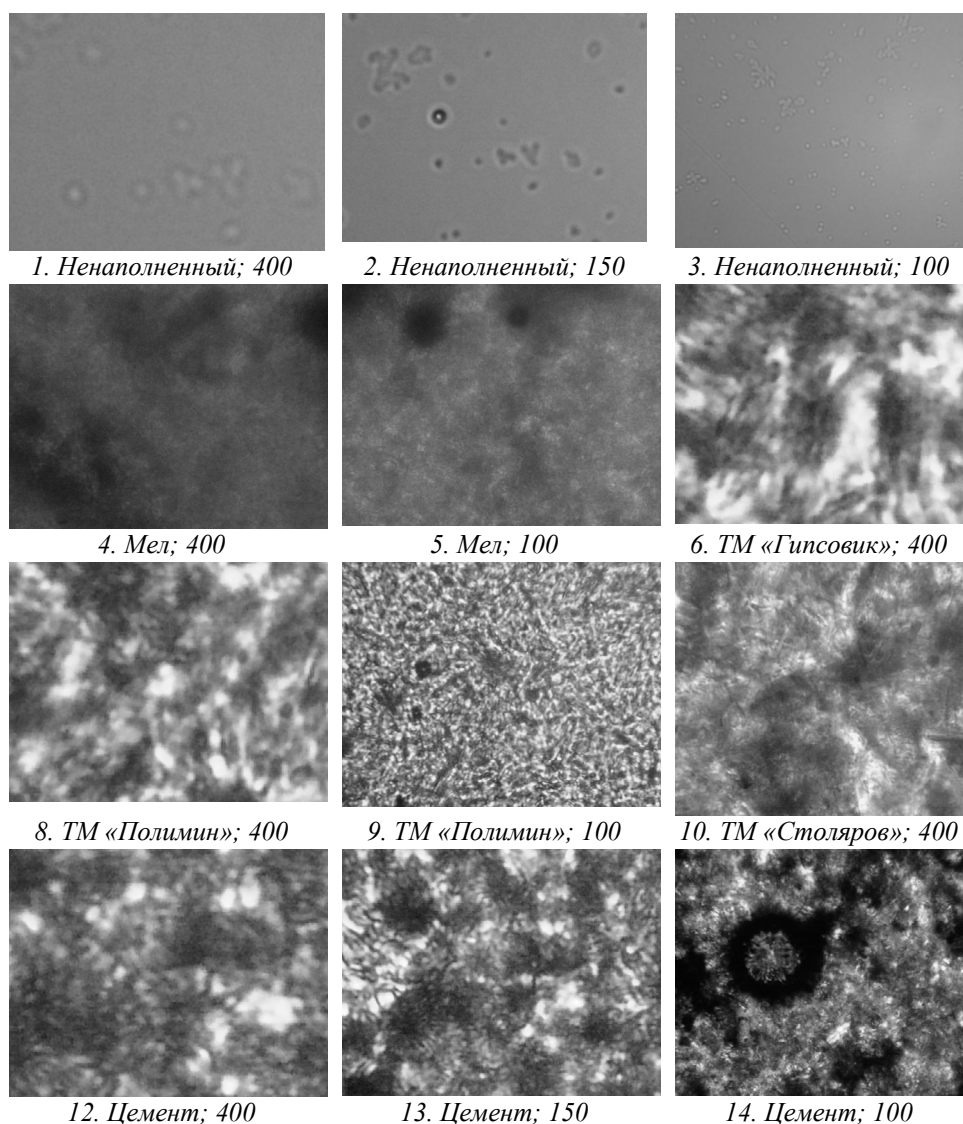


Рис. 3. Микрофото смолы с 50 мас.% наполнителей (число рядом с наполнителем указывает увеличение в: 100 (длина экрана соответствует 70:100 = 0,7 мм); 150 (экран 70:150 $\approx$ 0,47 мм); 400 (40:400 = 0,1 мм) раз)

Прочность при сжатии. Из испытаний видно, что введение гипсов не способствует повышению показателя прочности при сжатии и даже приводит к небольшому его снижению. Ещё хуже эффект от наполнения мелом, что может быть обусловлено гигроскопичностью последнего и отсутствием структу-

роообразования в смоле (как это видно из микроскопии на рис. 2, фото 4 и 5). И напротив, введение цементной пыли позволяет сравнительно заметно повысить прочность при сжатии (табл. 1 и 2). Это согласуется с появлением крупных зон (до 0,1 мм на рис. 2, фото 14) дополнительного структурирования в цементном композите (что видно из микроскопии там же на фото 14).

Таблица 1

**Значения разрушающей нагрузки испытаний прочности при сжатии
изготовленных при 25 °С и термообработанных образцов**

Шифр	Наполнитель	Значения разрушающей нагрузки, кгс/см ²	Усреднено	Δ +-%	в % к Н
Н	Ненаполненный	400хр.-420 ⁴⁴⁰ -450 ⁵⁹⁰ -450 (все бочкуются)	440	6-2	-
Ги	50%-ый «Гипсовик»	370-400хр.-405ч-410ч-435ч-455ч	420	5-8	96
ГС	50%-ый гипс «Столяров»	370пр.-380пр.-390-400-400-410-425	400	5-6	91
Цем.	50%-ый цемент «Столяров»	410пр.-435(разрушение с искривлением)-440пр.-455пр.-500пр.-500-565пр.	480	9-15	110

Примечание: цилиндры имеют $D = 6,5$ мм, $n = 9-15$ мм. Курсивом указывается неучитываемое при усреднении значение. Индекс показывает значение предела окончательного разрушения (для Н, в случае текучести нагружаемого образца). Значения разброса Δ +-% рассчитываются в сравнении с минимальным и максимальным из полученных значений. Обозначения после цифр нагрузки: хр. – хрупкое разрушение (с разлетом остатков образца); ч – разлом по диагонали Чернова-Людерса; пр. – продольные разломы образца

Таблица 2

**Значения разрушающей нагрузки испытаний прочности при сжатии
изготовленных при 17 °С и термообработанных образцов**

Шифр	Наполнитель, 50 мас. %	Значения разрушающей нагрузки, кгс/см ²	Усреднено	в % к Н
Н1	Нет	390-430-430	420	100
Н2	Нет	420-420	420	100
Ги	ТМ «Гипсовик»	340-460	420	100
ГС	ТМ «Столяров»	370-400-410	395	94
ГП	ТМ «Полимин»	380-440-460	430	102
Цем.	ТМ «Столяров»	400-500-500	470	112
Мел	-	330-370	350	83

Примечание: цилиндры имеют $D = 6,5$ мм, $n = 9-15$ мм; Н1, Н2 – ненаполненные образцы

Характер разрушения композитов после наполнения изменяется, отображая переход образцов из пластического (для ненаполненных образцов) в упругое состояние. Так, ненаполненные образцы сперва сжимаются (бочкуются), а по достижении предела пластичности – разрушаются с образованием множества продольных трещин. Окончательно же разрушенный образец представляет собой сильно погнутый и искажённый цилиндр с множеством трещин и сколов (рис. 4).

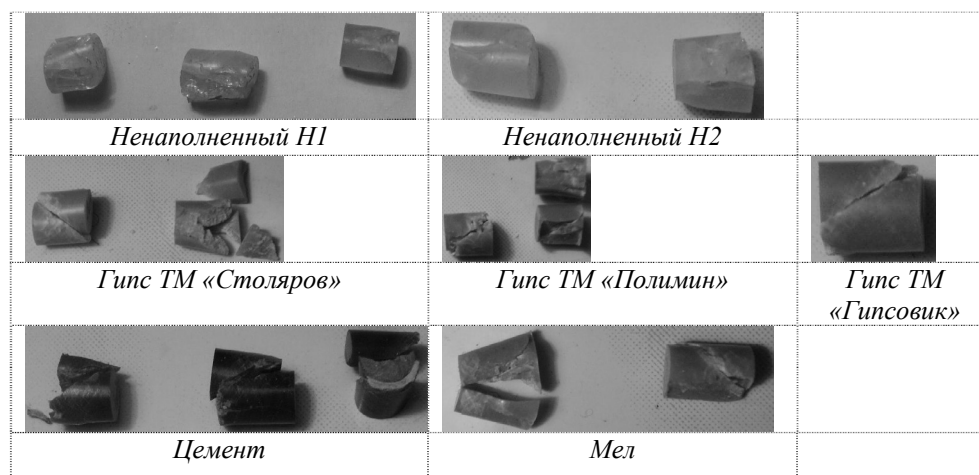


Рис. 4. Вид разрушенных сжатием цилиндров композитов

После наполнения гипсами и мелом разрушение происходит с образованием диагонали Чернова–Людерса (реже – продольного разлома, как на рис. 4). Это показывает качественное преобразование структуры композита в упругую непластичную – что, в свою очередь, приводит к изменению показателя модуля упругости. Таким образом – несмотря на практическую неизменность уровней нагрузки и разрушения при сжатии – 50%-ое наполнение гипсами и цементом приводит полиэпоксид в новое композитное состояние, которое в т.ч. исключает возможность пластической текучести при нагрузке.

Таблица 3

Прочность при изгибе для образцов с 50 мас.% наполнения

Шифр	Наполнитель	Разрушающая нагрузка σ , кгс/мм ²	в % к σ_H	Модуль $E \cdot 10^3$, кгс/см ²	Рост, в % к E_H
Н1	Ненаполненный, № 1	-	-	31	-
Н2	Ненаполненный, № 2	2,8	-	41	-
Н _{уср}	Усредненное по Н	2,8	100	36	100
Г	Гипс ТМ «Гипсовик»	5,6	200 (в 2 раза)	81	225 (в 2,25 раза)
П	Гипс ТМ «Полимин»	6,0	214 (в 2,14 раза)	83	231 (в 2,31 раза)
С	Гипс ТМ «Столяров»	-	-	78	217 (в 2,17 раза)
И	Стомат. гипс (Италия)	4,8	171 (в 1,74 раза)	71	197 (в 1,97 раза)
S	«СатенГипс» (Турция)	7,0	250 (в 2,5 раза)	76	211 (в 2,11 раза)
М	Мел	4,8	171 (в 1,74 раза)	51	142 (в 1,42 раза)
Цем.	Цемент «Столяров»	7,8	279 (в 2,79 раза)	81	225 (в 2,25 раза)

Прочность при изгибе. Испытания показали, что прочность при изгибе существенно возрастает после наполнения (в наименьшей мере это выражено, как видно из табл. 3, для мела, который не образует каких-либо заметных структур в смоле, т.е. действует как типичный инертный наполнитель): так, при наполнении гипсами имеет место не менее чем двукратное повышение показателей. Это, очевидно, обусловлено образованием собственных каркасных структур из кристаллитов (возможно, вследствие отверждения, происходящего по причине взаимодействия с примесной и атмосферной водой). И ещё в большей мере возрастает прочность при изгибе в процессе наполнения цементом: согласно данным микроскопии (рис. 3), последний образует наиболее мощные собственные структуры в смоле.

Таким образом, введение в смолу в больших количествах водоотверждаемых наполнителей позволяет существенно повысить один из базовых показателей прочности (степень упрочнения композита зависит от марки гипса).

Адгезия к стеклопластику при сдвиге. Из полученных данных следует (табл. 4), что 50 мас. %-ое наполнение не приводит к существенному изменению показателя адгезии, а его незначительное улучшение имеет место лишь в случае цемента. Кроме того, наполнение приводит к снижению разброса данных, которое свидетельствует о выравнивании наполнителем напряжений в композите.

Таблица 4

Значения разрушающей нагрузки с доверительными интервалами на клеевой срез (сдвиг при разрыве) стеклопластиковой склейки

Шифр	Наполнитель	Значения разрушающей нагрузки, кгс/см ²	Усреднено	Δ +-%	в % к Н
Н	Ненаполненный	230–245–260–290–320	280	15–15	100
Ги	50%-ый гипс ТМ «Гипсовик»	250–250–260–275–310	270	7–15	96,5
ГС	50%-ый гипс ТМ «Столяров»	250–260–270–300	280	7–7	100
Цем.	50%-ый цемент ТМ «Столяров»	250–265–265–290–320–325	295	10–10	105

Примечание: площадь нахлеста 2×1,5 см. Результаты приведены в порядке увеличения

Истирание композитов. Во всех случаях наполнение приводит к заметному ухудшению у композитов стойкости к истиранию, что видно из роста последнего (табл. 5) по сравнению с аналогичным показателем у ненаполненных образцов. Этому есть вполне очевидные объяснения: все используемые наполнители не являются абразивами, напротив – материалы с их применением сами нуждаются в абразивном усилении (например, песком). Так, гипс и мел, как известно, занимают одну из самых низших ступеней твёрдости (2-го порядка) по шкале Мооса, уступая лишь тальку, пирофиллиту, графиту и другим слоистым минералам. Кроме того, вязко-пластичное состояние ненаполненного полиэпоксида позволяет эффективно сопротивляться истиранию, тогда как этого лишены хрупкие и упругие 50%-но наполненные композиты. Следовательно, следует отметить, наоборот, слишком умеренное снижение их стойкости к истиранию после наполнения.

Таблица 5

Истирание композитов после 40 проходов по 10 см наждачной бумаги P180

Шифр	Наполнитель	Значения истирания, мг	Усредненно	в % к Н	Эффект
Н2	Ненаполненный, № 2	78–79–85	81		-
Н3	Ненаполненный, № 3	80–84	82		-
Н _{уср}	Усредненно по двум Н	-	82	100	Стандарт сравнения
Ги	50%-ый гипс ТМ «Гипсовик»	92–103	97	118	Хуже на 18%
ГС	50%-ый гипс ТМ «Столяров»	90	90	110	Хуже на 10%
П	50%-ый гипс ТМ «Полимин»	80–100	90	110	Хуже на 10%
Ц	50%-ый цемент ТМ «Столяров»	95–100	98	120	Хуже на 20%
М	Мел	75–100	90	110	Хуже на 10%

Адгезия (к стали) при отрыве. Из табл. 6 следует, что наполнение гипсами способно (хоть и не всегда) существенно повысить адгезию композита к стальной поверхности при испытании на отрыв. И напротив, наполнение мелом дает ослабляющий эффект.

