

ВЕКТОР НАУКИ Тольяттинского государственного университета

Основан в 2008 г.

№ 3 (49)

2019

16+

Ежеквартальный
научный журнал

Учредитель – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тольяттинский государственный университет»

Главный редактор

Криштал Михаил Михайлович, д. ф.-м. н., профессор

Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»

Мерсон Дмитрий Львович, д. ф.-м. н., профессор

Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»

Шайкин Александр Петрович, д. т. н., профессор

Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»

Ковтунов Александр Иванович, д. т. н., доцент

Редакционная коллегия:

Бочкарев Петр Юрьевич, д. т. н., профессор

Бржозовский Борис Максевич, д. т. н., профессор

Виноградов Алексей Юрьевич, к. ф.-м. н., Doctor of Sciences (Engineering), профессор

Гаврюшин Сергей Сергеевич, д. т. н., профессор

Герштейн Грегори, Doctor of Sciences (Engineering)

Глезер Александр Маркович, д. ф.-м. н., профессор

Гречников Федор Васильевич, академик РАН, д. т. н., профессор

Денисенко Александр Федорович, д. т. н., профессор

Казаков Александр Анатольевич, д. т. н., профессор

Карпов Михаил Иванович, член-корреспондент РАН, д. т. н., профессор

Кацман Александр Владимирович, к. ф.-м. н., PhD

Кудря Александр Викторович, д. т. н., профессор

Кузьмин Сергей Викторович, д. т. н., профессор

Ларишин Василий Петрович, д. т. н., профессор

Макаров Алексей Викторович, д. т. н.

Максимова Светлана Васильевна, д. т. н.

Мулюков Радик Рафикович, член-корреспондент РАН, д. ф.-м. н., профессор

Наймарк Олег Борисович, д. ф.-м. н., профессор

Носов Николай Васильевич, д. т. н., профессор

Пиллинский Александр Вениаминович, к. т. н., доцент

Романов Алексей Евгеньевич, д. ф.-м. н., доцент

Рубаник Василий Васильевич, д. т. н.

Старобинский Рудольф Натанович, д. т. н., профессор

Сундер Рамасуббу, член Индийской академии наук, PhD, Dr.

Табачков Владимир Петрович, д. т. н., профессор

Худобин Леонид Викторович, д. т. н., профессор

Шшиков Владимир Александрович, д. т. н.

Эстрин Юрий Захарович, д. ф.-м. н., профессор

Входит в перечень рецензируемых научных журналов, зарегистрированных в системе «Российский индекс научного цитирования», в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-36741 от 1 июля 2009 г.).

Компьютерная верстка:
Н.А. Никитенко

Ответственный/технический редактор:
Н.А. Никитенко

Адрес редакции: 445020, Россия, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

Тел.: (8482) 54-63-64

E-mail: vektornaukitgu@yandex.ru

Сайт: <http://www.tltsu.ru>

Подписано в печать 30.09.2019.

Выход в свет 29.11.2019.

Формат 60×84 1/8.

Печать цифровая.

Усл. п. л. 9,8.

Тираж 50 экз. Заказ 3-552-19.

Цена свободная.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти,
ул. Белорусская, 14

СВЕДЕНИЯ О ЧЛЕНАХ РЕДКОЛЛЕГИИ

Главный редактор

Кристал Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, ректор (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Заместитель главного редактора по направлению «Металлургия и материаловедение»

Мерсон Дмитрий Львович, доктор физико-математических наук, профессор, директор Научно-исследовательского института перспективных технологий (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Заместитель главного редактора по направлению «Машиностроение и машиноведение»

Шайкин Александр Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Заместитель главного редактора по направлению «Сварка, родственные процессы и технологии»

Ковтунов Александр Иванович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы» (Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия).

Редакционная коллегия:

Бочкарев Петр Юрьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин» (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия).

Бржозовский Борис Максович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Проектирование технических и технологических комплексов» (Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия).

Виноградов Алексей Юрьевич, кандидат физико-математических наук, Doctor of Engineering, профессор (Норвежский технологический университет, Тронхейм, Норвегия).

Гаврюшин Сергей Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Компьютерные системы автоматизации производства» (Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, Москва, Россия).

Герштейн Грегори, Doctor of Engineering, заведующий лабораторией (Ганноверский университет имени Готфрида Вильгельма Лейбница, Ганновер, Германия).

Глезер Александр Маркович, доктор физико-математических наук, профессор, директор института металловедения и физики металлов имени Г.В. Курдюмова (Центральный научно-исследовательский институт имени И.П. Бардина, Москва, Россия).

Гречников Федор Васильевич, академик РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой обработки металлов давлением (Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия).

Денисенко Александр Федорович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Автоматизированные станочные и инструментальные системы» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

Казаков Александр Анатольевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Металлургические и литейные технологии», руководитель научно-испытательной лаборатории «Металлургическая экспертиза» (Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия).

Карпов Михаил Иванович, член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией материаловедения (Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия).

Кацман Александр Владимирович, кандидат физико-математических наук, PhD, старший научный сотрудник (Технион – Израильский технологический институт, Хайфа, Израиль).

Кудря Александр Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металловедения и физики прочности (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия).

Кузьмин Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор, первый проректор (Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия).

Ларшин Василий Петрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии машиностроения (Одесский национальный политехнический университет, Одесса, Украина).

Макаров Алексей Викторович, доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств (Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия).

Максимова Светлана Васильевна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий отделом «Физико-химические процессы пайки» (Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии наук Украины, Киев, Украина).

Мулюков Радик Рафикович, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, директор (Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук, Уфа, Россия).

Наймарк Олег Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физические основы прочности» (Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия).

Носов Николай Васильевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология машиностроения» (Самарский государственный технический университет, Самара, Россия).

Пилинский Александр Вениаминович, кандидат технических наук, доцент, MSME (Master of Science in Mechanical Engineering), менеджер («Реймер Металс Корпорейшн», Лос-Анджелес, США).

Романов Алексей Евгеньевич, доктор физико-математических наук, доцент, декан и профессор факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники (Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия), главный научный сотрудник сектора теории твердого тела (Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия).

Рубаник Василий Васильевич, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, заведующий лабораторией физики металлов (Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси, Витебск, Республика Беларусь).

Старобинский Рудольф Натанович, доктор технических наук, профессор, научный консультант (консалтинг-бюро “Prof. Starobinski. Silencers. Consulting and Engineering”, Гамбург, Германия).

Сундер Рамасуббу, член Индийской академии наук, PhD, Dr., директор (“BISS (P) Ltd”, Бангалор, Индия).

Табаков Владимир Петрович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Металлорежущие станки и инструменты» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

Худобин Леонид Викторович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология машиностроения» (Ульяновский государственный технический университет, Ульяновск, Россия).

Шишков Владимир Александрович, доктор технических наук, начальник технического отдела (ООО «Рекар», Тольятти, Россия).

Эстрин Юрий Захарович, доктор физико-математических наук, профессор (Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия).

Очередная IX школа «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи (далее – Школа) прошла в г. Тольятти с 9 по 13 сентября 2019 года. Школа была посвящена вопросам фундаментального материаловедения, анализу микро- и макроструктуры, особое внимание было уделено проблемам магниевых сплавов, объемных наноматериалов и других перспективных конструкционных материалов специального назначения. Отдельное место заняло поведение материалов в условиях воздействия различных полей, в том числе усталостное разрушение, водородное охрупчивание и коррозионная повреждаемость.

В период работы Школы ведущими учеными в области физического материаловедения были прочитаны лекции, а также заслушаны отобранные Программным комитетом доклады молодых ученых. Все участники Школы имели возможность представить свои материалы в форме устных и стендовых докладов.

Основные направления работы Школы:

- фундаментальные вопросы материаловедения;
- перспективные материалы, в том числе магниевые сплавы;
- вопросы прочности и пластичности конструкционных материалов, в том числе наноматериалов;
- современные методы исследования и анализа микро- и макроструктуры;
- влияние внешней обработки и воздействий (модификация, наплавка, облучение и т. п.) на структуру и свойства материалов.

В рамках работы Школы для ее участников ведущими специалистами Тольяттинского государственного университета были организованы мастер-классы по применению уникального исследовательского оборудования, имеющегося в распоряжении Научно-исследовательского института прогрессивных технологий, для решения задач в области физического материаловедения.

В рамках Школы проводился конкурс на лучшую научную работу среди молодых ученых, чей возраст на момент проведения Школы не превышал 35 лет. Было представлено более 50 работ, 40 из которых оргкомитетом Школы были рекомендованы для опубликования в журнале «Вектор науки Тольяттинского государственного университета». В данном выпуске журнала опубликована часть этих работ, остальные будут опубликованы в следующих выпусках.

Сопредседатель оргкомитета Школы, профессор Д.Л. Мерсон

СОДЕРЖАНИЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АДАПТИВНОГО МАГНИТНОГО ДЕМПФЕРА Е.А. Кожухов, Э.А. Петровский, К.А. Башмур.....	8
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСТВОРНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДОВ Н.В. Моисеев, В.А. Новиков, А.П. Амосов.....	15
ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ УПРОЧНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ В.А. Москвина, Е.Г. Астафурова, К.Н. Рамазанов, Г.Г. Майер, С.В. Астафуров, М.Ю. Панченко, Е.В. Мельников, Е.А. Загибалова.....	23
ВЫЯВЛЕНИЕ ЗОН УСТАЛОСТНОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ ГИГАЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ СТАЛИ 42CrMo4 С ПРИМЕНЕНИЕМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ФРАКТОГРАФИИ М.Н. Селезнев, Е.Д. Мерсон.....	33
СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТОВ МОЛИБДЕН-МЕДЬ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК А.А. Сивков, А.С. Ивашутенко, Ю.Л. Шаненкова, Ю.Н. Вымпина.....	40
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОКРЫТИЯ ПГ-СР2, СФОРМИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКОЙ Н.Н. Соболева, А.В. Макаров, И.Ю. Малыгина.....	47
ПОКРЫТИЯ ТИТАН-ЦИРКОНИЙ, СФОРМИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ К.В. Соснин, Д.А. Романов, В.Е. Громов, Ю.Ф. Иванов.....	54
МАКСИМАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ СГОРАНИЯ И ЕГО СВЯЗЬ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СГОРАНИЯ В ДВИГАТЕЛЯХ С ИСКРОВЫМ ЗАЖИГАНИЕМ А.П. Шайкин, А.Д. Дерячев, М.В. Сазонов, С.С. Хлопоткин.....	61
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК WO₃/rGO МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ ИТО А.В. Щегольков, А.В. Щегольков.....	69
НАШИ АВТОРЫ.....	77

CONTENT

THE STUDY OF POWER CHARACTERISTICS OF ADAPTIVE MAGNETIC DAMPER E.A. Kozhukhov, E.A. Petrovsky, K.A. Bashmur.....	8
THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SOLUTION SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COPPER AND COPPER OXIDE NANOPARTICLES N.V. Moiseev, V.A. Novikov, A.P. Amosov.....	15
THE EFFECT OF STRAIN-INDUCED DEFECTS ON PHASE AND ELEMENTAL COMPOSITION SURFACE LAYERS OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN ION PLASMA SATURATION V.A. Moskvina, E.G. Astafurova, K.N. Ramazanov, G.G. Maier, S.V. Astafurov, M.Yu. Panchenko, E.V. Melnikov, E.A. Zagibalova.....	23
IDENTIFICATION OF FATIGUE CRACK ZONES IN VERY HIGH CYCLE FATIGUED 42CRMO4 STEEL WITH THE USE OF QUANTITATIVE FRACTOGRAPHY M.N. Seleznev, E.D. Merson.....	33
CREATION OF MOLYBDENUM-COPPER COMPOSITES USING THE SPARK PLASMA SINTERING METHOD AND THE STUDY OF THEIR CHARACTERISTICS A.A. Sivkov, A.S. Ivashutenko, Yu.L. Shanenkova, Yu.N. Vympina.....	40
TECHNOLOGICAL ASPECTS OF FRICTIONAL TREATMENT OF PG-SR2 COATING FORMED BY LASER CLADDING N.N. Soboleva, A.V. Makarov, I.Yu. Malygina.....	47
TITANIUM-ZIRCONIUM COATINGS FORMED BY ELECTRICAL EXPLOSION METHOD ON A TITANIUM IMPLANT SURFACE K.V. Sosnin, D.A. Romanov, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov.....	54
MAXIMUM COMBUSTION PRESSURE AND ITS RELATIONSHIP WITH THE CHARACTERISTICS OF COMBUSTION IN SPARK IGNITION ENGINES A.P. Shaikin, A.D. Deryachev, M.V. Sazonov, S.S. Khlopotkin.....	61
OBTAIN OF NANOCOMPOSITE ELECTROCHROMIC FILMS WO₃ / rGO BY THE METHOD OF SPRAY-PYROLYSIS ON GLASS ITO SUBSTRATES A.V. Shchegolkov, A.V. Shchegolkov.....	69
OUR AUTHORS	77

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АДАПТИВНОГО МАГНИТНОГО ДЕМПФЕРА

© 2019

Е.А. Кожухов, аспирант

кафедры «Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса» Института нефти и газа

Э.А. Петровский, доктор технических наук,

профессор кафедры «Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса» Института нефти и газа

К.А. Баимур, старший преподаватель

кафедры «Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса» Института нефти и газа

Сибирский федеральный университет, Красноярск (Россия)

Ключевые слова: адаптивный демпфер; демпфирование осевых колебаний; демпфирующий материал; магнитная сила; пиннинг; перемагничивание; подшипник; распределение намагниченности; устойчивость; упругая сила.

Аннотация: В статье рассматривается проблема дисбаланса рабочего органа высокоскоростных технологических машин, в частности центробежных агрегатов. Современная тенденция развития технологических машин – повышение производительности. Увеличение числа рабочих характеристик устройств может достигаться различными способами: от разработок новых видов устройств и модернизации существующих до повышения частотных характеристик. Поэтому демпфирование резонансных колебаний, вследствие которого повышается надежность технологических машин, является актуальным в современной технике. Выявлены наиболее опасные виды колебаний, которые приводят к значительным разрушениям рабочего колеса. На основе анализа влияния различных осевых колебаний на рабочее колесо предложен способ устранения колебаний при помощи адаптивного демпфера. Демпферы осевых колебаний, работающие на основе постоянных магнитов, имеют перед механическими демпферами следующие технические преимущества: относительная высокая грузоподъемность, большие скорости вращения при больших температурах, отсутствует необходимость подачи рабочей жидкости и т. п. Магнитные гасители колебаний могут работать на сверхвысоких частотах (свыше 9000 об/мин), поэтому необходимо исследовать их работу в близких к предельным условиям. Адаптивность конструкции заключается в применении резинометаллического материала, благодаря которому возникает упругая сила. Рассматривается комплексный подход к демпфированию: сила магнитного взаимодействия действует совместно с упругой силой. Работа нацелена на установление взаимосвязей основных силовых характеристик. Одним из необходимых критериев любой системы является ее устойчивость, которая оценивается в работе при помощи критерия Л.М. Ляпунова. Основные результаты представлены в виде математических зависимостей теоретической модели.

ВВЕДЕНИЕ

Современные высокооборотистые технологические машины (центробежные компрессоры, турбодетандеры и т. п.) работают на частотах, близких ко второй собственной критической скорости [1; 2]. Эксплуатация устройств в подобном режиме приводит к большим нагрузкам и высокому дисбалансу и, как следствие, к потере устойчивости и разрушению частей агрегата (основного рабочего органа, подшипников и т. п.) [3; 4].

Вибрация из-за дисбаланса массы во вращающихся деталях (рабочих колесах) является важной инженерной проблемой. Этот фактор необходимо учитывать при проектировании современных машин, так как они работают при высоких скоростях, и поэтому необходимо, чтобы они были более надежны. С помощью устранения дисбаланса можно добиться значительной экономии средств на высокоскоростные насосы, турбины, компрессоры и другие турбомашин, используемые в промышленности.

Магнитные подшипники и магнитные демпферы в настоящее время применяются совместно с традиционными видами подшипников: подшипниками качения, гидростатическими, гидродинамическими, газостатическими и газодинамическими подшипниками. В современной технике различают два вида магнитных подшипников (демпферов) по принципу действия: электроподшипники и магнитные подшипники с постоянными магнитами. Отсутствие трения в магнитных опорах позволяет создавать весьма долговечные подшипники.

Рассмотрим схему направления векторов – сил воздействия дисбалансов на рабочее поле турбодетандера (рис. 1) под различными видами нагрузок.

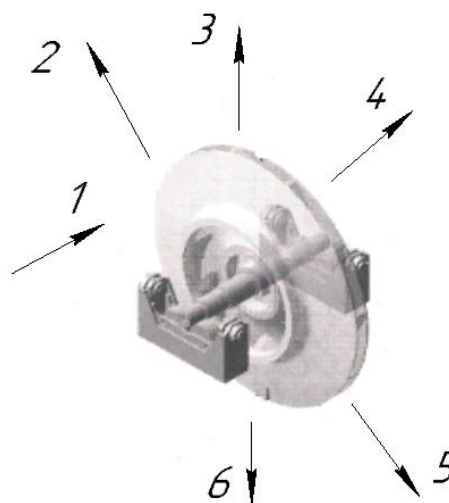


Рис. 1. Схема расположения векторов дисбалансов рабочего колеса:

1 – остаточный дисбаланс;

2, 4 – начальный дисбаланс;

3, 6 – суммарный дисбаланс начального дисбаланса;

5 – суммарный остаточный дисбаланс [3]

Величина дисбаланса будет находиться в зависимости от углов приложения векторов. Векторы 1 и 4 (рис. 1) направлены в сторону изгиба рабочего колеса и вносят максимальные отклонения в систему. Дисбалансы 3 и 6 оказывают незначительное влияние. Поэтому вопрос о демпфировании осевых колебаний является актуальным для высокооборотистых центробежных машин.

Уменьшение частоты вибраций в области резонансных частот увеличивает срок службы вращающегося оборудования. Международный стандарт ISO 1940/1 является общепринятым для выбора качества жесткого роторного баланса.

Для исследования основных силовых характеристик адаптивного магнитного демпфера изобразим зависимость величины воздушного зазора от угловой скорости (рис. 2) [5; 6].

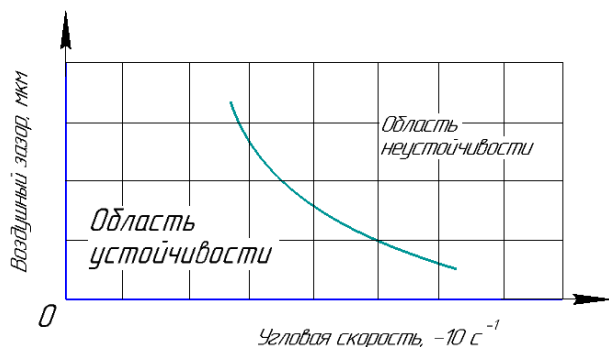


Рис. 2. График устойчивости магнитного демпфера

Наибольший интерес представляет рассмотрение устойчивости рабочих процессов при высоких скоростях.

Методология демпфирования колебаний при помощи магнитных устройств на постоянных магнитах приобретает все большее значение. Обширный обзор по этому вопросу представлен в работах [7–9]. Подобные устройства не обладают адаптивностью. При контакте левитирующих частей между собой соприкасающиеся элементы подвергаются разрушению. Наиболее комплексно левитационные модели представлены в работах [10–12].

Цель исследования – разработка новой конструкции адаптивного демпфера для гашения осевых колебаний и изучение его силовых характеристик в области неустойчивости.

АДАПТИВНЫЙ ДЕМПФЕР

Предлагаемая конструкция адаптивного демпфера для гашения осевых колебаний представлена на рис. 3. Адаптивность устройства заключается в конструктивных особенностях: демпфирование колебаний осуществляется за счет силы магнитного взаимодействия, а также силы упругого взаимодействия резинометаллических составных частей. В основе изучения сил при взаимодействии постоянных магнитов демпфера лежит методика, изложенная в работах [13; 14].

В рассматриваемом демпфере, работающем за счет сил отталкивания, векторы магнитных полей направлены встречно, поэтому существует опасность взаимного размагничивания магнитов. Чтобы избежать этого, магниты должны иметь хорошую устойчивость

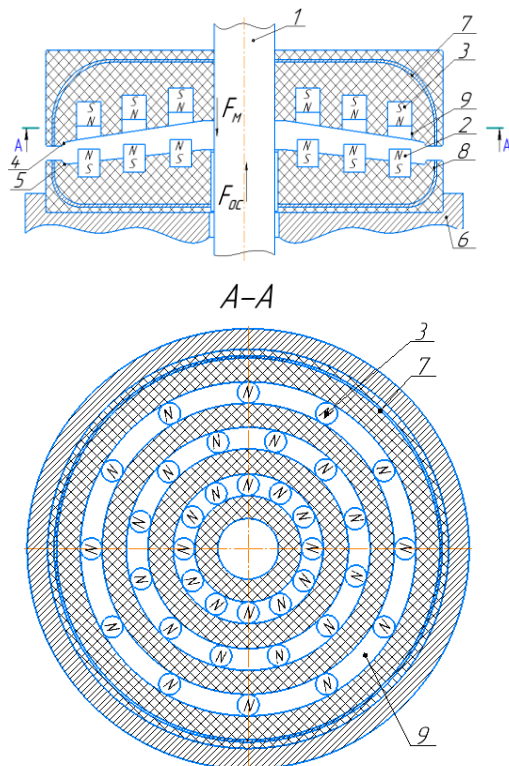


Рис. 3. Адаптивный демпфер:
1 – вал; 2, 3 – постоянные магниты; 4, 5 – конусы;
6 – корпус; 7, 8 – стаканы; 9 – канавка

к размагничиванию, т. е. высокую коэрцитивную силу. Материал магнита должен быть магнитожестким, обладать максимальной остаточной индукцией B_r и максимальной коэрцитивной силой H_c . Качество материала для магнитного демпфера характеризуется его энергией $ВН$, причем наиболее выгодные условия работы подвеса достигаются в точке, соответствующей значению энергии $ВН_{max}$. Помимо указанных свойств, от магнитного материала для подвески требуется малый удельный вес, высокая температурная стабильность характеристик, прочность, низкая стоимость. Кроме того, в ряде случаев необходимо большое электрическое сопротивление во избежание появления больших вихревых токов при высоких скоростях движения.

Перечисленным требованиям в значительной степени удовлетворяет керамический материал – феррит бария ($BaO_6Fe_2O_3$). У бариевого феррита нет тенденции к химическим изменениям, он обладает высокой стабильностью магнитных свойств во времени, т. е. большим сроком службы. Он имеет большую коэрцитивную силу, и это делает его нечувствительным к воздействию магнитных полей – его трудно размагнитить, что позволяет игнорировать эффект пиннинга. Магнитные параметры и характеристики многочисленных отечественных и зарубежных высококоэрцитивных материалов для постоянных магнитов приводятся в [15].

Порядок включения магнитов в работу устройства происходит последовательно при пересечении допустимых пределов колебаний. Для каждого ряда имеется свой предел допустимых амплитуд колебаний: $A_{min} \sim 20$ мкм, $A_2 \sim 40$ мкм, $A_3 \sim 60$ мкм, $A_{max} \sim 80$ мкм.

При сближении магнитов 3 с магнитами 6, установленными внутри конуса 5, возникает магнитная сила. Магниты не расположены близко друг к другу. Эта особенность позволяет изменять рисунок магнитного поля, и эффект перемагничивания не будет иметь высокую прямолинейность [16].

Для дальнейших исследований составим схему для расчетной модели на основе рис. 4.

Демпфирующие материалы с наличием металлической вставки (MR), «пружинной подушки» и т. д. широко используются в системах виброзащиты. Они имеют высокую прочность и высокую степень демпфирования, однако их характеристики нелинейны и анизотропны. Чтобы использовать современное конечно-элементное программное обеспечение для расчета виброизоляторов

из демпфирующего материала с наличием металлического дополнения, необходимо знать постоянные параметры этого материала. Демпфирующие материалы с постоянными магнитами мало изучены, существует лишь несколько данных в линейном приближении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрим силу конической взаимодействия демпфера с постоянными магнитами и армированной вставкой, работающей на сжатие.

Применим теорию Рейсснера для нахождения силы конического взаимодействия из соотношения [17]:

$$P = \left((0,83 + 0,25n) \left(\frac{R_{кон}}{H_{кон}} - \frac{(r_{вн} - r)}{h} \right)^{0,26-0,04n} \cdot \left(\frac{h_{кон}}{H_{кон}} - \frac{3 \cdot \sqrt[3]{(r_{11} - r_{12})(r_{21} - r_{22})(r_{31} - r_{32})}}{h_1 + h_2 + h_3} \right)^{1,87+0,13n} \right) \cdot a^{-1,13-0,08n} \cdot EH_{кон}^2$$

где r_{f1}, r_{f2} – внутренний и наружный радиус магнитов; n – величина, зависящая от применяемого материала; a – угол наклона конуса; $R_{кон}, H_{кон}$ – геометрические параметры конической части.

В модели (рис. 4) необходимо учитывать наличие армированной вставки. Рассчитаем поправочный коэффициент ужесточения [18]:

$$\beta = \frac{h_{ар} \sqrt{6}}{r_{вн} - r_{н}} \cdot \frac{h \sqrt{6}}{r_{вн} - r_{н}} - \text{th} \frac{h \sqrt{6}}{r_{вн} - r_{н}}, \quad (1)$$

где $h_{ар}$ – толщина армированной вставки; $r_{вн}, r_{н}$ – внешний и внутренний диаметр армированной вставки.

С учетом поправки (1) упругую силу можно выразить следующим образом:

$$P_0 = \beta \cdot P.$$

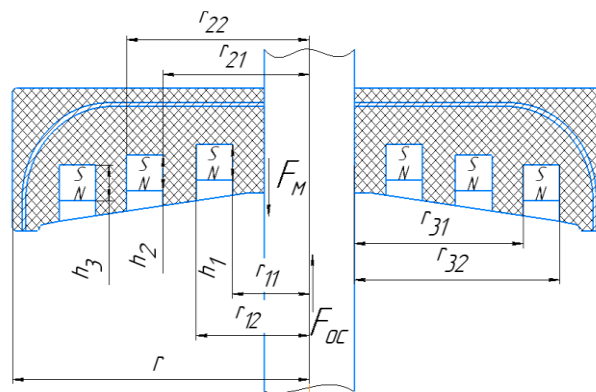


Рис. 4. Схема для расчетной модели

Изобразим зависимость упругой силы P от параметра n (рис. 5). Именно параметр n представляет интерес, так как позволяет оценить упругую силу при сохранении геометрических размеров устройства.

На основе рис. 5 можно сделать вывод, что наличие в конструкции армированной вставки позволяет получить лучшие характеристики упругости при использовании аналогичного материала и аналогичных геометрических параметрах. Линия, отделяющая устойчивую область, проходит при $n=1,1$.

Магнитный демпфер в зависимости от нагрузки может работать как магнитный подвес и как магнитная разгрузка. Демпфирование колебаний будет осуществляться за счет отталкивания однополюсных магнитов, расположенных соосно друг другу.

Рассчитаем значение отталкивающей силы на основе следующего допущения: магниты одной части адаптивного устройства будут располагаться оппозитно магнитам второй части. Определяется отталкивающая сила через потенциальную энергию поля верхних постоянных магнитов в поле нижнего [19].

$$f = \frac{J_0^3}{4\mu_0} e^{-\left(\frac{2\pi(h_1+h_2+h_3)}{3\lambda}\right)},$$

где h_i – расстояние между соосными магнитами; λ – длина волны распределения намагниченности в направлении осевой силы.

Выражение для расчета восстанавливающей силы на основе модели, изображенной на рис. 4, будет иметь вид [20]:

$$F_M = \frac{J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 \cdot \mu_0}{3} \cdot f((r_{11} - r_{12})(r_{21} - r_{22})(r_{31} - r_{32}); h_1, h_2, h_3, d),$$

где J_i – намагниченность магнитов; h_i – толщина магнита.

Зависимость магнитной силы взаимодействия от длины волны распределения намагниченности изображена на рис. 6. Величина длины волны распределения намагниченности увеличивается с уменьшением воздушного зазора между частями устройства. Поэтому приоритетнее использовать данную величину как основную результирующую характеристику в системе демпфера для рассмотрения всех геометрических параметров.

Положение равновесия, которое достигается при равенстве нулю суммы действующих на тело сил, должно быть устойчивым. Оценим устойчивость всей системы при помощи критерия Л.М. Ляпунова [21]. Интегрированное уравнение движения ротора вдоль оси Oz записывается следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \left(\beta \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 + \frac{a(z)^2}{2} + az \frac{dz}{dt} \right) = (a - \beta) \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 + \frac{1}{m} \left(z - \beta \frac{dz}{dt} \right) \int \frac{B_r (2\pi(H_{\text{кон}} - h_{\text{кон}} - \delta_r) \delta_z) r^2}{\mu_0} dt,$$

где δ_r, δ_z – минимальный и максимальный воздушный зазор; α, β – коэффициенты демпфирования.

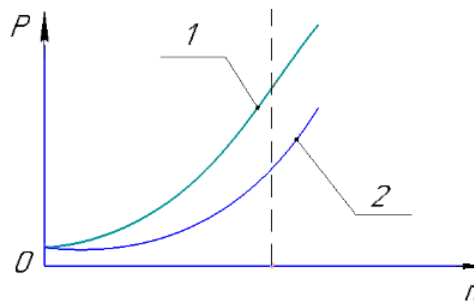


Рис. 5. Зависимость усилия P от величины n : 1 – без амортизатора; 2 – с амортизатором

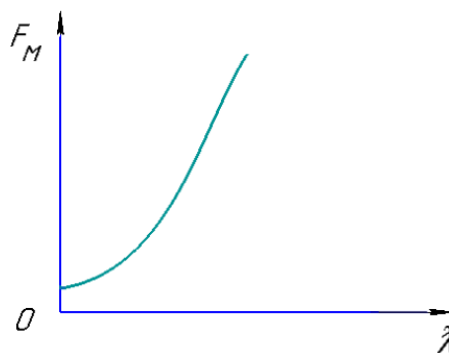


Рис. 6. Зависимость магнитной силы F от длины волны распределения намагниченности λ

Подынтегральная функция является отрицательно-определенной. Левая часть выражения – это функция Ляпунова, а правая – ее производная с противоположным знаком. Согласно теореме Л.М. Ляпунова, данная система будет устойчива.