Таблица 6

Приблизительная прочность (нагрузка при разрушении, погрешность измерения $\pm 20\%$) адгезии к стали при испытании образца на отрыв

	Ненап.	«Гипсовик»	«Столяров»	Мел
Нагрузка усредненно, кгс	460	700	480	420
в % к Н (Н=100%)	100	+52 %	+4 %	-9 %

Примечание: речь идет о нагрузке при разрушении; погрешность измерения составляет $\pm 20\%$

Химическая и термическая стойкость композитов. Проблема набухания в ацетоне. Как известно, ацетон – одна из самых агрессивных сред для эпоксиполимеров [8]. Изделие из такого ненаполненного полимера на базе «ЭД-20» в нашем случае физически разлагается в ацетоне (т.е. растрескивается, не претерпевая химических превращений) фактически за 0,5–1 дня. По нашим данным, эпоксикаучуки на базе смол польского производства, в свою очередь, хоть и существенно более стойки, но также растрескиваются в течение 7–15 дней выдержки. Следовательно, поскольку ацетон и подобные ему растворители продолжают активно использоваться (например, 50 мас.% ацетона содержит жидкость для снятия ногтевого лака), усиление стойкости в нем эпоксиполимера более чем актуально.

Из рис. 5 видно, что наполнение гипсом даёт хороший задел химической стойкости в ацетоне, и особенно при больших наполнениях: максимальная степень набухания после наполнения может снижаться в 3,5–3 раза (до 8–10 % для 50–60 мас.%-го введения наполнителей с 22 % для ненаполненного образца, рис. 5). При этом с ростом наполнения кривая набухания в ацетоне изменяет вид. Так, для ненаполненного и средненаполненных образцов характерен

обширный участок вымывания (или его доминирования по сравнению с набуханием), тогда как при 50 мас.%-ом наполнении этот участок малозаметен, а при 60 мас.%-ом – отсутствует. Это может также свидетельствовать и о том, что плотная структура высоконаполненного композита препятствует вымыванию недоотвержденных продуктов (количество которых, кроме того, уменьшается как минимум вдвое за счёт двойного снижения процентажа смолы).

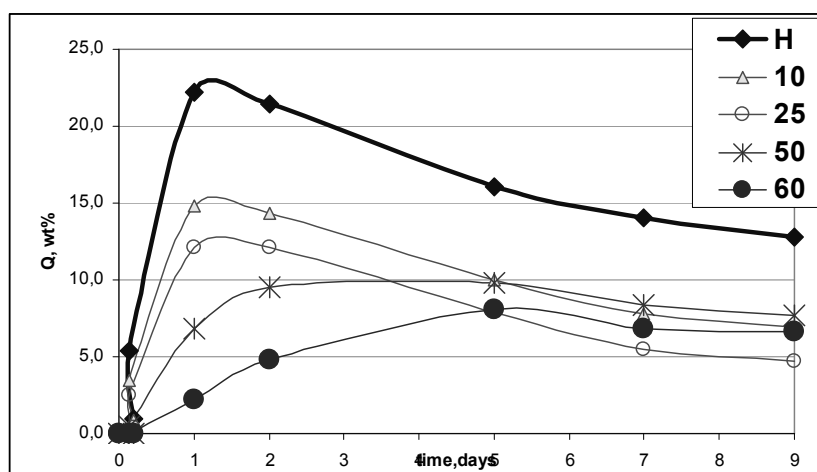


Рис. 5. Кривые набухания в ацетоне композитов без наполнения (Н) и с 10–60 мас.% гипса (ТМ «Гипсовик»)

Таблица 7

Изменение массы образцов с 50 мас.% наполнителей в ацетоне

	Н1	Н2	Н3	Г	С	П	It	S	Цем.	Мел
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,02	4,1	7,8	6,6	2,4	2,9	1,8	2,2	1,4	3,4	2,4
0,06	8,9	10,0	10,8	5,0	6,3	4,2	5,6	3,8	6,3	-
0,17	13,4	14,9	18,7	9,3	10,6	6,1	8,9	6,7	10,9	8,5
1	5,1	2,3	5,4	8,1	6,7	11,6	6,9	7,6	5,7	3,6
2	6,0	4,0	7,2	7,3	6,7	10,8	6,9	7,1	6,3	3,4
4	2,3	0,6	3,6	4,5	4,3	8,3	4,4	4,8	2,9	0,8
9	-0,9	-2,3	0,6	2,4	1,9	6,9	1,7	2,7	0,6	-1,6
Сушка (2 дня)	-6,9	-9,2	-5,4	-2,4	-2,9	2,2	-2,2	-1,9	-4,0	-6,5
Сушка (10 дней)	-11,5	-10,3	-7,8	-3,6	-3,4	0,7	-3,9	-2,7	-5,1	-7,3

Примечание: обозначения: Н1, Н2 и Н3 – ненаполненные образцы различной массы; Г, С, П, It, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столяров», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент

В целом результаты наших исследований дают возможность сделать вывод, что наполнение 50 мас.%-ми гипсов и цементом способствует заметному укреплению стойкости композита к деструктивному действию ацетона (рис. 6; табл. 7). Наполнение позволяет в 1,5–2,5 раза снизить максимальную степень набухания и в 2–3 раза уменьшить процент вымываемого полимера (табл. 7), а в отдельных случаях вообще не допустить вымывания (образец П на табл. 7).

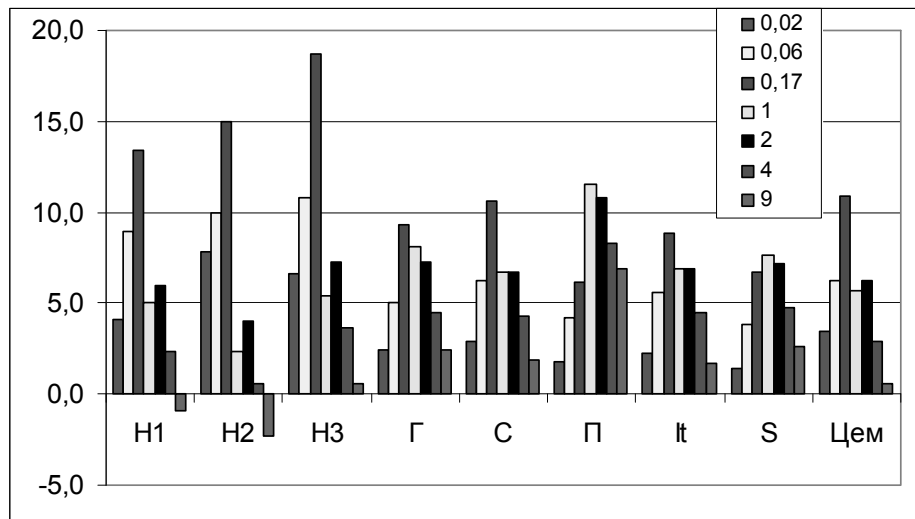


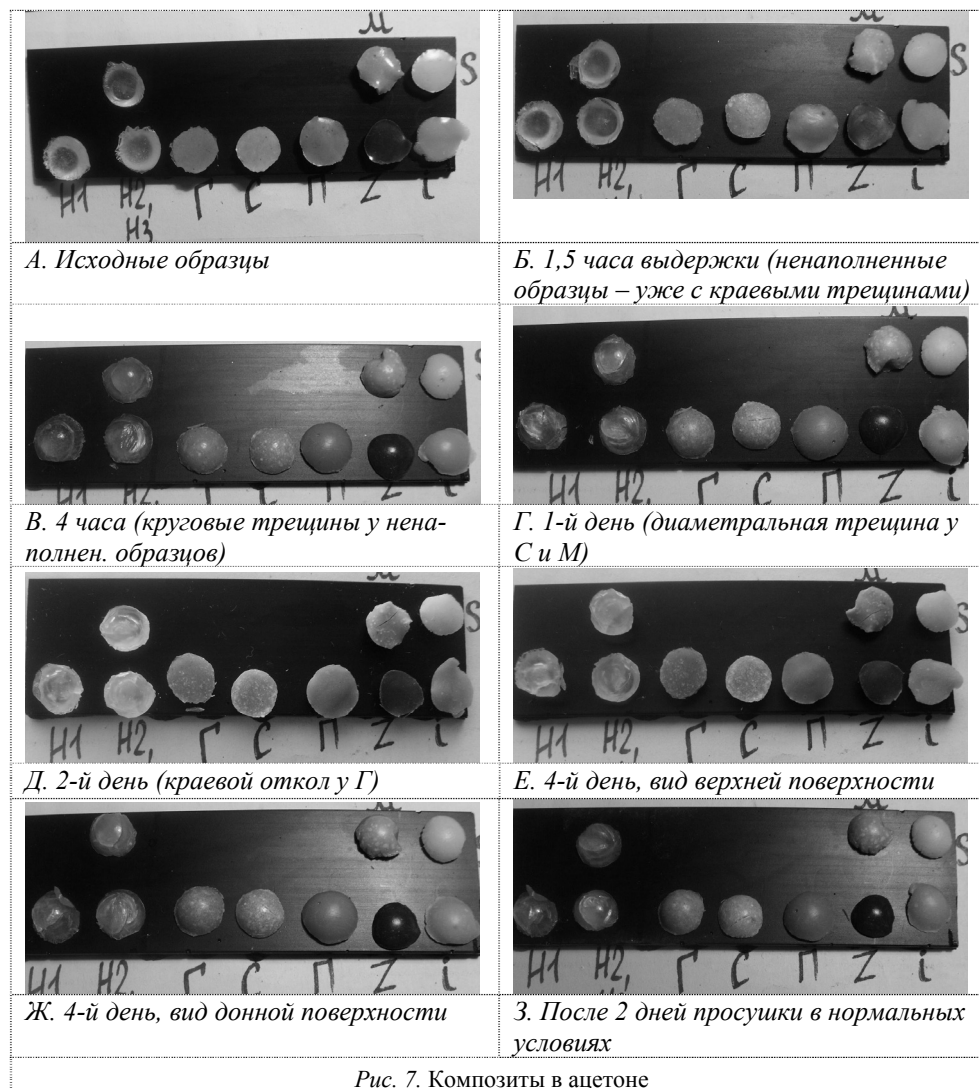
Рис. 6. Гистограмма изменений масс образцов в ацетоне в течение 0,02–9 суток выдержки

Особенно важным нам видится факт неограниченного повышения жизнеспособности наполненных композитов в ацетоне. Так, согласно рис. 7, почти все 50 мас.%-ые композиты (с гипсами разных марок, цементом и мелом) не претерпевали растрескивания и сохраняли не только исходную форму, но и внешний вид. Вместе с тем, справедливости ради следует отметить, что после 1-го дня исследования появляются первые «потери» и у наполненных композитов: например, диаметральные трещины у образцов *С* (гипс ТМ «Столяров», рис. 7, *Г*) и *М* (мел, рис. 7, *Д*); также в 3-х из 4-х взятых наполненных образцов, очевидно, из-за нарушения спайки агрегатов наполнителя с полимерной фазой заметны белые точки (рис. 7, *Г*). Для сравнения: на 4 день исследования заметно явное порыжение одного из ненаполненных образцов, а все они имеют множественные круговые и хордовые трещины. Фактически эти образцы представляют из себя набор скреплённых отдельных кусков и о какой-то их функциональной пригодности говорить уже некорректно. В свою очередь, наполненные композиты никаких существенных изменений не претерпевают, а четыре из них – *З* с цементом, *П* с гипсом *П*, *и* с модельным гипсом и *С* с сатен-гипсом *С* – визуально вообще не изменились (рис. 7).

Таким образом, после 50 мас.%-го наполнения гипсами, цементом и мелом, мы видим существенное укрепление структуры композита и его стойкости к набуханию в таком агрессивном полярном растворителе, как ацетон.

Стойкость композитов к окисляющей и кислой среде. Набухание в сильнокислом окислителе моделировалось на примере концентрированной азотной кислоты (КА), известной как наиболее агрессивный окислитель для полиэпоксидов [5]: по нашим данным, для полимеров на основе «ЭД-20» время жизни в КА (при нормальных условиях) составляет 10–20 дней, а для эпоксикаучука – менее семи.

Как видно из табл. 8, влияние наполнения на «время жизни» композита (т.е. время перехода из цельного состояния в вязкое или вспененное), как правило, отрицательное. Ненаполненный аналог выдерживает в КА до 20 суток, тогда как большинство наполненных композитов разлагается уже на 15-й день. Следовательно, наполнение не позволяет повысить «время жизни» в КА: у наполненного полимера оно чуть меньше, чем у ненаполненного.



Таким образом, структуризация композита наполнителем делает его менее стойким к жидкофазному окислению, причем изменяется характер разложения: ненаполненные образцы деструктируют без вспенивания, «расплываюсь» на 16–17-й день, тогда как наполненные вспениваются на 15–16-е сутки.

Таблица 8

«Время жизни» образцов в концентрированной азотной кислоте

Образец	H1	H2	H3	Г	Z	П	It	S	С
Дней	17	17	17	16	16	16	15	15	15
Характер разложения	размазан	размазан	размазан	вспени	вспени	вспени	вспени	вспени	вспени

Примечание: обозначения: H1, H2 и H3 – ненаполненные образцы различающейся массы; Г, С, П, It, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столяр», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент

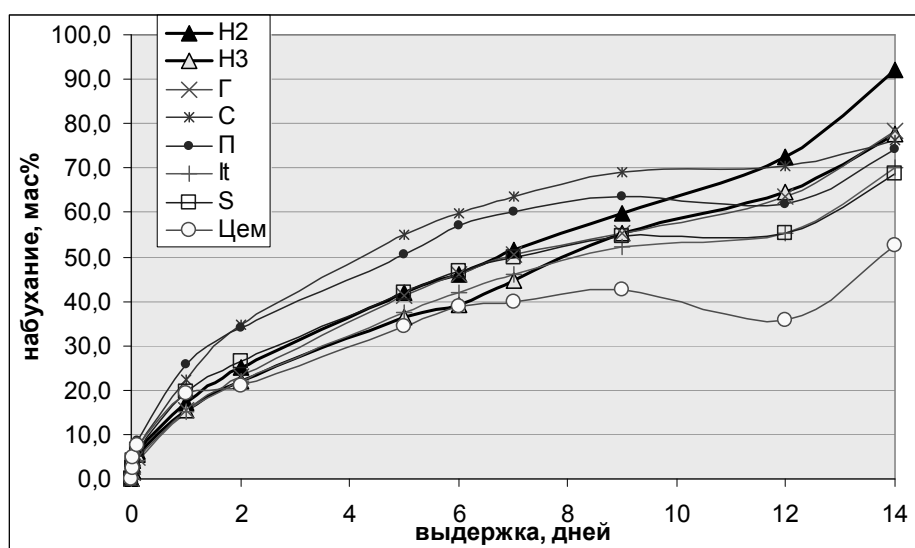
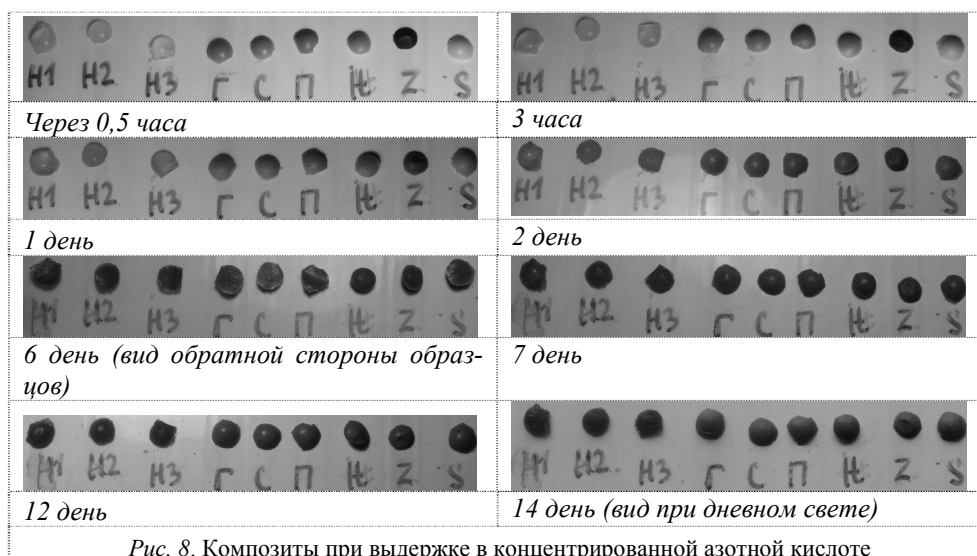