ВЫВОДЫ

Устранение нежелательных осевых колебаний при помощи адаптивного демпфера осуществляется за счет не только сил магнитного взаимодействия, но и упругой силы резинометаллических частей устройства. Адаптивность базируется на такой конструктивной особенности, как применение постоянных магнитов с резинометаллическим материалом. Все полученные зависимости подходят для различных материалов магнитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Подгорный Ю.И., Мартынова Т.Г., Скиба В.Ю., Пушкин В.Н., Вахрушев Н.В., Корнев Д.Ю., Зайцев Е.К. Определение основных параметров технологического оборудования // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2013. № 3. С. 68–73.
2. Пушкин В.Н., Корнев Д.Ю., Вахрушев Н.В., Скиба В.Ю., Парц К.А. Прогнозирование технических характеристик интегрального технологического оборудования // *Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки*. 2014. № 2. С. 97–101.
3. ГОСТ Р 31320-2006. Вибрация. Методы и критерии балансировки гибких роторов. М.: Стандартинформ, 2008. 27 с.
4. Подгорный Ю.И., Мартынова Т.Г., Войнова Е.В. Уравновешивание рабочего вала смесителя непрерывного действия // *Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: сборник материалов 8-й Всероссийской научно-практической конференции*. Новосибирск: НГТУ, 2010. С. 127–129.
5. Буряк А.А., Дзензерский В.А. О возможностях самостабилизации движения в системах электродинамической левитации // *Строительство, материаловедение, машиностроение*. 2006. № 37. С. 65–73.
6. Савин Л.А., Соломин О.В. Активные магнитные подшипники: принципы функционирования и моделирования // *Мехатроника, автоматизация, управление*. 2009. № 2. С. 33–37.
7. Чернышов Н.Н., Лукиков В.С., Байда Е.И., Крюкова Н.В., Геляровская О.А. Возможности магнитной левитации ферромагнитных тел в градиентном магнитном поле обмоток постоянного тока // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2008. № 1. С. 115–122.
8. Danby G.R., Powell J.R. Design approaches and parameters for magnetically levitated transport system // *Superconductivity and its application*. London: Elsevier, 1988. P. 318–342.
9. Jayawant B.V. Electromagnetic suspension and levitation techniques // *Proceedings of the royal society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 1988. Vol. 416. № 1851. P. 245–320.
10. Антонов Ю.Ф., Зайцев А.А., Морозова Е.И. Исследование магнитодинамической левитации и электродинамического торможения грузовой транспортной платформы // *Известия Петербургского университета путей сообщения*. 2014. № 4. С. 5–15.
11. Петровский Э.А., Башмур К.А., Кожухов Е.А. Исследование характеристик магнитоупругого упорного подшипника скольжения // *Computational Nanotechnology*. 2018. № 2. С. 68–71.
12. Lebrun R., Ross A., Bender S.A., Quaiumzadeh A., Baldrati L., Cramer J., Brataas A., Duine R.A., Kläui M. Tunable long-distance spin transport in a crystalline antiferromagnetic iron oxide // *Nature*. 2018. Vol. 561. № 7722. P. 222–225.
13. Верещагин В.П., Клабуков В.А. Математическая модель магнитного подшипника // *Вопросы электромеханики. Труды ВНИИЭМ*. 2009. Т. 112. № 5. С. 17–22.
14. Богданов Ю.В., Гуськов А.М. Моделирование динамики ротора электрошпинделя на магнитных подшипниках // *Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н. Э. Баумана*. 2015. № 1. С. 201–220.
15. Голенков Г.М., Бондар С.А. Численный расчёт магнитного поля и основных характеристик электровибратора на основе коаксиально-линейного двигателя с постоянными магнитами // *Электротехника и электромеханика*. 2007. № 1. С. 8–12.
16. Семенов Е.А., Ляхова М.Б., Лукин А.А., Карпенков А.Ю., Лукина Е.А. Методика исследования процессов перемагничивания в магнитных системах Sm-Co-Fe-Cu-Zr при высоких температурах // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. № 8. С. 8–12.
17. Зимица Г.В., Николаева И.И., Таук М.В., Цыганкова М.В. Экстракционные схемы разделения редкоземельных металлов // *Цветные металлы*. 2015. № 4. С. 23–27.
18. Балакин П.Д., Красотина Л.В., Кривцов А.В. Статика резинометаллического виброизолятора // *Омский научный вестник*. 2016. № 3. С. 10–14.
19. Earnshaw S. On the nature of molecular forces which regulate the constitution of luminiferous ether // *Transactions of Cambridge Philosophie Society*. 1842. Vol. 7. P. 97–112.
20. Лазарева Т.Я., Мартемьянов Ю.Ф. Основы теории автоматического управления. Тамбов: ТГУ, 2003. 308 с.
21. Pakshin P.V., Pozdyayev V.V. Existence criterion of the common quadratic Lyapunov function for a set of linear second-order systems // *Journal of Computer and Systems Sciences International*. 2005. Vol. 44. № 4. P. 519–524.

REFERENCES

1. Podgornyy Yu.I., Martynova T.G., Skiba V.Yu., Pushnin V.N., Vakhrushev N.V., Kornev D.Yu., Zaytsev E.K. Determination of the main parameters of the processing equipment. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)*, 2013, no. 3, pp. 68–73.
2. Pushnin V.N., Kornev D.Yu., Vakhrushev N.V., Skiba V.Yu., Parts K.A. The forecasting of technical characteristics of integrated processing equipment. *Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Estestvennye i inzhenernye nauki*, 2014, no. 2, pp. 97–101.

3. GOST R 31320-2006. *Vibratsiya. Metody i kriterii balansirovki gibkikh rotorov* [Vibration. Methods and criteria for the mechanical balancing of flexible rotors]. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 27 p.
4. Podgornyy Yu.I., Martynova T.G., Voynova E.V. Balancing of working shaft of a continuous-type mixer. *Problemy povysheniya effektivnosti metalloobrabotki v promyshlennosti na sovremennom etape: sbornik materialov 8-y Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Novosibirsk, NGTU Publ., 2010, pp. 127–129.
5. Buryak A.A., Dzenzerskiy V.A. Concerning the possibility of motion self-stabilization in the electrodynamic levitation systems. *Stroitelstvo, materialovedenie, mashinostroenie*, 2006, no. 37, pp. 65–73.
6. Savin L.A., Solomin O.V. Active Magnetic Bearings: Foundations of Operation and Simulation. *Mekhatronika, avtomatizatsiya, upravlenie*, 2009, no. 2, pp. 33–37.
7. Chernyshov N.N., Lupikov V.S., Bayda E.I., Kryukova N.V., Gelyarovskaya O.A. Possibility of magnetic levitation for ferromagnetic bodies in the gradient magnetic field of direct current windings. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverkhprovodniki*, 2008, no. 1, pp. 115–122.
8. Danby G.R., Powell J.R. Design approaches and parameters for magnetically levitated transport system. *Superconductivity and its application*. London, Elsevier Publ., 1988, pp. 318–342.
9. Jayawant B.V. Electromagnetic suspension and levitation techniques. *Proceedings of the royal society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 1988, vol. 416, no. 1851, pp. 245–320.
10. Antonov Yu.F., Zaytsev A.A., Morozova E.I. Study of magnetic dynamic levitation and electrodynamic braking of a cargo transport platform. *Izvestiya Peterburgskogo universiteta putey soobshcheniya*, 2014, no. 4, pp. 5–15.
11. Petrovskiy E.A., Bashmur K.A., Kozhukhov E.A. The study of the characteristics of magnitofonov thrust bearing. *Computational Nanotechnology*, 2018, no. 2, pp. 68–71.
12. Lebrun R., Ross A., Bender S.A., Quaiumzadeh A., Baldrati L., Cramer J., Brataas A., Duine R.A., Kläui M. Tunable long-distance spin transport in a crystalline antiferromagnetic iron oxide. *Nature*, 2018, vol. 561, no. 7722, pp. 222–225.
13. Vereshchagin V.P., Klabukov V.A. Mathematical model of magnetic bearing. *Voprosy elektromekhaniki. Trudy VNIEM*, 2009, vol. 112, no. 5, pp. 17–22.
14. Bogdanov Yu.V., Guskov A.M. Modeling the rotor dynamics of electrospindle on magnetic bearings. *Nauka i obrazovanie: nauchnoe izdanie MGTU im. N. E. Bauman*, 2015, no. 1, pp. 201–220.
15. Golenkov G.M., Bondar S.A. Numerical calculation of magnetic field and basic characteristics of an electrovibrator based on a coaxial linear motor with permanent magnets. *Elektrotehnika i elektromekhanika*, 2007, no. 1, pp. 8–12.
16. Semenov E.A., Lyakhova M.B., Lukin A.A., Karpenkov A.Yu., Lukina E.A. Methodology for studying reversal magnetization processes in magnets of the Sm-Co-Fe-Cu-Zr system at high temperatures. *Materialovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2018, no. 8, pp. 8–12.
17. Zimina G.V., Nikolaeva I.I., Tauk M.V., Tsygankova M.V. Extraction schemes of rare-earth metals' separation. *Tsvetnye metally*, 2015, no. 4, pp. 23–27.
18. Balakin P.D., Krasotina L.V., Krivtsov A.V. Statics of rubber isolator. *Omskiy nauchnyy vestnik*, 2016, no. 3, pp. 10–14.
19. Earnshaw S. On the nature of molecular forces which regulate the constitution of luminiferous ether. *Transactions of Cambridge Philosophie Society*, 1842, vol. 7, pp. 97–112.
20. Lazareva T.Ya., Martemyanov Yu.F. *Osnovy teorii avtomaticheskogo upravleniya* [Fundamentals of Automatic Control Theory]. Tambov, TGU Publ., 2003. 308 p.
21. Pakshin P.V., Pozdyayev V.V. Existence criterion of the common quadratic Lyapunov function for a set of linear second-order systems. *Journal of Computer and Systems Sciences International*, 2005, vol. 44, no. 4, pp. 519–524.

THE STUDY OF POWER CHARACTERISTICS OF ADAPTIVE MAGNETIC DAMPER

© 2019

E.A. Kozhukhov, postgraduate student

of Chair “Technological Machines and Equipment of Oil and Gas Complex” of Oil and Gas Institute

E.A. Petrovsky, Doctor of Sciences (Engineering),

professor of Chair “Technological Machines and Equipment of Oil and Gas Complex” of Oil and Gas Institute

K.A. Bashmur, senior lecturer

of Chair “Technological Machines and Equipment of Oil and Gas Complex” of Oil and Gas Institute

Siberian Federal University, Krasnoyarsk (Russia)

Keywords: adaptive damper; axial vibration damping; damping material; magnetic force; pinning; remagnetization; bearing; magnetization pattern; stability; elastic force.

Abstract: The paper deals with the problem of imbalance of a working element of high-speed technological devices, in particular, centrifugal units. The current trend in the development of technological devices is productivity improvement. The increase in the number of operating characteristics of the devices can be achieved through various ways: from the development of new types of devices and modernization of the existing ones to the improvement of frequency characteristics. Therefore, the issue of damping, which improves the reliability of technological machines, becomes more relevant in current technology. The study identified the most dangerous types of vibrations leading to the considerable damage of a working wheel. Based on the analysis of various axial vibrations influence on a working wheel, the authors proposed the way to eliminate vibrations using an adaptive damper. Axial vibration dampers working on permanent magnets have the following technical advantages over the mechanical dampers: relative high lifting capacity, high rotational speeds at high temperatures, no need for working fluid supply, etc. Magnetic dampers can operate at super high frequencies (more than 9000 r/min), therefore, it is necessary to study their work in the conditions close to limiting ones. The design adaptability is in the application of rubber-metal material, due to which the elastic force arises. The authors consider an integrated approach to damping: the force of magnetic interaction acts together with the elastic force. The aim of the paper is to determine the interrelations of key power characteristics. One of the necessary criteria of any system is its stability, which is evaluated in the paper using L.M. Lyapunov’s criterion. The paper presents the main results in the form of mathematical dependencies of a theoretical model.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСТВОРНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДОВ**

© 2019

Н.В. Моисеев, магистрант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов**В.А. Новиков**, ассистент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов**А.П. Амосов**, доктор физико-математических наук, профессор,

заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов

Самарский государственный технический университет, Самара (Россия)

Ключевые слова: нитрат меди; мочевины; объемное горение; термодинамический анализ; адиабатическая температура; медь; оксиды меди.

Аннотация: Наноструктурные медь и ее оксиды Cu_2O и CuO являются перспективными для широкого применения в различных областях промышленности и техники материалами. Среди большого числа существующих методов их получения выделяется, благодаря своей технической и экономической эффективности, метод растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Р), основанный на горении смеси реагентов сильно экзотермических окислительно-восстановительных реакций в растворе.

Приведены результаты впервые проведенного термодинамического анализа реакции окислителя – нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и восстановителя (топлива) – мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, растворенных в дистиллированной воде. Составлено общее стехиометрическое уравнение окислительно-восстановительной реакции, выбраны условия для проведения термодинамического анализа. Применение компьютерной программы THERMO позволило рассчитать адиабатические температуры и составы продуктов реакции в зависимости от соотношения топливо/окислитель в смеси реагентов, определяемого величиной известного критерия φ , и наличия внешнего молекулярного кислорода в зоне реакции; определить условия протекания окислительно-восстановительной реакции в режиме растворного объемного СВС с образованием наночастиц меди и оксидов меди CuO и Cu_2O . В случае топливо-бедных смесей реагентов ($\varphi \leq 1$) внутреннего атомарного кислорода в составе смеси с избытком хватает для полного окисления топлива, и обеспечивается образование оксида меди CuO . В случае топливо-богатых смесей ($\varphi \geq 1$) решающее значение имеет наличие или отсутствие внешнего газообразного кислорода в зоне реакции: при стехиометрическом его содержании газовая среда является окислительной и реакция СВС-Р сопровождается образованием оксида меди CuO ; в отсутствие внешнего молекулярного кислорода газовая среда является восстановительной, и реакция СВС-Р приводит к синтезу чистой меди.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы меди Cu и оксидов меди (I) Cu_2O и (II) CuO обладают уникальными свойствами, делающими эти наночастицы весьма перспективными для применения в качестве химических и биологических сенсоров, суперконденсаторов, сверхпроводников, магнитных носителей информации, элементов солнечных батарей, катализаторов, фотокатализаторов и антибактериальных агентов [1–3]. Наночастицы на основе меди могут иметь самую различную форму (кристаллическую, сферическую, стержневую, проволочную, чешуйчатую, листовую и даже форму цветов), находиться в свободном несвязанном состоянии – в виде порошка, в связанном состоянии – в виде пористого тела или в фиксированном состоянии – на подложке, но у всех них очень активная поверхность, которая резко улучшает их свойства по сравнению с компактными медьсодержащими материалами [4–6]. Наночастицы на основе меди привлекательны и тем, что медь относится к распространенным элементам в природе и имеет невысокую цену по сравнению, например, с благородными металлами, используемыми в катализе. Большие усилия прилагаются к разработке различных методов получения наночастиц меди и оксидов: электрохимического, гидротермального, сонохимического, термического окисления, микроволнового облучения, растворного синтеза, зольгель метода и других [1; 7; 8]. К наиболее перспективным для организации промышленного производства наночастиц меди и оксидов меди методам следует отне-

сти метод растворного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Р) из-за его технической и экономической эффективности [9–11].

Процесс СВС-Р различных высокодисперсных материалов, в первую очередь нанопорошков оксидов, основан на горении смеси реагентов (прекурсоров), растворенных чаще всего в воде, сильно экзотермических окислительно-восстановительных реакций, поэтому его называют также синтезом при горении раствора (Solution Combustion Synthesis – SCS). Обычно в качестве окислителей используются водорастворимые нитраты металлов, а в качестве восстановителей (топлив) – растворимые в воде органические вещества: мочевины, глицин, лимонная кислота и другие. Отличительными особенностями СВС-Р являются смешивание реагентов в растворе на молекулярном уровне и большое количество выделяемых газообразных побочных продуктов при горении, что приводит в зависимости от условий горения к образованию высокодисперсного целевого твердого продукта: металла, оксида или другого соединения. Последнее в совокупности с энергосбережением и простым оборудованием делает процесс СВС-Р особенно привлекательным для создания технологий промышленного производства различных наноматериалов и их применения в источниках преобразования и хранения энергии, в оптических приборах, катализаторах, керамике [10].

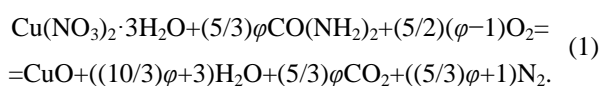
Экспериментальному изучению процесса СВС-Р наноструктурных материалов на основе меди и ее оксидов

посвящено достаточно много публикаций [12–14], но только в одной из них [14] очень кратко приводятся результаты термодинамического анализа адиабатических температур и продуктов реакции взаимодействия нитрата меди и глицина при различных их соотношениях в отсутствие внешнего кислорода в окружающей газовой среде. Протекание окислительно-восстановительных реакций в процессе СВС-Р характеризуется четырьмя температурными параметрами: начальной температурой смеси реагентов T_0 , температурой самовоспламенения T_e при нагреве смеси реагентов, максимальной температурой T_m , достигаемой при горении (во время эксперимента), и адиабатической температурой реакций T_{ad} . [10; 15; 16]. Обычно первые три температурные характеристики T_0 , T_e , T_m измеряются экспериментально, а четвертая T_{ad} определяется термодинамическими расчетами. Хотя результаты термодинамических расчетов не всегда полностью соответствуют экспериментальным данным, полученным при исследовании процесса СВС-Р, однако полезно иметь результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры окислительно-восстановительной реакции и состава продуктов реакции, чтобы прогнозировать возможность протекания реакции в режиме горения и состав продуктов горения в различных условиях [10].

Цель работы – впервые провести термодинамические расчеты для окислительно-восстановительной реакции кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, растворенных в дистиллированной воде, применительно к процессу СВС-Р наночастиц меди и ее оксидов Cu_2O и CuO . Окислитель нитрат меди используется как реагент в виде кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Мочевина является доступным, недорогим и нетоксичным реагентом, который часто применяется в качестве восстановителя (топлива) в растворном СВС самых разных наноматериалов.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химические уравнения окислительно-восстановительных реакций для систем СВС-Р составляются, исходя из расчета окислительных и восстановительных валентностей реагентов [9; 10; 17]. Принимается, что в реакциях горения образуются такие равновесные газообразные продукты, как азот N_2 и продукты полного окисления водорода и углерода H_2O и CO_2 . Из уравнений разложения окислителя и окисления восстановителя (топлива) получается общее стехиометрическое уравнение окислительно-восстановительной реакции, которое в случае кристаллогидрата нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ имеет вид



В этом уравнении используется критерий $\varphi = (3/5)n$, где n – число молей мочевины. Критерий φ характеризует отношение топливо/окислитель, которое определяет, потребляется или производится кислород в результате окислительно-восстановительной реакции. Оптимальный стехиометрический состав окислительно-восстановительной смеси (редокс-смеси) получается

при $\varphi = 1$, когда для полного окисления топлива достаточно внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси и не требуется внешний (атмосферный) молекулярный кислород. Когда $\varphi < 1$ (топливо-бедные смеси), внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси с избытком хватает для полного окисления топлива, и молекулярный кислород даже производится при горении. Наоборот, при $\varphi > 1$ (топливо-богатые смеси) внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси не хватает для полного окисления топлива, и внешний молекулярный кислород должен потребляться при горении редокс-смеси.

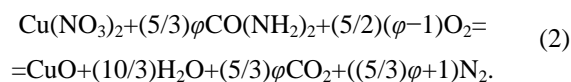
Для термодинамического анализа окислительно-восстановительного процесса использована компьютерная программа THERMO, разработанная в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН специально для изучения процессов синтеза горением [10; 18]. Для постоянного давления, которое обычно устанавливается в процессах СВС-Р, программа основана на поиске минимума свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) в химически реагирующей системе с одновременным определением адиабатической температуры и равновесного состава продуктов реакции с учетом возможности образования продуктов неполного окисления или даже неокисленных элементов.

Для термодинамических расчетов использовались следующие значения энтальпий образования исходных реагентов (кДж/моль): $-349,95$ для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; $-333,5$ для $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [10]. Использовались заложенные в компьютерную программу THERMO энтальпии образования продуктов реакции, их удельные теплоемкости и зависимость от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов экспериментального исследования процесса СВС-Р в режиме объемного синтеза горением следует, что когда маловязкий раствор реагентов на электрической плитке или в предварительно подогретой печи равномерно нагревается до температуры кипения растворителя и затем до температуры самовоспламенения T_e с последующим резким подъемом до максимальной температуры T_m , то за время прогрева до температуры самовоспламенения T_e вся свободная и практически вся связанная в кристаллогидрате вода испаряется, и самовоспламенение происходит в очень вязком геле или высохшем ксерогеле [10; 19]. В случае проведения процесса СВС-Р не в режиме объемного самовоспламенения, а в режиме послойного СВС с принудительным локальным воспламенением подогретого или неподогретого раствора смеси реагентов и последующим распространением волны горения из точки воспламенения по всему объему смеси реагентов, вода не успевает испариться, ее присутствие сильно сказывается на максимальной температуре и характеристиках продукта горения [10; 19]. Из этого следует, что наличие воды надо учитывать в термодинамических расчетах процесса СВС-Р в режиме послойного СВС. Далее рассматривается только процесс СВС-Р в режиме объемного синтеза горением, поэтому в термодинамических расчетах можно принять, что вода отсутствует.

При отсутствии воды уравнение химического взаимодействия нитрата меди и мочевины (1) в процессе СВС-Р получит вид



Что касается начальной температуры T_0 , очевидно, что в режиме объемного СВС-Р ее лучше полагать равной не комнатной температуре 300 К, а температуре самовоспламенения T_e . Так и поступили, например, при упрощенном расчете адиабатической температуры объемного СВС-Р нанопорошков оксидов и цирконатов из водных растворов смесей нитратов с глицином или мочевиной в предположении полного окисления реагентов [15; 16]. Значение T_e слабо зависит от условий горения смеси реагентов и определяется главным образом составом этой смеси, принимая величины от 100 до 300 °С [10; 16; 19]. Для смесей нитратов металлов с мочевиной можно положить $T_e \sim 150$ °С, так как разложение нитратов происходит при температурах 100–150 °С, а разложение мочевины – при температурах выше 150 °С [10]. Поэтому есть основания считать, что в случае рассматриваемой системы «нитрат меди – мочевина» самовоспламенение реакционной смеси происходит после заметного подъема температуры от 100 °С примерно до 150 °С – на стадии сгущения образовавшегося реакционного геля. Однако, к сожалению, в программе THERMO заложена возможность использования только одного значения начальной температуры $T_0=298$ К (25 °С), поэтому далее приводятся результаты термодинамических расчетов только для $T_0=298$ К.

Необходимо отметить, что расчет адиабатической температуры реакции позволяет судить, возможно или нет протекание этой реакции в режиме горения, то есть возможно или нет реализовать процесс СВС. В свое время в работе [20] было даже предложено считать, что если адиабатическая температура реакции больше 1800 °С (2073 К), то реакция может быть осуществлена в режиме СВС. Но на сегодняшний день существует множество методов, позволяющих осуществлять СВС и при более

низких температурах, например метод растворного СВС [10]; тем не менее если адиабатическая температура невысока, то стоит ожидать трудностей в осуществлении СВС [21]. Таким образом, величину $T_{ad}=1800$ °С (2073 К) можно считать условной границей области существования процесса СВС или минимально возможной температурой СВС. Для окончательного ответа на вопрос о возможности реализации процесса СВС необходимо проведение экспериментальных исследований.

В рассматриваемом случае растворного объемного СВС оксида меди нагрев смеси реагентов – нитрата меди и мочевины от начальной температуры 25 °С до температуры самовоспламенения 150 °С, то есть на 125 °С, происходит за счет внешнего источника (электрической плитки или печи), а дальнейший нагрев – за счет внутреннего тепловыделения химической реакции. Поэтому приближенно можно принять, что для достижения границы существования процесса СВС $T_{ad}=1800$ °С (2073 К) в рассматриваемом случае растворного СВС достаточно расчетной адиабатической температуры реакции 1800 °С–125 °С=1675 °С. Таким образом, в качестве условной границы осуществления режима объемного растворного СВС оксида меди из нитрата меди и мочевины можно принять температуру $T_{ad}=1675$ °С (1948 К), которая вместе с внешним разогревом от 25 до 150 °С позволит достичь границы процесса СВС $T_{ad}=1800$ °С (2073 К).

Сначала представим результаты расчетов по программе THERMO для различных значений критерия φ , характеризующего отношение топливо/окислитель для двух случаев: 1) при стехиометрическом содержании внешнего молекулярного кислорода для топливо-богатых смесей ($\varphi>1$) в соответствии с левой частью уравнения (2); 2) при полном отсутствии внешнего молекулярного кислорода для $\varphi>1$, когда в левой части уравнения (2) отсутствует член $(5/2)(\varphi-1)\text{O}_2$. Адиабатическая температура реакции (2) в обоих случаях представлена на рис. 1, а состав продуктов горения – на рис. 2 и рис. 3. При объяснении результатов расчетов здесь и далее используются константы и реакции для оксидов меди Cu_2O и CuO , приведенные в справочниках [22; 23].

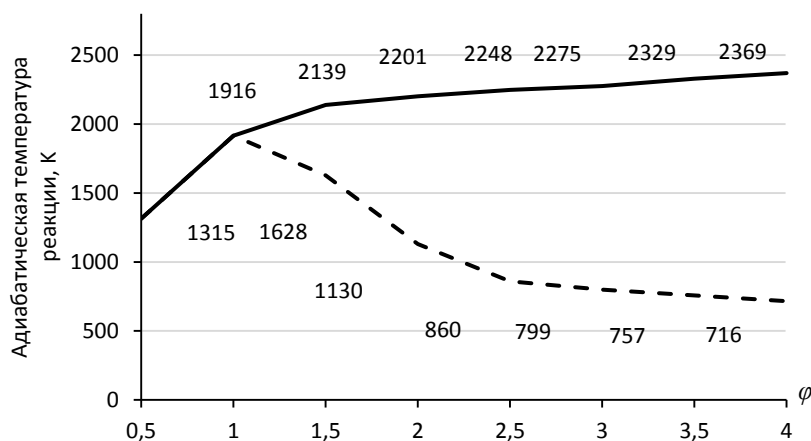


Рис. 1. Результаты термодинамических расчетов адиабатической температуры (числа у линий, К) реакции (2) для различных φ как при стехиометрическом содержании внешнего молекулярного кислорода (—), так и в его отсутствие (---)

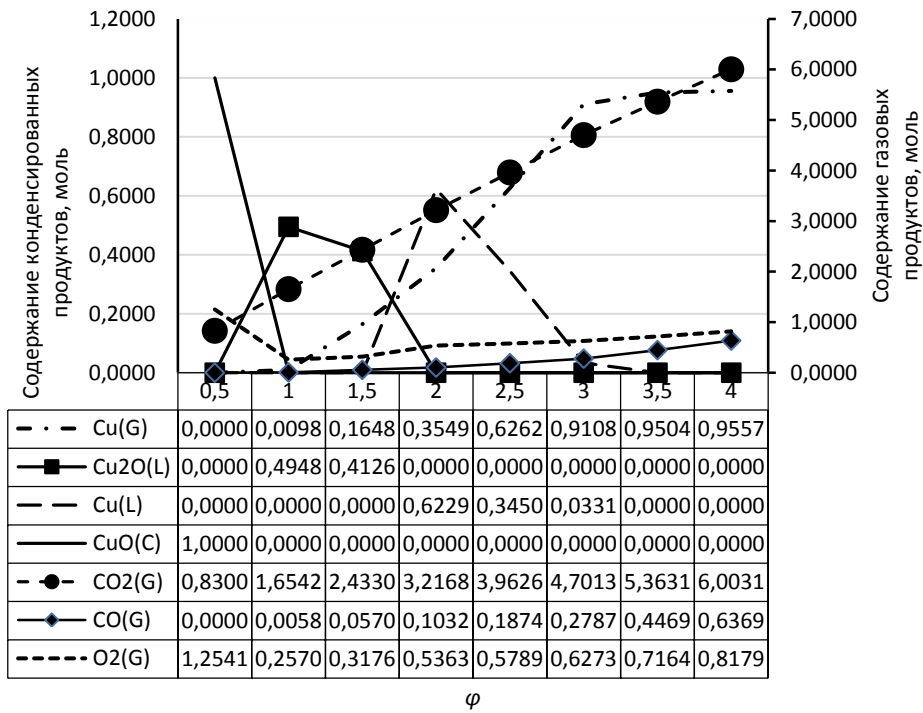


Рис. 2. Результаты термодинамических расчетов основных продуктов реакции (2) при стехиометрическом содержании внешнего молекулярного кислорода

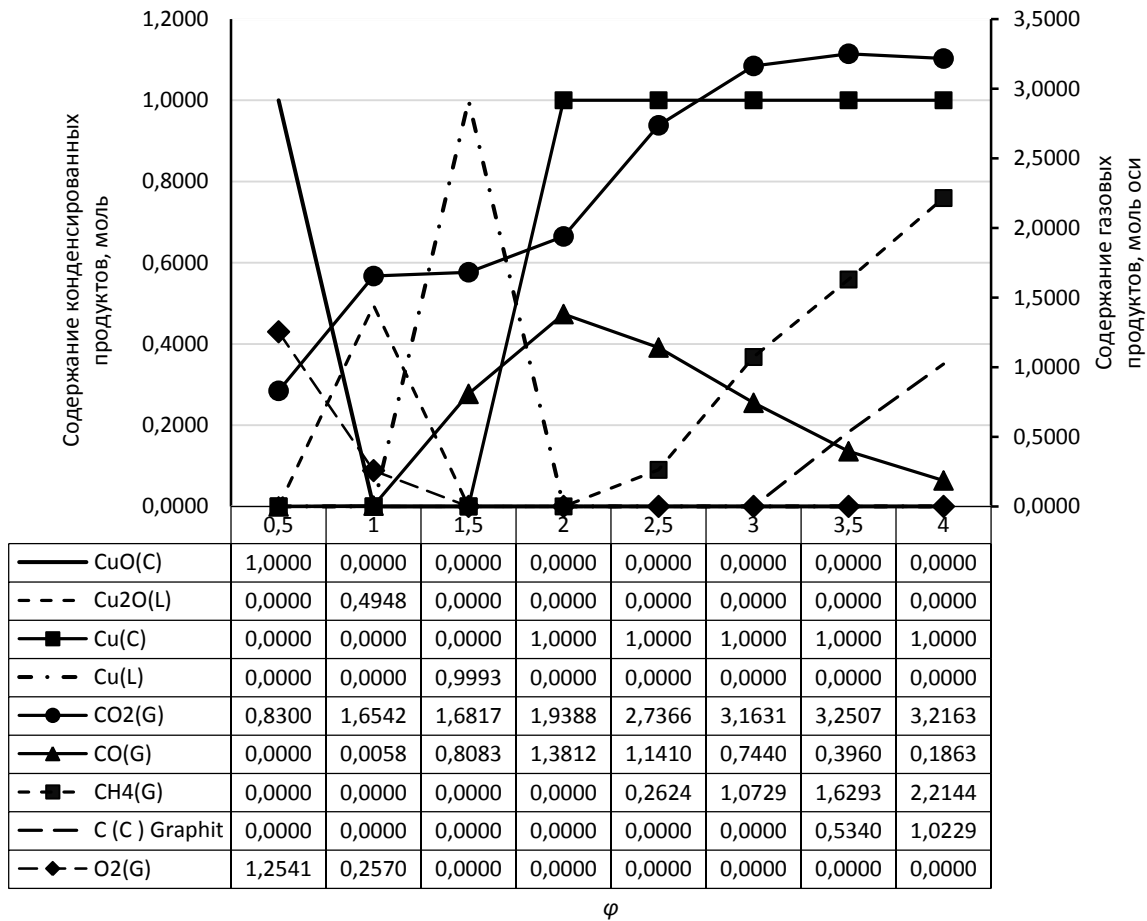


Рис. 3. Результаты термодинамических расчетов основных продуктов реакции (2) в отсутствие внешнего молекулярного кислорода

Как видно на рис. 1–3, для топливно-бедных смесей ($\varphi < 1$) наличие или отсутствие внешнего кислорода при $\varphi > 1$, естественно, не влияет на адиабатическую температуру и состав продуктов реакции при $\varphi < 1$, но они зависят от величины φ . При $\varphi = 0,5$ величина адиабатической температуры $T_{ad} = 1315$ К, и состав продуктов полностью соответствует правой части уравнения (2): 1 моль кристаллического оксида меди (II) CuO с температурой плавления $T_{пл} = 1720$ К, 0,83 моля газа CO_2 и 1,25 моля газа O_2 . При $\varphi = 1,0$ величина $T_{ad} = 1916$ К, оксид меди (II) CuO при 1299–1373 К претерпевает термическое разложение: $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$, поэтому продукты реакции состоят уже из 0,5 моля жидкого оксида меди (I) Cu_2O с $T_{пл} = 1515$ К, 1,65 моля CO_2 и 0,25 моля O_2 . Дальнейшее увеличение значения $\varphi > 1$ при наличии внешнего молекулярного кислорода сопровождается монотонным возрастанием адиабатической температуры реакции и соответствующим изменением состава продуктов реакции при монотонном возрастании содержания газовых продуктов CO_2 , O_2 и CO . При $\varphi = 1,5$ величина $T_{ad} = 2139$ К, жидкий оксид Cu_2O частично разлагается при температурах до 2073 К по реакции $2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$, поэтому в продуктах появляется 0,16 моля газообразной меди. При $\varphi = 2,0$ величина $T_{ad} = 2201$ К, жидкий оксид Cu_2O полностью разлагается, образуя 0,62 моля жидкой меди и 0,35 газообразной меди. При дальнейшем увеличении φ доля жидкой меди уменьшается до 0 при $\varphi = 3,5$, и практически вся медь становится газообразной, а содержание молей газов возрастает до величин: 5,36 CO_2 , 0,71 O_2 и 0,45 CO .

Таким образом, реакция (2) для топливно-бедных смесей ($\varphi < 1$) обеспечивает образование оксида меди (II) CuO в чистом виде при $\varphi = 0,5$ и величине адиабатической температуры $T_{ad} = 1315$ К или оксида меди (I) Cu_2O при $\varphi = 1,0$ и величине $T_{ad} = 1916$ К с ожидаемым последующим превращением в оксид меди (II) CuO по реакции $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$ при охлаждении до 1299–1373 К. При этом содержание монооксида углерода CO в газовых продуктах очень мало (менее 0,006 моля). Режим растворного СВС здесь трудно осуществить при $\varphi = 0,5$ из-за того, что $T_{ad} = 1315$ К намного меньше минимально возможной температуры существования режима объемного растворного СВС $T_{ad} = 1675$ °С (1948 К), но, вероятно, возможно осуществить при $\varphi = 1,0$, когда $T_{ad} = 1916$ К близка к пределу $T_{ad} = 1675$ °С (1948 К). Однако при использовании внешнего подогрева смеси реагентов, например в муфельной печи, можно достичь температур выше 150 °С вместе с внутренним тепловыделением химической реакции минимальной температуры существования режима СВС $T_{ad} = 1800$ °С (2073 К) и провести реакцию при $\varphi < 1$ в режиме горения с образованием наноструктурного оксида меди. Например, в случае использования в качестве топлива глицина или лимонной кислоты наночастицы CuO были получены методом растворного СВС при предварительном нагреве и самовоспламенении смеси реагентов в муфельной печи с температурой 300 °С [6; 7].

В случае топливно-богатых смесей ($\varphi > 1$) при наличии стехиометрического количества внешнего газообразного кислорода адиабатические температуры реакции (2) превышают условный предел существования режима растворного СВС $T_{ad} = 1675$ °С (1948 К), поэтому реакцию (2) для топливно-богатых смесей нитрата меди

с мочевиной можно провести в режиме растворного СВС с ожидаемым превращением медьсодержащих продуктов реакции при высокой T_{ad} (жидкой и газообразной меди и жидкого оксида меди (I) Cu_2O) в оксид меди (II) CuO с последующим охлаждением этих продуктов в окислительной газовой среде с достаточным содержанием свободного газообразного кислорода O_2 . Здесь горение будет сопровождаться большим выделением газообразных продуктов, тем большим, чем больше φ , что должно положительно сказываться на уменьшении размеров структуры образующегося целевого твердого продукта реакции, то есть оксида меди. Однако надо иметь в виду, что при $\varphi > 1$ заметным становится содержание монооксида углерода в газовых продуктах реакции: 0,1 моля при $\varphi = 2,0$ и 0,64 моля при $\varphi = 4,0$, который является токсичным и создает восстановительную атмосферу, препятствующую полному окислению меди, что нужно учитывать при организации процесса растворного СВС.

В случае отсутствия внешнего молекулярного кислорода в зоне реакции при $\varphi > 1$ состав продуктов реакции становится совершенно другим (рис. 3) по сравнению со случаем стехиометрического содержания кислорода (рис. 2). Здесь уже не образуются оксиды меди, а только жидкая медь при $\varphi = 1,5$ и кристаллическая медь при $\varphi = 2,0$ –4,0. Газовая среда продуктов реакции из окислительной переходит в восстановительную, в которой отсутствует свободный газообразный кислород O_2 . Здесь наряду с газом CO_2 синтезируется большое количество газообразного монооксида углерода (0,8 моля при $\varphi = 1,5$ и 1,4 моля при $\varphi = 2,0$), которое при дальнейшем увеличении φ уменьшается до 0,19 при $\varphi = 4,0$, но при $\varphi = 2,5$ появляется 0,25 моля газа метана CH_4 , возрастающее до 2,21 моля при $\varphi = 4,0$. При $\varphi = 3,5$ появляется 0,53 моля твердого графита, возрастающее до 1,02 моля при $\varphi = 4,0$. Таким образом, в отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакция взаимодействия нитрата меди с мочевиной (2) приводит к синтезу чистой меди в восстановительной газовой среде вместо синтеза оксида меди в окислительной среде. При большом выделении побочных газов во время синтеза эта медь должна образовываться в наноструктурном состоянии. Но надо учесть, что при больших $\varphi = 3,5$ –4,0 эта медь будет загрязнена включениями графита. Такие результаты объясняются значительно меньшими адиабатическими температурами реакции $T_{ad} = 716$ –1628 К в случае отсутствия внешнего кислорода (рис. 1) по сравнению со случаем стехиометрического содержания кислорода, особенно при больших величинах φ . Малые значения $T_{ad} = 716$ –1628 К свидетельствуют о том, что в отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакцию взаимодействия топливно-богатых смесей нитрата меди с мочевиной затруднительно провести в режиме растворного объемного СВС, особенно при $\varphi = 2,0$ –4,0, без предварительного подогрева смеси реагентов значительно выше 150 °С.

Вывод о том, что в отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакция взаимодействия нитрата меди с мочевиной (2) должна приводить к синтезу чистой меди в восстановительной газовой среде вместо синтеза оксида меди в окислительной среде, подтверждается результатами экспериментов по растворному СВС нанопорошков меди при отношении восстановителя

к окислителю $\varphi=1,75$ [12; 13]. В этих экспериментах раствор реагентов быстро высушивался в микроволновой печи до образования пены и помещался в муфельную печь, предварительно разогретую до температур значительно выше $150\text{ }^\circ\text{C}$. Горение с образованием восстановительной газовой среды CO/CO_2 предотвращало окисление свеже синтезированных наночастиц меди. Так сравнительно просто были получены нанопорошки меди при проведении растворного СВС в воздушной атмосфере в отличие от различных более сложных методов экзотермического горения в инертной атмосфере (N_2 , Ar) с целью предотвращения окисления металлов либо с использованием дополнительного восстановления оксидной фазы в атмосфере водорода [13].

ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты термодинамического анализа реакции взаимодействия нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ позволяют сделать следующие выводы. В случае топливо-бедных редокс-смесей реагентов ($\varphi \leq 1$), когда внутреннего атомарного кислорода в составе редокс-смеси с избытком хватает для полного окисления топлива и молекулярный кислород даже производится при горении, обеспечивается образование оксида меди (II) CuO . Режим растворного объемного СВС здесь можно осуществить для $\varphi=1,0$ при предварительном нагреве смеси реагентов до $150\text{ }^\circ\text{C}$, а для $\varphi=0,5$ – при нагреве до значительно более высоких температур (обычно при растворном СВС используются электрические плитки или печи с температурой $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ [10]).

В случае топливо-богатых редокс-смесей ($\varphi \geq 1$) наличие или отсутствие внешнего газообразного кислорода оказывает решающее влияние на адиабатическую температуру и состав продуктов реакции и на возможность реализации ее в режиме растворного СВС. При стехиометрическом содержании внешнего газообразного кислорода адиабатические температуры реакции превышают нижнюю границу существования режима СВС, поэтому реакцию легко провести в режиме растворного объемного СВС с ожидаемым превращением медьсодержащих продуктов реакции при высокой T_{ad} в оксид меди (II) CuO при последующем охлаждении этих продуктов. В отсутствие внешнего молекулярного кислорода реакция взаимодействия нитрата меди с мочевиной при $\varphi > 1$ приводит к синтезу чистой меди в восстановительной газовой среде вместо синтеза оксида меди в окислительной среде. Относительно невысокие адиабатические температуры реакции требуют высоких температур предварительного нагрева для реализации режима растворного объемного СВС наночастиц меди. Очевидно, в случае $\varphi \geq 1$ при содержании внешнего газообразного кислорода в количестве, меньшем, чем стехиометрическое, но достаточном для образования оксида меди (I) Cu_2O , проведение термодинамических расчетов может помочь определить условия для реализации процесса растворного СВС наночастиц оксида меди (I) Cu_2O .

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lv J.J., Li M.Y., Zeng Q.X. Preparation and Characterization of Copper Oxide and Copper Nanoparticles // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 308-310. P. 715–721.
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 60. № 1. P. 208–337.
3. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. № 6. P. 3722–3811.
4. Lanje A.S., Sharma S.J., Pode R.B., Ningthoujam R.S. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles // *Advances in Applied Science Research*. 2010. Vol. 1. № 2. P. 36–40.
5. Pan K., Ming H., Yu H., Liu Y., Kang Z., Zhang H., Lee S.-T. Different Copper Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Application for C-N Cross-Coupling Catalysis // *Crystal Research and Technology*. 2011. Vol. 46. № 11. P. 1167–1174.
6. Umadevi M.A., Christy A.J. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of CuO Nanoflowers // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013. Vol. 109. P. 133–137.
7. Christy A.J., Nehru L.C., Umadevi M. A Novel Combustion Method to Prepare CuO Nanorods and Its Antimicrobial and Photocatalytic Activities // *Powder Technology*. 2013. Vol. 235. P. 783–786.
8. Li G., Li X., Zhang Z. Preparation Methods of Copper Nanomaterials // *Progress in Chemistry*. 2011. Vol. 23. № 8. P. 1644–1656.
9. González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS) // *Applied Catalysis A: General*. 2013. Vol. 452. P. 117–131.
10. Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K. Solution Combustion Synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. № 23. P. 14493–14586.
11. Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Yu., Amosov A.P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. № 15. P. 11733–11742.
12. Podbolotov K.B., Khort A.A., Tarasov A.B., Trusov G.V., Roslyakov S.I., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect // *Combustion Science and Technology*. 2017. Vol. 189. № 11. P. 1878–1890.
13. Романовский В.И., Хорт А.А., Подболотов К.Б., Одобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н. Одностадийный синтез полиметаллических наночастиц в воздушной среде // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. № 9-10. С. 42–47.
14. Росляков С.И. Получение нанокристаллических порошков Ni и Fe_2O_3 методом СВС в растворах и исследование их каталитических и магнитных

- свойств : дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2016. 146 с.
15. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: Thermodynamic aspects // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2016. Vol. 25. № 3. P. 139–148.
 16. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of $MZrO_3$ zirconates ($M = Ca, Sr, Ba$) in open reactor: Thermodynamic analysis and experiment // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017. Vol. 26. № 2. P. 93–101.
 17. Jain S.R., Adiga K.C., Pai Verneker V.R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures // *Combustion and Flame*. 1981. Vol. 40. № C. P. 71–79.
 18. Ширяев А.А. Особенности использования метода термодинамического анализа при исследовании процессов СВС // *Инженерно-физический журнал*. 1993. Т. 65. № 4. С. 412–418.
 19. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. Vol. 31. № 2. P. 1789–1795.
 20. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // *Materials Science Reports*. 1989. Vol. 3. № 7-8. P. 277–365.
 21. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 400 с.
 22. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ. М.: Дрофа, 2006. 685 с.
 23. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Реакции неорганических веществ. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
- REFERENCES**
1. Lv J.J., Li M.Y., Zeng Q.X. Preparation and Characterization of Copper Oxide and Copper Nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 308-310, pp. 715–721.
 2. Zhang Q., Zhang K., Xu D., Yang G., Huang H., Nie F., Liu C., Yang S. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 60, no. 1, pp. 208–337.
 3. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811.
 4. Lanje A.S., Sharma S.J., Pode R.B., Ningthoujam R.S. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Advances in Applied Science Research*, 2010, vol. 1, no. 2, pp. 36-40.
 5. Pan K., Ming H., Yu H., Liu Y., Kang Z., Zhang H., Lee S.-T. Different Copper Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Application for C-N Cross-Coupling Catalysis. *Crystal Research and Technology*, 2011, vol. 46, no. 11, pp. 1167–1174.
 6. Umadevi M.A., Christy A.J. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of CuO Nanoflowers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, vol. 109, pp. 133–137.
 7. Christy A.J., Nehru L.C., Umadevi M. A Novel Combustion Method to Prepare CuO Nanorods and Its Antimicrobial and Photocatalytic Activities. *Powder Technology*, 2013, vol. 235, pp. 783–786.
 8. Li G., Li X., Zhang Z. Preparation Methods of Copper Nanomaterials. *Progress in Chemistry*, 2011, vol. 23, no. 8, pp. 1644–1656.
 9. González-Cortés L.S., Imbert F.E. Fundamentals, Properties and Applications of Solid Catalysts Prepared by Solution Combustion Synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 452, pp. 117–131.
 10. Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K. Solution Combustion Synthesis of nanoscale materials. *Chemical Reviews*, 2016, vol. 116, no. 23, pp. 14493–14586.
 11. Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Yu., Amosov A.P. Solution Combustion Synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 15, pp. 11733–11742.
 12. Podbolotov K.B., Khort A.A., Tarasov A.B., Trusov G.V., Roslyakov S.I., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of copper nanopowders: The fuel effect. *Combustion Science and Technology*, 2017, vol. 189, no. 11, pp. 1878–1890.
 13. Romanovsky V.I., Khort A.A., Podbolotov K.B., Sdobnyakov N.Yu. Myasnichenko V S., Sokolov D.N. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2018, vol. 61, no. 9-10, pp. 42–47.
 14. Roslyakov S.I. *Poluchenie nanokristallicheskih poroshkov Ni i Fe₂O₃ metodom SVS v rastvorakh i issledovanie ikh kataliticheskikh i magnitnykh svoystv*. Diss. kand. tekhn. nauk [Preparation of nanocrystalline Ni and Fe₂O₃ powders by SHS method in solutions and investigation of their catalytic and magnetic properties]. Moscow: MISIS Publ., 2016. 146 p.
 15. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of oxide nanoparticles from nitrate solutions containing glycine and urea: Thermodynamic aspects. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2016, vol. 25, no. 3, pp. 139–148.
 16. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. Solution-combustion synthesis of $MZrO_3$ zirconates ($M = Ca, Sr, Ba$) in open reactor: Thermodynamic analysis and experiment. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, vol. 26, no. 2, pp. 93–101.
 17. Jain S.R., Adiga K.C., Pai Verneker V.R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combustion and Flame*, 1981, vol. 40, no. C, pp. 71–79.
 18. Shiryayev A.A. Features of the use of thermodynamic analysis in studying the SHS processes. *Enzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*, 1993, vol. 65, no. 4, pp. 412–418.
 19. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution Combustion Synthesis of Nanomaterials. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, vol. 31, no. 2, pp. 1789–1795.

20. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*, 1989, vol. 3, no. 7-8, pp. 277–365.
21. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. *Combustion for material synthesis*. New York: CRC Press, 2014. 422 p.
22. Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv* [Constants of inorganic substances]. Moscow: Drofa Publ., 2006. 685 p.
23. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. *Reaktsii neorganicheskikh veshchestv* [Reactions of inorganic substances]. Moscow: Drofa Publ., 2007. 637 p.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SOLUTION SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF COPPER AND COPPER OXIDE NANOPARTICLES

© 2019

N.V. Moiseev, graduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

V.A. Novikov, assistant of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

A.P. Amosov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

Head of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials

Samara State Technical University, Samara (Russia)

Keywords: cupric nitrate; urea; overall combustion; thermodynamic analysis; adiabatic temperature; copper; copper oxides.

Abstract: Nanostructured copper and its oxides (I) Cu_2O and (II) CuO are the advanced materials for wide application in various fields of industry and engineering. Among a wide range of the existing techniques of their production, the method of the solution self-propagating high-temperature synthesis (SHS-S) is distinguished due to its technical and economic efficiency. It is based on the combustion of a mixture of reagents of highly exothermic oxidation-reduction reactions in a solution. The paper presents the results of the newly conducted thermodynamic analysis of the reaction of an oxidizer – copper nitrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and a reducing agent (fuel) – urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dissolved in distilled water. The authors formulated the general stoichiometric equation of an oxidation-reduction reaction and selected the conditions to carry out the thermodynamic analysis.

The application of the THERMO computer program allowed calculating the adiabatic temperature and the reaction products compositions depending on the fuel/oxidizer ratio in the reagents mixture determined by the value of known criterion φ and the presence of the external molecular oxygen in the reaction zone; and specifying the conditions of an oxidation-reduction reaction in the mode of volume SCS with the formation of nanoparticles of copper and copper oxides (II) CuO and (I) Cu_2O . In the case of fuel-poor mixtures of reagents ($\varphi \leq 1$), the amount of the internal molecular oxygen in the mixture composition is plenty for the complete fuel oxidation and the formation of copper oxide CuO . In the case of the fuel-rich mixtures ($\varphi \geq 1$), the existence or absence of the external gaseous oxygen in the reaction zone has the crucial significance: at its stoichiometric content, gaseous medium is an oxidative one and the SHS-S reaction causes the formation of copper oxide CuO ; with the absence of the external molecular oxygen, gaseous medium is a reductive one and the SHS-S causes the synthesis of pure copper.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ НА ФАЗОВЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ УПРОЧНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2019

В.А. Москвина, аспирант, младший научный сотрудник
Е.Г. Астафурова, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
*Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)*
К.Н. Рамазанов, доктор технических наук, профессор
Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа (Россия)
Г.Г. Майер, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник
С.В. Астафуров, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
М.Ю. Панченко, аспирант, младший научный сотрудник
Е.В. Мельников, младший научный сотрудник
*Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)*
Е.А. Загibalова, студент
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

Ключевые слова: аустенитная нержавеющая сталь; прокатка; зеренно-субзеренная структура; дефекты кристаллического строения; дислокации; ионно-плазменная обработка; рентгеновская дифракция; электронная спектроскопия; твердорастворное упрочнение; дисперсионное твердение.

Аннотация: Аустенитные нержавеющие стали востребованы в промышленности благодаря их физико-механическим свойствам. Одновременно с этим они не лишены недостатков – прочностные свойства не удовлетворяют эксплуатационным требованиям для их использования в изготовлении деталей ответственного назначения. Одним из перспективных способов повышения прочностных свойств сталей является ионно-плазменная обработка.

В работе исследовано влияние предварительно деформированной микроструктуры с разной плотностью деформационных дефектов на фазовый и элементный состав поверхностных слоев, формируемых при ионно-плазменной обработке в стабильной аустенитной нержавеющей стали 01X17H13M3 (типа 316L). Показано, что термомеханическая обработка по двум режимам способствует формированию зеренно-субзеренной структуры субмикронного масштаба в образцах, а основные различия образцов заключаются в плотности деформационных дефектов и доле малоугловых границ. Выявлено, что при ионно-плазменной обработке в смеси газов азота, аргона и ацетилена при температуре 540 °С (12 ч.) в аустенитной стали независимо от типа исходной микроструктуры (индуцированной деформацией с высокой плотностью дефектов зеренно-субзеренной или отожженной зеренно-субзеренной) поверхностный слой образцов имел одинаковый фазовый состав – легированный азотом и углеродом аустенит и феррит ($Fe-\gamma_{N, C}$ и $Fe-\alpha_{N, C}$), нитридные и карбонитридные частицы $Cr(N, C)$, $Fe_4(N, C)$. Высокая плотность неравновесных дефектов кристаллического строения способствует интенсивному насыщению поверхностных слоев азотом и углеродом в аустенитной нержавеющей стали. Развитая дефектная зеренно-субзеренная структура в образцах способствует аккумулярованию в процессе ионно-плазменной обработки атомов внедрения (азота и углерода) в поверхностном слое (≈ 5 мкм) и подавляет объемную диффузию углерода по сравнению с отожженной зеренно-субзеренной структурой. Экспериментальные результаты, полученные в работе, свидетельствуют о значительном вкладе развитой деформационно-индуцированной высокодефектной микроструктуры в накопление и объемную диффузию атомов внедрения (азота и углерода) при ионно-плазменной обработке стали.

ВВЕДЕНИЕ

Аустенитные нержавеющие стали (АНС) на хромоникелевой основе используются в химической, нефтегазовой, ядерной и пищевой промышленности благодаря комплексу свойств: хорошей пластичности, формовости, высокой коррозионной стойкости, а также немагнитности [1; 2]. Однако низкие предел текучести и износостойкость являются существенными недостатками АНС, ограничивающими их применение в качестве основного материала для деталей ответственного назначения. Одним из перспективных методов структурно-фазовой модификации АНС без потери их пластичности и коррозионной стойкости является газовое и ионно-плазменное диффузионное насыщение поверхности азотом и углеродом [3–5]. Ионно-плазменная обработка

(ИПО) поверхности имеет ряд преимуществ перед традиционным азотированием, так как проводится при температурах ниже 600 °С, обладает высокой скоростью диффузионного насыщения и позволяет получать упрочненные слои с требуемыми составом и свойствами [5–7]. Физико-механические свойства упрочненной поверхности материала зависят не только от параметров процесса ИПО: температуры обработки, длительности насыщения, давления и состава насыщающих газов, но и от исходной микроструктуры стали, ее фазового и химического составов [8–10]. С технологической точки зрения, измельчение зерна посредством термомеханической обработки, включающей пластическую деформацию и последующую термообработку, является доступным способом для формирования структурных

состояний с высокой плотностью дефектов кристаллического строения в материале [11–13]. От степени пластической деформации зависит уровень остаточных напряжений и наличие избыточной плотности дефектов кристаллического строения [12–14]. Микроструктура, фазовый состав и размер зерна материала при этом зависят от термической обработки.

Поверхностное диффузионное легирование сталей азотом и углеродом может способствовать серии фазовых превращений с образованием частиц различного состава (на основе Fe, Cr, V, Mn, Ti, Al и т. д.), пересыщенной азотом и углеродом аустенитной фазы (S-фазы или $\gamma_{N, C}$ -фазы) и феррита [7; 9; 10]. Исходная микроструктура материала также является одним из ключевых параметров при поверхностном диффузионном насыщении атомами внедрения. В работе [10] D. Manova и коллеги показали взаимосвязь между диффузионными параметрами азота и размером зерна в аустенитной стали AISI 304L, и возможность их контроля с помощью микроструктуры. Авторы работы [15] азотировали чистое железо (99,95 мас. %), предварительно подвергнутое поверхностной пластической деформации, при 500 °С в течение 2 часов. Азотированный поверхностный слой в предварительно деформированных образцах был в два раза толще, чем в его азотированном крупнозернистом аналоге. М. Jayalakshmi и соавторы [16] показали, что после предварительной пластической деформации в стали 316L образуется α' -фаза и высокая плотность деформационных дефектов, которые способствуют образованию упрочненного слоя толщиной 45 мкм при температуре азотирования 400 °С в течении 4 часов. Несмотря на эти положительные примеры, на сегодняшний день в литературе практически отсутствуют данные о влиянии наведенных деформацией дефектов кристаллического строения и границ зерен на механизмы формирования упрочненного слоя и его характеристики в АНС при поверхностном диффузионном насыщении атомами внедрения.

Цель работы – установление влияния предварительно деформированной микроструктуры с разной плотностью деформационных дефектов на фазовый и элементный состав поверхностных слоев, формируемых при ионно-плазменной обработке в стабильной АНС (типа 316L).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования использовали стабильную АНС (аналог AISI 316L) Fe-17Cr-13Ni-2,7Mo-1,7Mn-0,6Si-0,01C, мас. %. Закаленные стальные заготовки подвергались многоходовой прокатке при комнатной температуре до степени осадки 80 % (Режим 1, P-1). Часть образцов после прокатки была подвергнута двухчасовому отжигу при температуре 600 °С в среде инертного газа (Режим 2, P-2). Температура отжига для P-2 образцов была выбрана немного выше температуры ионно-плазменной обработки (ИПО) с целью сведения к минимуму возможности структурных превращений при насыщении. Часть P-1 образцов была подвергнута отжигу при температуре 540 °С в течение 12 часов (аналогично нагреву при ИПО) для аттестации микроструктуры и установления, как влияет нагрев на микроструктурные изменения во время ИПО. Из термомеханически обработанных заготовок вырезали плоские пропорцио-

нальные образцы для механических испытаний с размерами рабочей части 18×2,7×1,7 мм, механически их шлифовали и электролитически полировали.

Ионно-плазменную обработку образцов проводили в течение 12 часов на установке ЭЛУ-5 (Уфа) в смеси газов аргона Ar (70 %), азота N₂ (25 %) и ацетилена C₂H₂ (5 %), при давлении 300 Па и температуре 540 °С и с последующим охлаждением в вакууме в течение 1 часа. Электронно-микроскопические исследования образцов после термомеханических обработок были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средний размер структурных элементов был определен с использованием темнопольного анализа ПЭМ-изображений [17]. Кроме того, исходную зеренно-субзеренную структуру P-1 и P-2 образцов изучали методом дифракции обратнорассеянных электронов (ДОЭ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 FEG (шаг сканирования 0,04 мкм). Карты ДОЭ были построены с разным фактором достоверности (“Confidence Index” – CI), значения которого варьируются в интервале от 0 до 1 (1 соответствует наилучшему качеству идентификации фазы).

Рентгеновские структурные и фазовые (РСА и РФА) исследования образцов до и после ионно-плазменной обработки проводили на дифрактометре ДРОН-7 с Co-K α -излучением. Для анализа фазового состава в поверхностных слоях образцов после ИПО использовали симметричную и ассиметричную схемы съемок. Ассиметричные съемки рентгенограмм проводили при фиксированных углах скольжения $\alpha=5^\circ$ и $\alpha=10^\circ$. Измерение плотности дислокаций в образцах после термомеханических обработок проводили на основе анализа профилей Брегговских максимумов [18]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и расчет микроискажений решетки оценивали методом аппроксимации [19].

Оже-спектрометр Шхуна-2 был использован для построения профилей распределения азота и углерода по глубине образцов после ионно-плазменной обработки. Измерения на оже-спектрометре проводились от упрочненной поверхности к центру образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена микроструктура образцов стали после термомеханических обработок (ТМО) по Режиму 1 и Режиму 2. Анализ ДОЭ изображений ориентационных карт (рис. 1а, 1б) выявил, что после ТМО в P-1 и P-2 образцах образуется зеренно-субзеренная аустенитная структура с размером зерен $\approx 1,0\text{--}1,5$ мкм. Обратные полюсные фигуры с одинаковым цветовым кодом на рис. 1а, 1б свидетельствуют о близких текстурных компонентах P-1 и P-2 образцов. Несмотря на высокую достоверность идентификации аустенитной фазы (99 %), хорошо идентифицируются только довольно крупные фрагменты, соответствующие отдельным зернам или субзернам в P-1 и P-2 образцах. Между отдельными элементами структуры присутствует большое количество не идентифицированных точек разных цветов (с CI ниже 0,1), которые, вероятно, совпадают с полосами локализованной деформации, сильнодеформированными областями и границами между зернами и субзернами. Сопоставление ориентационных

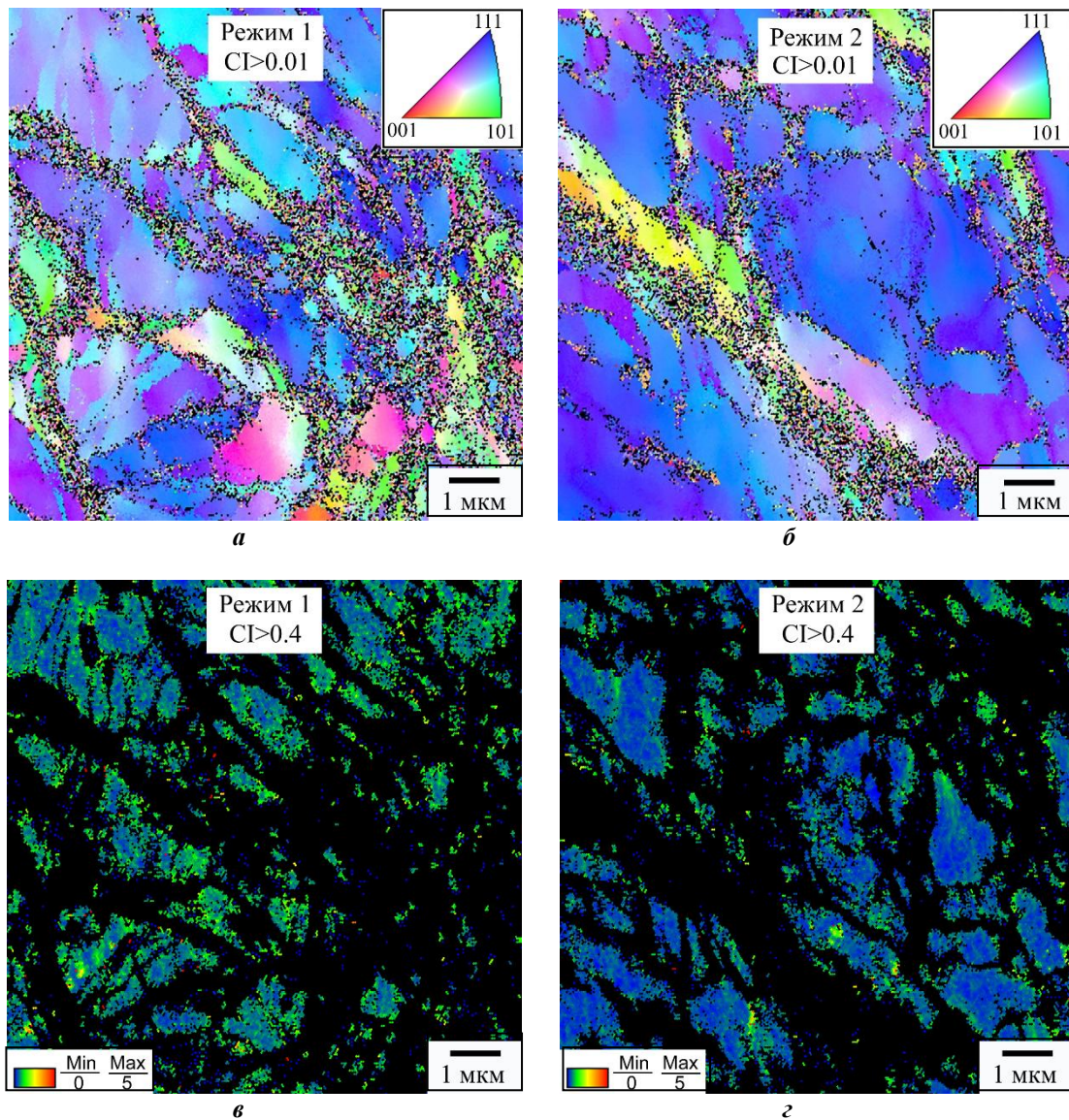


Рис. 1. Микроструктура образцов стали типа 316L после термомеханических обработок по Режиму 1 (а, в) и Режиму 2 (б, г). Ориентационные карты ДООЭ (а, б) и карты локальных разориентаций (в, г); Карты ДООЭ приведены с разным фактором достоверности (CI): CI>0,1 (а, б) и CI>0,4 (в, г)

карт на рис. 1а, 1б показывает, что объем точек с удовлетворительной идентификацией различен для Р-1 и Р-2 образцов. Для Р-2 образцов области с непрерывными разориентациями в зернах и субзернах имеют более равноосную форму и обладают большими размерами по сравнению с более разориентированной и измельченной структурой в Р-1 образцах. Анализ карт локальных разориентаций кристаллической решетки с высоким фактором достоверности (CI>0,4) выявил, что внутри этих областей разориентации не превышают 3°, но для отожженных Р-2 образцов микродеформация и разориентации кристаллической решетки внутри структурных элементов меньше (рис. 1в, 1г).