Рис. 9. Набухание композитов в концентрированной азотной кислоте: H2 и H3 – идентичные ненаполненные образцы (массой 62 и 69 мг); Г, С, П, И, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столяров», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент

Как видно из рис. 9, наполнение гипсами несколько меняет характер кривой набухания. Так, ненаполненные композиты после резкого роста набухания в первый день в дальнейшем показывают его почти линейный рост, тогда как композиты с гипсами и цементом после 9 дня выдержки показывают плато квазинасыщения, после которого на 12-й день набухание возобновляется (рис. 8). Существенного же снижения набухания после наполнения не наблюдается, а в ряде случаев (композиты Г и С на рис. 8) степень набухания возрастает, причем заметное усиление стойкости к нему после 6 суток выдержки демонстрирует только композит с цементом – хотя и он имеет меньшее «время жизни», чем ненаполненные аналоги (табл. 8).

Стойкость композитов к воспламенению. Как видно из табл. 9, наполнение существенно (в 2–2,5 раза) повышает стойкость композита к открытому огню. При этом видится важным, что, в отличие от разгорающегося через 2 секунды (т.е. сразу и быстро) ненаполненного полимера, при наполнении большинством гипсов и цементом даже через 5 с композиция не способна самостоятельно разгореться, так как требуется большее (до 7 секунд) время выдержки у огня. В свою очередь, мел, в отличие от водоотверждаемых наполнителей, не даёт столь существенного эффекта: увеличивается только лишь время самостоятельного разгорания образца (табл. 9).

Таблица 9

Стойкость к воспламенению от открытого огня

Образец	Н1	Н2	Г	Цем.	П	It	S	С	Мел
Время, секунд	2	2	5,5	3,5	5	5	3,5	5	4
Характер разложения	разгор.	разгор.	затух.	затух.	затух.	разгор.	затух.	затух.	разгор.
Время, секунд	-	-	6–7	5–6	6–7	-	5	6–7	-
Характер разложения	-	-	разгор.	разгор.	разгор.	-	разгор.	разгор.	-

Примечание: Н1, Н2 и Н3 – ненаполненные образцы различающейся массы; Г, С, П, It, S – гипсы, соответственно, торговых марок «Гипсовик», «Столярков», «Полимин», «ItalmodelGips» (Италия) и «SatenGips» (Турция); Цем. – цемент; разгор. – самостоятельно разгорается после удаления огня; затух. – затухает после его удаления

Выводы

Установлено, что наполнение эпоксидной смолы гипсами различных марок, цементом и мелом приводит к формированию вязкотекучих композитов: как правило, серо-зелёного, а в отдельных случаях – белого или жёлтого у образцов с декоративными гипсами и чёрного (с цементом) цветов. Технология же их отверждения (время, количество необходимого отвердителя и пр.) идентична используемой для ненаполненной смолы.

В свою очередь, проведенные микроскопические исследования дали возможность обнаружить существование уже перед отверждением в композитах с гипсом и цементом упорядоченных дендритоподобных структур, которое, очевидно, обусловлено способностью к отверждению этих наполнителей под действием следов воды (тогда как в композите с мелом такие структуры с использованием микроскопии не обнаружены). Их присутствие может быть дополнительным фактором упрочнения композита – с учетом также и необходимости удаления имеющейся в объёме его смолы (и в т.ч. в воздушных включениях) воды.

Кроме того установлено, что наполнение способно привести к упрочнению композитов, и в особенности это наблюдается для прочности при изгибе, когда ее рост составляет 50 % для мела и 100–130 % для гипсов и цемента. Имеется и значительный потенциал для повышения адгезионной прочности к: стали – для гипсов; стеклопластику – для цемента, а также прочности при сжатии (для цемента). Стойкость же к истиранию после наполнения всеми исследованными дисперсиями закономерно снижается на 10–20%.

Также установлено, что стойкость к химически и физически агрессивным жидким средам после наполнения изменяется неоднозначно. В частности, стойкость к такому физически агрессивному растворителю, как ацетон, кардинально улучшается (нет разрушения композита и падает уровень набухания). При этом существенное снижение объема вымывания ацетоном жидкой (недоотвержденной) фазы композита свидетельствует о росте общей степени конверсии полимера после наполнения. И, кроме того, установлено, что стойкость в сильноокислой окисляющей среде (которую в наших исследованиях моделировало «время жизни» в концентрированной азотной кислоте) несколько падает после наполнения, а именно с 17 до 15–16 суток, причём соответствующее разложение композита с тем или иным наполнителем происходит путём вспенивания, тогда как ненаполненного – расплыванием.

Результатом наших исследований также стало формулирование положения о том, что именно наполнение композитов гипсами и цементом приводит к существенному повышению огнестойкости. Время самовозгорания упомянутых композитов возрастает в 2–2,5 раза – примерно с 2 до 5 секунд, а для введения в состояние разгорания требуется до 7 секунд, тогда как мел как наполнитель даёт менее выраженный эффект.

Таким образом, наполнение гипсами и цементом в количестве 50 мас.% позволяет получить композиты с приемлемо заданными или же существенно улучшенными прочностными параметрами и заметно усилить как их огнестойкость, так и стойкость к физическому набуханию.

Актуальність дослідження високонаповнених епоксидних композитів із дешевими наповнювачами зумовлена подорожчанням епоксидних смол і високим попитом на такі композити з боку низки галузей. Як модельні високонаповнені композити взято суміші з 50 мас.% гіпсів (3–5 марок), цементу і цегли. Встановлено утворення у сітці композиту додаткових структур наповнювача, які віднесено до продуктів кристалізації гіпсів і цементу під дією домішкової та атмосферної води.

Дослідження міцності наповнених композитів показало суттєве зростання міцності на згин (у 2–2,3 разу, для наповнення крейдою – в 1,4 разу), адгезії при відриві (для гіпсів), а у випадку з цементом – також і на тиск (на 10–12 %) та адгезію при зсуві. Стійкість до стирання знижується в усіх досліджених випадках (на 10–20 %). Найменш вираженими є посилюючі ефекти при наповненні крейдою, що можна пояснити його гігроскопічністю та нездатністю формувати власні водоотверджені структури у композиті.

Стійкість до фізично агресивного середовища (на прикладі ацетону) після наповнення істотно зростає в усіх випадках наповнення.

Ключові слова: епоксидний композит, наповнювач, гіпс, цемент, крейда.

An actuality of investigations for epoxide composites with inexpensive fillers is a result in rise in the cost of epoxy resin and merchantability to such composites from the side of different industry. As a model high-compounded composites were taken the mixes with 50 mass.% gypsum (3–5 grades), cement and chalk. Formation of additional structures of filler in composite net which can be considered as products of crystallization of gypsum and cement under influence of water admixtures have been established.

Investigations of durability for filled composites were shown essential increase of durability under bend (2–2.3 times for gypsum and 1.4 times for chalk), adhesion under tearing (for gypsum) as well as under pressing (10–12 %) for cement and adhesion under shear. Durability into attrition decreases under all the investigated cases (10–20 %). Effects are minimal under filling by chalk through its hygroscopicity and inability to form own hardening structures in composite.

Stability in aggressive media (on the example of acetone) after filling increase in all the cases of filling.

Keywords: epoxide composite, filler, gypsum, cement, chalk.

1. *Наливные полимербетонные полы* [Электронный регистр. Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=3950].
2. *Старокадомский Д. Л.* Эпоксиполимерные композиции с 10–75 мас.% гипса: влияние наполнителя на прочность, термо-, химстойкость и оценка перспектив применения / Д. Л. Старокадомский, А. А. Ткаченко, И. И. Гаращенко, В. М. Вер // *Хім. промисловість України*. – № 6. – С. 17–24.
3. *Саматадзе А. И.* Формирование структуры и комплекса свойств полимерных композиционных материалов, получаемых из эмульсий на основе термореактивных олигомеров: диссертация ... канд. хим. наук; специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов. – М.: ИНХС РАН, 2011. – 145 с.
4. *Дрожжин Д. А.* Структура и физико-механические свойства гибридных композиций на основе ненасыщенного полиэфирного олигомера и портландцемента / Д. А. Дрожжин, Л. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнев и др. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 2006. – Т. 49, вып. 3. – С. 16–39.
5. *Саматадзе А. И.* Получение нового композиционного материала путем выращивания наполнителя в матрице олигомера и анализ его механических свойств / А. И. Саматадзе, Д. А. Гурочкин, П. В. Суриков, Л. Б. Кандырин // Тез. докл. III Молодежной научно-технической конференции «Научоёмкие химические технологии – 2009» (Москва, ноябрь 2009 г.). – С. 75–79.
6. *Саматадзе А. И.* Получение полимер-минерального композиционного материала на основе эпоксидного олигомера / А. И. Саматадзе, П. В. Суриков, Л. Б. Кандырин // Тез. докл. XIII Международной научно-технической конференции «Научоёмкие химические технологии – 2010» (Суздаль, июль 2010 г.). – С. 120–124.
7. *Ищенко А. А.* Технологические основы восстановления промышленного оборудования современными полимерными материалами. – Мариуполь, 2007. – 250 с.
8. *Термохимстойкие полимеры: курс лекций*. – Ленинград, 1976. – 30 с.

УДК 541.9:546.04:546.83

В. Ф. Зинченко, В. П. Антонович

ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ С ПОЗИЦИЙ ОКСОКИСЛОТНОСТИ (ОКСООСНОВНОСТИ)

Установлена взаимосвязь направленности твердофазных реакций в оксидных системах и кислотности-основности оксидов. Предложен параметр эффективной электроотрицательности оксидов, на основе которого дана количественная оценка термической прочности сложнооксидных соединений.

Ключевые слова: кислотность-основность, оксидные системы, сложнооксидные соединения, электроотрицательность.

Введение

Кислотность-основность кислородсодержащих соединений в растворе характеризуют, как правило, константами ионизации соответствующих кислот, а также константами гидролиза ионов металлов в солях сильных кислот [1, 2].

В общей форме на сегодняшний день уже сформулированы закономерности изменения в Периодической системе кислотности-основности оксидов и гидроксидов элементов:

- слева направо по периоду ослабевают их основные и усиливаются кислотные свойства;
- сверху вниз по группе уменьшаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов металлов;
- чем выше степень окисления элемента, тем слабее основные свойства его оксида и гидроксида.

Вместе с тем, наблюдаются определенные особенности, обусловленные «предысторией» заполнения электронных оболочек. Так, общеизвестно немонотонное возрастание основных и уменьшение кислотных свойств в рядах оксидов и гидроксидов B–Al–Ga–In и C–Si–Ge–Sn. Эти процессы обусловлены заполнением *3d*-оболочек и соответствующим слабым увеличением размеров катионов, а также резким (по сравнению с Al–O и Si–O) усилением ковалентности связей Ga–O и Ge–O.

Постановка задачи. Методики исследований и их результаты

Определение кислотности-основности. К настоящему времени разработано несколько определений характеристик кислотности и основности соединений (систем). Их достаточно детальный анализ приведен в книгах [3–6].

Определение по Брёнстеду–Лоури (Лоури). В основе этого определения кислотности-основности лежит способность к передаче протона, а именно: кислотность (*A*) – это способность к отдаче протона, а кислота – донор протона; основность (*B*) – это способность к принятию протона, а основание – акцептор протонов. Из данных о сродстве к протону (табл. 1) следует, что наиболее выраженной основностью обладают ионы N^{3-} , NH_2^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} ; в то

© Зинченко Виктор Федосеевич – заведующий отделом Физико-химического института им. А. В. Богатского НАН Украины, доктор химических наук, профессор; Антонович Валерий Павлович – заведующий отделом этого же Института, доктор химических наук, профессор; 650080, г. Одесса, Люстдорфская дорога, 86; тел. (048) 766-20-44

же время, как и следовало ожидать, основность CO_2 и бескислородных кислот весьма низка.

Таблица 1

Сродство к протону A_p ионов и молекул (в кДж/моль) [3]

Ионы	Молекулы	Ионы	Молекулы	Ионы	Молекулы
N^{3-} 3084		S^{2-} 2300	CO_2 530	F^- 1553	HF 469
NH^{2-} 2565	NH_3 858	SH^- 1471	H_2S 739	Cl^- 1393	HCl 586
NH_2^- 1671		Se^{2-} 2200		Br^- 1351	HBr 590
O^{2-} 2548		SeH^- 1417	H_2Se 742	I^- 1314	HI 607
OH^- 1671	H_2O 724				

Определение для системы растворителей (теория сольво-систем). Это определение основано на способности многих растворителей, и особенно неорганических, к автоионизации (в случае протонсодержащих растворителей – к автопротолизу):



Вместе с тем, этот подход неприменим к системам типа ионных расплавов (в них наблюдается практически полная автоионизация), а также к газообразным веществам.