Согласно анализу ПЭМ изображений, в результате обработки по Режиму 1 происходит формирование разориентированной зерно-субзеренной структуры с высокой плотностью деформационных дефектов кристаллического строения (рис. 2а). Средний размер элемен-

тов субзеренной структуры лежит в субмикрометровом масштабе и составляет $D=330\pm 190$ нм. ПЭМ анализ свидетельствует о формировании субзеренной микро-структуры внутри зерен, приведенных на ДООЭ ориентационных картах (рис. 1а). ПЭМ анализ изображений также свидетельствует о присутствии в структуре тонких деформационных двойников шириной 30 ± 10 нм (рис. 2в). На МД картинах (вставки на рис. 2а, 2в) видно большое количество размытых в азимутальном направлении аустенитных рефлексов. Это позволяет говорить о присутствии высокоугловых и малоугловых разориентаций между структурными элементами. По данным РСА в результате пластической деформации стальных образцов по Режиму 1 плотность дислокаций достигает значения $\rho=2,3\times 10^{14}$ м⁻², микродеформация кристаллической решетки – $\Delta d/d=4\times 10^{-3}$.

Постдеформационный отжиг при температуре 600 °С по Режиму 2 способствует небольшому увеличению

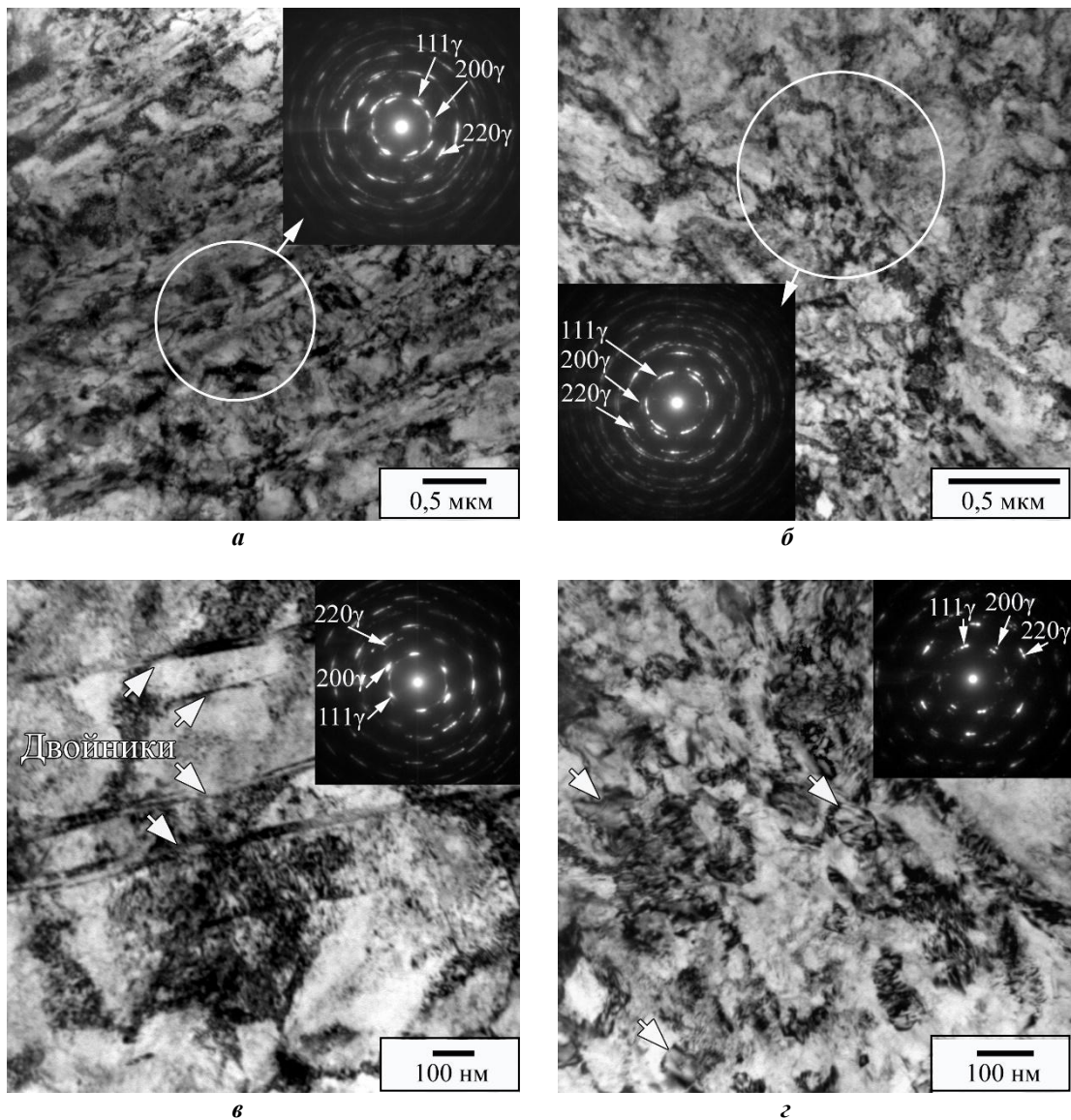


Рис. 2. Микроструктура образцов стали типа 316L после термомеханических обработок по Режиму 1 (а, в) и Режиму 2 (б, г).

Светлопольные ПЭМ изображения (а-г) и соответствующие им микродифракционные картины (МД) (вставки на а-г). Стрелки на (г) указывают на рекристаллизованные зерна.

МД получены с участков фольг площадью 1,5 мкм² (а, б), 1,2 мкм² (в) и 0,3 мкм² (г)

среднего размера элементов зеренно-субзеренной структуры до значения $D=390\pm 260$ нм (рис. 2б). По данным анализа ПЭМ изображений, отжиг в течение двух часов способствовал началу рекристаллизационных процессов в отдельных зернах или субзернах (отмечены стрелками на рис. 2г). Рекристаллизованные зерна без дислокаций со средним размером 60 ± 12 нм достаточно часто наблюдались в аустенитной структуре после отжига. МД картины (вклейки на рис. 2б, 2г) имеют в основном точечный квази-кольцевой вид. На МД картине, представленной на рис. 2г, на квази-кольцах хорошо видны отдельные рефлексы, и их распределение свидетельствует о наличии высокоугловых разориентировок между элементами структуры. Азимутальные размывания аустенитных рефлексов менее выражены по сравнению с таковыми для Р-1 образцов, что также свидетельствует о наличии преимущественно

высокоугловых разориентаций между элементами микроструктуры в Р-2 образцах. В результате постдеформационного отжига происходит релаксация дефектной структуры в Р-2 образцах, плотность дислокаций и микронапряжения уменьшаются по сравнению с Р-1 образцами до значений $\rho=1,5\times 10^{14}$ м⁻² и $\Delta d/d=3\times 10^{-3}$, соответственно.

Таким образом, ПЭМ и РСА подтверждают результаты, полученные ДОЭ методом. В совокупности эти данные показывают, что основные различия в структуре Р-1 и Р-2 образцов заключаются в плотности дислокаций, микронапряжениях кристаллической решетки и доле малоугловых границ. Отжиг Р-2 образцов способствует релаксации высокодефектной структуры: увеличению среднего размера субзеренных элементов, уменьшению микронапряжений, плотности дислокаций и доли малоугловых границ.

На рис. 3 показано ПЭМ изображение микроструктуры Р-1 образцов после 12 часов отжига при температуре 540 °С. ПЭМ анализ микроструктуры позволяет говорить о том, что в процессе данной выдержки существенных микроструктурных изменений в прокатанных образцах не происходит (рис. 3).

На рис. 4 изображены рентгенограммы, полученные при использовании разных схем рентгеновских съемок на Р-1 и Р-2 образцах АНС до и после ИПО. РФА анализ термомеханически обработанных по двум режимам образцов (до ИПО) выявил наличие пиков только от аустенитной фазы (Fe- γ) и выявил, что при прокатке и отжиге при 600 °С фазовых превращений в образцах не происходило (диаграммы (1) на рисунке 4а, 4б). Независимо от проведенных термомеханических обработок параметр решетки Fe- γ фазы имел значение $a=0,3596$ нм.

РФА анализ выявил, что в процессе ИПО в поверхностных слоях Р-1 и Р-2 образцов АНС происходили аналогичные фазовые превращения. На рентгенограммах, полученных при симметричной съемке, после ИПО наблюдали пики от легированного азотом и углеродом аустенита (Fe- $\gamma_{N,C}$), феррита (Fe- $\alpha_{N,C}$), нитридных и карбонитридных фаз Fe₄(N, C) и Cr (N, C) (диаграммы (2) на рисунке 4а, 4б). При сравнении рентгенограмм (1) и (2) на рисунке 4а, 4б наблюдалось уменьшение интенсивности, уширение и смещение в сторону меньших углов рентгеновской линии (111) от легированной азотом и углеродом аустенитной фазы (Fe- $\gamma_{N,C}$). Увеличенные фрагменты рентгенограмм Р-1 и Р-2 образцов после ИПО на рисунке 4в, 4г также отражают сильное уширение линии Fe- $\gamma_{N,C}$ ($2\theta \approx 49-51^\circ$) и ее смещение в сторону меньших углов дифракции. Это связано с изменением параметра решетки по глубине упрочненного слоя для Fe- $\gamma_{N,C}$ фазы. Уширенная рентгеновская линия, соответствующая легированной азотом и углеродом аустенитной фазы Fe- $\gamma_{N,C}$ ($2\theta \approx 49-51^\circ$), ограничена с одной стороны (справа от линии) положением, которое соответствует исходной фазе без атомов внедрения Fe- γ ($a=0,3596$ нм), и, с другой стороны (сле-

ва), – упорядоченной фазе Fe₄(N, C) с параметром ($a=0,3780$ нм) (область выделена голубым цветом на рис. 4в, 4г). Фаза Fe₄(N, C) обычно образуется в сильно пересыщенной азотом и углеродом аустенитной фазе [21].

После ионно-плазменного поверхностного насыщения стальных образцов атомами внедрения параметр решетки аустенита, определенный по линии (111), увеличивается: для Р-1 образцов значение находится в диапазоне $a=0,3617-0,3625$ нм, для Р-2 образцов параметр решетки имеет более высокое значение $a=0,3635-0,3649$ нм. Увеличение параметра решетки свидетельствует о твердорастворном упрочнении АНС азотом и углеродом и формировании неоднородной концентрации атомов внедрения в аустените по толщине композиционного слоя. Более широкий интервал значений параметра кристаллической решетки фазы Fe- $\gamma_{N,C}$ и высокие значения параметра решетки свидетельствуют о том, что аустенитная структура после отжига в Р-2 образцах растворяет больше атомов внедрения в процессе ИПО по сравнению с Р-1 образцами после прокатки.

Рентгенограммы, полученные при использовании асимметричной схемы съемки при фиксированных углах падения $\alpha=5^\circ, 10^\circ$, позволили оценить фазовый состав композиционных слоев вблизи поверхности (на глубине 5–10 мкм). Для Р-1 и Р-2 образцов фазовый состав после ИПО был одинаков (рентгенограммы 3, 4 на рис. 4 а–г). Уменьшение угла падения рентгеновской дифракции ($\alpha=5^\circ$) сопровождалось уменьшением интегральной интенсивности пиков на рентгенограммах (рис. 4а, 4б). Однако, линии от фаз Cr (N, C), Fe₄(N, C) и Fe- $\alpha_{N,C}$ хорошо идентифицируются, что позволяет говорить о преобладании нитридных и карбонитридных фаз в композиционных слоях вблизи поверхности Р-1 и Р-2 образцов (4 на рис. 4а, 4б). Сравнение интегральной интенсивности пиков на рентгенограммах при асимметричных съемках ($\alpha=5^\circ, \alpha=10^\circ$) для Р-1 и Р-2 образцов после ИПО выявило, что в поверхностных слоях доля Cr (N, C) и Fe₄(N, C) фаз выше для Р-1 образцов (4 на рис. 4а, 4б).

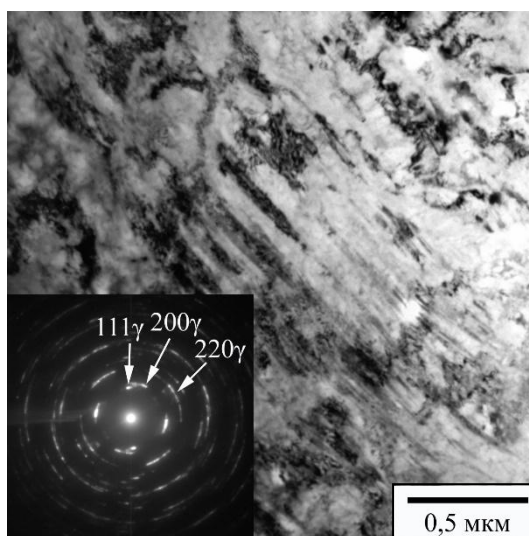


Рис. 3. Светлопольное ПЭМ изображение микроструктуры и соответствующая ему МД картина (вставка) для Р-1 образцов аустенитной нержавеющей стали типа 316L после отжига в течение 12 ч при температуре 540 °С. МД получена с участка фольги площадью 1,4 мкм²

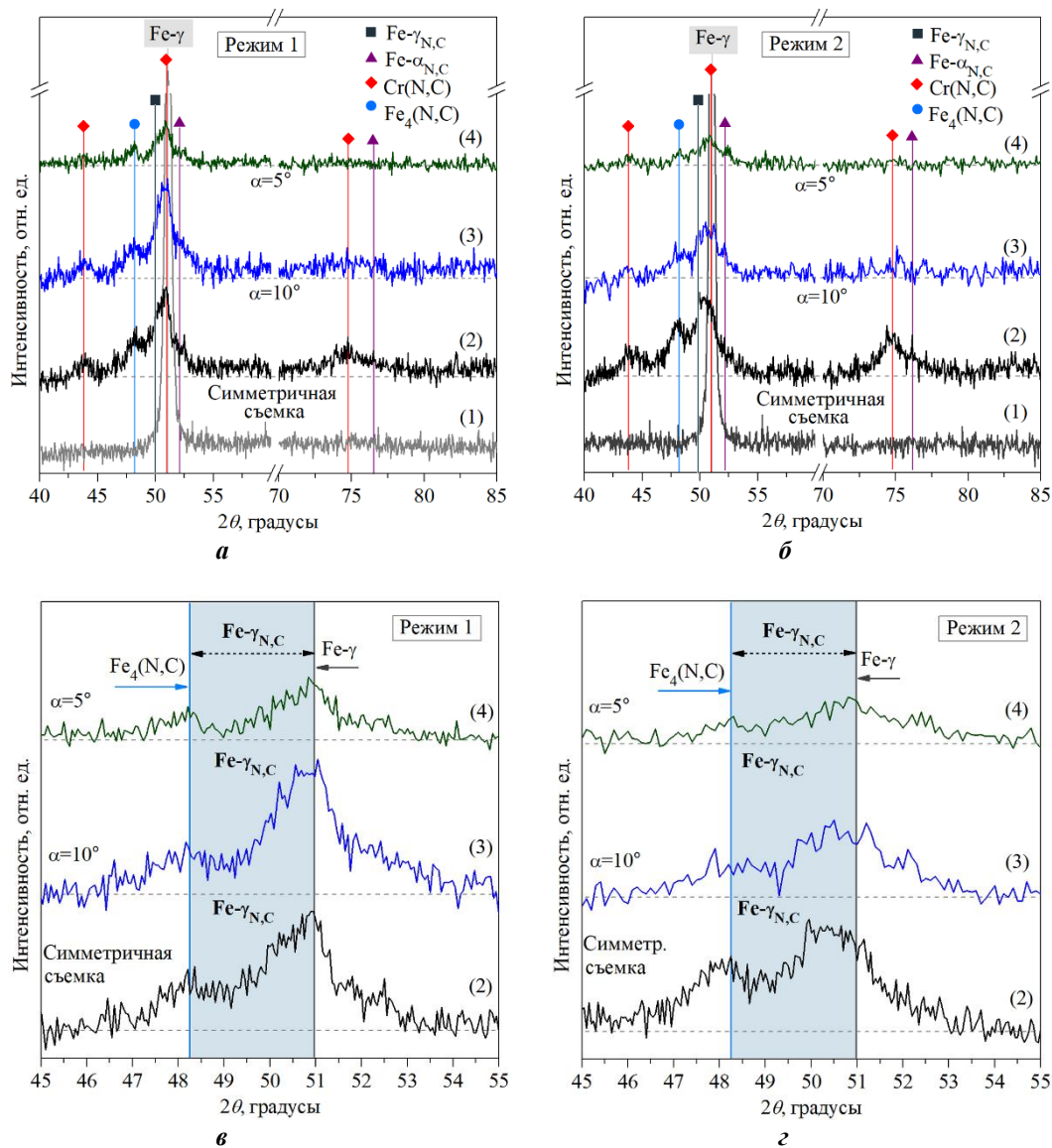


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм, полученных на образцах аустенитной нержавеющей стали типа 316L: после термомеханических обработок (рентгенограммы (1) на (а, б)), после термомеханических обработок и ИПО (2–4) на (а–г). Симметричная (рентгенограммы (1, 2) на (а, б)) и асимметричные (рентгенограммы (3,4), $\alpha=5, 10^\circ$) схемы съемок

На рис. 5 изображены профили распределения атомов внедрения (азота и углерода) по глубине Р-1 (а) и Р-2 (б) для образцов АНС после ИПО, полученные методом электронной оже-спектроскопии. Профили имеют сложную стадийность, концентрации азота и углерода изменяются нелинейно и зависят от исходной микроструктуры Р-1 и Р-2 образцов. На профилях распределения атомов внедрения по глубине можно выделить две характерные области: композиционный слой глубиной ≈ 20 мкм (I) и диффузионную зону (II).

Максимальные концентрации азота и углерода соответствуют композиционным слоям (I) у края Р-1 и Р-2 образцов (рис. 5). Для Р-1 образцов с высокодефектной структурой в композиционном слое характерна высокая концентрация атомов внедрения (рис. 5а). Она уменьшается скачком на глубине ≈ 5 мкм (отмечена на рис. 5а),

в то время как в композиционном слое (I) в Р-2 образцах она изменяется более равномерно.

На основе анализа данных на рис. 5 можно сделать вывод, что структура с высокой плотностью дефектов (Режим 1) способствует накоплению атомов внедрения (преимущественно углерода) в ≈ 5 мкм поверхностном слое образцов. В то же время сильнодеформированная структура Р-1 образцов препятствует диффузии углерода в объем материала. Содержание азота выше для Р-1 образцов как в композиционном слое (I), так и в диффузионной зоне (II).

Структурные особенности Р-1 и Р-2 образцов связаны с различной плотностью деформационных дефектов (количеством малоугловых границ и плотностью дислокаций). Неравновесные дефекты в структуре способны адсорбировать атомы внедрения и выступать в качестве наиболее благоприятных мест для зарождения

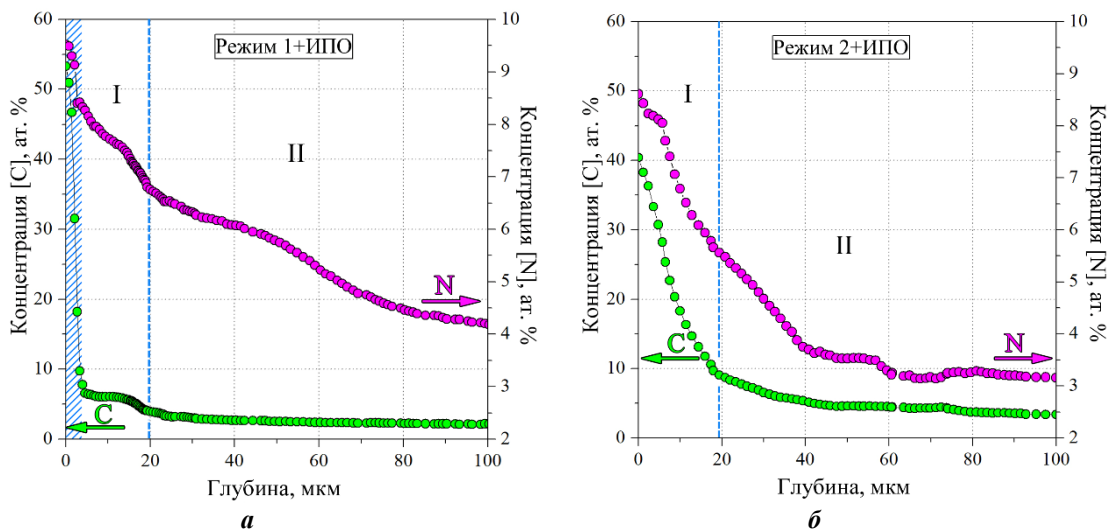


Рис. 5. Профили распределения атомов внедрения (C, N) по глубине P-1 (а) и P-2 (б) образцов аустенитной нержавеющей стали типа 316L после ионно-плазменной обработки

нитридных и карбонитридных фаз при поверхностной насыщающей обработке [1; 4; 10]. Кроме того, они способствуют более глубокому проникновению атомов внедрения в металл [15; 20]. Подавление объемной диффузии углерода и преимущественное накопление азота в P-1 образцах при ИПО обусловлено их структурными особенностями: формирование при пластической деформации высокой плотности дислокаций и развитой субструктуры в АНС создают благоприятные условия для ускоренного диффузионного массопереноса атомов внедрения в объем материала, а также обеспечивают высокую адсорбционную способность материала. При ионно-плазменном насыщении искаженные области кристаллической решетки вблизи ядер дислокаций и малоугловые границы в стали действуют как места скопления («ловушки») для атомов внедрения в дополнение к большеугловым границам, которые свойственны крупнозернистым материалам [20]. В этом случае возможна диффузия как по границам зерен, доля которых возрастает из-за предварительной пластической деформации, так и объемная – по телу зерна благодаря усиленной диффузии в искаженных областях кристаллической решетки. Деформационно-индуцированные «ловушки» для атомов внедрения (дислокации и малоугловые границы) сильнее аккумулируют азот и углерод и вызывают их сверхвысокие концентрации в поверхностном ≈ 5 мкм слое P-1 образцов по сравнению с P-2 образцами. Образование композиционного поверхностного слоя, состоящего из фаз $\text{Cr}(\text{N}, \text{C})$ и $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$, $\text{Fe}\text{-}\gamma_{\text{N}, \text{C}}$ и $\text{Fe}\text{-}\alpha_{\text{N}, \text{C}}$ связано с изменением элементного состава в поверхностном слое P-1 и P-2 образцов при проведении ИПО. Полученные в работе результаты согласуются с результатами предыдущих исследований фазового состава поверхностных слоев 316L стали при аналогичных температурах азотирования [7–9].

Экспериментальные результаты, полученные в работе, свидетельствуют о значительном влиянии развитой деформационно-индуцированной высокодефектной микроструктуры на накопление и объемную диф-

фузию атомов внедрения (азота и углерода) при ионно-плазменной обработке стали.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

При ионно-плазменной обработке в смеси газов азота, аргона и ацетилена стабильной аустенитной нержавеющей стали типа 316L, независимо от типа исходной микроструктуры, (индуцированной деформацией с высокой плотностью дефектов зеренно-субзеренной или отожженной зеренно-субзеренной) в поверхностных слоях образцов происходили аналогичные фазовые превращения – образование перенасыщенного азотом и углеродом аустенита и феррита, нитридных и карбонитридных фаз. Независимо от исходной микроструктуры образование легированного азотом и углеродом аустенита и феррита ($\text{Fe}\text{-}\gamma_{\text{N}, \text{C}}$ и $\text{Fe}\text{-}\alpha_{\text{N}, \text{C}}$) способствует твердорастворному упрочнению, а образование $\text{Cr}(\text{N}, \text{C})$, $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ фаз приводит к дисперсионному твердению в поверхностных слоях P-1 и P-2 образцов.

Высокая плотность дислокаций, границ и субграниц различного типа способствует интенсивному насыщению поверхностных слоев азотом и углеродом стабильной аустенитной нержавеющей стали типа 316L. Развитая дефектная зеренно-субзеренная структура в P-1 образцах способствует аккумуляции в процессе ИПО атомов внедрения (азота и углерода) в поверхностном слое (≈ 5 мкм) и подавляет объемную диффузию углерода по сравнению с отожженной структурой P-2 образцов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.2.7. Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent development in stainless steels // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009. Vol. 65. № 4-6. P. 39–104.
- Charles J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Risks or opportunities? // *Revue de Metallurgie*. 2007. Vol. 104. № 6. P. 308–317.
- Menthe E., Rie K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 116-199. P. 199–204.
- Christiansen T., Somers M.A.J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel // *Surface Engineering*. 2005. Vol. 21. № 5-6. P. 445–455.
- Cavaliere E.P., Perrone A., Silvello A. Multi-objective optimization of steel nitriding // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2016. Vol. 19. № 1. P. 292–312.
- Williamson D.L., Ozturk O., Wei R., Wilbur P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies // *Surface and Coatings Technology*. 1994. Vol. 65. № 1-3. P. 15–23.
- Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential // *Surface and Coating Technology*. 2012. Vol. 206. № 8-9. P. 2430–2437.
- Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels // *Vacuum*. 2016. Vol. 127. P. 51–60.
- De Sousa R.R.M., De Araújo F.O., Gontijo L.C., Da Costa J.A.P., Nascimento I.O., Alves Jr. C. Cathodic cage plasma nitriding of austenitic stainless steel (AISI 316): influence of the working pressure on the nitrided layers properties // *Materials Research*. 2014. Vol. 17. № 2. P. 427–433.
- Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel // *Surface and Coating Technology*. 2007. Vol. 201. № 15. P. 6686–6689.
- Shakhova I., Dudko V., Belyakov A., Tsuzaki K., Kaibyshev R. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 545. P. 176–186.
- Astafurova E.G., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Lykova O.N., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A. The influence of warm abc-pressing on the structure and mechanical properties of stable chromium-nickel-molybdenum steel // *Russian Physics Journal*. 2018. Vol. 61. № 6. P. 1062–1069.
- Dobatkin S.V., Rybalchenko O.V., Raab G.I. Structure formation, phase transformations and properties in Cr–Ni austenitic steel after equal-channel angular pressing and heating // *Materials Science and Engineering A*. 2007. Vol. 463. P. 41–45.
- Wang H., Shuro I., Umamoto M., Ho-Hung K., Todaka Y. Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT // *Materials Science and Engineering A*. 2012. Vol. 556. P. 906–910.
- Tong W.P., Liu C.Z., Wang W., Tao N.R., Wang Z.B., Zuo L., He J.C. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer // *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 57. № 6. P. 533–536.
- Jayalakshmi M., Huilgol Pr., Bhat B.R., Bhat K.U. Microstructural characterization of low temperature plasma-nitrided 316L stainless steel surface with prior severe shot peening // *Materials and Design*. 2016. Vol. 108. P. 448–454.
- Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy*. USA: Springer, 2009. 775 p.
- Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum // *Philosophical Magazine*. 1956. Vol. 1. № 1. P. 34–46.
- Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 431 с.
- Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E. Effect of grain refinement on the elemental composition and nanohardness of the surface layers in AISI 316L austenitic steel subjected to ion-plasma hardening // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 385. P. 267–272.
- Jiao D., Luo C.P., Liu J. Isothermal transformation of high-nitrogen austenite // *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 56. № 7. P. 613–616.

REFERENCES

- Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L. Recent development in stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 2009, vol. 65, no. 4-6, pp. 39–104.
- Charles J. The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Risks or opportunities?. *Revue de Metallurgie*, vol. 104, no. 6, pp. 308–317.
- Menthe E., Rie K.-T. Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 116-199, pp. 199–204.
- Christiansen T., Somers M.A.J. Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel. *Surface Engineering*, 2005, vol. 21, no. 5-6, pp. 445–455.
- Cavaliere E.P., Perrone A., Silvello A. Multi-objective optimization of steel nitriding. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2016, vol. 19, no. 1, pp. 292–312.
- Williamson D.L., Ozturk O., Wei R., Wilbur P.J. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. *Surface and Coatings Technology*, 1994, vol. 65, no. 1-3, pp. 15–23.
- Li Y., Wang L., Xu J., Zhang D. Plasma nitriding of AISI 316L austenitic stainless steels at anodic potential. *Surface and Coating Technology*, 2012, vol. 206, no. 8-9, pp. 2430–2437.
- Borgioli F., Galvanetto E., Bacci T. Low temperature nitriding of AISI 300 and 200 series austenitic stainless steels. *Vacuum*, 2016, vol. 127, pp. 51–60.
- De Sousa R.R.M., De Araújo F.O., Gontijo L.C., Da Costa J.A.P., Nascimento I.O., Alves Jr. C. Cathodic cage plasma nitriding of austenitic stainless steel (AISI 316): influence of the working pressure on the nitrided layers properties. *Materials Research*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 427–433.

10. Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel. *Surface and Coating Technology*, 2007, vol. 201, no. 15, pp. 6686–6689.
11. Shakhova I., Dudko V., Belyakov A., Tsuzaki K., Kaibyshev R. Effect of large strain cold rolling and subsequent annealing on microstructure and mechanical properties of an austenitic stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 545, pp. 176–186.
12. Astafurova E.G., Astafurov S.V., Ratochka I.V., Mishin I.P., Lykova O.N., Maier G.G., Melnikov E.V., Moskvina V.A. The influence of warm abc-pressing on the structure and mechanical properties of stable chromium-nickel-molybdenum steel. *Russian Physics Journal*, 2018, vol. 61, no. 6, pp. 1062–1069.
13. Dobatkin S.V., Rybalchenko O.V., Raab G.I. Structure formation, phase transformations and properties in Cr–Ni austenitic steel after equal-channel angular pressing and heating. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 463, pp. 41–45.
14. Wang H., Shuro I., Umemoto M., Ho-Hung K., Todaka Y. Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT. *Materials Science and Engineering A*, 2012, vol. 556, pp. 906–910.
15. Tong W.P., Liu C.Z., Wang W., Tao N.R., Wang Z.B., Zuo L., He J.C. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 57, no. 6, pp. 533–536.
16. Jayalakshmi M., Huilgol Pr., Bhat B.R., Bhat K.U. Microstructural characterization of low temperature plasma-nitrided 316L stainless steel surface with prior severe shot peening. *Materials and Design*, 2016, vol. 108, pp. 448–454.
17. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy*. Springer, 2009. 775 p.
18. Williamson G.K., Smallman R.E. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray Debye-Scherrer spectrum. *Philosophical Magazine*, 1956, vol. 1, no. 1, pp. 34–46.
19. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz [X-Ray and Electron-Optical Analysis]*. Moscow, MISIS Publ., 2002. 431 p.
20. Moskvina V., Astafurova E., Maier G., Ramazanov K., Astafurov S., Melnikov E. Effect of grain refinement on the elemental composition and nanohardness of the surface layers in AISI 316L austenitic steel subjected to ion-plasma hardening. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 385, pp. 267–272.
21. Jiao D., Luo C.P., Liu J. Isothermal transformation of high-nitrogen austenite. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 56, no. 7, pp. 613–616.