Определение по Льюису. В соответствии с теорией Льюиса, кислотные свойства определяются передачей (отдачей либо принятием) электронной пары. При этом кислотой считается вещество-акцептор электронной пары, а основанием – ее донор. Кисотно-основными реакциями, согласно концепции Льюиса, считаются реакции как с переносом иона:



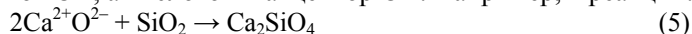
так и без его переноса:



В этих случаях ион Cl^- либо молекула NH_3 , обладающие свободной электронной парой, играют роль оснований, а молекулы AlCl_3 либо BF_3 с дефицитом электронов – роль кислот.

Таким образом, концепция кислотности-основности по Льюису является более общей по сравнению с определением Брэнстеда–Лоури и рассматриваемой ниже концепцией Льюиса–Флуда.

Определение по Льюису–Флуду. В данной концепции (которая, по сути, является частным случаем теории Льюиса) мерой проявления кислотности-основности является способность к передаче аниона O^{2-} . Основанием считается вещество-донор ионов O^{2-} , а кислотой – акцептор O^{2-} . Например, в реакции:



CaO служит основанием, а SiO_2 – кислотой. Это определение является основой классификации по кислотности-основности широкого круга кислородсодержащих соединений – от бинарных и сложных оксидов до гидроксидов и кислородсодержащих кислот и солей. Как правило, именно с такими случаями сталкивается любой специалист в области неорганической химии твердого тела (либо материаловед). Поэтому последующие концепции будут развиты, исходя из данного определения.

Определение по Усановичу. Исходя из этой концепции, кислота – это донор любого катиона (включая протон) либо акцептор любого аниона (включая

электрон), а основание – донор любого аниона (включая электрон) либо же акцептор любого катиона (включая протон).

Принцип жесткости-мягкости кислот и оснований Пирсона. К кислотам и основаниям применяется также принцип жесткости-мягкости, введенный Пирсоном [3, 4]. Жесткими являются катионы, анионы и молекулы, обладающие незначительной поляризуемостью. Как правило, это небольшие по размерам частицы с завершенными электронными оболочками (Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , O^{2-} , Cl^- , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-}). Большие же по размерам частицы, катионы и анионы с незавершенными электронными оболочками (ионы *d*- и *p*-металлов Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Tl^+ , а также анионы I^- , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) относятся к мягким кислотам и основаниям, тогда как к ионам с промежуточной жесткостью-мягкостью относят Zn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^+ .

Кислотно-основное взаимодействие в оксидных системах. Вначале следовало разобраться в соотношении кислотных и основных свойств оксидов металлов и неметаллов на основе анализа фазовых равновесий в соответствующих квазибинарных системах – чье детальное описание наиболее полно систематизировано в серии книг [7, 8], тогда как для систем на основе GeO_2 дополнительные данные были взяты из книги [9]. Вместе с тем, не рассматривались системы, состоящие из оксидов наиболее активных металлов (от Li_2O до Cs_2O и от CaO до RaO) и неметаллов (N_2O_5 , SO_3 , SeO_3 , Cl_2O_7), характер взаимодействия между которыми (соотношение кислотно-основных свойств) не вызывал сомнений.

Было, в частности, установлено, что чем больше различие кислотно-основных свойств бинарных оксидов, тем прочнее тройной оксид (сложнооксидное соединение), а также что прочность тройного оксида убывает в ряду «конгруэнтно плавящееся соединение – инконгруэнтно плавящееся соединение – твердофазное соединение» естественно, т.е. чем выше температура плавления (разложения) соединения, тем его прочность выше.

Таблиця 2

Соединения, образующиеся в окисдных системах, и качественная оценка кислотности (А)-основности (В) оксидов

$\frac{A}{B}$	B_2O_3	SiO_2	GeO_2	SnO_2	TiO_2	Nb_2O_5	Ta_2O_5	P_2O_5	Суммарная оценка В
BeO	-	Be_2SiO_4 ; $Be_4Si_3O_{12}$	Be_2GeO_4 (разл.)	-	-	-	-	-	3,5
MgO	$3MgO \cdot B_2O_3$ (к. пл. 1400 °C); $2MgO \cdot B_2O_3$ (инк. пл. > 1300 °C); $2MgO \cdot B_2O_3$ (инк. пл. > 1300 °C); $MgO \cdot 2B_2O_3$ (разл. 1000 °C)	$MgSiO_3$; Mg_2SiO_4	Mg_2GeO_4 (к. пл. 1855 °C); $4MgO \cdot GeO_2$ (разл. 1500 °C); $MgO \cdot GeO_2$ (к. пл. 1700 °C)	Mg_2SnO_4 ; $MgSnO_3$ (ует. до 1000 °C)	$MgTi_2O_5$ (к. пл. 1690 °C); Mg_2TiO_4 (1750 °C); $MgTiO_3$ (инк. пл. 1680 °C)	$(Mg,Nb)O_{2,417}$; $MgNb_2O_6$ (к. пл. 1570 °C); $Mg_3Nb_4O_{15}$; $Mg_4Nb_2O_9$	-	$Mg_3(PO_4)_2$; $Mg_3P_2O_7$; $Mg(PO_3)_2$; $Mg_2P_4O_{12}$; MgP_4O_{11}	43,0
ZnO	$3ZnO \cdot B_2O_3$ (к. пл. 1080–1125 °C); $5ZnO \cdot 2B_2O_3$; $4ZnO \cdot 3B_2O_3$; $ZnO \cdot B_2O_3$ (к. пл. 1000 °C); $ZnO \cdot 2B_2O_3$; $ZnO \cdot 3B_2O_3$	$ZnSiO_3$; Zn_2SiO_4	$ZnGeO_3$ (инк. пл. > 1120 °C); Zn_2GeO_4 (к. пл. 1150 °C)	-	-	$3ZnO \cdot Nb_2O_5$ (к. пл. 1312 °C); $ZnNb_2O_6$ (к. пл. 1405 °C); $2ZnO \cdot 17Nb_2O_5$	-	$Zn_3(PO_4)_2$; $Zn_3P_2O_7$; $Zn_2P_4O_{12}$; $Zn(PO_3)_2$	30,5
CdO	$2CdO \cdot B_2O_3$; $CdO \cdot 2B_2O_3$	-	-	Cd_2SnO_4 ; $CdSnO_3$	-	-	-	$Cd_3(PO_4)_2$; $Cd_3P_2O_7$; $Cd(PO_3)_2$; $Cd_3P_4O_{12}$; $Cd_3P_8O_{17}$	12,0
PbO	$PbO \cdot B_2O_3$ (инк. пл. 600 °C); $9PbO \cdot 8B_2O_3$ (инк. пл. 600 °C); $PbO \cdot 2B_2O_3$	данные крайне противоречивы; 3–7 соединений	$3PbO \cdot GeO_2$; Pb_3GeO_5 (к. пл. 740 и 795 °C соответственно); $5PbO \cdot 3GeO_2$; $Pb_3Ge_2O_7$; $Pb_3Ge_4O_{10}$; $Pb_3Ge_3O_7$; Pb_6GeO_8 (инк. пл. 850 °C)	-	Pb_2TiO_4 ; $PbTiO_3$	-	-	-	17,0
MnO	$3MnO \cdot B_2O_3$; $2MnO \cdot B_2O_3$	$MnSiO_3$	$MnGeO_3$; Mn_2GeO_4	Mn_2SnO_4 ; $MnSnO_3$	-	-	-	$Mn_3(PO_4)_2$; $Mn(PO_3)_2$	19,0

II. Результати наукових досліджень

	MnB ₂ O ₇								Mn ₂ P ₄ O ₁₂ ; Mn ₂ P ₂ O ₇ (к. пл. ~1200 °C)	
FeO	2FeO·B ₂ O ₃ ; FeB ₄ O ₇	Fe ₂ SiO ₄	Fe ₂ GeO ₄ ; FeGeO ₃ (разл.)	-	-	-	-	-	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ; Fe ₂ P ₂ O ₇ ; Fe ₂ P ₄ O ₁₂	11,0
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	ВРР ₄ (к. пл. 1600 °C)	2,0
Al ₂ O ₃	9Al ₂ O ₃ ·2B ₂ O ₃ (инк. пл. 1440 °C); AlBO ₃ (P; разл. при 840 °C); 3Al ₂ O ₃ ·4B ₂ O ₃ (инк. пл. 165 °C); 2Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ (инк. пл. 1030 °C)	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (к. пл. > 1900 °C)	Al ₂ Ge ₂ O ₇ (инк. пл. 1200 °C); Al ₂ GeO ₅ (тв. раствор)	-	Al ₂ TiO ₅ (к. пл. 1900 °C)	AlNbO ₄ (к. пл. 1530 °C); AlNb ₁₁ O ₂₉ (к. пл. 1440 °C)	-	-	AlPO ₄ (к. пл. 2000 °C); AlPO ₄ ·Al ₂ O ₃ (к. пл. 2030 °C); Al(PO ₃) ₃	18,5
Ga ₂ O ₃	GaBO ₃ (разл. при 900 °C)	-	Ga ₄ Ge ₃ O ₁₂ ; Ga ₄ GeO ₈ ; Ga ₂ GeO ₅ (тв. растворы)	-	Ga ₂ TiO ₅ (пл. 1580 °C; Ga ₂ Ti ₂ O ₇ (к. пл. 1680 °C)	GaNbO ₄ (инк. пл. 1425 (1480 °C); GaNb ₁₁ O ₂₉ (инк. пл. 1430 °C)	GaTaO ₄ (к. пл. 1695 °C)	GaPO ₄ ; Ga ₈ (P ₈ O ₂₄) ₃ ; Ga(PO ₃) ₃ (разл. при 1000 °C)		13,5
In ₂ O ₃	InBO ₃ (к. пл. 1610 °C)	In ₂ Si ₂ O ₇ (P)	In ₂ Ge ₂ O ₇ (к. пл. 1970 °C)	-	In ₂ TiO ₅ (к. пл. 1750 °C); In ₂ Ti ₂ O ₇ (стаб. до 650 °C)	InNbO ₄ (к. пл. 1740 °C)	InTaO ₄ (к. пл. 1900 °C)	InPO ₄ ; In ₅ (P ₃ O ₁₀) ₃ ; In ₄ (P ₂ O ₇) ₄ ; In(PO ₃) ₃		17,0
Ln ₂ O ₃ (Ln—La ÷ Lu)	3Ln ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ; Ln ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ ; 3Ln ₂ O ₃ ·3B ₂ O ₃	Ln ₂ O ₃ ·SiO ₂ ; 7Ln ₂ O ₃ · 9SiO ₂ ; Ln ₂ Si ₂ O ₇	Ln ₂ O ₃ ·GeO ₂ ; Ln ₂ GeO ₅ ; Ln ₂ Ge ₂ O ₇ ; 2Ln ₂ O ₃ ·GeO ₂	Ln ₂ Sn ₂ O ₇ ; Ln ₂ (SnO ₃) ₃ (аморф.)	Ln ₂ TiO ₅ ; Ln ₂ Ti ₂ O ₇	Ln ₃ NbO ₇ ; LnNbO ₄	Ln ₃ TaO ₇ ; LnTaO ₄ ; Ln(TaO ₃) ₃	Ln ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ (к. пл. 1780–2200 °C); 3Ln ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ ; Ln ₂ O ₃ ·3P ₂ O ₅ ; Ln ₂ O ₃ ·5P ₂ O ₅ ; 2Ln ₂ O ₃ ·3P ₂ O ₅ ; 7Ln ₂ O ₃ ·3P ₂ O ₅ ; Ln ₂ O ₃ ·4P ₂ O ₅ ; 6Ln ₂ O ₃ ·P ₂ O ₅ (метастаб.)		38,0
CeO ₂	-	-	CeGeO ₄	-	-	-	-	-	CeP ₂ O ₇ ; Ce(P ₂ O ₃) ₄	5,0
EuO	Eu ₃ B ₂ O ₆ ; Eu ₂ B ₂ O ₅ ;	Eu ₂ SiO ₄ (к. пл. 1960)	-	-	-	-	Eu ₅ Ta ₄ O ₁₅ .	-	-	13,5

Cr_2O_3	EuB_2O_4 ; EuB_4O_7	$^\circ\text{C}$; Eu_3SiO_5 (инк. пл. 1800 $^\circ\text{C}$); $\text{Eu}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; EuSiO_3 (к. пл. 1725 $^\circ\text{C}$)	Cr_2GeO_5	-	-	-	-	$\text{CrPO}_4 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (к. пл. 2190 $^\circ\text{C}$); $(\text{CrO})_3\text{PO}_4$; $\text{Cr}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$; $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$	9,0
Fe_2O_3	FeBO_3 (инк. пл. 900 $^\circ\text{C}$); Fe_3BO_6 (инк. пл. > 900 $^\circ\text{C}$)	-	Fe_2GeO_5 (стаб. при 960–1020 $^\circ\text{C}$); Fe_4GeO_8 (инк. пл. 1150 $^\circ\text{C}$)	-	-	-	-	Fe_3PO_7 ; $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$; FePO_4	6,5
SiO_2	-	-	-	-	-	-	-	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (к. пл. 1290 $^\circ\text{C}$); $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ (к. пл. 1150 $^\circ\text{C}$); $\text{Si}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	6,0
GeO_2	-	-	-	-	-	-	-	$2\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (разл. > 900 $^\circ\text{C}$); $\text{GeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Ge}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Ge}_5\text{O}(\text{PO}_4)_6$	4,5
SnO_2	-	-	-	-	-	-	-	$2\text{SnO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$; SnP_2O_7 (к. пл. 1060 $^\circ\text{C}$); $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,5
TiO_2	-	-	-	-	-	-	TiNb_2O_7 ; $\text{TiNb}_{10}\text{O}_{29}$	$5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$; TiP_2O_7	6,0
ZrO_2	-	ZrSiO_4 (разл. при 1650 $^\circ\text{C}$)	ZrGeO_4 ; Zr_3GeO_8	-	-	ZrTiO_4 (узк. обл. тв. растворов)	-	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$; ZrP_2O_7 (разл. при 1550 $^\circ\text{C}$); $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$;	11,0

II. Результати наукових досліджень

HfO ₂	-	-	HfGeO ₄ ; Hf ₃ GeO ₈	-	-	HfTiO ₄ (шир. обл. тв. растворов)	-	-	серия про- меж. фаз	Zr(HPO ₄) ₂ ; (ZrO) ₂ P ₂ O ₇ HfP ₂ O ₇ (разл. при > 470 °C); Hf(PO ₃) ₄ (разл. при 670 °C); Hf(HPO ₄) ₂	6,0
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	VOPO ₄ (к. пл. 1050 °C); (VO) ₂ P ₄ O ₁₃ (уст. до 670 °C)	2,5
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	TiNb ₂ O ₇ ; TiNb ₁₀ O ₂₉	-	-	-	NbOPO ₄ (к. пл. > 1700 °C); Nb ₂ O ₅ ·2P ₂ O ₅ (уст. до 1050 °C); (NbO) ₂ P ₄ O ₁₃	5,5
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TaOPO ₄ (P); Ta ₃ (PO ₄) ₅ ; Ta ₂ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ (разл. при > 800 °C)	2,5
MoO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	Ta ₂ Mo ₂ O ₁₁ ; Ta ₁₂ MoO ₃₃	MoO ₂ (PO ₃) ₂ ; (MoO ₂) ₂ P ₂ O ₇ (к. пл. 710 °C); Mo(OH) ₃ PO ₄ WOP ₂ O ₇ ; W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ (к. пл. 1150 °C)	5,5
WO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0
Сум- марная оценка А	46,0	31,0	36,0	8,5	22,5	30,0	14,0	119,0	-	-	-

Примечание: «-» – соединения отсутствуют или нет данных; к. пл. – конгруэнтно плавящееся соединение; инк. пл. – инконгруэнтно плавящееся соединение;
разл. – разлагается в твердом состоянии; тв. растворы – твердые растворы; уз. обл. тв. растворов – узкая область твердых растворов; шир. обл. тв. рас-
творов – широкая область твердых растворов; уст. – устойчиво

Чем больше различий в кислотно-основных свойствах бинарных оксидов, тем большее число сложных оксидов различной прочности они образуют.