**THE EFFECT OF STRAIN-INDUCED DEFECTS ON PHASE
AND ELEMENTAL COMPOSITION SURFACE LAYERS
OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL IN ION PLASMA SATURATION**

© 2019

V.A. Moskvina, postgraduate student, junior researcher

E.G. Astafurova, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, leading researcher
Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)

K.N. Ramazanov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor

Ufa State Aviation Technical University, Ufa (Russia)

G.G. Maier, PhD (Physics and Mathematics), researcher

S.V. Astafurov, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher

M.Yu. Panchenko, postgraduate student, junior researcher

E.V. Melnikov, junior researcher

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)

E.A. Zagibalova, student

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)

Keywords: austenitic stainless steel; cold rolling; grain-subgrain structure; crystal structure defects; dislocations; ion-plasma treatment; X-ray diffraction; Auger-electron spectroscopy; solid-solution strengthening; precipitation hardening.

Abstract: Austenitic stainless steels are demanded alloys in modern industry due to their physical and mechanical characteristics. Concurrently, they are not devoid of weaknesses - strength properties do not meet the performance requirements for their use in the manufacture of essential components.

One of progressing way to solve this problem is ion-plasma saturation with interstitials (nitrogen and carbon) of materials surface. In this paper, authors investigated the influence of pre-deformation microstructure with different density of deformation-associated defects on phase and elemental composition of surface layers formed during ion-plasma treatment in stable austenitic stainless steel (316L-type). It was shown that thermal-mechanical treatment in two regimes facilitates to the formation of grain-subgrain structure submicrometer scale in specimens, in which main differences lie in the density of deformation defects and fraction of low-angle boundaries. It has been shown that during ion-plasma treatment in the mixture of gases ($\text{Ar} + \text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$) at 540 °C (12 hours) of stable austenitic stainless 316L-type steel independently of initial microstructure (deformation-induced grain-subgrain with high density of defects or annealed grain-subgrain) in specimens surface layers with the same phase compositions were formed - supersaturated with nitrogen and carbon austenite and ferrite ($\text{Fe-}\gamma_{\text{N, C}}$ and $\text{Fe-}\alpha_{\text{N, C}}$), nitrides and carbonitrides $\text{Cr}(\text{N, C})$, $\text{Fe}_4(\text{N, C})$. The high density of non-equilibrium crystal defects promoted to the intensive saturation of the surface layers with nitrogen and carbon in austenitic stainless steel. The developed defective grain-subgrain structure in specimens contributes accumulation of interstitials (nitrogen and carbon) during ion-plasma treatment in the surface layer ($\approx 5 \mu\text{m}$) and suppression of bulk diffusion of carbon compared to the annealed grain-subgrain structure. The experimental results provide support for significant role of deformation-assisted well-developed microstructure in accumulation and bulk diffusion of interstitials under ion-plasma treatment of austenitic stainless steel.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЗОН УСТАЛОСТНОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ ГИГАЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ СТАЛИ 42CrMo4 С ПРИМЕНЕНИЕМ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ФРАКТОГРАФИИ

© 2019

М.Н. Селезнев, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник
Технический университет «Фрайбергская горная академия», Фрайберг (Германия)
Е.Д. Мерсон, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Научно-исследовательского института прогрессивных технологий
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: гигацикловая усталость; ультразвуковые усталостные испытания; конфокальная лазерная сканирующая микроскопия; фрактография; сталь 42CrMo4; усталостное разрушение; усталостная трещина; шероховатость.

Аннотация: Гигацикловая усталость (ГЦУ) – явление усталостного разрушения при напряжениях ниже классического предела усталости, возникающее при количестве циклов $\geq 10^7$ вследствие роста внутренней усталостной трещины. Поверхность разрушения сталей и сплавов при ГЦУ разделяется на зоны, такие как мелкозернистая область (МЗО) и так называемый «рыбий глаз» (РГ). Различие в морфологии поверхности трещины можно численно оценить по параметру шероховатости. Y. Murakami и соавторы показали, что величина линейной шероховатости Ra пропорциональна коэффициенту интенсивности напряжений, тогда как K. Shiozawa и соавторы измерили Ra в МЗО и РГ. S. Stanzl-Tschegg, B. Schönbauer обнаружили промежуточную гладкую область (ГО) между МЗО и РГ. Однако количественный фрактографический анализ этой зоны не проводился, что и стало целью настоящей работы.

Закаленные на мартенсит и азотированные образцы стали 42CrMo4 были испытаны циклически при симметричном нагружении ($R=-1$) на резонансной частоте 19,5 кГц на машине для ультразвуковых усталостных испытаний (УЗУИ). Поверхности разрушения были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ).

ГО была экспериментально выявлена как зона усталостного разрушения между МЗО и РГ, характеризующаяся визуальной гладкостью, а также минимальными численными значениями параметров поверхностной шероховатости: $Sq=4,15$ мкм (шероховатость), $S'q=0,60$ мкм (микрошероховатость) и $R_s=1,02$ (характеристическая площадь поверхности). Установлено, что гладкая область является результатом распространения внутренней усталостной трещины на стадии, предшествующей стадии стабильного роста трещины.

ВВЕДЕНИЕ

Гигацикловая усталость (*very high cycle fatigue*, ГЦУ) – явление усталостного разрушения материалов при напряжениях ниже классического предела усталости, определяемого на базе 10^7-10^8 циклов [1]. ГЦУ возникает вследствие зарождения и роста внутренней усталостной трещины и приводит к разрушению при количестве циклов более 10^7 [2]. Основным очагом зарождения трещин при ГЦУ в сталях и сплавах являются неметаллические включения (НМВ) [3; 4]. Эксплуатация узлов и агрегатов под циклической нагрузкой более 10^7 циклов (лопасти турбин, детали двигателя, ходовая железнодорожных составов, крылья самолетов и т. д.) повышает требования к усталостному сроку службы конструкций и материалов, основным из которых является сталь. Таким образом, изучение процессов деформации и разрушения стали при ГЦУ становится актуальной задачей.

Одним из наиболее эффективных методов достижения ГЦУ считается ультразвуковое усталостное испытание (УЗУИ) материалов [5]. УЗУИ образцов при резонансной частоте в 20 кГц позволяет набрать 10^9 циклов нагружения всего за несколько дней [6]. Для изучения развития внутренней трещины, типичной для ГЦУ, зарождение трещины с поверхности должно быть заблокировано. Это достигается путем введения остаточных сжимающих напряжений в приповерхностном слое такими методами, как дробеструйная обработка или азотирование [7]. Напряжения, полученные азотированием, не подвержены релаксации при циклической нагрузке, в отличие от напряжений, вызванных дробест-

руйной обработкой [8]. Известны эффективные режимы азотирования для стали 42CrMo4 [9] как одного из самых распространенных стандартных материалов для исследования ГЦУ.

Движущей силой роста усталостной трещины является размах коэффициента интенсивности напряжений ΔK [10]. Этот параметр включает в себя как условия нагружения (амплитуда цикла, коэффициент нагрузки, остаточные напряжения и т. д.), так и параметры концентратора напряжений (размер и форма включения, надреза или трещины) [11]. Классическая модель разрушения при усталости основана на законе стабильного роста трещин Пэриса – Эрдогана [12]. Однако в режиме ГЦУ большая часть времени жизни материала (>99 %) приходится на стадию зарождения трещины, т. е. до времени вступления в силу закона Пэриса [13]. На этой стадии средняя скорость прироста трещины за цикл da/dN может быть численно меньше параметра решетки ($<10^{-10}$ м). Большинство работ по ГЦУ посвящены именно этой стадии и связанной с ней так называемой мелкозернистой области (*fine granular area*, МЗО), образующейся при зарождении трещины вокруг очага [14]. После МЗО внутренняя трещина начинает распространяться в соответствии с законом Пэриса, образуя в изломе участок округлой формы с плоским рельефом, так называемый «рыбий глаз» (*fish eye*, РГ). S. Stanzl-Tschegg, B. Schönbauer выявили зону между МЗО и РГ, которой дали название «гладкая зона» (*smooth area*, ГЗ) [6; 15]. Эта переходная зона представляет большой интерес в рамках изучения свойств роста

усталостных трещин, однако документированных исследований ГЗ другими авторами в литературе не обнаружено.

Зоны усталостной трещины в изломе, как правило, выявляются путем визуального субъективного анализа фрактографических изображений, полученных при помощи оптического или сканирующего электронного микроскопов (ОМ, СЭМ). Основным недостатком такого подхода является высокая степень его субъективности, поскольку результат сильно зависит от опыта и навыков исследователя. Для более объективной идентификации усталостных зон и фрактографического анализа в целом целесообразно применять методы количественного описания поверхности разрушения. К настоящему моменту опубликовано всего несколько работ, в которых была предпринята попытка количественного описания зон усталостной трещины в изломе образцов, разрушенных при испытаниях на ГЦУ. Используя атомно-силовую микроскопию (АСМ), Y. Murakami с соавторами показали, что линейная шероховатость Ra увеличивается пропорционально ΔK , а значит, и амплитуде напряжения σ_a и размеру трещины [16; 17]. АСМ-профиль поверхности трещины продемонстрировал характерную «ступеньку» (перепад высот) в конце РГ, в конце МЗО никакого явного перехода выявлено не было. С помощью технологии трехмерного сканирования на СЭМ К. Shiozawa и соавторы рассчитали Ra для МЗО, начала и окончания РГ (0,13–0,20 мкм, 0,03–0,09 мкм и 0,22–0,41 мкм соответственно) [18; 19]. Однако зона РГ в данной работе больше подходит под описание ГЗ, данное S. Stanzl-Tschegg, B. Schönbauer [6; 15]. Таким образом, в настоящее время нет однозначного решения рассматриваемого вопроса.

Чтобы оценить и систематизировать типы зон трещин, избегая неоднозначностей, необходимо проанализировать все зоны, присутствующие в изломе образца. Для решения этой задачи применялся метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) – один из наиболее перспективных методов получения данных, которые необходимы для количественного описания излома. В отличие от микроструктуры материала, основные параметры которой можно определить путем исследования ее среза на плоском металлографическом шлифе, излом по своей природе является трехмерным объектом, и для его полного количественного описания необходимо знать точные значения всех трех пространственных координат каждой точки его поверхности. Стандартные методы микроскопического анализа, например ОМ или СЭМ, не могут обеспечить получение такой информации. Точные 3D-модели поверхности можно получить при помощи АСМ, сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), а также сканирующей интерферометрии белого света (СИБС). Однако их применение для исследования изломов ограничено, в частности из-за большого перепада высот и сильной неоднородности коэффициента отражения. В то же время

КЛСМ позволяет точно реконструировать трехмерное строение исследуемой поверхности, в том числе те случаи, когда она обладает сильно развитым рельефом (с перепадом высот до нескольких мм). При этом аксиальная и латеральная разрешающие способности достигают 10 и 110 нм соответственно, поэтому в ограниченном диапазоне увеличений (до 2000х) изображения, полученные с помощью КЛСМ, по качеству не уступают снимкам СЭМ. Благодаря таким характеристикам в последнее время метод КЛСМ начал активно применяться для решения задач количественной фрактографии, в том числе для оценки вязкости излома [20–22], определения его типа и анализа углов разориентировки фасеток [23]. В частности, было установлено [21], что среди топографических параметров, в том числе стандартных параметров шероховатости, наиболее точно вязкость излома отражает величина характеристической площади поверхности R_s , численно равная отношению площади рельефа поверхности к площади его проекции на плоскость (площади кадра). Поэтому наряду со стандартными параметрами шероховатости для выявления зон усталостной трещины в настоящей работе также применяли параметр R_s .

Цель работы – подтверждение существования переходной «гладкой зоны» в изломе стали 42CrMo4, разрушенной в результате гигацикловой усталости, путем количественного описания поверхности разрушения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Партия промышленной стали 42CrMo4 была переплавлена в контролируемых условиях под атмосферой аргона [24]. После переплавки определили химический состав стали методом фотоэлектрического спектрального анализа (таблица 1).

Отливки стали 42CrMo4 были подвергнуты горячему изостатическому прессованию (ГИП) для удаления закрытой пористости. После ГИП цилиндрические образцы для УЗУИ были вырезаны механически при помощи токарного станка. Геометрические параметры образцов рассчитаны на резонансную частоту $F_{res}=19500$ Гц (рис. 1) методом конечных элементов.

После изготовления, шлифования и полировки образцы были подвергнуты аустенизации, закалке на мартенсит и последующему двухстадийному плазменному азотированию (1 ч при 420 °С и 2 ч при 570 °С), совмещенному с отпуском. Испытание на твердость по Виккерсу проводилось линейно по диаметру поперечного сечения на рабочей (4 мм) и боковой (14 мм) частях образца (рис. 1) на отполированной поверхности. Глубина азотирования была определена с помощью измерений микротвердости по Виккерсу и составила 270 мкм. Твердость сердцевины составила 317 HV10.

Усталостные испытания проводились на УЗУИ-машине (ВОКУ, Вена, Австрия), работающей при частотах около 20 кГц. Испытания проводились в условиях симметричной нагрузки растяжения сжатия ($R=-1$)

Таблица 1. Химический состав (масс. %) исследуемой стали 42CrMo4

C	Cr	Mn	Si	Mo	S	P	Al	O
0,33	0,96	0,72	0,21	0,17	0,002	0,020	0,003	0,004

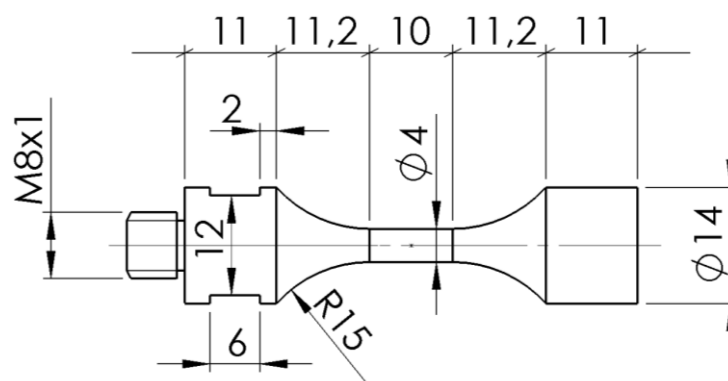


Рис. 1. Геометрия образца стали 42CrMo4 с резонансной частотой в 19,5 кГц для ультразвукового усталостного испытания. Размеры указаны в мм

при комнатной температуре в импульсном режиме при постоянном охлаждении сжатым воздухом [9]. Температура образца поддерживалась на уровне $20 \pm 2^\circ$ путем *in situ* измерения при помощи инфракрасной (ИК) камеры [25]. Усталостное разрушение образца определяли как количество циклов N_f , при котором амплитуда деформации падала ниже 85 % от заданного уровня в течение более 100 мс. Усталостные трещины «открывались» вручную, инициировалось хрупкое окончательное разрушение после охлаждения в жидком азоте. По достижении образцом 10^9 циклов без разрушения испытания останавливались.

Фрактографический анализ каждого образца проводили с использованием полевого эмиссионного СЭМ Tescan (FEI, Чешская Республика) и КЛСМ Lext OLS4000 (Olympus, Япония). Сканирование различных участков излома проводилось с помощью объективов 20x и 50x, отличающихся увеличением и размером области сканирования. Для каждого объектива использовалась разная высота шага сканирования по оси Z (таблица 2). Перед проведением измерений все полученные изображения были обработаны фильтром «шумоподавления», встроенным в программное обеспечение Lext OLS4000. Это же программное обеспечение использовалось для расчета параметра шероховатости поверхности разрушения Sq – среднеквадратичной высоты поверхности (согласно ISO 25178) и величины характеристической площади поверхности R_s .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Фрактографический анализ образцов стали 42CrMo4 после усталостного разрушения выявляет морфологию, типичную для внутренней трещины при ГЦУ как на макро- (рис. 2 а), так и на микроуровне (рис. 2 б). Трещина, зародившись на НМВ (рис. 2 б, зона 0), формирует МЗО (рис. 2 б, зона 1) посредством фрагментирова-

ния структуры и слияния микротрещин [26]. По достижении некоего критического значения ΔK трещина начинает распространяться более плоско, формируя ГЗ (рис. 2 б, зоны 2, 3). Далее с ростом диаметра круглой трещины появляются радиальные гребни, что свидетельствует о начале формирования зоны РГ (рис. 2 б, зона 4). По достижении трещиной азотированного слоя ее дальнейший симметричный радиальный рост блокируется. В результате трещина останавливается на глубине около ~ 120 мкм, сформировав РГ (рис. 2 а, зона 5). После этого усталостная трещина продолжает расти за пределами РГ в стороны, свободные от внутренних напряжений, формируя так называемые «крылья» (рис. 2 а, зона 6), которые также были описаны в [9]. Наконец, по окончании усталостных испытаний образец с внутренней трещиной доламывался после охлаждения в жидком азоте с образованием зоны долома, аналогичной хрупкому долому деталей по достижении критической величины напряжения (рис. 2 а, зона 7).

Величины шероховатости и характеристической площади поверхности были рассчитаны для каждой из зон усталостной трещины с номера 1 по номер 7 (рис. 3). Шероховатость МЗО и ГЗ измерялась по результатам сканирования при помощи объектива 50x (зоны 1 и 2 соответственно). Все остальные зоны в силу своего большего размера измерялись на меньшем увеличении при помощи объектива 20x. Для того чтобы гарантировать сравнимость значений, полученных двумя разными объективами, ГЗ была измерена при помощи обоих объективов. Таким образом, зона № 2 соответствует шероховатости ГЗ, измеренной объективом 50x, а зона № 3 – шероховатости ГЗ, измеренной объективом 20x.

Параметр Sq рассчитывался согласно ISO 25178 как среднеквадратичная высота (мкм) поверхности. На рис. 3 а видна разница средних величин Sq между зонами, а также их последовательное увеличение с ростом номера зоны.

Таблица 2. Основные параметры сканирования конфокального лазерного сканирующего микроскопа

Объектив	Увеличение	Размер области сканирования, мкм	Шаг сканирования по оси Z, мкм
20x	400	646×646	0,2
50x	1000	256×256	0,1

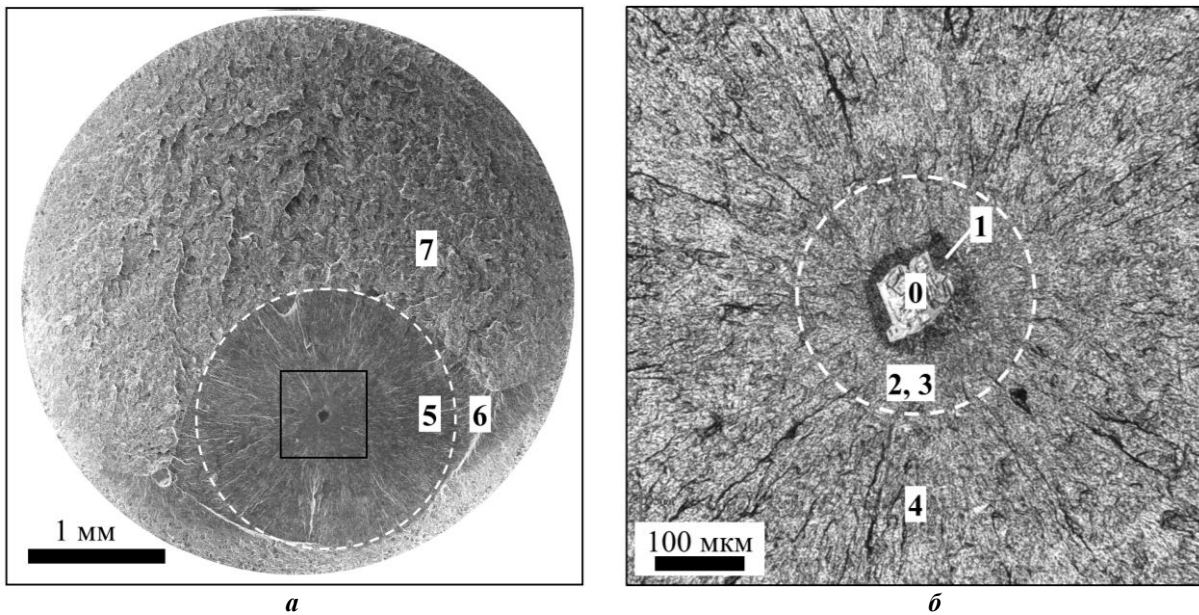


Рис. 2. Классификация зон усталостной трещины на примере типичного излома образца стали 42CrMo4 после ультразвукового усталостного испытания.

Изображения получены методами электронной (а) и лазерной конфокальной (б) микроскопии.

0 – неметаллическое включение, являющееся инициатором трещины; 1 – мелкозернистая область (МЗО); 2, 3 – гладкая область (ГО) измеряемая при помощи объектива 50х и 20х соответственно (границы зоны обозначены пунктирной окружностью, б); 4 – внутренняя зона рыбьего глаза (РГ); 5 – внешняя зона РГ (границы зоны обозначены пунктирной окружностью, а); 6 – усталостная трещина за пределами РГ; 7 – зона долома

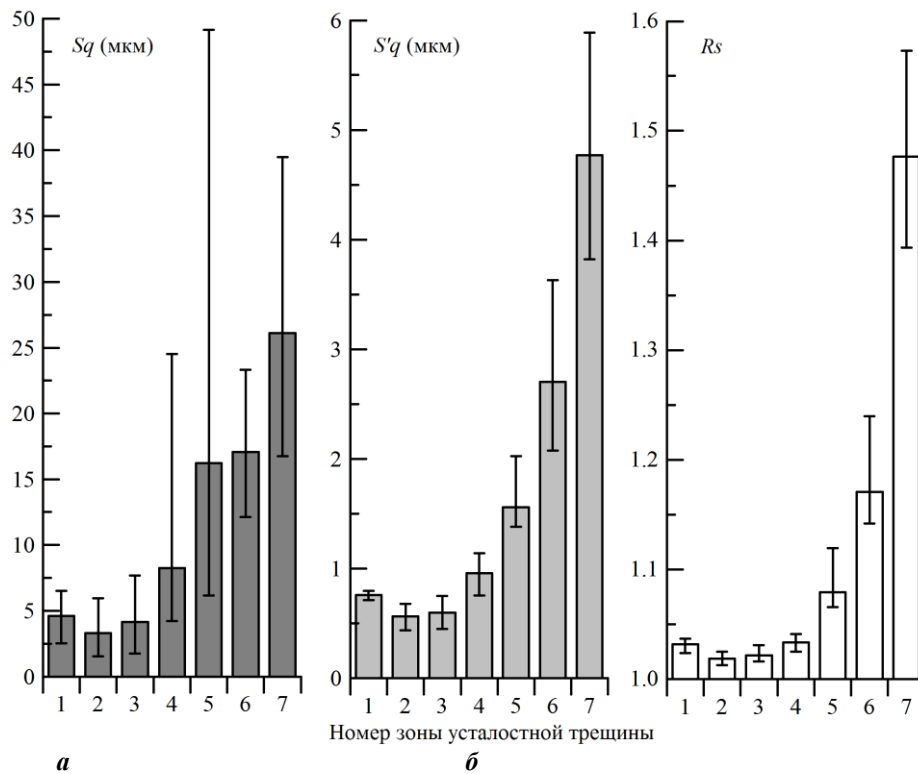


Рис. 3. Сравнение усредненных значений поверхностной шероховатости Sq (а, темно-серые столбцы), поверхностной микрошероховатости $S'q$ (б, светло-серые столбцы) и характеристической площади поверхности R_s (в, белые столбцы) для каждой из зон усталостных трещин исследуемых образцов. Зоны усталостной трещины пронумерованы в соответствии с классификацией на рис. 2. Диапазоны значений отмечены отрезками

Однако диапазоны величин перекрывают друг друга, что не позволяет сделать какие-либо однозначные выводы. Наблюдаемое рассеяние значений Sq может быть вызвано перепадом между секторами трещины и радиальными бороздами, которые их разделяют.

Для исключения влияния вышеописанных макронеровностей на величину поверхностной шероховатости Sq был наложен фильтр, отсекающий нижние частоты колебаний профиля рельефа вплоть до длины волн $\lambda_c=80$ мкм. В результате фильтрации полученные усредненные величины микрошероховатости $S'q$ лучше разрешаются между соседними зонами без перекрытия диапазонов значений (рис. 3 б). Важно отметить, что величины $S'q$ почти идентичны как для 20х, так и для 50х объективов, что подтверждает сопоставимость значений шероховатости, полученных этими объективами.

На гистограмме, показывающей величину характеристической площади поверхности R_s для разных зон усталостной трещины (рис. 3 в), фактически наблюдается та же зависимость, что и для параметров шероховатости. При этом, судя по степени перекрытия диапазонов значений, зоны 4–7, обладающие наиболее развитым рельефом, лучше выявляются по величине R_s , тогда как зоны с относительно плоским рельефом, включая ГЗ и МЗО, лучше идентифицируются по величине микрошероховатости $S'q$.

Следует также отметить, что параметр R_s , измеренный в данной работе для поверхностей разрушения при ГЦУ, не превышает 1,6, тогда как, согласно [21], даже для наиболее хрупких изломов транскристаллитного скола и квазискола в сталях R_s всегда более 2. Это говорит о том, что поверхность разрушения в результате ГЦУ обладает очень высокой гладкостью.

Как было показано У. Мураками и соавторами, линейная шероховатость внутренней усталостной трещины пропорциональна квадрату интенсивности напряжений, т. е. $Ra=C\Delta K^2$, где C – материальная постоянная [17]. Однако согласно полученным в данной работе результатам минимум шероховатости расположен не в очаге трещины, а в отдалении от нее между МЗО и РГ. Это наблюдение подтверждается всеми тремя измеренными величинами шероховатости. Стоит отметить, что резкое изменение шероховатости при переходе между зонами усталостной трещины наблюдается не только по усредненным значениям, но и в пределах одного излома. Так, отношение $S'q$ между МЗО и ГЗ в пределах одного излома составляет $1,5\pm 0,2$.

Таким образом, ГЗ, оцененная по визуальному изменению морфологии на изображениях СЭМ и КЛСМ, действительно может быть определена как промежуточная зона между МЗО и РГ не только качественно, но и количественно по параметрам поверхностной шероховатости. Этот результат согласуется с анализом СЭМ изображений S. Stanzl-Tschegg, B. Schönbauer [6; 15]. Расчеты К. Shiozawa и соавторов демонстрируют сходную тенденцию с минимумом линейной шероховатости Ra в ГЗ между МЗО и «внешним рыбьим глазом» [17; 19].

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Наличие на поверхности разрушения в результате гигацикловой усталости промежуточной гладкой зоны было подтверждено как качественно по визуальной гладкости, так и количественно по локальным и гло-

бальным минимумам значений параметров поверхностной шероховатости:

- 1) $Sq=4,15$ мкм (поверхностная шероховатость);
- 2) $S'q=0,60$ мкм (поверхностная микрошероховатость);
- 3) $R_s=1,02$ (характеристическая площадь поверхности).

Гладкая область является результатом распространения внутренней усталостной трещины на стадии, предшествующей стадии стабильного роста трещины. Выявление природы формирования данной зоны представляет фундаментальный интерес для материаловедения и является предметом дальнейших исследований.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong Y., Sun C. The nature and the mechanism of crack initiation and early growth for very-high-cycle fatigue of metallic materials – An overview // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 2017. Vol. 92. P. 331–350.
2. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T. Factors influencing the mechanism of superlong fatigue failure in steels // Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures. 1999. Vol. 22. № 7. P. 581–590.
3. Zhang L., Thomas B.G. Inclusions in continuous casting of steel // XXIV National Steelmaking Symposium. Morioka, 2003. P. 138–183.
4. Zerbst U., Madia M., Klinger C., Bettge D., Murakami Y. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. II: Non-metallic inclusions // Engineering Failure Analysis. 2019. Vol. 98. P. 228–239.
5. Stanzl-Tschegg S.E. Fracture mechanisms and fracture mechanics at ultrasonic frequencies // Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures. 1999. Vol. 22. № 7. P. 567–579.
6. Stanzl-Tschegg S. Very high cycle fatigue measuring techniques // International Journal of Fatigue. 2014. Vol. 60. P. 2–17.
7. Spies H.J., Dalke A. Case Structure and Properties of Nitrided Steels // Comprehensive Materials Processing. 2014. Vol. 12. P. 439–488.
8. Zhuang W.Z., Halford G.R. Investigation of residual stress relaxation under cyclic load // International Journal of Fatigue. 2001. Vol. 23. P. 31–37.
9. Weidner A., Lippmann T., Biermann H. Crack initiation in the very high cycle fatigue regime of nitrided 42CrMo4 steel // Journal of Materials Research. 2017. Vol. 32. № 23. P. 4305–4316.
10. Murakami Y. Metal Fatigue Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2002. 369 p.
11. Zerbst U., Madia M., Klinger C., Bettge D., Murakami Y. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. I: Basic aspects // Engineering Failure Analysis. 2019. Vol. 97. P. 777–792.
12. Paris P., Erdogan F. A critical analysis of crack propagation laws // Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME. 1963. Vol. 85. № 4. P. 528–533.
13. Zimmermann M. Very High Cycle Fatigue // Handbook of Mechanics of Materials. Singapore: Springer, 2018. P. 1–38.

14. Sakai T., Oguma N., Morikawa A. Microscopic and nanoscopic observations of metallurgical structures around inclusions at interior crack initiation site for a bearing steel in very high-cycle fatigue // *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*. 2015. Vol. 38. № 11. P. 1305–1314.
15. Stanzl-Tschegg S., Schönbauer B. Near-threshold fatigue crack propagation and internal cracks in steel // *Procedia Engineering*. 2010. Vol. 2. № 1. P. 1547–1555.
16. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T., Murakami Y. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life regime ($N > 10^7$ cycles). Part I: Influence of hydrogen trapped by inclusions // *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*. 2000. Vol. 23. № 11. P. 893–902.
17. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T., Murakami Y. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life regime ($N > 10^7$ cycles). Part II: A fractographic investigation // *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*. 2000. Vol. 23. № 11. P. 903–910.
18. Shiozawa K., Morii Y., Nishino S. Subsurface crack initiation and propagation mechanism under the superlong fatigue regime for high speed tool steel (JIS SKH51) by Fracture Surface Topographic Analysis // *JSME International Journal, Series A: Solid Mechanics and Material Engineering*. 2006. Vol. 49. № 1. P. 1–9.
19. Shiozawa K., Morii Y., Nishino S., Lu L. Subsurface crack initiation and propagation mechanism in high-strength steel in a very high cycle fatigue regime // *International Journal of Fatigue*. 2006. Vol. 28. № 11. P. 1521–1532.
20. Merson E.D., Danilov V.A., Linderov M.L., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. Assessing Fracture Surface Ductility by Confocal Laser Scanning Microscopy // *Procedia Structural Integrity*. 2018. Vol. 13. P. 2152–2157.
21. Merson E., Danilov V., Merson D., Vinogradov A. Confocal laser scanning microscopy: The technique for quantitative fractographic analysis // *Engineering Fracture Mechanics*. 2017. Vol. 183. P. 147–158.
22. Мерсон Е.Д., Данилов В.А., Мерсон Д.Л. Количественный анализ изломов при помощи конфокальной лазерной сканирующей микроскопии // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2015. № 4. P. 68–75.
23. Merson E., Kudrya A.V., Trachenko V.A., Merson D., Danilov V., Vinogradov A. Quantitative characterization of cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture surfaces with the use of confocal laser scanning microscopy // *Materials Science and Engineering A*. 2016. Vol. 665. P. 35–46.
24. Dudczig S., Aneziris C.G., Emmel M., Schmidt G., Hubalkova J., Berek H. Characterization of carbon-bonded alumina filters with active or reactive coatings in a steel casting simulator // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. № PB. P. 16727–16742.
25. Krewerth D., Lippmann T., Weidner A., Biermann H. Application of full-surface view in situ thermography measurements during ultrasonic fatigue of cast steel G42CrMo4 // *International Journal of Fatigue*. 2015. Vol. 80. P. 459–467.
26. Li W., Deng H., Sun Z., Zhang Z., Lu L., Sakai T. Sub-surface inclusion-induced crack nucleation and growth behaviors of high strength steels under very high cycle fatigue: Characterization and microstructure-based modeling // *Materials Science and Engineering A*. 2015. Vol. 641. P. 10–20.

REFERENCES

1. Hong Y., Sun C. The nature and the mechanism of crack initiation and early growth for very-high-cycle fatigue of metallic materials – An overview. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2017, vol. 92, pp. 331–350.
2. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T. Factors influencing the mechanism of superlong fatigue failure in steels. *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*, 1999, vol. 22, no. 7, pp. 581–590.
3. Zhang L., Thomas B.G. Inclusions in continuous casting of steel. *XXIV National Steelmaking Symposium*. Morelia, 2003, pp. 138–183.
4. Zerbst U., Madia M., Klinger C., Bettge D., Murakami Y. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. II: Non-metallic inclusions. *Engineering Failure Analysis*, 2019, vol. 98, pp. 228–239.
5. Stanzl-Tschegg S.E. Fracture mechanisms and fracture mechanics at ultrasonic frequencies. *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*, 1999, vol. 22, no. 7, pp. 567–579.
6. Stanzl-Tschegg S. Very high cycle fatigue measuring techniques. *International Journal of Fatigue*, 2014, vol. 60, pp. 2–17.
7. Spies H.J., Dalke A. Case Structure and Properties of Nitrided Steels. *Comprehensive Materials Processing*, 2014, vol. 12, pp. 439–488.
8. Zhuang W.Z., Halford G.R. Investigation of residual stress relaxation under cyclic load. *International Journal of Fatigue*, 2001, vol. 23, pp. 31–37.
9. Weidner A., Lippmann T., Biermann H. Crack initiation in the very high cycle fatigue regime of nitrided 42CrMo4 steel. *Journal of Materials Research*, 2017, vol. 32, no. 23, pp. 4305–4316.
10. Murakami Y. *Metal Fatigue Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions*. Elsevier Ltd., 2002. 369 p.
11. Zerbst U., Madia M., Klinger C., Bettge D., Murakami Y. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. I: Basic aspects. *Engineering Failure Analysis*, 2019, vol. 97, pp. 777–792.
12. Paris P., Erdogan F. A critical analysis of crack propagation laws. *Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME*, 1963, vol. 85, no. 4, pp. 528–533.
13. Zimmermann M. Very High Cycle Fatigue. *Handbook of Mechanics of Materials*. Singapore, Springer, 2018, pp. 1–38.
14. Sakai T., Oguma N., Morikawa A. Microscopic and nanoscopic observations of metallurgical structures around inclusions at interior crack initiation site for a bearing steel in very high-cycle fatigue. *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*, 2015, vol. 38, no. 11, pp. 1305–1314.
15. Stanzl-Tschegg S., Schönbauer B. Near-threshold fatigue crack propagation and internal cracks in steel. *Procedia Engineering*, 2010, vol. 2, no. 1, pp. 1547–1555.
16. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T., Murakami Y. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life

- regime ($N > 10^7$ cycles). Part I: Influence of hydrogen trapped by inclusions. *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*, 2000, vol. 23, no. 11, pp. 893–902.
17. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T., Murakami Y. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life regime ($N > 10^7$ cycles). Part II: A fractographic investigation. *Fatigue and Fracture Engineering Materials Structures*, 2000, vol. 23, no. 11, pp. 903–910.
 18. Shiozawa K., Morii Y., Nishino S. Subsurface crack initiation and propagation mechanism under the superlong fatigue regime for high speed tool steel (JIS SKH51) by Fracture Surface Topographic Analysis. *JSME International Journal, Series A: Solid Mechanics and Material Engineering*, 2006, vol. 49, no. 1, pp. 1–9.
 19. Shiozawa K., Morii Y., Nishino S., Lu L. Subsurface crack initiation and propagation mechanism in high-strength steel in a very high cycle fatigue regime. *International Journal of Fatigue*, 2006, vol. 28, no. 11, pp. 1521–1532.
 20. Merson E.D., Danilov V.A., Linderov M.L., Myagkikh P.N., Merson D.L., Vinogradov A. Assessing Fracture Surface Ductility by Confocal Laser Scanning Microscopy. *Procedia Structural Integrity*, 2018, vol. 13, pp. 2152–2157.
 21. Merson E., Danilov V., Merson D., Vinogradov A. Confocal laser scanning microscopy: The technique for quantitative fractographic analysis. *Engineering Fracture Mechanics*, 2017, vol. 183, pp. 147–158.
 22. Merson E.D., Danilov V.A., Merson D.L. The quantitative analysis of fracture using the confocal laser scanning microscopy. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2016, no. 4, pp. 68–75.
 23. Merson E., Kudrya A.V., Trachenko V.A., Merson D., Danilov V., Vinogradov A. Quantitative characterization of cleavage and hydrogen-assisted quasi-cleavage fracture surfaces with the use of confocal laser scanning microscopy. *Materials Science and Engineering A*, 2016, vol. 665, pp. 35–46.
 24. Dudczig S., Aneziris C.G., Emmel M., Schmidt G., Hubalkova J., Berek H. Characterization of carbon-bonded alumina filters with active or reactive coatings in a steel casting simulator. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. PB, pp. 16727–16742.
 25. Krewerth D., Lippmann T., Weidner A., Biermann H. Application of full-surface view in situ thermography measurements during ultrasonic fatigue of cast steel G42CrMo4. *International Journal of Fatigue*, 2015, vol. 80, pp. 459–467.
 26. Li W., Deng H., Sun Z., Zhang Z., Lu L., Sakai T. Subsurface inclusion-induced crack nucleation and growth behaviors of high strength steels under very high cycle fatigue: Characterization and microstructure-based modeling. *Materials Science and Engineering A*, 2015, vol. 641, pp. 10–20.

IDENTIFICATION OF FATIGUE CRACK ZONES IN VERY HIGH CYCLE FATIGUED 42CRMO4 STEEL WITH THE USE OF QUANTITATIVE FRACTOGRAPHY

© 2019

M.N. Seleznev, PhD (Physics and Mathematics), researcher

Freiberg University of Mining and Technology, Freiberg (Germany)

E.D. Merson, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of Institute of Progressive Technologies

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: very high cycle fatigue; ultrasonic fatigue testing; confocal laser scanning microscopy; fractography; 42CrMo4 steel; fatigue failure; fatigue crack; roughness.

Abstract: Very high cycle fatigue (VHCF) is fatigue caused by the growth of an internal fatigue crack in materials under stresses below the standard fatigue limit and number of cycles beyond 10^7 . The fracture surface of steels and alloys after VHCF can be divided into distinct zones, such as the fine granular area (FGA) and the so-called “fisheye”. Differences in the morphology of the crack surface can be numerically estimated by the roughness parameter. Murakami Y. et al. showed that the magnitude of the linear roughness Ra is proportional to the stress intensity factor, whereas Shiozawa K. et al. measured Ra within the FGA and fisheye. Stanzl-Tschegg S. et al. revealed presence of the smooth area (SA) between the FGA and the fisheye. The aim of this work is the quantitative fractographic analysis of this smooth area, which was not reported in the literature so far.

Hardened and nitrided specimens of 42CrMo4 steel were used for ultrasonic fatigue testing under symmetric loading conditions ($R = -1$) at a resonant frequency of 19.5 kHz. Fracture surfaces after fatigue failure were examined by scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM).

Smooth area was experimentally defined as a fatigue crack zone between the FGA and the fisheye. This zone is characterized by (i) visual smoothness and (ii) minimal values of the surface roughness parameters: $Sq = 4.15 \mu\text{m}$ (roughness), $S'q = 0.60 \mu\text{m}$ (microroughness) and $Rs = 1.02$ (normalized surface area). It has been established that the SA is the result of the propagation of an internal fatigue crack at the stage preceding the stage of a stable crack growth.

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТОВ МОЛИБДЕН-МЕДЬ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2019

А.А. Сивков, доктор технических наук, старший научный сотрудник,
профессор Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики

А.С. Ивашутенко, кандидат технических наук,

доцент Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики

Ю.Л. Шаненкова, ассистент Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики

Ю.Н. Вымпина, аспирант Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

Ключевые слова: медь; молибден; искровое плазменное спекание; композит; микроструктура.

Аннотация: В настоящий момент вопросы обеспечения высокоэффективного терморегулирования в электронных системах остаются актуальными. Более половины случаев отказов электронных систем связано именно с повышенной температурой в местах контакта их элементов.

Полупроводниковые компоненты устанавливаются на различные пластины или подложки, которые выполняют функцию элементов отвода тепла и обеспечивают эффективное терморегулирование. Однако подбор материалов для таких пластин является сложной задачей.

Получены объемные образцы на основе порошков молибдена и меди искровым плазменным методом. Высокий уровень теплопроводности меди и низкий температурный коэффициент расширения молибдена позволяют использовать эти металлы в качестве элементов отвода тепла для полупроводниковых компонентов.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что композиты, помимо основных кристаллических фаз молибдена и меди, содержат карбид димолибдена и оксид молибдена. Присутствие данных химических соединений обусловлено характером процесса спекания в графитовых пресс-формах и качеством исходных материалов. Установлено, что зависимость плотности пор композитов от температуры спекания имеет неоднозначный характер изменения, связанный с чередованием твердофазного и жидкофазного спекания. Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что в образцах медь заполняет межзеренное пространство частиц молибдена, тем самым обеспечивая высокую плотность конечных объемных продуктов. При этом спекание при температуре свыше 1060 °С сопровождается вытеканием расплавленной меди из объема пресс-формы, что способствует образованию больших пор с последующим снижением плотности образцов.

Выявлено, что при температуре спекания 1060 °С в образце возникает минимальное количество пор, и частицы наиболее тесно прилегают друг к другу.

ВВЕДЕНИЕ

В сборках силовых полупроводниковых приборов терморегулирование является важной составляющей, так как высокий уровень отвода тепла гарантирует длительную эксплуатацию полупроводниковых компонентов [1–3]. По статистике более половины случаев всех отказов электронных приборов связано с низким уровнем терморегулирования [4]. К тому же в процессе эксплуатации ввиду перегрева возможны изменения геометрии полупроводников, что может привести к разрушению теплового контакта элементов. Это вопрос стоит наиболее остро в космической промышленности, где применение термопаст недопустимо. Для устранения такого рода проблем полупроводниковые компоненты устанавливаются на специальные пластины, которые служат в качестве элементов отвода тепла. Однако у таких пластин характеристики теплопроводности и теплового расширения полупроводника и подложки должны быть согласованы друг с другом оптимальным образом.

Новое направление в данной области – создание объемных композиционных материалов на основе молибдена и меди [5]. Интерес к упомянутым материалам обусловлен сочетанием таких их свойств, как высокая тепло- и электропроводность, малый вес, низкий коэффициент расширения и высокая прочность [6–8]. Однако получение композитов Mo-Cu с достаточно высокой

плотностью является трудной задачей ввиду взаимной нерастворимости молибдена и меди, что приводит к плохой спекаемости.

В настоящий момент существует множество методов получения композиционных материалов на основе молибдена и меди, которые не являются достаточно эффективными [9]. Например, метод горячего прессования позволяет получать керамические изделия с малым перепадом плотности по объему и высокими прочностными характеристиками [10–12]. Однако данный метод обладает рядом недостатков, таких как малая производительность процесса, быстрый износ пресс-форм и их высокая стоимость. Метод инфильтрации является одним из самых распространенных методов получения композитов Mo-Cu [13], поскольку позволяет значительно улучшить их свойства за счет регулировки плотности и пористости посредством изменения размера частичек исходного порошка (Mo) и температуры спекания. Процесс инфильтрации занимает много времени [14], кроме того, не создает однородную микроструктуру ввиду взаимной нерастворимости Mo и Cu и их большого угла смачивания.

Цель работы – получение объемных композиционных материалов на основе порошков молибдена и меди искровым плазменным методом. Принцип действия плазменного метода заключается в совместном воздействии на спекаемый образец двух факторов: механического

давления и мощного, обычно кратковременного, электрического разряда между двумя электродами (энергия разряда составляет 1÷100 кДж). Достоинствами данного метода являются высокая экономичность, экологическая чистота, возможность проведения технологического процесса без создания вакуума или инертной атмосферы [15]. Стоит добавить, что компактирование и спекание материала производится за очень короткий промежуток времени, что позволяет сохранить мелкозернистую структуру компактируемого материала.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследовании использовались порошок молибдена, полученный методом электровзрыва проводников, и порошок меди Cu, синтезированный плазмой динамическим методом с помощью коаксиального магнито-плазменного ускорителя с медными электродами [16]. Этот метод является уникальным и позволяет получать дисперсные неорганические материалы за короткий промежуток времени (менее 1 мс) без предварительной подготовки прекурсоров.

Предварительно подготавливалась смесь из порошков Mo и Cu в соотношении 70:30 путем их перемешивания в шаровой мельнице Mixer/Mill 8000M в течение 30 минут в форме из нитрида кремния Si₃N₄. Далее полученные смеси консолидировались в установке искрового плазменного спекания SPS 10-4 Thermal Technology при параметрах, приведенных в таблице 1. Стоит отметить, что главным изменяющимся параметром является температура спекания [17].

Для рентгенофазового анализа полученных образцов использовался рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD7000 (Cu-K_α), оснащенный счетным монохроматором. Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводился в программной среде “PowderCell2.4” с использованием базы структурных данных PDF4+.

Анализ микроструктуры проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 с ускоряющим напряжением до 15 кВ в режиме глубокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных образцов, а также карточки предполагаемых (найденных) фаз. Для порошка меди были найдены 2 фазы – это медь Cu (кубическая сингония, пространственная группа Fm-3m {225}) и интерметаллид медь-алюминий Cu₉Al₄ (кубическая сингония, пространственная группа F-43m {215}). Образование интерметаллида обуславливается взаимодействием медной плазменной струи с алюминиевой подложкой [18].

Для порошка молибдена также найдены 2 фазы – молибден Mo (кубическая сингония, пространственная группа Im3m {229}) и вольфрам W (кубическая сингония, пространственная группа Im3m {229}). Так как электроды были выполнены из вольфрама, во время синтеза порошка произошло загрязнение – как говорилось ранее, указанный материал был получен методом электровзрыва проводников.

На рис. 2 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии исходных порошков. Диапазон размеров частиц Cu широк: имеется немало частиц, размеры которых составляют около 3 мкм, в то же время имеются и крупные частицы с размером 30–35 мкм. Самые крупные частицы порошка Mo имеют размеры в пределах 5 мкм, мелкие – 1,5 мкм и меньше, средний размер составляет 2 мкм. Частицы порошков Cu и Mo имеют сферическую форму.

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы уже готовых композитов, полученных в установке искрового плазменного спекания. Рассматривались кристаллические фазы, которые могут быть

Таблица 1. Параметры спекания порошковых смесей

Состав смеси	Рабочая атмосфера	Время выдержки, мин	Температура спекания, °С	Давление, МПа
70Mo+30Cu	Вакуум	10	1000÷1100, Δt=20	60

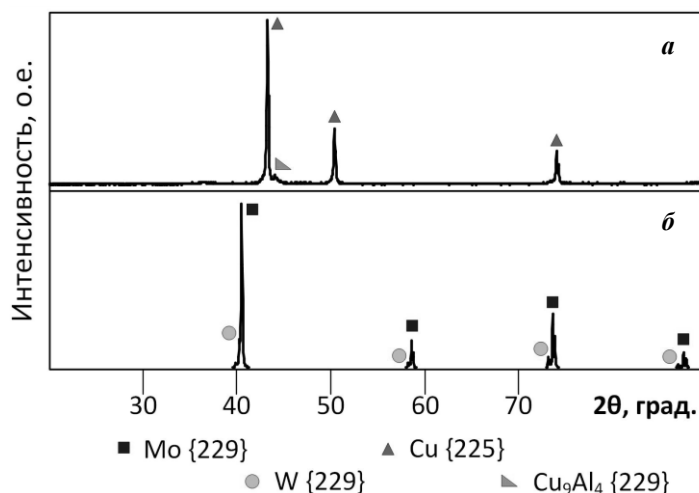


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков меди (а) и молибдена (б)

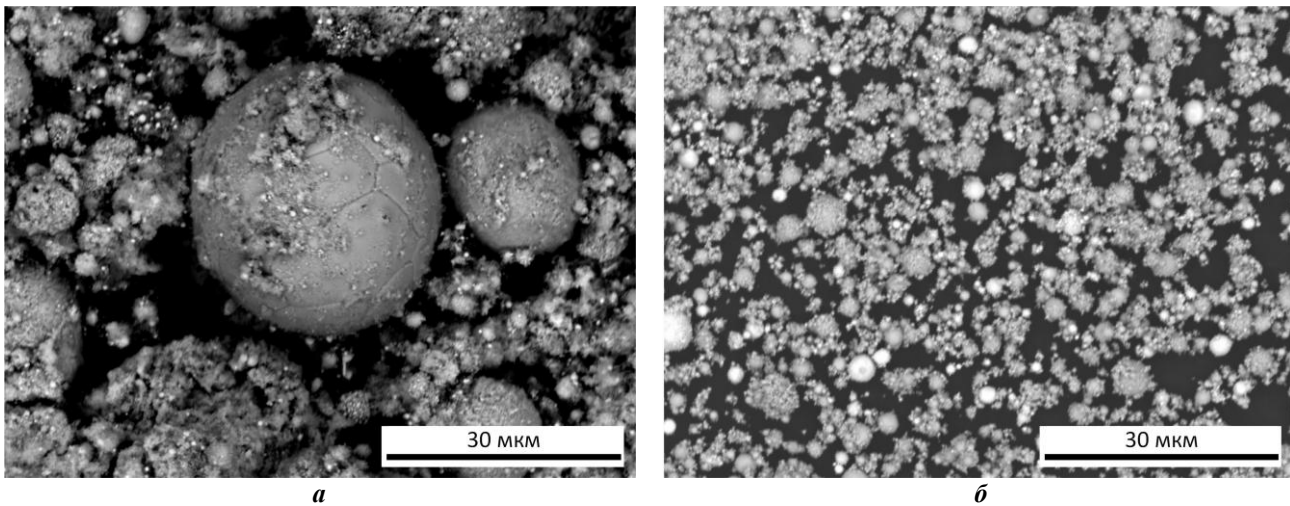


Рис. 2. Снимки сканирующей электронной микроскопии исходных порошков меди (а) и молибдена (б)

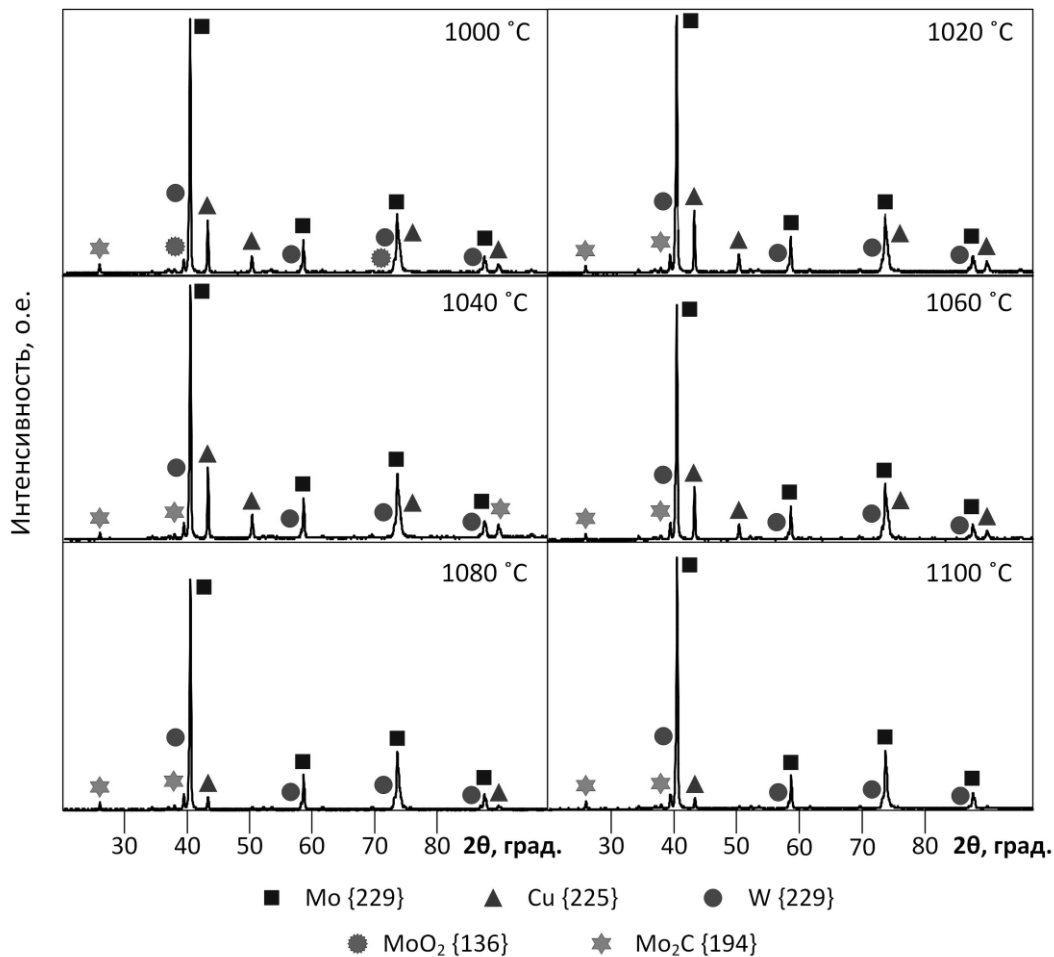
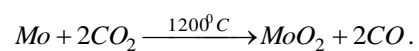


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы полученных композиционных образцов

в продуктах наиболее вероятно: фазы молибдена, меди, вольфрама, а также оксиды и карбиды основной фазы молибдена.

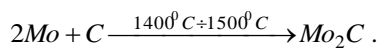
Видно, что преобладающими фазами являются Mo (кубическая сингония, пространственная группа Im3m {229}) и Cu (кубическая сингония, пространственная группа Fm-3m {225}), так как эти материалы изначально закладывались в пресс-формы. Был обнаружен

вольфрам W (кубическая сингония, пространственная группа Im3m {229}) на уровне следов. Помимо основных фаз, имеется оксид молибдена MoO₂ (тетрагональная сингония, пространственная группа P42/mnm {136}), образование которого происходит следующим образом:



Наличие углекислого газа объясняется тем, что CO₂ хорошо абсорбируется с поверхности частиц исходных продуктов. В процессе спекания вначале происходит прессование (давление выводится на нужный уровень в течение 70 с), затем выстраивание температурного режима. При повышении температуры газ, сосредоточенный внутри пресс-формы, начинает выделяться на поверхности – в таком случае уже нельзя говорить о вакуумной среде внутри установки. Часть газа все же не успевает выделиться, и происходит протекание вышеописанной реакции.

Был обнаружен карбид димолибдена Mo₂C (гексагональная сингония, пространственная группа R63/mmc {194}). Появление его в продуктах может быть объяснено тем, что в процессе спекания при высокой температуре молибден вступает в реакцию с углеродом, так как пресс-форма выполнена из графита:



Протекание вышеописанных реакций во время спекания при температурах более низких, чем указано в литературе, можно объяснить 3 причинами. Во-первых, размер частиц исходного продукта. Все химические реакции указаны для чистых объемных металлов, неметаллов. Исходные порошки мелкодисперсны, для их реакции с другими элементами необходима меньшая температура. Во-вторых, наличие вольфрама. Как указано в [19], при достижении температуры 400 °С вольфрам начинает разогреваться, что сопровождается впоследствии выделением большого количества тепла. В-третьих, особенность процесса спекания образцов посредством искрового плазменного метода. Как говорилось ранее, в процессе спекания образуется искровая плазма при высоких локальных температурах между частицами – до 10000 °С. При этом стоит отметить, что с установки SPS на компьютер выводятся лишь интегральные характеристики температуры, давления и так далее, то есть остается неизвестным, какова реальная температура в точках между частицами.

Сведения об изменении процентного содержания каждой из фаз, а также плотности пор композитов в зависимости от температуры спекания наиболее наглядно представлены на рис. 4. На рис. 4 а видно, что после точки $t=1060$ °С содержание молибдена в продуктах растет. Это объясняется уменьшением количества меди, так как она вытекает из объема пресс-формы при достижении температуры плавления. Стоит отметить, что с повышением температуры плавления незначительно увеличивается содержание Mo₂C ввиду увеличения диффузии между частицами молибдена и графитовой пресс-формой.

На рис. 4 б показано неоднозначное изменение плотности пор композитов в зависимости от температуры спекания. Начальное снижение уровня плотности пор обусловлено процессом твердофазного спекания, происходящего в данном диапазоне температур. При твердофазном спекании уплотнение композиционных порошков определяется только способностью к внутренней диффузии атомов. Для второго участка, в диапазоне 1040÷1060 °С, характерно жидкофазное спекание, которое считается доминирующим механизмом в процессе спекания композитов. Медь начинает плавиться; за счет капиллярной силы обеспечивается движение жидкой Cu, вызывающее перегруппировку частиц Mo и индуцирующее перенос массы. Описанный процесс обеспечивает более плотное смыкание частиц композита. После достижения температуры 1060 °С медь стремительно расплавляется, не успевает «зафиксироваться» в объеме пресс-формы, вытесняется и впоследствии образуется на поверхности, тем самым способствуя снижению относительной плотности материала и, как следствие, повышению пористости.

На рис. 5 приведены снимки синтезированных образцов, полученные со сканирующего электронного микроскопа. Видно, что все полученные образцы имеют достаточно плотную микроструктуру. Матрица, создаваемая молибденом, заполняется частицами меди в межзеренном пространстве и обеспечивает получение высокоплотного объемного продукта. При повышении температуры вольфрам также рассредоточивается по всему пространству материала, обеспечивая более

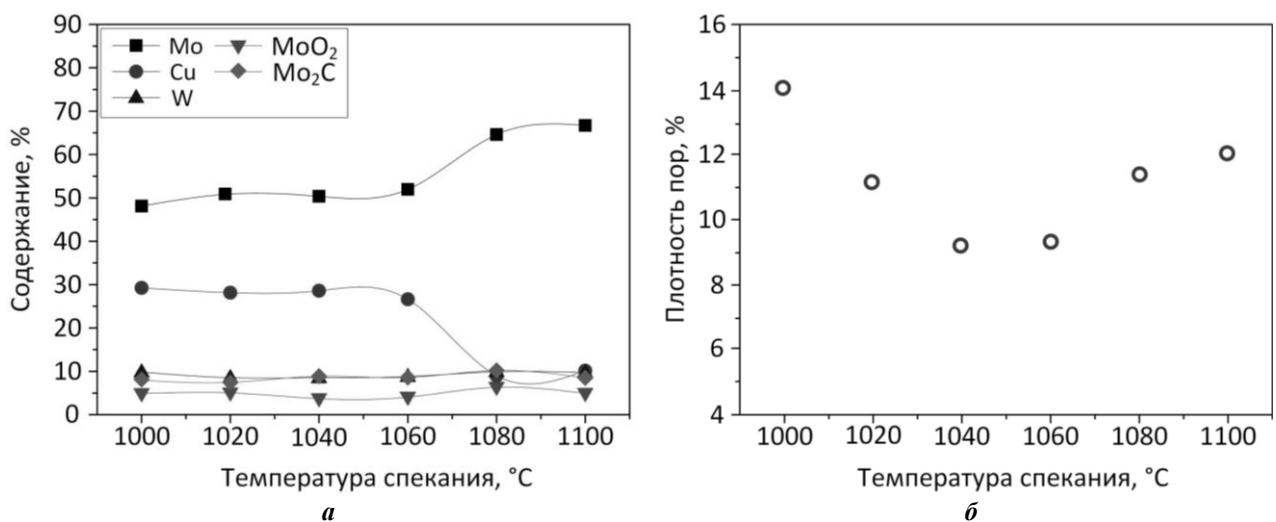


Рис. 4. Графики зависимостей процентного содержания фаз (а) и плотности пор (б) от температуры спекания

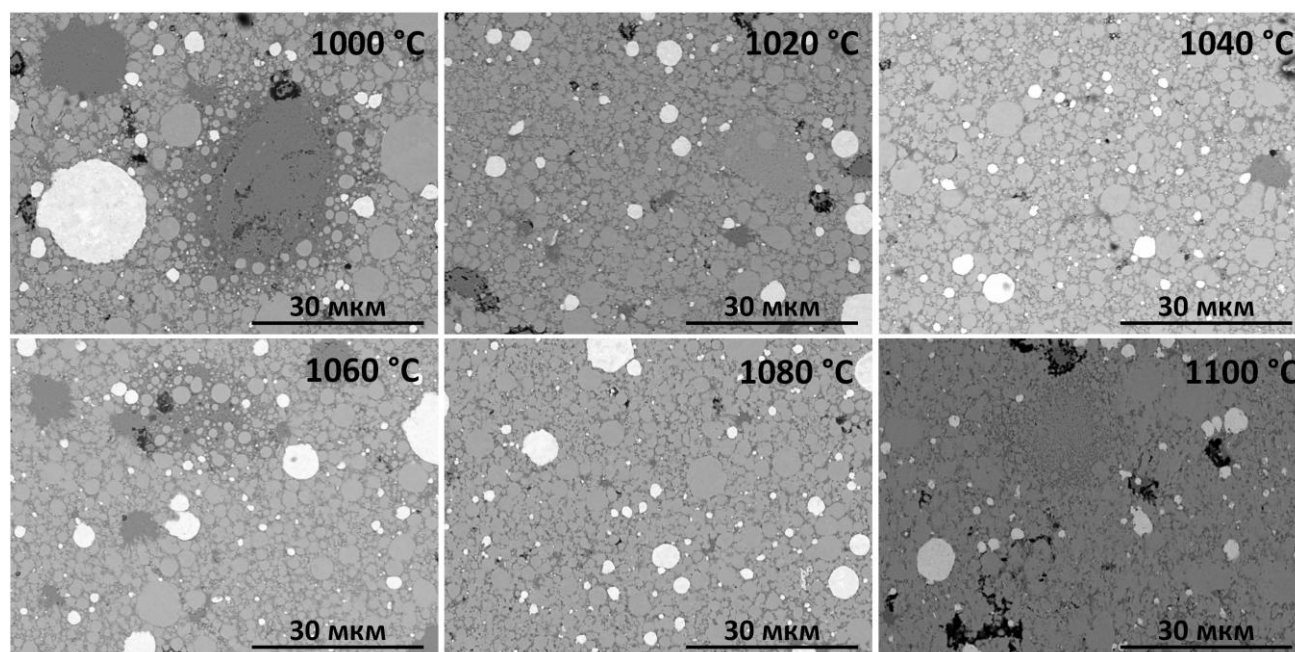


Рис. 5. Микроструктура объемных образцов, полученных при разных температурах спекания