В связи с этим нами предложена определенная шкала качественной оценки прочности соединений: конгруэнтно плавящемуся соединению присвоено 2 балла, инконгруэнтно плавящемуся – 1, разлагающемуся в твердом состоянии – 0,5 балла, а в случае, когда не указан характер соединения, ему присваивается 1 балл.

Как и следовало ожидать, из потенциально основных оксидов высшую суммарную оценку основности получили MgO (43 балла) и Ln_2O_3 ($Ln-La-Lu$) – 56,5 балла (табл. 2).

Что же касается потенциально кислотных оксидов, то вне конкуренции оказался P_2O_5 , заметно опередивший B_2O_3 (последний занял вторую позицию). Полученные данные позволили также подтвердить т.н. «галлиевую» и, в некоторой степени, «германиевую» аномалии в ряду p -элементов. Действительно, по числу баллов (т.е. по степени основности) оксиды элементов главной подгруппы III группы следует расположить в ряду $Al_2O_3 \geq In_2O_3 > Ga_2O_3 > B_2O_3$. Что же касается главной подгруппы IV группы, то ряд кислотности оксидов можно записать как $GeO_2 > SiO_2 > SnO_2$. И также данные табл. 2 указывают на заметно более высокую основность ZrO_2 по сравнению с HfO_2 , т.е. в наличии ряд основности $ZrO_2 > HfO_2 > TiO_2$.

Оксокислотность и эффективная электроотрицательность оксидов.

Для формализации оценки относительной выраженности кислотных и основных свойств оксидов мы предлагаем параметр т.н. «эффективной электроотрицательности» (χ) оксидов, смысл которого можно объяснить на примере взаимодействия пары оксидов, значительно различающихся по степени основности и кислотности их свойств, а именно BaO и SO_3 . В соответствии с концепцией Лукса–Флуда, суть реакции тут заключается в передаче иона O^{2-} от основного оксида (BaO) к кислотному (SO_3):



В результате переноса к «молекуле» SO_3 иона O^{2-} происходит его координация вокруг положительно заряженного центра $S(VI)$ с формированием сложного аниона.

Из-за резкого же уменьшения степени поляризации иона Ba^{2+} в сложнооксидном соединении (размеры SO_4^{2-} значительно больше O^{2-} [3]) заметно возрастает ионность связи $Ba-O$ (в SO_4) (т.е. $\delta_2 > \delta_1$). Этот процесс происходит симбатно с усилением ковалентности связей $S-O$ внутри иона SO_4^{2-} .

Таким образом, чем сильнее эффект изменения ионности связи $M-O$ в результате передачи иона O^{2-} (т.е. кислотно-основного взаимодействия), тем выше термический эффект этого процесса. И наоборот: более значительный термический эффект свидетельствует в пользу более интенсивного кислотно-основного взаимодействия. Вместе с тем, поскольку определение ионности связей (эффективных зарядов на атомах) является весьма непростой задачей, гораздо проще эффект кислотно-основного взаимодействия устанавливать, как это было показано выше, из величины $(-\Delta H_{обр.,298}^\circ)$.

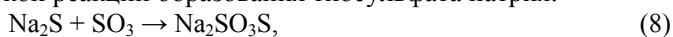
В свою очередь, при разработке т.н. термодимической шкалы электроотрицательностей Л. Полинг [3] принял как равную 4,0 электроотрицательность элемента (а именно фтора) с наиболее выраженными неметаллическими свойствами. Поскольку же упомянутая шкала устанавливалась для элементов, ис-

ходя из окислительно-восстановительных реакций между ними (т.е. реакций с передачей электрона), термический эффект рассчитывался в электрон-вольтах на единичную связь или же 1 переданный электрон, тогда как в случае кислотно-основных реакций в оксидных системах аналогичную электрону роль играет ион O^{2-} . Далее возник вопрос, какой оксид принять в качестве точки отсчета. При этом учитывалось, что, как известно, SO_3 является одним из оксидов с наиболее выраженными кислотными свойствами. Кроме того, он: весьма термически устойчив – кипит без разложения (в отличие от таких «высококислотных» оксидов, как N_2O_5 , Cl_2O_7 , Mn_2O_7 и др.); образует, в отличие, например, от P_2O_5 , практически единственную устойчивую ионную форму – SO_4^{2-} . Исходя из этого, данные о термодинамических параметрах сульфатов металлов наиболее многочисленны и надежны (на что указывает также и автор книги [10]). Таким образом, расчет значений эффективной (термохимической) электроотрицательности оксидов, образующих сульфаты металлов при взаимодействии с SO_3 , проведен по формуле:

$$\chi = 3,00 - (\Delta H_{обр., 298}^{o'})^{1/2}, \quad (7)$$

где $\Delta H_{обр., 298}^{o'} (эВ / O^{2-}) = \Delta H_{обр., 298}^{o'} (Дж/моль O^{2-}) / 96485$.

Полученные нами путем прямых расчетов значения χ оксидов металлов I–IV групп Периодической системы приведены в табл. 3. и обозначены жирным шрифтом. Также нам удалось оценить значение χ сульфида натрия – исходя из уравнения гипотетической реакции образования тиосульфата натрия:



в которой вместо иона O^{2-} перенос заряда осуществляет ион S^{2-} .

Результаты расчетов значений χ оксидов металлов вполне согласуются с общими представлениями о кислотности-основности оксидов элементов, исходя из их положения в Периодической системе. Действительно, наименьшая электроотрицательность (т.е. самая низкая кислотность) наблюдается у оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, причем с увеличением порядкового номера значения χ закономерно уменьшаются. Третью же позицию занимают оксиды лантанидов в их наиболее устойчивой степени окисления (+3). Проявляют заметные кислотные свойства и оксиды *p*- и *d*-металлов, а также *f*-металлов в более высоких степенях окисления (+4).

Таблица 3

Эффективная электроотрицательность оксидов ($эВ^{1/2} / O^{2-}$)

M_2O	MO	M_2O_3	MO_2	M_2O_5	MO_3	M_2O_7
H_2O_k 2,03(9) H_2O_a 1,77(0)						
Li_2O 0,96(8)	BeO 1,71(6)	B_2O_{3k} 2,28(5) B_2O_{3a} 2,35(3)	CO_2 2,43(1)	N_2O_5 2,87(2)		
Na_2O 0,64(8)	MgO 1,42(4)	Al_2O_{3k} 1,75(5) Al_2O_{3a} 2,19(9)	SiO_2^M 2,26(5)	$P_2O_5^M$ 2,92(7) $P_2O_5^o$ 2,81(6)	SO_3 3,00(0)	Cl_2O_7 3,14(1)

Окончание таблицы 3

M2O	MO	M2O3	MO2	M2O5	MO3	M2O7
K₂O 0,43(2)	CaO 1,06(8) MnO 1,41(6) FeO 1,47(8) NiO 1,58(4) CuO 1,65(4) ZnO 1,59(1)	Ga₂O_{3к} 1,98(1) Mn₂O_{3а} 2,07(5) Cr₂O₃ 1,72(6) Fe₂O_{3к} 1,76(7) Fe₂O_{3а} 1,91(2)	GeO₂ 1,96(4) TiO₂^М 2,05(1)	V₂O₅^М 2,48(4) V₂O₅^о 2,12(0)	CrO₃ 2,50(7)	Mn₂O₇ 2,86(0)
Rb₂O 0,38(5) Ag₂O 1,40(7) (NH₄)₂O* 1,20(5)	SrO 0,90(4) CdO 1,43(7)	In₂O_{3к} 1,70(8) Sb₂O_{3к} 1,87(5)		Sb₂O₅ 2,54(6) Nb₂O₅^о 2,09(4)	MoO₃ 2,39(4)	
Cs₂O 0,33(7)	BaO 0,76(7)					
Tl₂O 1,15(1)	PbO 1,34(8) HgO 1,65(4) RaO 0,69(9)	Bi₂O₃ 1,48(8) La₂O₃ 1,31(5) Ce₂O₃ 1,29(9) Nd₂O₃ 1,28(1)	CeO_{2к} 1,59(9) ThO_{2к} 1,49(8) UO_{2к} 1,82(8) UO_{2а} 1,94(7)		WO₃ 2,37(8) UO₃(UO₂O)_к** 1,48(1)	

Примечание: жирным шрифтом обозначены формулы оксидов, значения χ которых получены прямыми расчетами из термохимических данных для сульфатов металлов; к – катионная форма; а – анионная форма (м – мета, о – орто), * – для гидрата состава $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ** – катионная форма в виде катионов уранила UO_2^{2+}

Интересно также, что «оксид аммония», как и Tl_2O , оказался менее кислотным, чем MgO , а Na_2S является заметно более кислотным, чем соответствующий оксид Na_2O .

Приведенные в табл. 3 значения χ оксидов металлов рассчитаны с учетом предположения о наличии у них лишь основной функции, т.е. способности отдавать ион O^{2-} . Вместе с тем, у значительной части оксидов металлов известна способность проявлять также и кислотную функцию, т.е. присоединять ион O^{2-} : таковыми (например, среди приведенных в табл. 3) являются оксиды BeO , ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Sb_2O_3 и Fe_2O_3 . Очевидно, известная как амфотерность способность к проявлению и основных, и кислотных свойств присуща практически всем оксидам.

По-видимому, электроотрицательность оксида при проявлении кислотной функции должна отличаться от ее аналога для основной функции. Более того, возможно проявление зависимости величины χ от формы образующегося при взаимодействии кислотного остатка (мета-, орто-, пиро-, поли- и т.д.), что особенно характерно для оксида фосфора (V) и его аналогов, MoO_3 , WO_3 , B_2O_3 и

др. Поэтому с целью развития описанных выше постулатов нами был произведен расчет «вторичных» значений электроотрицательностей оксидов – с опорой на соединения других типов (помимо, в основном, сульфатов натрия, калия и кальция, для которых в литературе имеются достаточно надежные термодинамические данные). Результаты расчетов «вторичных» (а в некоторых случаях, как, например, для Ga_2O_3 – уже и «третичных») значений также приведены в табл. 3 нежирным шрифтом. Из анализа приведенных в ней данных для гораздо более широкого круга оксидов следует, что наивысшими кислотными свойствами, судя по значению χ , обладает Cl_2O_7 , а, кроме того, предсказуемо высокие значения χ получены для N_2O_5 , P_2O_5 и Mn_2O_7 .

Значения же χ для амфотерных оксидов при проявлении их кислотной функции (как и слабокислотных оксидов B_2O_3 , CO_2 и SiO_2) уже заметно ниже и лишь ненамного превышают соответствующее значение χ воды. При этом «кислотные» (анионная форма) значения χ для таких типично амфотерных оксидов, как Al_2O_3 и Fe_2O_3 , заметно выше «основных» (катионная форма) значений электроотрицательности.

Электроотрицательность оксидов и стабильность соединений. Сопоставление электроотрицательностей оксидов позволяет дать оценку возможности образования сложнооксидных соединений и их относительной термической прочности. Действительно, условием образования соединения является превышение энтальпии его образования (по абсолютной величине) из бинарных оксидов над энергией теплового движения структурных единиц его кристаллической решетки. Если принять, что $W_{\text{кин}} \sim RT$, то при стандартных условиях должно соблюдаться условие $-\Delta H_{\text{обр.,298}}^\circ > 2,5$ кДж/моль – тогда как для образования при $T \approx 1000$ К стабильного соединения энтальпия его образования должна быть не ниже 8 кДж/моль. Этим значениям соответствует разность между электроотрицательностями в диапазоне 0,16–0,28. С этой точки зрения существование таких, казалось бы, экзотических соединений, как магнезиты щелочноземельных металлов (например, CaMgO_2 , где $\Delta\chi = 0,35$, что соответствует $-\Delta H_{\text{обр.,298}}^\circ = 13,1$ кДж/моль) вполне реально. С другой стороны, появляется возможность оценивания на основе значений χ энтальпий образования таких не совсем привычных соединений, как фосфаты бора и кремния. Так, согласно данным табл. 3, значение $\Delta\chi$ для пары P_2O_5 – B_2O_3 составляет 0,46, что соответствует энтальпии $-20,7$ кДж/моль O^{2-} или же $-31,1$ кДж/моль BPO_4 , и примерно такая же величина энтальпии образования ($-29,3$ кДж/моль O^{2-}) формируется для соединения $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$. Оба эти соединения обладают высокой прочностью и конгруэнтно плавятся при весьма высоких температурах.

Становятся понятными не только зависимость термической прочности сложнооксидного соединения от величины $\Delta\chi_{\text{AB}} = \chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}$ бинарных оксидов (А – кислотный, В – основной), но и причина роста числа образующихся соединений с увеличением значения $\Delta\chi_{\text{AB}}$. А поскольку термическая прочность соединения весьма резко возрастает с увеличением разности между электроотрицательностями исходных оксидов (особенно же после того, как достигнуто значение $\Delta\chi > 0,5$), возникают своеобразные «конкуренция» и «химический отбор» среди сложнооксидных соединений. Как правило – хотя и не обязательно – «выигрывают» термически более устойчивые соединения мета- (а также поли-) форм кислотных оксидов и оксоформ основных оксидов, ярким примером чему являются весьма прочные соединения с участием ионов уранила UO_2^{2+} . И также весьма высокая прочность достигается для сложнооксид-

ных соединений, в которых заряды катионов и сложных анионов равны между собой (BPO_4 , AlPO_4 , BaSO_4), тогда как с уменьшением разности $\Delta\chi_{\text{AB}}$ и соответствующим резким уменьшением термической прочности сложнооксидных соединений (при $\Delta\chi_{\text{AB}} = 0,1$ значение $-\Delta H_{\text{обр.,298}}^{\circ} \approx 1$ кДж/моль O^{2-}) начинается их «отсев» вплоть до полного исчезновения. Естественно, число и состав сложнооксидных соединений в случае большого значения $\Delta\chi_{\text{AB}}$ определяется химическими свойствами, и в т.ч. термической прочностью реагирующих оксидов – аналогично тому, как это имеет место при образовании бинарных соединений из элементов (простых веществ).

Таблица 4

Температуры разложения сульфатов металлов [11, 12]
и разность между электроотрицательностями оксидов

Формула соединения	$\Delta\chi, \text{эВ}^{1/2} / \text{O}^{2-}$	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Формула соединения	$\Delta\chi, \text{эВ}^{1/2} / \text{O}^{2-}$	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$
BeSO_4	1,28	600	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,24	770
MgSO_4	1,58	1137 (пл. с разл.)	$\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$	1,02	>520
CaSO_4	1,93	1460 (пл. с разл.)	$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	1,29	600
SrSO_4	2,10	1605 (пл.)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1,23	600
BaSO_4	2,23	1680 (пл.)	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	1,27	>700
NiSO_4	1,42	840	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	1,12	-
CuSO_4	1,35	-	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	1,68	1150
ZnSO_4	1,41	600	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	1,51	>400
PbSO_4	1,65	1170 (пл. с разл.)	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	1,40	550
SnSO_4	1,17	360	UO_2SO_4	1,52	720

Примечание: разл. – разложение в твердом состоянии, пл. – плавление, пл. с разл. – плавление с разложением

Представляет также интерес влияние изменения температуры на кислотно-основные свойства оксидов и связанную с этим термическую прочность образующихся сложнооксидных соединений.

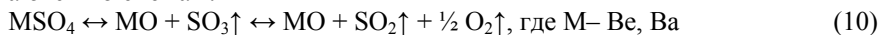
Как известно, термическая прочность (стабильность) соединения определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ}, \quad (9)$$

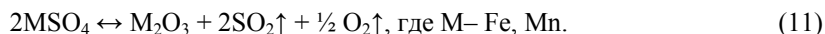
где ΔS_T° – изменение энтропии.

С повышением температуры энергия взаимодействия в целом уменьшается, что приводит к некоторому уменьшению значения $|\Delta H_T^{\circ}|$, т.е. различие основных и кислотных свойств постепенно стирается. Параллельно усиливаются процессы разупорядочения, и особенно наиболее структурированной анионной части сложнооксидного соединения, приводящие к увеличению ΔS_T° . Дальнейшее же повышение температуры приводит к разрушению структуры

как сложного, так и бинарных оксидов (либо одного из них – наиболее летучего и наименее устойчивого). Так, сульфаты при повышенных температурах разлагаются по схемам:



либо



Очевидно, чем выше термическая прочность ($-\Delta H_{\text{обр.,298}}^{\text{P}}$) соединений или, иначе, значение $\Delta\chi$, тем выше температура разложения. Такую симбатность, в частности, демонстрируют данные, приведенные в табл. 4.

Выводы

Как видим, сульфаты некоторых наиболее активных металлов – и особенно щелочных и щелочноземельных – настолько прочны термически, что не только плавятся, как, например, BaSO_4 , но и кипят (K_2SO_4) практически без разложения.

Скорее всего, это становится возможным тогда, когда энергия кислотно-основного взаимодействия между оксидами становится соизмеримой или даже превышает энергию связей внутри каждого из них.

Таким образом, нами показана возможность оценки *a priori* образования и разложения сложнооксидных соединений, исходя из электроотрицательностей бинарных оксидов.

Также анализ термических особенностей твердофазных систем на основе бинарных и сложных оксидов позволяет установить качественные и количественные критерии степени оксокислотности (оксоосновности) по Луксу–Флуду.

Встановлено взаємозв'язок спрямованості твердофазних реакцій в оксидних системах і кислотності-основності оксидів. Запропоновано параметр ефективної електронегативності оксидів, на основі якого дано кількісну оцінку термічній міцності складнооксидних сполук.

Ключові слова: кислотність-основність, оксидні системи, складнооксидні сполуки, електронегативність.

The interrelation of a direction of solid-phase reactions in oxide systems and acidity-basicity of oxides have been established. The parameter of effective electronegativity of oxides on which basis the quantitative estimation of thermal stability of complex-oxide compounds was carried out have been proposed.

Keywords: acidity-basicity, oxide systems, complex-oxide compounds, electronegativity.

1. Химия и Периодическая таблица / ред. К. Сайто; пер. с япон. – М.: Мир, 1982. – 320 с.
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 640 с.
3. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / пер. с англ. – М.: Химия, 1987. – 696 с.
4. Неорганическая химия: в 3 тт. / под ред. акад. Ю. Д. Третьякова. – Том 1. Физико-химические основы неорганической химии. – М.: Академия, 2004. – 240 с.
5. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 тт. / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – Т. 1: 607 с.; Т. 2.: 670 с.

6. *Чергинец В.Л.* Химия оксосоединений в ионных расплавах / под ред. акад. Б. В. Гринёва. – Х.: Монокристаллы, 2004. – 437 с.
7. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справ.* – Вып. 5: Двойные системы. – Ч. 1 / под ред. Ф. Я. Галахова. – Л.: Наука, 1985. – 284 с.
8. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справ.* – Там же. – Ч. 2 / под ред. Ф. Я. Галахова. – Л.: Наука, 1986. – 354 с.
9. *Тананаев И. В.* Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. – М.: Химия, 1967. – 451 с.
10. *Витинг Л. М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. – М.: МГУ, 1991. – 221 с.
11. *Ефимов А. И.* Свойства неорганических соединений: справ. / А. И. Ефимов, Л. П. Белокурова, И. В. Василькова, В. П. Чечев. – Л.: Химия, 1983. – 267 с.
12. *Лидин Р. А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. – М.: Химия, 1987. – 312 с.

УДК 629.4.027.4:346.57

К. І. Узлов

АНАЛІЗ ВИМОГ НОРМАТИВНОЇ ДОКУМЕНТАЦІЇ ЩОДО ЛОКОМОТИВНИХ БАНДАЖІВ ТЯГОВОГО СКЛАДУ ЗАЛІЗНИЦЬ

Розглянуто вимоги до тягового складу залізниць. Проаналізовано сучасні тенденції до підвищення довговічності та зносостійкості локомотивних бандажів за рахунок одночасного забезпечення виробам високих рівнів твердості поверхні кочення (≥ 320 НВ) та ударної в'язкості їх серцевини (≥ 20 Дж/см²). Аналіз закордонних стандартів продемонстрував обмежені можливості згаданих нормативних вимог щодо одночасного забезпечення твердості, міцності, пластичності та в'язкості, оскільки підвищення твердості здійснюється за рахунок підвищення вмісту вуглецю, яке негативно впливає на показники пластичності та ударної в'язкості. Прогресивними заходами з розв'язання проблеми є вітчизняні технологічні рішення щодо використання оптимально-мікрولهгованих сталей з ефективним термозміцненням.

Ключові слова: нормативні вимоги, стандарт, локомотивний бандаж, механічні властивості.

Вступ

Залізничний транспорт є базовою галуззю економіки України. На нього припадає 88 % вантажообігу (без урахування трубопровідного транспорту) та 50 % пасажирообігу – на відміну від країн ЄС, де частка залізниць становить близько 8 %.

Тому не даремно Комплексною програмою оновлення залізничного рухомого складу України на 2008–2020 роки [1] визначено як пріоритет забезпечення вітчизняних залізниць рухомим складом переважно нового покоління. Це дозволить покращити техніко-економічні показники діяльності залізничного транспорту, поліпшити безпеку та зручність перевезень, підвищити конкурентоспроможність українських залізниць та в цілому зробити якісний прорив у роботі галузі.

З метою забезпечення створення та освоєння виробництва вантажного рухомого складу нового покоління та його складових Програмою, зокрема, передбачено реалізацію таких базових принципів [1], як:

- розробка типових технічних вимог до вантажних вагонів нового покоління;
- розробка нової та доопрацювання чинної нормативної документації на предмет подовження термінів служби рухомого складу;
- встановлення вимоги, що екіпажна частина тягового рухомого складу має забезпечувати пробіг бандажів колісних пар до млн. км;
- встановлення вимоги, що поверхня кочення колеса повинна мати твердість не менше 320 НВ.

Отже, нормативне закріплення нових підвищених вимог до сучасної високоміцної металопродукції залізничного призначення є особливо актуальним.

Постановка проблеми та аналіз шляхів її вирішення

Поточна ситуація з нормативною документацією на локомотивні бандажі подібна до тієї, що склалася у царині розробки і виконання стандартних вимог до колісних виробів [2].

В якості матеріалу для залізничних бандажів (табл. 1) здебільшого у світі використовують вуглецеві нелеговані сталі з вмістом вуглецю 0,4...0,8% (з урахуванням допуску на відхилення від ковшової проби у кінцевому виробі).

Різні країни світу на підставі власного досвіду обирають ту марку сталі, яка відповідає їхнім конкретним умовам і потребам.

Міжнародні, регіональні і національні стандарти систематично впорядковують переліки марок сталей для рухомого складу з метою розширення їхнього інтервалу за вмістом вуглецю та забезпечення можливості для вибору саме певної марки.

Наприклад, Північноамериканський стандарт AAR M-107-98/M208-2009 [3] наочно відображає вищезгаданий концентраційний інтервал 0,4...0,8%. І це не складно зрозуміти з огляду на географічне розташування цієї території, що простягається від півострова Майамі у Мексиканській затоці до заполярного м. Барроу (північ Канади).

Окрім природних та географічних умов, на розвиток національних і регіональних стандартів впливають також національні традиції, історична спадщина деяких регіонів і нові економічні стратегії розвитку. Такі форми розвитку характеризуються, з одного боку, залізницями, що поєднують вантажні перевезення з інтенсивним і високошвидкісним пасажирським рухом (Європа, де окремо слід згадати країни пострадянського простору), а з другого боку – диференційованими коліями вантажного і пасажирського призначення (Північна Америка, Австралія, Південна Африка). Інфраструктура цих залізничних систем суттєво відмінна, і це, а також практичні аспекти відповідної комерційної політики, визначають практику використання коліс тягового та рухомого складу.

Американська асоціація залізниць об'єднала з 01.03.1998 р. стандарти на литі та ковані колеса AAR M-208 та AAR M-107 в єдиний стандарт AAR M-107-98/M208-2009, який, згідно з розділом 2.0 цього нормативного документа, розповсюджується на «колеса для вантажних вагонів та локомотивів». Водночас, вищезгадані технічні вимоги специфіковані окремо лише в частині умов маркування: локомотивні колеса (зі зрозумілих причин) – на ободі, суцільнокатані вагонні – на маточині, литі – на диску.

У свою чергу, Міжнародний стандарт ISO 1005-1:1994 [4] займає, так би мовити, проміжне становище між двома полярними позиціями, притаманними американській і пострадянській системам. Він єдиний у серії ISO 1005 стосується рухомого складу залізниць, але кожен елемент цього складу регламентується своєю «Частиною»: № 1 – «Чорнові ободи», № 6 – «Суцільні колеса» тощо.

Разом з тим, у світовій практиці передусім звертають увагу на такі два принципи й вирішальні для вибору тієї чи іншої марки бандажної сталі чинники, як: 1) схильність до термічних пошкоджень; 2) швидкість зносу.

Інші ж чинники – зокрема, типи рухомого складу і гальмівної системи, рівень навантажень, швидкість і характеристика шляху (окремо беручи до уваги підйоми й спуски), кривизна та змашення рейок – впливають на вибір конкретної марки настільки, наскільки вони є складовими двох вищезгаданих чинників.

Таблиця 1

Вимоги закордонних стандартів до хімічного складу та механічних властивостей бандажів

Нормативний документ	Марка, тип	Хімічний склад, %						Термообробка	Механічні властивості					Примітки	
		C	Si	Mn	P	S	Cu		σ_b , Н/мм ²	δ , %	ψ , %	KU, Дж	Твердість, HB		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
UIC 810-I ISO 1005-I BS5892-Part4	B1	≤0,48	≤0,50	≤1,2				U	600–720	≥12	-	-	174–212	≤30	Твердість наведена як обов'язкова в BS5892-4
	B2	≤0,58	≤0,50	≤0,9				N	600–720	≥18	-	≥15	-		
	B3	≤0,60	≤0,50	≤1,1	≤0,04			N	700–820	≥14	-	≥10	201–241		
	B4	≤0,70	≤0,50	≤0,9				N	750–880	≥12	-	≥10	212–262		
	B5	≤0,60	≤0,50	≤0,8				T	800–940	≥10	-	≥10	229–277		
	B6	≤0,65	≤0,50	≤0,9				T	800–920	≥14	-	≥15	229–277		
ASTM A 551M	A	0,50–0,65			≤0,05	≤0,05	-	U	-	-	-	-	-		Cr≤0,15 Ni≤0,25 Mo≤0,06
	AHT	0,50–0,65						T	≥760	≥16	≥32	-	223–277		
	B	0,60–0,75	0,15–0,35					U	-	-	-	-	-		
	BHT	0,60–0,75	0,15–0,35	0,60–0,90				T	≥860	≥14	≥28	-	255–302		
	C	0,70–0,85						U	-	-	-	-	-		
	CHT	0,70–0,85						T	≥965	≥12	≥24	-	285–331		
	DHT	0,70–0,85						T	≥1070	≥10	≥20	-	321–363		

Таблиця 2

Склад бандажних сталей за вимогами нормативних документів

№ з/п	Норм. док-т	Марка сталі	Масова частка елементів, %									
			C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Al
1	ГОСТ 398-96	2	0,57 – 0,65	0,60 – 0,90	0,22 – 0,45	≤0,035	≤0,040	-	-	-	до 0,15	-
2		3	0,60 – 0,68								0,06 – 0,15	
3	ГОСТ 398-2010	2	0,57 – 0,65	0,60 – 0,90	0,22 – 0,45	≤0,030	≤0,020	≤0,20	-	-	≤0,15	-
4		4	0,65 – 0,75					0,20 – 0,60				
5	ТУ У 35.2 – 23365425 – 641:2009	T	0,60 – 0,68	0,70 – 0,90	≤0,40	≤0,025	≤0,02	≤0,60	≤0,25	0,30	0,08 – 0,15	0,013 – 0,030

Принципові вимоги основних закордонних стандартів (які й ілюструють розглянуті вище положення) наведено у табл. 1. Аналіз її даних підтверджує зроблений раніше висновок про їхні принципово схожі підходи до бандажної та колісної сталей у частині стосовно домінуючого пріоритету вуглецевих сплавів і щодо вибору базових елементів, а також їх сукупності. Слід, окрім того, зазначити, що, окрім базових компонентів, у закордонних стандартах (наприклад, ASTM A551M-07 [5] та ISO 1005-1:1994 [4]) не рекомендується, але й не заперечується – з метою поліпшення здавальних характеристик – наявність у хімічному складі мікролегувальних добавок (наприклад, V та Nb). І слід також зауважити, що більшість розглянутих у табл. 1 стандартів, а саме UIC 810-1-2003 [6], ISO 1005-1:1994 [4], BS 5892-4:1986 [7], не передбачає можливості нормативного встановлення твердості визначеного вищезгаданою Комплексною програмою [1] рівня: ≥ 320 HB.