плотное и равномерное распределение частиц. Наиболее оптимальная температура спекания – 1060 °С, так как у данного образца наибольшее значение плотности и минимальное количество пор, что видно по снимкам. Микрочастицы имеют минимальный размер, что обеспечивает более плотное прилегание частичек друг к другу. Плотность образцов, спеченных при температурах свыше 1060 °С, уменьшается ввиду плавления меди и уменьшения ее процентного содержания в конечном образце [20]. Частицы Cu весьма крупные по сравнению с Mo (в малых температурах) – это обуславливается размером частиц исходного порошка. Стоит заметить, что имеются частицы вольфрама, средний размер которых составляет 5 мкм и более. Это говорит о высокой степени агломерирования частиц вольфрама.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В работе представлены результаты получения композиционных материалов на основе порошков молибдена и меди искровым плазменным методом. По результатам рентгенофазового анализа выявлено, что, помимо кристаллических фаз молибдена и меди, в образцах имеются такие соединения, как карбид димолибдена Mo_2C и оксид молибдена MoO_2 . Присутствие названных неорганических соединений обусловлено характером процесса спекания в графитовых пресс-формах и качеством исходных материалов. Также обнаружен вольфрам, присутствие которого в композиционном материале обусловлено особенностью его получения с помощью электровзрыва проводников. Сканирующая электронная микроскопия показала, что образцы имеют достаточно плотную структуру с тесным прилеганием частиц друг к другу. Выявлено, что наиболее оптимальная температура спекания – 1060 °С. Для образца, полученного при данной температуре, характерно минимальное количество пор.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shamma N.Y.A. Present problems of power module packaging technology // *Microelectronics Reliability*. 2003. Vol. 43. № 4. P. 519–527.
2. Lostetter A.B., Barlow F., Elshabini A. An overview to integrated power module design for high power electronics packaging // *Microelectronics Reliability*. 2000. Vol. 40. № 3. P. 365–379.
3. Hocine R., Boudghene Stambouli A., Saidane A. A three-dimensional TLM simulation method for thermal effect in high power insulated gate bipolar transistors // *Microelectronic Engineering*. 2003. Vol. 65. № 3. P. 293–306.
4. Renso N., Buffolo M., De Santi C., Ronzani M., Meneghesso G., Zanoni E., Meneghini M. Failure limits and electro-optical characteristics of GaN-based LEDs under electrical overstress // *Microelectronics Reliability*. 2018. Vol. 88-90. P. 887–890.
5. Aydinyan S.V., Kirakosyan H.V., Kharatyan S.L. Cu–Mo composite powders obtained by combustion–coreduction process // *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2016. Vol. 54. P. 455–463.
6. Li Z., Zhai Y. Preparation of Mo60Cu40 Composite Nano-Powder by Hydrogen Reaction // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2010. Vol. 39. № 1. P. 6–9.
7. Dong L., Chen W., Hou L., Deng N., Zheng C. W-Cu system: synthesis, modification, and applications // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56. № 3-4. P. 171–184.
8. Rosalie J.M., Guo J., Pippin R., Zhang Z. On nano-structured molybdenum–copper composites produced

- by high-pressure torsion // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. № 16. P. 9872–9883.
9. Sun A., Dong X., Wang X., Duan B., Wang D. Synthesis of novel core-shell Cu@Mo nanoparticles with good sinterability // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 555. P. 6–9.
 10. Кочешков И.В. Анализ силовых условий процесса горячего прессования заготовок, предназначенных для получения волокнистых композиционных материалов // *Кузнечно-штамповое производство. Обработка материалов давлением*. 2011. № 4. С. 10–15.
 11. Алымов М.И. Консолидированные порошковые наноматериалы (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S4. С. 34–39.
 12. Алымов М.И. Конструкционные порошковые наноматериалы // *Композиты и наноструктуры*. 2010. № 2. С. 5–11.
 13. Johnson J.L., German R.M. Role of Solid-State Skeletal Sintering during Processing of Mo-Cu Composites // *Metallurgical and Material Transactions A*. 2001. Vol. 32. № 3. P. 605–613.
 14. Dong L., Chen W., Hou L., Deng N., Zheng C. W-Cu system: synthesis, modification, and application // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2017. Vol. 56. № 3-4. P. 171–184.
 15. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Schukin A.S., Khomenko N.Yu. Preparation of Copper-Molybdenum Nanocrystalline Pseudoalloys Using a Combination of Mechanical Activation and Spark Plasma Sintering Techniques // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2017. Vol. 11. № 1. P. 173–179.
 16. Сивков А.А., Сайгаш А.С., Колганова Ю.Л. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель: патент РФ № 137443 от 24.09.2013.
 17. Половинкина Ю.Н., Шаненкова Ю.Л. Получение пластин из молибдена и меди с помощью искрового плазменного спекания // *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. 2017. Т. 2. С. 214–216.
 18. Sivkov A., Shanenkova Y., Saigash A., Shanenkov I. High-speed thermal plasma deposition of copper coating on aluminum surface with strong substrate adhesion and low transient resistivity // *Surface and Coating Technology*. 2016. Vol. 292. P. 63–71.
 19. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 2: Химия металлов. Москва: Мир, 1972. 871 с.
 20. Wang D., Yin B., Sun A., Li X., Qi C., Duan B. Fabrication of Mo-Cu composite powders by heterogeneous precipitation and the sintering properties of the composite compacts // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 674. P. 347–352.
 21. Hocine R., Boudghene Stambouli A., Saidane A. A three-dimensional TLM simulation method for thermal effect in high power insulated gate bipolar transistors. *Microelectronic Engineering*, 2003, vol. 65, no. 3, pp. 293–306.
 22. Renso N., Buffolo M., De Santi C., Ronzani M., Meneghesso G., Zanoni E., Meneghini M. Failure limits and electro-optical characteristics of GaN-based LEDs under electrical overstress. *Microelectronics Reliability*, 2018, vol. 88-90, pp. 887–890.
 23. Aydinyan S.V., Kirakosyan H.V., Kharatyan S.L. Cu-Mo composite powders obtained by combustion-corededuction process. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, vol. 54, pp. 455–463.
 24. Li Z., Zhai Y. Preparation of Mo₆₀Cu₄₀ Composite Nano-Powder by Hydrogen Reaction. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, vol. 39, no. 1, pp. 6–9.
 25. Dong L., Chen W., Hou L., Deng N., Zheng C. W-Cu system: synthesis, modification, and applications. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2017, vol. 56, no. 3-4, pp. 171–184.
 26. Rosalie J.M., Guo J., Pippin R., Zhang Z. On nanostructured molybdenum-copper composites produced by high-pressure torsion. *Journal of Materials Science*, 2017, vol. 52, no. 16, pp. 9872–9883.
 27. Sun A., Dong X., Wang X., Duan B., Wang D. Synthesis of novel core-shell Cu@Mo nanoparticles with good sinterability. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 555, pp. 6–9.
 28. Kocheshkov I.V. Analysis of power conditions of hot extrusion of billets for production of fibrous composite materials. *Kuznechno-shtampovoechnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem*, 2011, no. 4, pp. 10–15.
 29. Alymov M.I. Consolidated powder nanomaterials. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2014, no. S4, pp. 34–39.
 30. Alymov M.I. Structural powder nanomaterials. *Kompozity i nanostruktury*, 2010, no. 2, pp. 5–11.
 31. Johnson J.L., German R.M. Role of Solid-State Skeletal Sintering during Processing of Mo-Cu Composites. *Metallurgical and Material Transactions A*, 2001, vol. 32, no. 3, pp. 605–613.
 32. Dong L., Chen W., Hou L., Deng N., Zheng C. W-Cu system: synthesis, modification, and application. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2017, vol. 56, no. 3-4, pp. 171–184.
 33. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Schukin A.S., Khomenko N.Yu. Preparation of Copper-Molybdenum Nanocrystalline Pseudoalloys Using a Combination of Mechanical Activation and Spark Plasma Sintering Techniques. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2017, vol. 11, no. 1, pp. 173–179.
 34. Sivkov A.A., Saigash A.S., Kolganova Yu.L. *Koaksialnyi magnitoplazmenniy uskoritel* [Coaxial magneto plasma accelerator]. Patent RF, no. 137443, 2013.
 35. Polovinkina Yu.N., Shanenkova Yu.L. Production of molybdenum and copper plates using spark plasma sintering. *Sbornik nauchnykh trudov XIV Mezhdu-narodnoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh "Perspektivy razvitiya fundamentalnykh nauk"*. 2017, vol. 2, pp. 214–216.

REFERENCES

1. Shamas N.Y.A. Present problems of power module packaging technology. *Microelectronics Reliability*, 2003, vol. 43, no. 4, pp. 519–527.
2. Lostetter A.B., Barlow F., Elshabini A. An overview to integrated power module design for high power electronics packaging. *Microelectronics Reliability*, 2000, vol. 40, no. 3, pp. 365–379.

18. Sivkov A., Shanenkova Y., Saigash A., Shanenkov I. High-speed thermal plasma deposition of copper coating on aluminum surface with strong substrate adhesion and low transient resistivity. *Surface and Coating Technology*, 2016, vol. 292, pp. 63–71.
19. Ripan R., Chetyanu I. *Neorganicheskaya khimiya. T. 2. Khimiya metallov* [Inorganic chemistry. Vol. 2. Metal chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1972. 871 p.
20. Wang D., Yin B., Sun A., Li X., Qi C., Duan B. Fabrication of Mo-Cu composite powders by heterogeneous precipitation and the sintering properties of the composite compacts. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 674, pp. 347–352.

CREATION OF MOLYBDENUM-COPPER COMPOSITES USING THE SPARK PLASMA SINTERING METHOD AND THE STUDY OF THEIR CHARACTERISTICS

© 2019

A.A. Sivkov, Doctor of Sciences (Engineering), senior researcher, professor of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering
A.S. Ivashutenko, PhD (Engineering), assistant professor of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering
Yu.L. Shanenkova, research assistant of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering
Yu.N. Vympina, postgraduate student of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk (Russia)

Keywords: copper; molybdenum; spark plasma sintering; composite; microstructure.

Abstract: At the moment, the issues related to the assurance of highly efficient thermal control in electronic systems continue to be relevant. More than half of the failure cases in the operation of electronic systems are caused precisely by the elevated temperature in the contact areas of their elements.

Semiconductor components are installed on various plates or substrates that serve as elements of heat removal and provide effective thermal control. However, the selection of materials for such plates is a difficult task.

Using the spark plasma method, the authors produced bulk samples based on molybdenum and copper powders. The combination of copper with high thermal conductivity and molybdenum with a low-temperature coefficient of expansion makes it possible to use these metals as elements of heat removal for semiconductor components.

According to the results of X-ray phase analysis, the authors identified that the composites, in addition to the main crystalline phases of molybdenum and copper, contain dimolybdenum carbide and molybdenum oxide. The presence of these chemical compounds is caused by the nature of the sintering process in graphite molds and the quality of raw materials. The authors identified that the dependence of the composites void density on the sintering temperature has a complex behavior related to the interchange of solid-phase and liquid-phase sintering. Scanning electron microscopy of samples showed that copper in samples fills in the intergranular space of molybdenum particles, and thus assure high density of end bulk products. In this case, sintering at a temperature of more than 1060 °C causes the runout of molten copper out of molds space that facilitates the formation of large pores with further sample density reduction.

The study identified that, at sintering temperature of 1060 °C, the minimal number of pores appear in a sample, and the particles fit most closely to each other.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФРИКЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОКРЫТИЯ ПГ-СР2, СФОРМИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОЙ НАПЛАВКОЙ

© 2019

Н.Н. Соболева, кандидат технических наук,
научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения
Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

А.В. Макаров, доктор технических наук,
заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств
*Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)*

И.Ю. Малыгина, кандидат технических наук,
старший научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения
Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург (Россия)

Ключевые слова: лазерная наплавка; NiCrBSi покрытия; ПГ-СР2; фрикционная обработка; профилометрия; микроиндентирование.

Аннотация: Порошок марки ПГ-СР2, имеющий систему легирования Ni–Cr–B–Si, применяется для лазерной наплавки на детали, работающие в условиях износа, коррозии, эрозии и повышенных температур. Значительная волнистость и шероховатость поверхности, получаемая в результате лазерной наплавки, в настоящее время устраняется шлифованием абразивными кругами. Ранее авторами была показана возможность проведения финишной фрикционной обработки покрытия ПГ-СР2 индентором из мелкодисперсного кубического нитрида бора на воздухе при нагрузке 350 Н. Однако при проведении фрикционной обработки повышение нагрузки на индентор может влиять неоднозначно. Кроме того, ранее не было рассмотрено состояние инденторов после проведения фрикционной обработки покрытия ПГ-СР2, что является одним из важных аспектов выбора технологических параметров фрикционной обработки. Поэтому в настоящей работе изучалась твердость, качество поверхности покрытия ПГ-СР2 после проведения фрикционной обработки при нагрузках на индентор 350 Н и 500 Н, проводилось сравнение с характеристиками поверхности после электрополировки и шлифовки, а также исследовались поверхности инденторов после таких обработок. Показано, что в процессе проведения фрикционной обработки при нагрузке 500 Н на поверхности покрытия ПГ-СР2 происходят процессы схватывания, приводящие к формированию поверхности с повышенной шероховатостью и препятствующие максимальному деформационному упрочнению покрытия. Это приводит к переносу материала покрытия на поверхность вершины индентора. Химический состав на поверхности индентора после фрикционной обработки при нагрузке 350 Н не меняется, кроме того, такая обработка формирует наиболее твердую и качественную поверхность с пониженными параметрами шероховатости, и может быть рекомендована в качестве финишной упрочняющей операции получения деталей с покрытием ПГ-СР2.

ВВЕДЕНИЕ

Лазерная наплавка является современным способом нанесения защитных покрытий для снижения износа и коррозии деталей машин и инструмента [1]. В процессе лазерной наплавки тонкий поверхностный слой основного металла оплавляется лазерным лучом совместно с присадочным материалом [2; 3]. В работах [4–6] отмечается превосходство процесса лазерной наплавки перед другими методами наплавки в связи с отличным металлургическим сцеплением с подложкой и получением покрытия, обладающего высокой однородностью и твердостью.

Порошки для деталей, работающих в условиях износа, коррозии, эрозии и повышенных температур, регламентируются ГОСТ 21448-75. Одним из сплавов, предназначенных для наплавки или напыления деталей, подвергающихся изнашиванию при нагреве до 600°C, является сплав марки ПГ-СР2, имеющий систему легирования Ni–Cr–B–Si. Покрытия такой системы используются для нанесения на валы и валки прокатных станков, плунжеры, экструдеры, шестерни, лопатки вентиляторов и дробемеров, насосные вкладыши и др. [7–9].

Поверхность после лазерной наплавки характеризуется значительной волнистостью и шероховатостью [10], и финишной операцией обработки покрытий

в настоящее время является шлифование абразивными кругами [11]. Этот метод имеет недостатки, в частности, отмечается возможность появления микротрещин и прижогов на обрабатываемой поверхности. В связи с этим авторами была предложена финишная фрикционная обработка покрытия ПГ-СР2 и показана ее эффективность [12; 13].

Фрикционная обработка поверхности металлических изделий обеспечивает деформационное упрочнение поверхностного слоя деталей, а также позволяет формировать поверхности с пониженной шероховатостью, что важно для практического применения [14]. Технологические параметры фрикционной обработки включают материал индентора, нагрузку на индентор, среду обработки. Изменение указанных параметров значительно влияет на шероховатость, твердость и другие эксплуатационные свойства изделий. С одной стороны, повышение нагрузки на индентор при проведении фрикционной обработки может дополнительно повысить показатели твердости и глубины упрочненного слоя в результате накопления пластической деформации в поверхностном слое, а с другой – снизить качество поверхности в связи с возможным развитием процессов схватывания и разрушения поверхностного слоя [15].

В работах [12; 13] описан процесс фрикционной обработки поверхности покрытия ПГ-СР2, который проводился при следующих технологических параметрах: индентор из мелкодисперсного кубического нитрида бора, нагрузка на индентор 350 Н, среда обработки – воздух. Научный и практический интерес представляет изучение возможности проведения обработки покрытия ПГ-СР2 при большей нагрузке.

Кроме того, эффективность внедрения новой технологии в производство должна рассматриваться не только с точки зрения улучшения свойств деталей, но и с учетом сопутствующих этому расходов, в частности, на замену инденторов. Ранее не было рассмотрено состояние инденторов после проведения фрикционной обработки покрытия ПГ-СР2, а это должно являться одним из аспектов выбора технологических параметров фрикционной обработки.

Цель работы – изучение твердости и качества поверхности покрытия ПГ-СР2 после проведения фрикционной обработки при различной нагрузке на индентор, а также исследование поверхностей инденторов после таких обработок.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для покрытий использовался порошок марки ПГ-СР2 химического состава, масс. %: 0,48 % С; 14,8 % Cr; 2,6 % Fe; 2,9 % Si; 2,1 % В; остальное – Ni. Наплавку порошка осуществляли на пластину из стали Ст3 CO₂-лазером непрерывного действия с мощностью излучения 1,4–1,6 кВт при скорости 160 мм/мин, расходе порошка 2,9–3,8 г/мин, размере лазерного пятна на поверхности 6×1,5 мм. Наплавку проводили в два прохода.

Фрикционную обработку осуществляли на лабораторной установке на плоских наплавленных образцах с электрополированной поверхностью при возвратно-поступательном движении полусферического индентора из мелкодисперсного кубического нитрида бора. Нагрузка на индентор составляла 350 Н и 500 Н. Фрикционную обработку проводили на воздухе при пятикратном сканировании поверхности индентором со средней скоростью 0,013 м/с, длиной хода 18 мм, смещением индентора 0,1 мм на двойной ход. В процессе фрикционной обработки измеряли и непрерывно регистрировали силу трения. Коэффициент трения f при этом определяли как отношение силы трения к нагрузке на индентор.

Микротвердость по методу восстановленного отпечатка измеряли на микротвердомере Wilson&Wolpert 402 MVD при нагрузках 0,0245 Н на индентор Виккерса. Для измерения параметров шероховатости и получения 3-d профилометрии поверхностей использовали бесконтактный профилометр-профилограф Optical profiling system Veeco WYKO NT 1100, работающий по принципу интерферометрического микроскопа [16]. Поверхности инденторов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) VEGA II XMU Tescan, оборудованного волнодисперсионным (Inca Wave 700) и энергодисперсионным (INCA Energy 450 XT) микроанализаторами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены значения микротвердости, а также различных параметров шероховатости поверхности образцов с покрытием ПГ-СР2 после электрополировки, шлифовки на станке, а также фрикционной обработки индентором из мелкодисперсного кубического нитрида бора на воздухе при нагрузках 350 Н и 500 Н.

Видно, что фрикционная обработка при обеих нагрузках обеспечила рост показателя микротвердости покрытия по сравнению со значениями показателя микротвердости в электрополированном и шлифованном состояниях, при этом наибольшее значение показателя микротвердости (855 HV 0,025) наблюдается после обработки при нагрузке 350 Н.

Результаты измерения показателя шероховатости (см. таблицу 1) свидетельствуют об одинаковом уровне среднего арифметического отклонения профиля Ra , рассчитанного по всей измеренной матрице [17], а также о среднеквадратичной шероховатости Rq , показывающей среднее значение измеренных отклонений для всей измеренной матрицы [18], после шлифовки на станке и фрикционной обработки при нагрузке 350 Н. Электрополированное состояние характеризуется незначительным увеличением этих параметров. В то же время фрикционная обработка при нагрузке 500 Н приводит к существенному росту указанных параметров шероховатости.

3-d профилометрия на рис. 1 и рис. 2 наглядно показывает формирование довольно качественных поверхностей после электрополировки, шлифовки на станке и фрикционной обработки при нагрузке 350 Н, при

Таблица 1. Влияние обработки поверхности покрытия ПГ-СР2 на микротвердость HV 0,025 и параметры шероховатости Ra , Rq , Rz , Rt

Вид обработки	HV 0,025	Параметры шероховатости на участке 211×278 мкм			
		Ra , мкм	Rq , мкм	Rz , мкм	Rt , мкм
Электрополировка	570	0,23–0,27	0,30–0,35	2,91–3,39	3,24–4,21
Шлифовка на станке	740	0,17–0,22	0,22–0,29	2,13–3,08	2,40–3,58
Фрикционная обработка при нагрузке 350 Н	855	0,17–0,23	0,22–0,29	1,97–2,50	2,38–3,10
Фрикционная обработка при нагрузке 500 Н	805	0,79–2,71	1,04–3,57	12,46–18,71	13,68–19,45

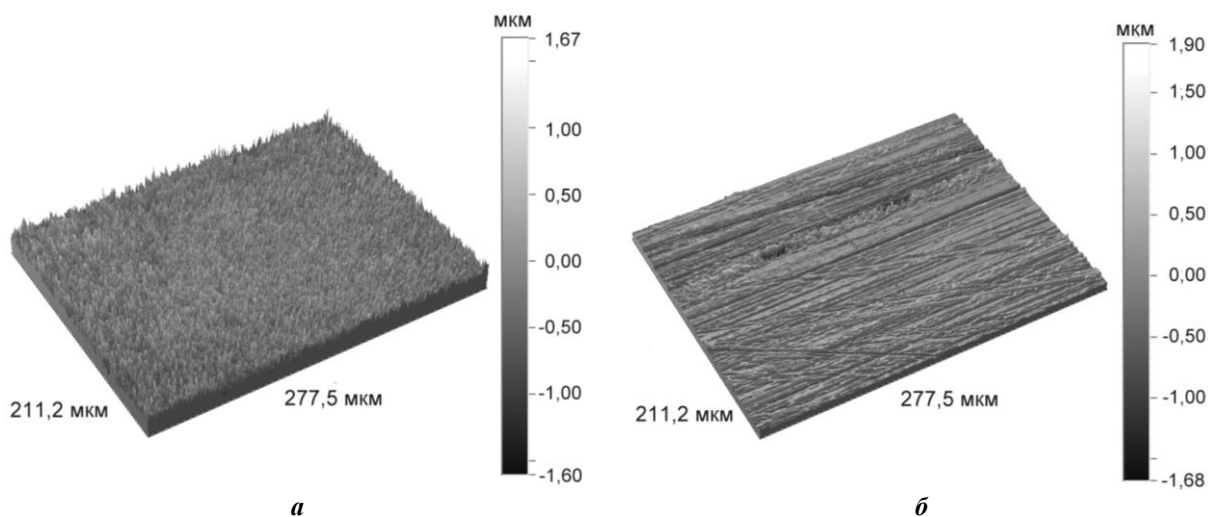


Рис. 1. Трехмерные профилограммы образца с покрытием ПГ-СР2 после электрополировки (а) и шлифовки на станке (б)

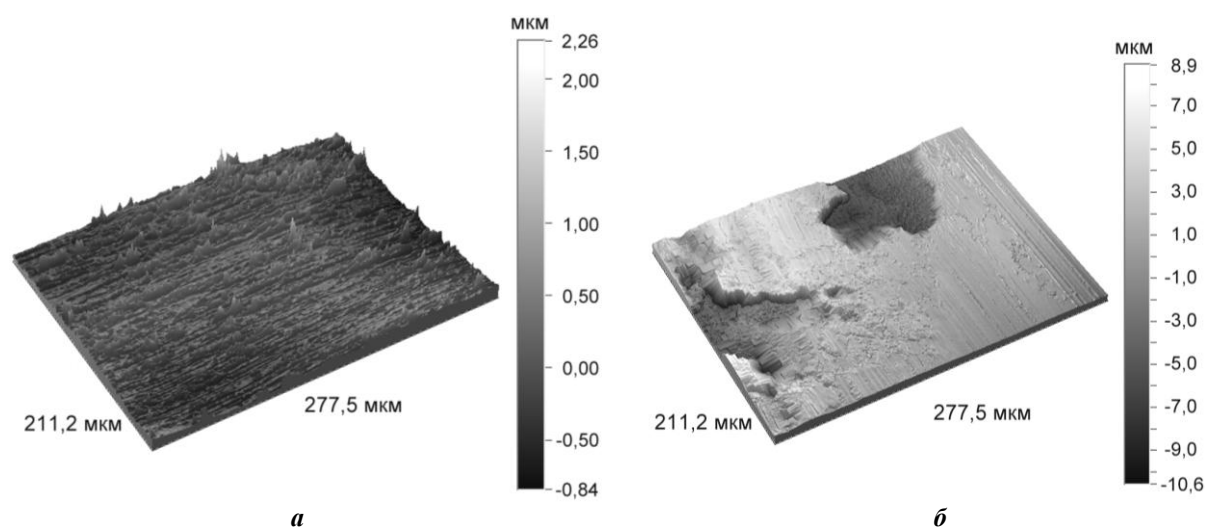


Рис. 2. Трехмерные профилограммы образца с покрытием ПГ-СР2 после фрикционной обработки индентором из мелкодисперсного кубического нитрида бора на воздухе при нагрузке 350 Н (а) и 500 Н (б)

этом на поверхности покрытия в процессе фрикционной обработки при нагрузке 500 Н интенсивно происходят процессы схватывания.

Однако при изготовлении деталей важны различные параметры шероховатости [18]. Анализ суммы средних абсолютных значений десяти наибольших выступов и десяти наименьших впадин на измеренной матрице Rz [19] и максимальной высоты профиля Rt (см. таблицу 1) выявил небольшое улучшение качества поверхности покрытия ПГ-СР2 после фрикционной обработки при нагрузке 350 Н по сравнению с качеством поверхности в шлифованном состоянии, несмотря на одинаковые значения Ra и Rq поверхностей после указанных обработок (см. табл. 1). Это связано с наличием на шлифованной поверхности борозд, ориентированных в направлении шлифовки (рис. 1б), так как при обработке абразивными инструментами формирование поверхностного микрорельефа связано с закономерностями удаления материала в зоне контакта [20]. В случае же

фрикционной обработки при нагрузке 350 Н выступы на поверхности выглаживаются (рис. 2а). Электрополированной поверхности соответствуют несколько большие значения указанных параметров, что, очевидно, связано с вытравливанием границ зерен при проведении электролитического полирования (рис. 1а). После фрикционной обработки при нагрузке 500 Н параметры шероховатости Rz и Rt существенно возрастают, на рис. 2б показана значительная разница между верхними и нижними точками профилограммы.

На рис. 3, 4 и 5 изображены изменения химического состава поверхности инденторов из мелкодисперсного кубического нитрида бора после фрикционной обработки покрытия ПГ-СР2 на воздухе при нагрузках $P=350$ Н и $P=500$ Н. На рис. 3а видно, что на рабочей поверхности индентора после деформационной обработки при нагрузке $P=350$ Н появляется пятно контакта (участок 1). Однако по химическому составу указанный участок мало отличается от периферийного участка 2

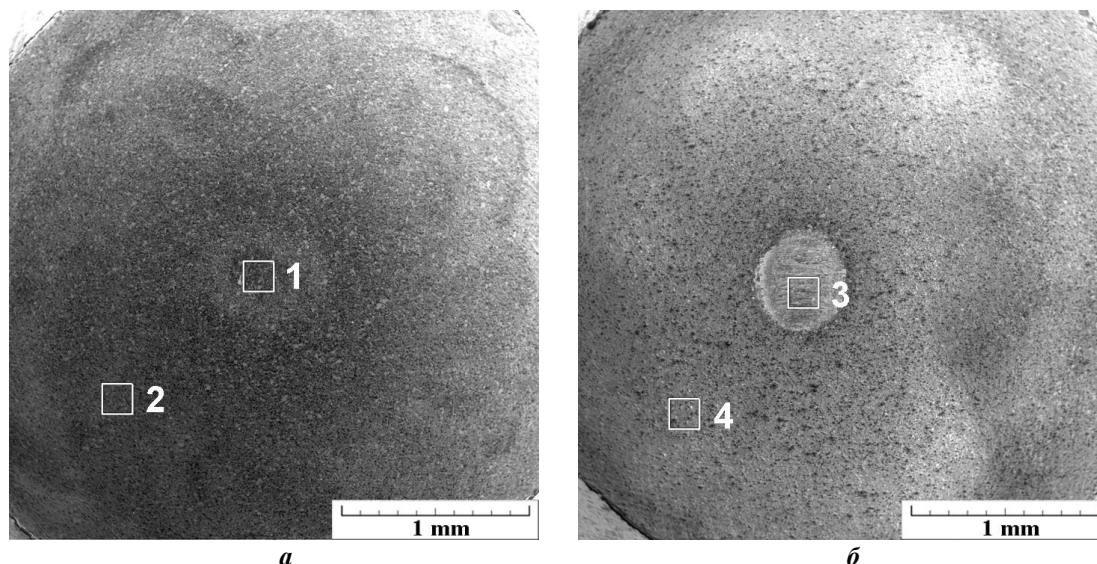


Рис. 3. Поверхности (РЭМ) инденторов из DBN после фрикционной обработки покрытия ПГ-СР2 на воздухе при различных нагрузках: а – P=350 Н; б – P=500 Н

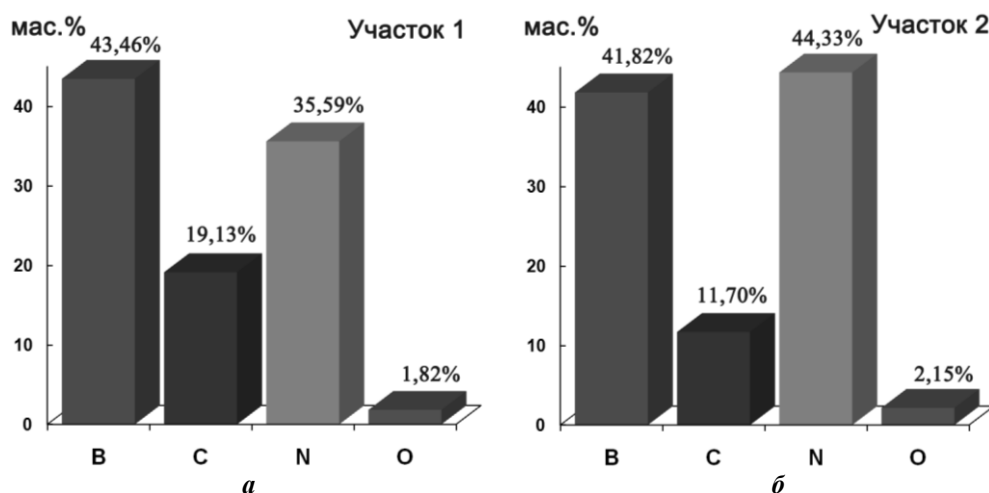


Рис. 4. Химический состав на поверхности индентора (мас. %) в участках 1 (а) и 2 (б), обозначенных на рис. 3а

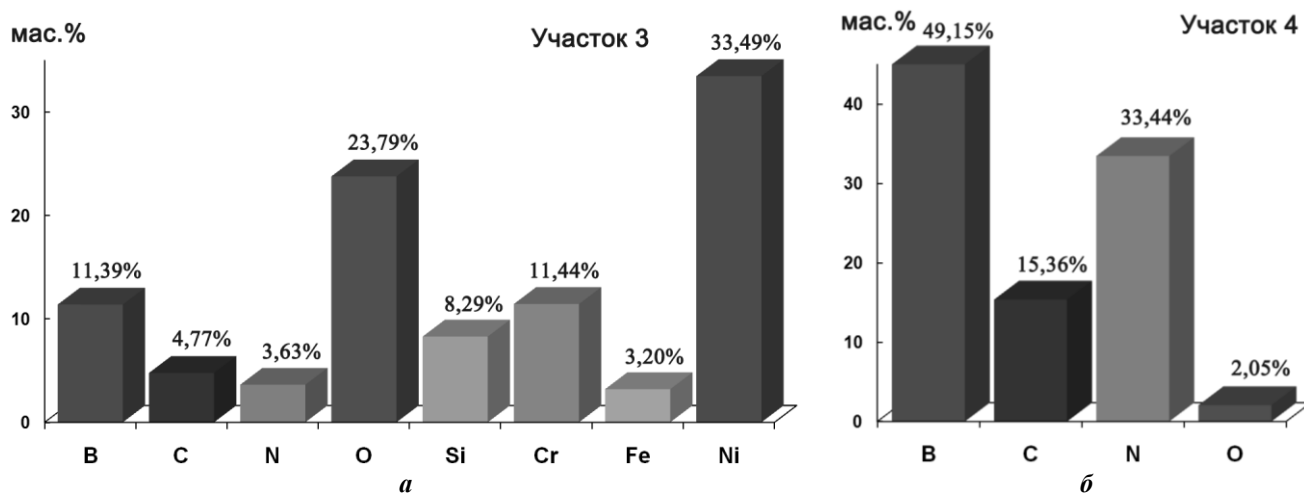


Рис. 5. Химический состав на поверхности индентора (мас. %) в участках 3 (а) и 4 (б), обозначенных на рис. 3б

(рис. 4), не участвующего во фрикционном контакте с поверхностью покрытия: основу химического состава обоих участков 1 и 2 составляют бор и азот, из которых и состоит индентор из мелкодисперсного кубического нитрида бора. Следовательно, при фрикционной обработке индентором из DBN на воздухе при нагрузке $P=350$ Н перенос материала хромоникелевого покрытия на поверхность индентора не происходит.