Бажаний рівень твердості ≥ 320 HB (321–363 HB, табл. 1) регламентується тільки Американським стандартом ASTM A551M-07 [5] і досягається за рахунок підвищення вмісту вуглецю аж до 0,85% (марка DHT, табл. 1). За такого рівня твердості наведений стандарт не передбачає в'язких характеристик виробу.

В Україні ж виробництво бандажів із вуглецевої сталі для рухомого складу залізниць широкої колії та метрополітену регулюється таким нормативним документом, як ГОСТ 398-96 [8].

Цей стандарт встановлює норму на вміст вуглецю у бандажній сталі на рівні, що відповідає подібним маркам для суцільнокатаних коліс (табл. 2, п. 1) вантажних вагонів [2]. Водночас, для марки «2» у ГОСТ 398-96 норма на вміст мікролегувальної добавки встановлена на рівні $\leq 0,15$ %, тобто показник 0% задовольняє цю вимогу. Тому й не дивно, що постачальники локомотивних бандажів відвантажують «Укрзалізницю» здебільшого продукцію марки «2» (див. табл. 2, п. 1), тобто без мікролегування, обходячи увагою існування в ГОСТ 398-96 марки бандажної сталі «3» (див. табл. 2, п. 2).

У свою чергу, аналіз даних табл. 3 підтверджує відповідність вимог до колісної сталі [2] вимогам до бандажів БЛ2, БЛ3 [8] щодо рівнів таких характеристик ободу, як тимчасовий опір руйнуванню, відносні подовження та звуження і, навіть, ударна в'язкість (табл. 3, пп. 1, 2) – але окрім твердості ободу коліс КП-Т, що має бути вищою за 320 HB [2]. Водночас, досягнення саме таких високих показників твердості (і, як наслідок, зносостійкості) бандажів якраз і є завданням вищезгаданої комплексної програми [1]. Виходячи з цього, слід звернути особливу увагу на встановлений ГОСТ 398-96 нормативний показник твердості (за марками): для БЛ2 – 269 HB, а для БЛ3 – 275 HB.

Як бачимо, різниця між марками у твердості на рівні 6 HB перебуває практично у межах похибки вимірювання, причому й щодо тимчасового опору руйнуванню ГОСТ 398-96 теж встановлює дуже близькі норми (табл. 3, пп. 1, 2): 930–1110 Н/мм² для БЛ2 проти 1000–1270 Н/мм² для БЛ3 – і це навіть за наявності таких преференційних нормативних показників БЛ2 порівняно з БЛ3, як: відносне подовження – 10 % проти 8; відносне звуження – 14 і 12 % відповідно; ударна в'язкість (за 20 °С) – 25 Дж/см² проти 20. Через це, як вже обговорювалося вище, за стабільного технологічного забезпечення норми σ_b на рівні ≥ 1000 Н/мм², яке не суперечить нормам стандарту (табл. 3, пп. 1, 2), при виробництві бандажів БЛ2 мікролегування сталі високовартісним ферованадієм втрачає сенс.

Таблиця 3

**Обов'язкові вимоги до механічних властивостей бандажних сталей
за вимогами нормативних документів**

№ з/п	Норм. документ	Марка сталі	σ_B , Н/мм ²	δ_5 , %	ψ , %	Твердість, НВ		КСУ, Дж/см ²	
						на глибині 20 мм	на гребні	при +20 °С	при -60 °С
1	ГОСТ 398-96	2	930– 1110	≥10	≥14	≥269	-	≥25	-
2		3	1000– 1270	≥8	≥12	≥275	-	≥20	-
3	ГОСТ 398-2010	2	930– 1110	≥10	≥14	≥269	≤321	≥25	≥15
4		4	≥1050	≥9	≥12	320– 360	≤380	≥20	
5	ТУ У 35.2 – 23365425 – 641:2009	Т	≥1078	≥8	≥12	≥320	-	≥20	-

Виходячи з цього, фахівці Всеросійського науково-дослідного інституту залізничного транспорту, поряд зі збереженням «необов'язкової» (див. вище) норми щодо вмісту мікролегувальної добавки, у даному випадку, ванадію на рівні ≤0,15 % (табл. 2, п. 3), запропонували підвищення обов'язкового рівня за вмістом хрому до 0,2–0,6 % (табл. 2, п. 4) [9]. При цьому автори роботи [9] гарантують підвищення твердості до 320–360 НВ з одночасними перевагами за комплексом механічних і службових властивостей (табл. 3, пп. 3, 4) порівняно зі сталлю марки «2» (табл. 2, п. 3). Саме ці положення знайшли відображення у ГОСТ 398-2010 [10].

Отже, мікролегування ванадієм (та/або ніобієм) стає доцільним саме у випадку досягнення мети переходу на принципово новий рівень твердості (320 НВ і вище [1]) та зносостійкості бандажів – але з безумовним коригуванням технологічних процесів виробництва (й передусім термозміцнення) з огляду на нові вимоги сучасного технічного завдання.

Саме такі технологічні рішення було втілено вітчизняними вченими з Інституту чорної металургії НАН України [11]. Зокрема, ними визначено верхній рівень за вмістом хрому (табл. 2, п. 5) з одночасним скасуванням нижнього ліміту легування цим компонентом. Отже, враховуючи специфічний вплив хрому на пластичні та в'язкі властивості, наші технологи норму стандарту щодо його кількості «на розсуд виробника» витлумачили і встановили на рівні ≤ 0,6 % (табл. 2, п. 5). Разом з тим, норма щодо вмісту мікролегувального компонента (у даному випадку це ванадій) зафіксована як обов'язкова, тобто на рівні 0,08–0,15 % (табл. 2, п. 5). Надалі на практиці технологічні рішення щодо оптимізації параметрів термічного зміцнення високоміцних бандажів було реалізовано в умовах промислового виробництва на ПАТ «Інтерпайп НТЗ» [12]. Приймально-здавальні випробування впевнено продемонстрували високий рівень одночасного поєднання твердості ≥320 НВ, тимчасового опору руйнування ≥1078 Н/мм² та задовільного показника ударної в'язкості $KCU_{20^\circ C} \geq 20$ Дж/см² (табл. 3, п. 5; [13]).

На підставі одержаних результатів [14] було розроблено та впроваджено у промислове виробництво Національний нормативний документ ТУ У 35.2 – 23365425 – 641:2009 [13].

Висновки

Розгляд вимог до тягового складу залізниць дозволив встановити сучасні тенденції до підвищення довговічності та зносостійкості локомотивних бандажів за рахунок одночасного забезпечення виробам високих рівнів твердості поверхні кочення (≥ 320 НВ) та ударної в'язкості їх серцевини (≥ 20 Дж/см²).

Разом з тим, аналіз закордонних стандартів продемонстрував обмежені можливості вищезгаданих нормативних вимог щодо одночасного забезпечення твердості, міцності, пластичності та в'язкості – оскільки підвищення твердості у відповідних випадках здійснюється тільки за рахунок підвищення вмісту вуглецю, що на пряму негативно впливає на показники пластичності та ударної в'язкості.

У зв'язку з цим встановлено, що прогресивними заходами з розв'язання проблеми одержання високоміцних бандажів із високими показниками пластичності та в'язкості є саме вітчизняні технологічні рішення стосовно використання оптимально-мікролегованих сталей з ефективним термозміцненням – завдяки чому надійно забезпечуються такі показники прийнятно-здавальних характеристик виробів: твердість ≥ 320 НВ, $\sigma_B \geq 1078$ Н/мм²; КСУ_{20°C} ≥ 20 Дж/см².

Рассмотрены требования к тяговому составу железных дорог. Проанализированы современные тенденции повышения долговечности и износостойкости локомотивных бандажей за счет одновременного обеспечения изделиям высоких уровней твердости поверхности катания (≥ 320 НВ) и ударной вязкости их сердцевины (≥ 20 Дж/см²). Анализ зарубежных стандартов продемонстрировал ограниченные возможности упомянутых нормативных требований, касающихся одновременного обеспечения твердости, прочности, пластичности и вязкости, так как повышение твердости осуществляется за счет увеличения содержания углерода, которое отрицательно влияет на показатели пластичности и ударной вязкости. Прогрессивными методами решения проблемы являются отечественные технологические мероприятия относительно использования оптимально-микролегированных сталей с эффективным термоупрочнением.

Ключевые слова: нормативные требования, стандарт, локомотивный бандаж, механические свойства.

The requirements for traction railway composition have been reviewed. The modern trend to increasing a durability and wear resistance of locomotive tyres for account of simultaneous providing products by high hardness roll surface (≥ 320 HB) and impact toughness of their core (≥ 20 J/cm²) have been analysed. Analysis of foreign standards have been demonstrated the limitations of these regulatory requirements to simultaneous providing the hardness, strength, ductility and toughness because of increasing the carbon content that in turn influences negatively on plasticity and impact toughness. Progressive methods for solving problems are domestic technological activities of using microalloyed forging steels with optimally efficient thermal hardening.

Keywords: normative requirements, standard, locomotive tyres, mechanical properties.

1. Комплексна програма оновлення залізничного рухомого складу України на 2008–2020 роки. – К.: ДНДЦ Укрзалізниці, 2009. – 299 с.

2. *Узлов І. Г.* Аналіз розвитку вимог нормативної документації до колісної продукції рухомого складу залізниць / І. Г. Узлов, К. І. Узлов, Т. Є. Суровцева та ін. // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. научн. тр. Института черной металлургии НАН Украины.* – Днепропетровск: Візіон, 2012. – Вып. 26. – С. 196-202.
3. *Стандарт AAR M208-2009.* – *Wheels, Carbon Steel.* – *Specification* (північноамериканський).
4. *Стандарт ISO 1005-1:1994.* – *Railway Rolling Stock Material.* – *Part 1: Rough-Rolled Tyres for Tractive and Trailing Stock.* – *Technical Delivery Conditions* (міжнародний).
5. *Стандарт ASTM A551/A551M-07.* – *Standard Specification for Carbon Steel Tires for Railway and Rapid Transit* (американський).
6. *Стандарт UIC 810-1-2003.* – *Technical Specification for the Supply of Rough Rolled Non-Alloy Steel Tyres for Tractive and Trailing Stock.*
7. *Стандарт BS 5892-4:1986.* – *Railway Rolling Stock Material (Metric).* – *Specification for Tyres.*
8. *ГОСТ 398-96.* – *Бандажи из углеродистой стали для подвижного состава железных дорог широкой колеи и метрополитена.* – *Технические условия.*
9. *Брюнчуков Г. И.* Эксплуатационные испытания бандажом повышенной твердости / Г. И. Брюнчуков, Д. П. Марков, А. В. Сухов // *Локомотив.* – 2008. – № 5. – С. 33–35.
10. *ГОСТ 398-2010.* – *Бандажи черновые для железнодорожного подвижного состава.* – *Технические условия.*
11. *Узлов И. Г.* Локомотивные бандажи с повышенными прочностными и вязкими характеристиками / И. Г. Узлов, К. И. Узлов, А. В. Кныш и др. // *Металлургическая и горно-рудная промышленность.* – 2008. – № 4. – С. 66–70.
12. *Узлов И. Г.* Разработка технологии производства высокопрочных локомотивных бандажей на ОАО «Интерпайп НТЗ» / И. Г. Узлов, К. И. Узлов, А. И. Бабаченко и др. // Там же. – 2009. – № 3. – С. 104–108.
13. *Технические условия ТУ У 35.2-23365425-641:2009.* – *Бандажи черновые локомотивные повышенных прочности и износостойкости.*
14. *Узлов І. Г.* Розробка технології, нормативної документації та процесів створення високоміцних стійких проти спрацювання локомотивних бандажів / І. Г. Узлов, К. І. Узлов, О. І. Бабаченко, А. М. Хулін // *Цільова комплексна програма НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин»: зб. наук. статей.* – К.: Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України. – 2009. – С. 417–423.

III. Науково-організаційна діяльність

УДК 621.762

В. Г. Лесин

НАУКА, ПРОИЗВОДСТВО, МЕДИЦИНА И ОПК: ВРЕМЯ ОБЪЕДИНЕНИЯ УСИЛИЙ

Актуальность тезиса подтвердил целый ряд прошлогодних мероприятий с участием членов Украинского материаловедческого общества (УМО). О двух из них ниже.

С 15 по 18 сентября 2014 г. в столице Польши в Варшавском политехническом институте (ВПИ) прошли ежегодные осенние заседания 23-х тематических симпозиумов конференции Европейского материаловедческого общества «E-MRS-2014 Fall Meeting» с участием представителей из почти 50 стран мира.

В частности, сотрудники Института проблем материаловедения (ИПМ) – члены УМО приняли участие в работе одного из самых представительных (приехали ученые из более чем десяти государств разных континентов: Украины, Польши, Испании, Италии, Франции, Великобритании, Швеции, Китая, Сингапура, Тайваня, Республики Корея и др.) симпозиумов S «Композитные материалы и структуры: от исследований к практическому применению», возглавляемого почетным директором ИПМ, Президентом УМО им. И.Н. Францевича, акад. НАНУ В. Скороходом и зав. кафедрой химического факультета Варшавской политехники, проф. М. Шафраном.

Сотрудниками ИПМ был представлен широкий тематический спектр устных и постерных докладов. В частности, процессы консолидации нанокompозитов были представлены в докладах О. Згалат-Лозинского и В. Колесниченко, вопросы получения композиционных наноматериалов на основе тугоплавких соединений и использования биоматериалов в медицине были освещены И. Уваровой, проблематика нанесения защитных покрытий и создания композиционных материалов для них, а также использования биосовместимых материалов – рядом молодых ученых из отделов: материаловедения и инженерии высокостойких поверхностных слоев; технологии тугоплавких соединений и композиционных наноструктурных покрытий ИПМ.

Основные направления Рамочной программы Европейского Союза по исследованиям и инновациям «Горизонт–2020» осветила И. Белан, проблемы использования нанокompозитных магнитных материалов с добавками антибиотиков – Е. Иващенко, а влияние кремния на растворимость биогенного гидроксиапатита – обладатель гранта Президента Украины для молодых ученых Е. Сыч.

Следует также отметить, что эти и целый ряд других докладов сотрудников ИПМ неизменно вызвали обмен вопросами и мнениями с

другими участниками как самого симпозиума S, так и других научных площадок E-MRS–2014.

24 октября 2014 г. в Киеве по инициативе **Украинского материаловедческого общества** (в Бюро которого от ИПМ входят В. Скороход, А. Рагуля, Г. Баглюк, Л. Чернышев и И. Белан) и Торгово-промышленной палаты Украины сохранить при поддержке Президиума НАН Украины и проекта ЕС «Билат-Украина» прошла учредительная конференция **Украинской технологической платформы (УТП) «Новые материалы и технологии их изготовления»**.

Как подчеркивалось на конференции, целью УТП является создание, с учетом европейского опыта, действенных условий для внедрения инновационных разработок отечественных ученых-материаловедов и соответствующая координация усилий научно-исследовательских институтов, промышленных предприятий, представителей бизнеса и общественных организаций.

Выступили представители президиума НАН Украины (и в частности ее первый вице-президент, акад. НАНУ А. Наумовец), Министерства образования и науки, УМО, ТППУ, Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля, Физико-технического института металлов и сплавов, Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова, ИПМ и других институтов НАНУ, Национального технического университета «Киевский политехнический институт», профильных вузов гг. Харькова и Сум, а также предприятий машиностроения, аграрного сектора и ряда других отраслей отечественной экономики.

Кроме того, были заслушаны доклады о достижениях в работе национальных платформ Австрии, Германии, Польши, Венгрии и Румынии.

На форуме Президентом Украинской технологической платформы был избран директор ИПМ НАН Украины, акад. НАН Украины Ю. Солонин.

УДК 001.894(091)

Т.Г. Косско

ОПЫТ КОММЕРЦИАЛИЗАЦИИ ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ, СОЗДАННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В НАН УКРАИНЫ

В работе проанализированы пути внедрения результатов научных разработок, которые выполнены в Национальной академии наук Украины, на уровне объектов права интеллектуальной собственности. Рассмотрены современные методы анализа, связанные с внедрением инноваций.

Ключевые слова: патентование, патентные исследования, коммерциализация инноваций.

Введение

Деятельность по использованию результатов научных исследований и научно-технических разработок является очень актуальной для государства с рыночной экономикой на пути инновационного развития. Вопросам государственного управления в этой сфере и трансфера технологий, как и проблемам эффективного использования интеллектуальной собственности и развития системы управления этой собственностью уделяется много внимания, а также посвящено ряд исследований таких ведущих ученых, как Г. А. Андрощук, Б. А. Малицкий и Ю. М. Капица.

Реальная ситуация в нашем государстве на сегодняшний день такова: по количеству патентов на душу населения Украина находится на 52-м месте среди 148 стран в рейтинге конкурентоспособности, а по показателям прямых инвестиций в передачу технологий – на 131 месте. Следовательно, нынешний низкий уровень внедрения научных исследований, разработок и инвестиций в отечественную экономику очевиден [1].

Постановка задачи. Анализ результатов ее решения

Поскольку инновационные разработки являются движущей силой экономического роста, то на примере НАН Украины нами было проанализировано состояние дел касательно патентования таких разработок. В частности, научными учреждениями НАНУ в 2014 г. было получено 774 патента на изобретения и полезные модели, подано 713 заявок на такие изобретения и модели. Основное их количество патентуют 9 институтов Отделения физико-технических проблем материаловедения НАН Украины и 6 институтов Отделения механики НАНУ, которые вносят 36 % от общего количества заявок на патенты и получают 36 % патентов от общего количества по НАН Украины.

В целом в 2009–2014 гг. научными учреждениями НАНУ получено 4673 решения о выдаче патентов на изобретения и полезные модели, и в т.ч. в странах-участниках СНГ – 55, в прочих (включая США, КНР, Францию и др.) – 23. За этот же период подано 4657 заявок на изобретения и полезные модели, и в т.ч. в страны-участницы СНГ – 41, в прочие – 36.

По состоянию на конец 2014 г. были правомочными 4492 охранных документа на изобретения, полезные модели и промышленные образцы.

© Косско Татьяна Гавриловна – главный инженер отдела Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; 03680, ул. Кржижановского, 3; моб. тел. (066) 702-78-48; e-mail: kossko@nas.gov.ua

Передача созданных в НАН Украины технологий всегда была важным направлением ее деятельности. В 2014 г. учреждениями НАНУ было использовано 1158 собственных изобретений, полезных моделей, торговых марок, промышленных образцов и сортов растений при проведении собственных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ [2].

В период 2000–2013 гг. наблюдалось увеличение контрактов на продажу лицензий и ноу-хау – до примерно 70 в год (в 2014 г. – 27). Ежегодно в Украине заключалось до 300 лицензионных договоров на передачу прав на сорта растений (в 2014 г. – 88, т.е. наблюдалось некоторое снижение этих показателей). При этом в отделениях физико-технических проблем материаловедения и механики НАНУ, как правило, заключалась половина от общего количества лицензионных соглашений (без учета соглашений на сорта растений).

Если рассматривать в целом период 2009–2014 гг., то учреждения НАН Украины заключили 369 лицензионных договоров, контрактов относительно использования изобретений, договоров о передаче «ноу-хау» и авторских договоров. При этом во время проведения собственных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ только лишь в 2014 г. учреждениями НАНУ были использованы 1158 научных разработок [3].

Необходимо также отметить, что наблюдались не только рост количества лицензионных договоров, но и передача документации на весь технологический цикл, консультационные услуги и т.п.

Кроме того, в системе НАН Украины было создано восемь технопарков, которые должны способствовать внедрению научных разработок: это, например, технопарки «Институт электросварки им. Е.О. Патона», «Институт монокристаллов» [4, 5] и др.

Деятельность по созданию и охране интеллектуальной собственности считается в НАН Украины в современных условиях одним из важных направлений. Одной из составляющих этой деятельности является система правовой охраны интеллектуальной собственности в НАНУ, в рамках которой действуют механизмы управления, планирования, охраны интеллектуальной собственности и поддержки инновационной деятельности.

Проведение патентного поиска и составление отчетов о патентных исследованиях являются важными на всех этапах создания и освоения новых материалов, технологий и техники, а именно на этапах:

- планирования аналитических исследований;
- непосредственного проведения таких исследований;
- разработки и внедрения полученных в результате их осуществления объектов.

В соответствии с Госстандартом Украины 3575-97 «Патентные исследования. Основные положения и порядок проведения», институты НАНУ проводят патентные исследования с целью отслеживания патентной ситуации по конкретным объектам права интеллектуальной собственности с целью обеспечения их дальнейшего патентования. В частности, созданные в учреждениях НАН Украины подразделения по вопросам трансфера технологий, инновационной деятельности и интеллектуальной собственности оценивают технический уровень объектов новой техники на основе отчетов о патентных исследованиях.

В свою очередь, Госстандарт Украины 3574-97 «Патентный формуляр. Основные положения. Порядок составления и оформления» устанавливает основные положения, порядок составления и оформления патентного формуляра – официального информационного документа, который удостоверяет состояние

объекта хозяйственной деятельности как товара. Этот формуляр, составленный в результате патентных исследований и на основании отчетов о них, применяется для обеспечения использования объекта хозяйственной деятельности как в нашем государстве, так и за рубежом без нарушения прав и владельцев уже действующих охранных документов, и заявителей документов на объекты промышленной собственности.

Только лишь за 2014 г. институтами НАН Украины было подготовлено 267 отчетов о патентных исследованиях. В целом с целью усиления деятельности по охране прав интеллектуальной собственности и коммерциализации разработок в научных учреждениях НАНУ (по данным на 31.12.2014 г.) создано и работает 91 структурное подразделение по вопросам трансфера технологий, инновационной деятельности и интеллектуальной собственности.

Улучшению изобретательской и патентно-лицензионной работы в учреждениях НАНУ способствует проведение ежегодного академического Конкурса за достижение лучших показателей в изобретательской и патентно-лицензионной работе, а также за присваиваемое ежегодно 10 изобретателям звание «Изобретатель года Национальной академии наук Украины».

Учреждения НАНУ также принимали участие во Всеукраинском конкурсе изобретательской работы, который проводился Министерством образования и науки Украины. Так, в 2009–2013 гг. первые места в различных номинациях заняли 35 научных академических учреждений.

Основные этапы передачи технологий регламентирует Закон Украины «О государственном регулировании деятельности в сфере трансфера технологий» от 14 сентября 2006 года [6]. Для передачи (коммерческой реализации или внедрения) объекта промышленной собственности (технологии) необходимо пройти следующие этапы: отыскание заинтересованных лиц; проведение переговоров; заключение предконтракта; подписание контракта. При прохождении всех этапов должны соблюдаться условия конфиденциальности.

Основные типы договоров на передачу технологий включают [7]:

- договор о передаче прав на объекты интеллектуальной собственности;
- лицензии на использование изобретений, полезных моделей, промышленных образцов, торговых марок или сортов растений;
- договор технического содействия (инжиниринг);
- договор на передачу ноу-хау.

Так, в случае лицензионной передачи, например, изобретения его патентование необходимо.

Отдельно рассмотрим договор типа ноу-хау, так как из-за высоких скоростей развития технологий патентование иногда теряет смысл и уместно заключать именно такой договор. Признаками ноу-хау при этом являются экономическая ценность (промышленная применимость), секретность и отсутствие защиты в качестве промышленной собственности.

Вместе с тем, к проблемам, существующим при передаче прав на объекты интеллектуальной собственности относят:

- небольшие объемы использования объектов права такой собственности;
- невозможность осуществления эффективного внедрения результатов научных исследований путем заключения соответствующих договоров с предприятиями (в связи с ограничениями на использование средств как специального, так и общего фондов финансирования научных учреждений);

- отсутствие в Украине действенных механизмов государственной поддержки коммерциализации результатов научных исследований (по аналогии с теми, которые задействованы в государствах-членах ЕС и других ведущих странах мира);
- не отрегулированные на законодательном уровне практические аспекты поддержки нашей страной процессов патентования отечественных изобретений в иностранных государствах.

Выводы

Количество патентных заявок в НАН Украины остается стабильным, несмотря на одновременные нестабильность экономики и неблагоприятный инвестиционный климат в нашем государстве.

При этом полученные патенты представляют собой значительный интеллектуальный капитал, который может способствовать подъему отечественной экономики в целом на уровень высокоразвитых стран мира.

У роботі проаналізовано шляхи впровадження результатів наукових розробок, які виконано в Національній академії наук України, на рівні об'єктів права інтелектуальної власності. Розглянуто сучасні методи аналізу, пов'язані з впровадженням інновацій.

Ключові слова: патентування, патентні дослідження, комерціалізація інновацій.

The trends for implementing the results of scientific researches which have been performed by the National Academy of Sciences of Ukraine as subject of intellectual property have been analyzed in this work. Modern methods of analysis relating to the implementation of innovations have been considered.

Keywords: patenting, patent researches, commercialization of innovations.

1. Гриневич Л. М. Щодо системи фінансування науки України // Наука та наукознавство. – 2014. – № 2. – С. 15–16.
2. Постанова Президії Національної академії наук України від 13.05.2015 № 132 «Про підсумки конкурсу установ НАН України за досягнення кращих показників у винахідницькій роботі, створенні, охороні та використанні об'єктів інтелектуальної власності та за звання «Винахідник року Національної академії наук України» в 2014 році». – К.: Президія НАН України, 2015. – 9 с.
3. Діяльність Національної академії наук України у 2009–2014 роках. Основні результати і показники. – К.: Академперіодика, 2014. – 95 с.
4. Табачник Д. В. Шляхи інноваційного розвитку України / Д. В. Табачник, В. Г. Кремень. – К.: Людопринт, 2004. – 544 с.
5. Економіко-статистичний огляд діяльності Технологічного парку «Інститут електроварювання ім. Е. О. Патона» в 2000–2010 роках. – К.: Національна академія наук України, 2010. – 61 с.
6. Закон України «Про державне регулювання діяльності у сфері трансферу технологій» від 14.09.2006 р. № 143-V [Ел. реєстр. Режим доступу: www.zakon1.rada.gov.ua].
7. Передача технологій: заключение договоров и маркетинг / Материалы Международного семинара (отв. ред. Ю. М. Капица). – К.: Академперіодика, 2002. – 84 с.

ПРАВИЛА ДЛЯ ДРУКУ В ЖУРНАЛІ «ВІСНИК УМТ»

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

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

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

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

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

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

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

6. До статті повинні бути складені реферати російською, українською та англійською мовами обсягом 700-900 знаків, а також ключові слова українською, російською та англійською мовами. Нагадуємо, що реферат повинен повідомляти в стислій формі

основні положення і висновки роботи, зокрема: про проблему, предмет, тему дослідження, мету роботи та її конкретні результати; метод дослідження; призначення об'єкта дослідження (розробки); технічну ефективність об'єкта (розробки), запропонованого в результаті дослідження; указання на те, що нового несе в собі ця робота в порівнянні з іншими, спорідненими їй за тематикою.

7. Розмір штрихових ілюстрацій (графіків, схем) визначається їх інформаційною насиченістю. Прості графіки (кілька кривих нескладної форми, невелика кількість точок, прості схеми) повинні мати розмір (5-6)×(5-7) см. Ширина більш складних зображень не повинна перевищувати 12 см. Кількість написів на малюнках має бути мінімальним. Всі умовні позначення (символи, скорочення, цифри) повинні бути описані в підписах до рисунків. Тонові ілюстрації (мікроструктури, фото) повинні бути скановані (з роздільною здатністю не менше 600 dpi) і подані в електронному варіанті (у вигляді графічних файлів) розміром 6×6 см. Зображення повинно мати розмірну позначку. Малюнки повинні бути на окремих файлах; на кожному малюнку вказуються його номер, автори і назва статті. Всі малюнки повинні бути забезпечені підписами, в яких формулюється тема малюнка і докладно описуються його деталі (криві, точки, умовні позначення, скорочення тощо).

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

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

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