После фрикционной обработки при нагрузке $P=500$ Н происходит массоперенос материала хромоникелевого покрытия на вершину индентора, о чем свидетельствуют результаты микрорентгеноспектрального анализа участка 3, на котором присутствуют в значительных количествах элементы Ni (33,49 мас. %), Cr (11,44 мас. %) и Si (8,29 мас. %) (см. рис. 3б, 5а), содержащиеся в NiCrBSi покрытии. При этом на периферийном участке 4 указанных элементов в химическом составе нет (см. рис. 3б, 5б). Массоперенос покрытия ПГ-СР2 на поверхность индентора из DBN в процессе фрикционной обработки на воздухе при нагрузке 500 Н приводит к возникновению в зоне деформационного контакта одноименной пары трения «ПГ-СР2 – ПГ-СР2» и способствует соответствующему росту коэффициента трения до $f=0,33$ (по сравнению с коэффициентом трения $f=0,25$ при фрикционной обработке с нагрузкой 350 Н).

Развитие процессов схватывания на поверхности покрытия в процессе фрикционной обработки с нагрузкой 500 Н препятствует накоплению деформации в поверхностном слое вследствие его ускоренного разрушения. Этим можно объяснить достижение меньшего уровня упрочнения поверхности покрытия (805 HV 0,025, см. табл. 1) при фрикционной обработке с нагрузкой 500 Н, чем при использовании нагрузки 350 Н (855 HV 0,025), когда на поверхности покрытия не происходят процессы схватывания и не происходит перенос материала покрытия на поверхность индентора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Фрикционная обработка мелкодисперсным кубическим нитридом бора на воздухе поверхности покрытия ПГ-СР2 при нагрузках 350 Н и 500 Н приводит к повышению показателя средней микротвердости покрытия (до 805-855 HV 0,025) по сравнению со значениями показателя микротвердости покрытия в электрополированном (570 HV 0,025) или шлифованном (740 HV 0,025) состояниях.

Фрикционная обработка при нагрузке 350 Н формирует качественные поверхности со сниженными параметрами шероховатости Ra , Rq , Rz , Rt , равными соответствующим параметрам поверхности покрытия в шлифованном или электрополированном состояниях или более низкими параметрами. В процессе обработки покрытия ПГ-СР2 при нагрузке 500 Н интенсивно развиваются процессы схватывания, приводящие к формированию поверхности с повышенной шероховатостью.

Схватывание при фрикционной обработке с нагрузкой 500 Н приводит к массопереносу на поверхность вершины индентора материала покрытия и возникновению в зоне деформационного контакта одноименной пары трения «ПГ-СР2 – ПГ-СР2» и способствует соответствующему росту коэффициента трения до $f=0,33$. При обработке с нагрузкой 350 Н перенос материала

покрытия на поверхность индентора не происходит, и наблюдается меньший коэффициент трения ($f=0,25$).

Развитие процессов схватывания на поверхности покрытия при фрикционной обработке с нагрузкой 500 Н препятствует накоплению деформации в поверхностном слое покрытия и соответствующему достижению его максимального упрочнения (855 HV 0,025), наблюдаемого в результате обработки при нагрузке 350 Н, когда отсутствует перенос материала покрытия на поверхность индентора.

Таким образом, фрикционная обработка индентором из мелкодисперсного кубического нитрида бора на воздухе при нагрузке 350 Н является более предпочтительной по сравнению с обработкой при нагрузке 500 Н не только в связи с получением более прочной и качественной поверхности с пониженными значениями параметров шероховатости, но и в связи с отсутствием заметного влияния на индентор и, следовательно, большей его долговечностью в эксплуатационных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-391.2019.8 и в рамках государственных заданий ИМАШ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020790147-4 и ИФМ УрО РАН по теме № АААА-А18-118020190116-6. Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Brückner F., Lepski D. Laser Cladding // Springer Series in Materials Science. 2017. Vol. 119. P. 263–306.
- Gao W., Chang C., Li G., Xue Y., Wang J., Zhang Z., Lin X. Study on the laser cladding of FeCrNi coating // Optik. 2019. Vol. 178. P. 950–957.
- Tobar M.J., Álvares C., Amado J.V., Rodríguez G., Yáñez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200. P. 6313–6317.
- Tamanna N., Crouch R., Naher S. Progress in numerical simulation of the laser cladding process // Optics and Lasers in Engineering. 2019. Vol. 122. P. 151–163.
- d'Oliveira A.S.C.M., Vilar R., Feder C.G. High temperature behavior of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings // Applied Surface Science. 2002. Vol. 201. P. 154–160.
- Li C., Zhang Q., Wang F., Deng P., Lu Q., Zhang Y., Li S., Ma P., Li W., Wang Y. Microstructure and wear behaviors of WC-Ni coatings fabricated by laser cladding under high frequency micro-vibration // Applied Surface Science. 2019. Vol. 485. P. 513–519.
- Navas C., Colaco R., De Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behavior of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 200. P. 6854–6862.
- Guo Ch., Zhou J., Chen J., Zhao J., Yu Y., Zhou H. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings // Wear. 2011. Vol. 270. P. 492–498.

9. González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser // *Wear*. 2007. Vol. 262. P. 301–307.
10. Singh R., Kumar D., Mishra S.K., Tiwari S.K. Laser cladding of Stellite 6 on stainless steel to enhance solid particle erosion and cavitation resistance // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 351. P. 87–97.
11. Лоскутов В.В. Шлифование металлов. М.: Машиностроение, 1985. 256 с.
12. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Саврай Р.А., Малыгина И.Ю. Повышение микромеханических свойств и износостойкости хромоникелевого лазерного покрытия финишной фрикционной обработкой // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2015. № 4. С. 60–67.
13. Соболева Н.Н., Макаров А.В., Малыгина И.Ю. Влияние фрикционной обработки на микромеханические свойства NiCrBSi покрытия, полученного лазерной наплавкой // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2017. № 4. С. 135–140.
14. Скорынина П.А., Макаров А.В., Юровских А.С., Осинцева А.Л. Влияние температуры наноструктурирующей фрикционной обработки на структурно-фазовое состояние, упрочнение и качество поверхности аустенитной хромоникелевой стали // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2017. № 3. С. 103–109.
15. Кузнецов В.П., Макаров А.В., Псахье С.Г., Саврай Р.А., Малыгина И.Ю., Давыдова Н.А. Трибологические аспекты наноструктурирующего выглаживания конструкционных сталей // *Физическая мезомеханика*. 2014. Т. 17. № 3. С. 14–30.
16. Smirnov S.V., Kononov D.A., Kalashnikov S.T., Smirnova E. O. Studying the Adhesion Strength and Mechanical Properties of Coatings on Aluminum-Magnesium Alloy Samples // *Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures*. 2018. Vol. 5. P. 106–115.
17. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М.: Стандартинформ, 2018.
18. Зайцева А.О., Захарова Н.В. Параметры шероховатости в соответствии с требованиями международного стандарта // *Актуальные проблемы авиации и космонавтики*. 2015. Т. 2. № 11. С. 83–84.
19. ГОСТ Р ИСО 4287-2014. Геометрические характеристики изделий (GPS). Структура поверхности. Профильный метод. Термины, определения и параметры структуры поверхности. М.: Стандартинформ, 2019.
20. Богуцкий Б.В., Дзюбаба Р.Н., Новоселов Ю.К. Влияние технологических факторов на параметры шероховатости при обработке абразивными инструментами // *Механика XXI века*. 2017. № 16. С. 33–37.
21. Tobar M.J., Álvarez C., Amado J.V., Rodríguez G., Yáñez A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi–WC coatings on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 6313–6317.
22. Tamanna N., Crouch R., Naher S. Progress in numerical simulation of the laser cladding process. *Optics and Lasers in Engineering*, 2019, vol. 122, pp. 151–163.
23. d'Oliveira A.S.C.M., Vilar R., Feder C.G. High temperature behavior of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 201, pp. 154–160.
24. Li C., Zhang Q., Wang F., Deng P., Lu Q., Zhang Y., Li S., Ma P., Li W., Wang Y. Microstructure and wear behaviors of WC-Ni coatings fabricated by laser cladding under high frequency micro-vibration. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 485, pp. 513–519.
25. Navas C., Colaco R., De Damborenea J., Vilar R. Abrasive wear behavior of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 6854–6862.
26. Guo Ch., Zhou J., Chen J., Zhao J., Yu Y., Zhou H. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings. *Wear*, 2011, vol. 270, pp. 492–498.
27. González R., Cadenas M., Fernández R., Cortizo J.L., Rodríguez E. Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser. *Wear*, 2007, vol. 262, pp. 301–307.
28. Singh R., Kumar D., Mishra S.K., Tiwari S.K. Laser cladding of Stellite 6 on stainless steel to enhance solid particle erosion and cavitation resistance. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 351, pp. 87–97.
29. Loskutov V.V. *Shlifovanie metallov* [Metal grinding]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 256 p.
30. Makarov A.V., Soboлева N.N., Savray R.A., Malygina I.Yu. The improvement of micromechanical properties and wear resistance of chrome-nickel laser coating using the finishing friction treatment. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015, no. 4, pp. 60–67.
31. Soboлева N.N., Makarov A.V., Malygina I.Yu. The influence of frictional treatment on the micromechanical properties of NiCrBSi coating produced by laser cladding. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 4, pp. 135–140.
32. Skorynina P.A., Makarov A.V., Yurovskikh A.S., Osintseva A.L. The influence of temperature of nanostructuring frictional treatment on the structural-phase state, hardening and surface quality of austenitic chromium-nickel steel. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 3, pp. 103–109.
33. Kuznetsov V.P., Makarov A.V., Psakhie S.G., Savrai R.A., Malygina I.Yu., Davydova N.A. Tribological aspects in nanostructuring burnishing of structural steels. *Physical mesomechanics*, 2014, vol. 17, no. 4, pp. 250–264.
34. Smirnov S.V., Kononov D.A., Kalashnikov S.T., Smirnova E.O. Studying the Adhesion Strength and Mechanical Properties of Coatings on Aluminum-Magnesium Alloy Samples. *Diagnostics, Resource and*

REFERENCES

1. Brückner F., Lepski D. Laser Cladding. *Springer Series in Materials Science*, 2017, vol. 119, pp. 263–306.
2. Gao W., Chang C., Li G., Xue Y., Wang J., Zhang Z., Lin X. Study on the laser cladding of FeCrNi coating. *Optik*, 2019, vol. 178, pp. 950–957.

- Mechanics of materials and structures*, 2018, vol. 5, pp. 106–115.
17. GOST 2789-73. *Surface roughness. Parameters and characteristics*.
18. Zaitseva A.O., Zakharova N.V. The roughness parameters in accordance with the requirements of the international standard. *Aktualnye problemy aviatsii i kosmonavтики*, 2015, vol. 2, no. 11, pp. 83–84.
19. GOST R ISO 4287-2014. *Geometrical Product Specifications (GPS). Surface texture. Profile method. Terms, definitions and surface texture parameters*.
20. Bogutsky B.V., Dzyubaba R.N., Novoselov Yu.K. The influence of technological factors on the parameters of surface roughness when working with abrasive tools. *Mekhaniki XXI veku*, 2017, no. 16, pp. 33–37.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF FRICTIONAL TREATMENT OF PG-SR2 COATING FORMED BY LASER CLADDING

© 2019

N.N. Soboleva, PhD (Engineering),

researcher of the Laboratory of Constructional Material Science

Institute of Engineering Science, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)

A.V. Makarov, Doctor of Sciences (Engineering),

Head of Materials Science Department, Head of the Laboratory of Mechanical Properties

M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)

Institute of Engineering Science, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)

I.Yu. Malygina, PhD (Engineering),

senior researcher of the Laboratory of Constructional Material Science

Institute of Engineering Science, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg (Russia)

Keywords: laser cladding; NiCrBSi coatings; PG-SR2; frictional treatment; profilometry; microindentation.

Abstract: PG-SR2 powder having the Ni–Cr–B–Si alloying system is used for laser cladding on the parts operating in the conditions of wear, corrosion, erosion, and high temperatures. The extensive surface waviness and roughness resulting from laser cladding are currently eliminated by grinding with abrasive wheels. Previously, the authors showed the possibility of finishing frictional treatment of the PG-SR2 coating with an indenter made of finely dispersed cubic boron nitride in the air under the load of 350 N. However, an increase in the load on the indenter during frictional treatment can affect ambiguously. Besides, the state of the indenters after the frictional treatment of the PG-SR2 coating has not been previously considered, what is one of the important aspects of the selection of technological parameters of frictional treatment. Therefore, in the present work, the authors studied the hardness and quality of the PG-SR2 coating surface after the frictional treatment under the loads on the indenter of 350 and 500 N, compared with the surface characteristics after the electropolishing and grinding, and analyzed the surfaces of the indenters after such treatments. The study showed that during frictional treatment under the load of 500 N, the processes of setting occur on the PG-SR2 coating surface leading to the formation of a surface with the increased roughness and preventing the maximum strain hardening of the coating. This causes the transfer of the coating material to the surface of the indenter tip. Chemical composition on the indenter surface after the frictional treatment under the load of 350 N does not change. Moreover, such treatment forms the hardest and high-quality surface with the reduced roughness parameters and can be recommended as a finishing hardening operation for producing parts with the PG-SR2 coating.

ПОКРЫТИЯ ТИТАН-ЦИРКОНИЙ, СФОРМИРОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫМ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ

© 2019

К.В. Соснин, кандидат технических наук,
старший научный сотрудник управления научных исследований
Д.А. Романов, доктор технических наук, доцент,
доцент кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля

В.Е. Громов, доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля
Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)

Ю.Ф. Иванов, доктор физико-математических наук, доцент, главный научный сотрудник
Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск (Россия)

Ключевые слова: электровзрывное напыление; биоинертное покрытие; ниобий; покрытие Ti-Zr; покрытие Ti-Nb.

Аннотация: Разработка биосовместимых низкомолекулярных β -сплавов, в частности систем Ti-Zr и Ti-Nb, стала новым направлением в медицинском материаловедении. Одной из приоритетных задач физики конденсированного состояния и медицинского материаловедения является исследование физико-химических и морфологических свойств, структуры имплантатов. Поиск оптимального набора параметров покрытий, обеспечивающего наибольшую механическую и биологическую совместимость или инертность с костной тканью, – одна из современных тенденций в области нанесения биопокрытий на поверхность металлических имплантатов.

Поставлена и решена задача формирования биоинертного покрытия системы Ti-Zr перспективным методом электровзрывного напыления. Электровзрывным методом получены покрытия состава Ti-Zr на поверхности титанового дентального имплантата (сплав ВТ6). Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа определен элементный и фазовый состав, изучена морфология и дефектная субструктура покрытия. Определена твердость и модуль Юнга, коэффициент трения и износостойкость сформированного покрытия. Формирование покрытия состава Ti-Zr сопровождается незначительным (относительно подложки без покрытия) снижением параметра износа (повышением износостойкости) поверхностного слоя (на 18 %), повышением коэффициента трения в 1,5 раза, незначительным (на 3 %) повышением твердости и снижением модуля Юнга на 64 %. Установлено, что электровзрывное покрытие является многоэлементным и многофазным, обладает субмикро- и нанокристаллической структурой. Высокие прочностные и трибологические свойства формируемого электровзрывным методом покрытия обусловлены выделением наноразмерных частиц карбидной и оксидной фаз, выявленных методами рентгенофазового анализа.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время медицинские имплантаты активно используются для вживления в организм в роли протезов либо в качестве идентификатора. Исследование физико-химических и морфологических свойств, структуры имплантатов является одной из приоритетных задач физики конденсированного состояния и медицинского материаловедения [1]. В настоящее время в качестве материала основы для имплантатов используют металлы и сплавы, не содержащие токсичные легирующие элементы Al и V, с высоким уровнем прочностных и антикоррозионных свойств – титан, титановые сплавы, сталь определенных марок, кобальто-хромовые сплавы и др. [2–4]. Новым направлением в медицинском материаловедении стала разработка биосовместимых низкомолекулярных β -сплавов, в частности систем Ti-Zr и Ti-Nb. Данные сплавы характеризуются схожим с живой костью гистерезисным деформационным поведением, благодаря чему улучшается их биомеханическая совместимость [5–7]. Легирование титана цирконием в количестве 40–55 мас. % позволяет уменьшить модуль упругости сплава до 55–60 ГПа [8–10], в то время как для титана и титановых сплавов модуль упругости составляет 100–120 ГПа, что значительно выше модуля упругости костной ткани 15–30 ГПа.

Современные тенденции в области нанесения биопокрытий на поверхность металлических имплантатов

заканчиваются в поиске оптимального набора параметров покрытий, обеспечивающего наибольшую механическую и биологическую совместимость или инертность с костной тканью [11–13]. Биомедицинские сплавы используются в качестве винтов [14], штифтов [15] и костных имплантатов [16] и поэтому должны обладать достаточным уровнем механических свойств [17; 18].

В настоящее время активно развивается подход к получению композиционных покрытий с применением перспективной и технологичной методики электровзрывного напыления, позволяющей формировать композиционные покрытия с различной структурой [19; 20]. Варьируя электрофизические параметры электровзрывного напыления и изменяя материал обрабатываемого изделия, можно управлять свойствами, структурой и составом формируемых покрытий. В настоящем исследовании реализован новый подход, заключающийся в синтезе биоинертных электровзрывных покрытий системы Ti-Zr, свойства которых отвечают эксплуатационным требованиям, на поверхности экономичных медицинских имплантатов. Электровзрывные покрытия обладают уникальным комплексом физико-химических и биологических свойств.

Цель работы – анализ структуры и свойств покрытия Ti-Zr, сформированного на поверхности титанового сплава электровзрывным методом.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложки использовали дентальный имплантат из сплава титана марки ВТ6. Формирование покрытия осуществляли методами электровзрывного легирования с использованием электровзрывной установки ЭВУ 60/10М. С этой целью электрическому взрыву подвергали циркониевую фольгу массой 850 мг. Продукты взрыва, проходя через графитовое сопло, формировали импульсную плазменную струю, которая обеспечивала на поверхности напыляемого образца поглощаемую плотность мощности 2,0 ГВт/м². Фронт плазменной струи нагревал поверхность образца до температуры плавления, а конденсированные частицы формировали на ней покрытие. При указанных параметрах воздействия толщина покрытия составляла ≈50 мкм. Элементный состав и морфологию структуры поверхности и поперечного шлифа покрытия исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор LEO EVO 50 фирмы “Zeiss”, Германия). Состояние дефектной субструктуры покрытия изучали методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг (прибор JEM 2100F JEOL). Фазовый состав и состояние кристаллической решетки покрытия изучали методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD 6000). Физико-механические и трибологические свойства покрытия характеризовали твердостью, модулем Юнга, параметром износа и коэффициентом

трения. Трибологические испытания проводили на приборе TRIBOtester (фирма “TRIBOtechnic”, Франция). Схема испытаний: «диск – палец»; условия испытаний: нагрузка на индентор 8 Н, скорость вращения образца 25 мм/с, длина пути испытания 30 м, радиус трека 2 мм, индентор – шарик из твердого сплава ВК8 диаметром 6 мм, испытания проводили при комнатной температуре. Твердость и модуль Юнга определяли в результате наноиндентирования покрытия при нагрузке на индентор 50 мН (наноиндентор Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методами сканирующей электронной микроскопии исследованы структура и элементный состав поперечного шлифа системы «покрытие/подложка», сформированной электровзрывным методом. Характерное изображение структуры покрытия приведено на рис. 1.

По морфологии структуры и контрасту травления формирующееся покрытие можно условно разделить на два подслоя, обозначенные на рис. 1 а, 1 б цифрами 1 и 2. Вблизи границы раздела подслоя № 1 имеет столбчатое строение (рис. 1 в), подслоя № 2 – дендритное строение (рис. 1 г). Можно предположить, что подслоя № 2 был сформирован в результате плавления и последующей скоростной кристаллизации поверхностного

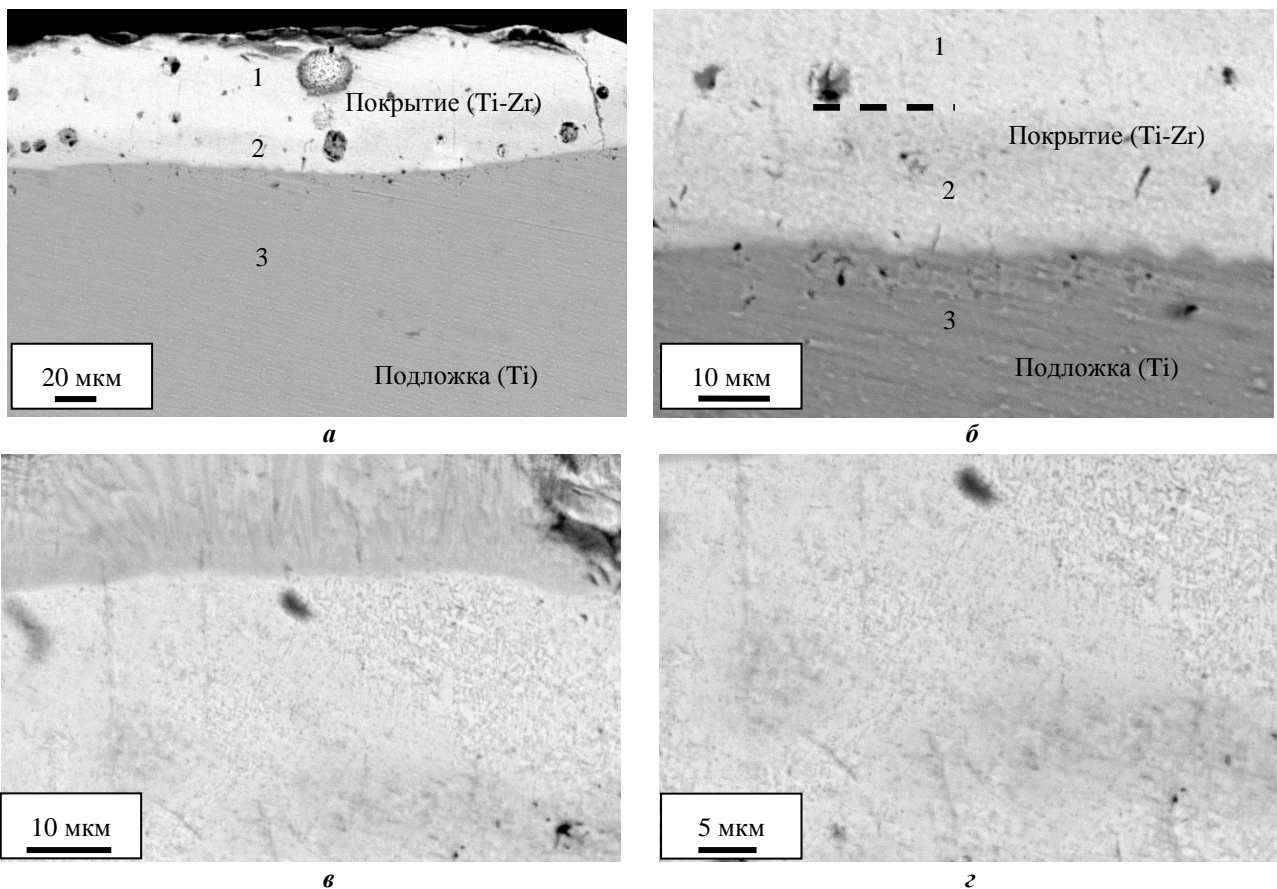


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры поперечного шлифа покрытия системы Ti-Zr, сформированного электровзрывным методом:
 а – общий вид; б – граница между покрытием и подложкой 3;
 в – подслоя 1 со столбчатой структурой; z – подслоя 2 с дендритной структурой

слоя подложки (сплав на основе титана) инициированным налетающим потоком плазмы, образовавшейся в результате электрического взрыва циркониевой фольги. Подслои № 1 является собственно покрытием системы Ti-Zr.

Элементный состав покрытия анализировали методами микрорентгеноспектрального анализа. Результаты исследований представлены на рис. 2.

Микрорентгеноспектральный анализ элементного состава по точкам выявил присутствие, наряду с атомами титана и циркония, атомов других элементов (рис. 3, таблица 1). Результаты количественного анализа элементного состава областей системы «покрытие/подложка», обозначенных на рис. 3 цифрами, приведены в таблице 1. Отчетливо видно, что наряду с элементами, характерными для сплава на основе титана, в покрытии присутствуют атомы углерода и кислорода. Характерно, что атомы углерода выявлены исключительно в поверхностном слое, а атомы кислорода присутствуют по всей глубине покрытия. Основываясь на результатах элементного анализа можно предположить, что сформированное покрытие является многофазным и должно содержать, наряду со сплавом Ti-Zr, карбидные и оксидные фазы.

Фазовый состав поверхностного слоя покрытия изучали методами рентгеноструктурного анализа. На рис. 4 приведена рентгенограмма исследуемого покрытия. Выполненные исследования выявили присутствие в поверхностном слое покрытия трех фаз: основной явля-

ется α -модификация сплава TiZr (81,3 объемных %), в существенно меньшем объеме присутствуют оксид циркония ZrO (9,5 объемных %) и карбид титана TiC (9,2 объемных %). Таким образом, полученные методом рентгенофазового анализа результаты хорошо согласуются с результатами микрорентгеноспектрального анализа. Присутствие в поверхностном слое покрытия оксидной и карбидной фаз обусловлено, очевидно, техническим вакуумом рабочей камеры установки электро-взрывного легирования и применением графитового электрода.

Дефектную субструктуру покрытия исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг. Фольги готовили методами ионного распыления пластинок, вырезанных из объема образца в поперечном сечении покрытия. Такое расположение фольги позволяло провести анализ структуры материала на различном расстоянии от поверхности покрытия. На рис. 5 приведены электронно-микроскопические изображения структуры покрытия в слоях, расположенных на различном расстоянии от поверхности образца. Отчетливо видно, что слой, формирующий поверхность покрытия, имеет нанокристаллическую структуру, размеры кристаллитов которой изменяются в пределах от 20 до 100 нм (рис. 5 а, слой обозначен стрелками). Нижележащий слой толщиной до 30 мкм имеет субмикроструктуру (рис. 5 б). Размер кристаллитов, формирующих данный подслои, изменяется в пределах от 200 до 450 нм. Слой, расположенный на большем

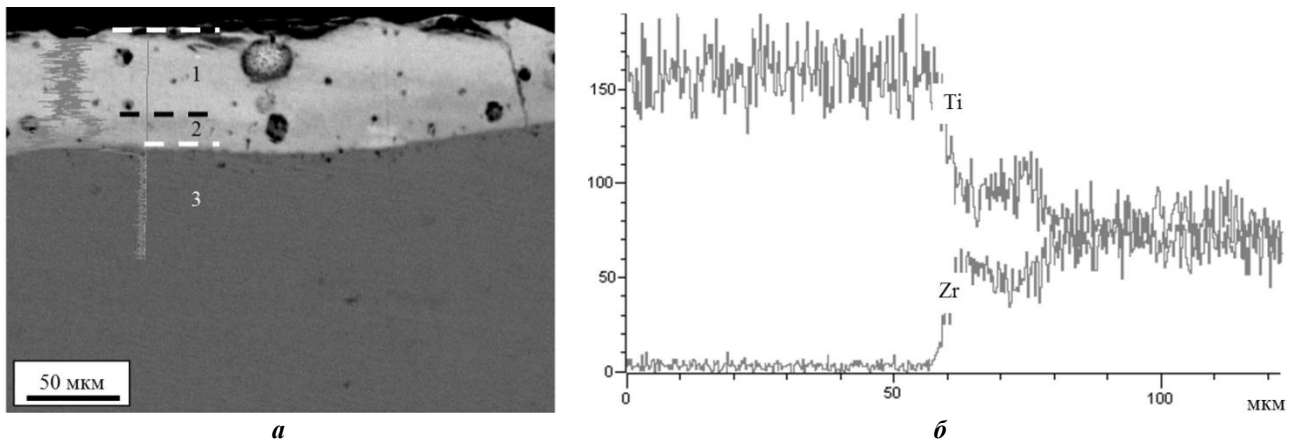


Рис. 2. Структура (а) и профиль (б) концентрации атомов титана и циркония вдоль линии, указанной на (а); на (а) цифрами 1, 2 и 3 обозначены подслои; концентрация титана определена по характеристическому рентгеновскому излучению $K\alpha_1$; концентрация циркония – по $L\alpha_1$

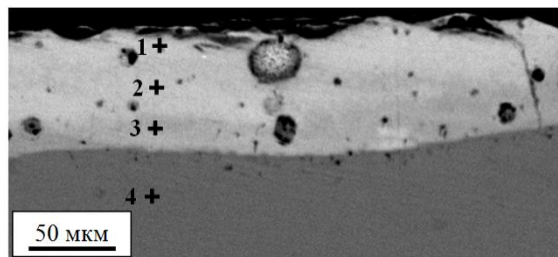


Рис. 3. Структура системы TiZr, сформированной электровзрывным методом, и результаты микрорентгеноспектрального анализа по точкам. Области анализа обозначены цифрами

Таблица 1. Микрорентгеноспектральный анализ элементного состава по точкам

Элемент	Концентрация, ат. %			
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4
C (K)	44,21	0,00	0,00	0,00
O (K)	14,88	16,66	15,06	0,00
Al (K)	3,22	5,98	7,43	13,34
S (K)	0,00	0,00	0,00	2,57
Ti (K)	22,43	52,08	49,95	77,96
V (K)	1,63	2,89	2,96	4,49
Cr (K)	0,00	0,00	0,00	0,79
Fe (K)	0,00	0,00	0,00	0,85
Zr (L)	13,63	22,39	24,6	0,00

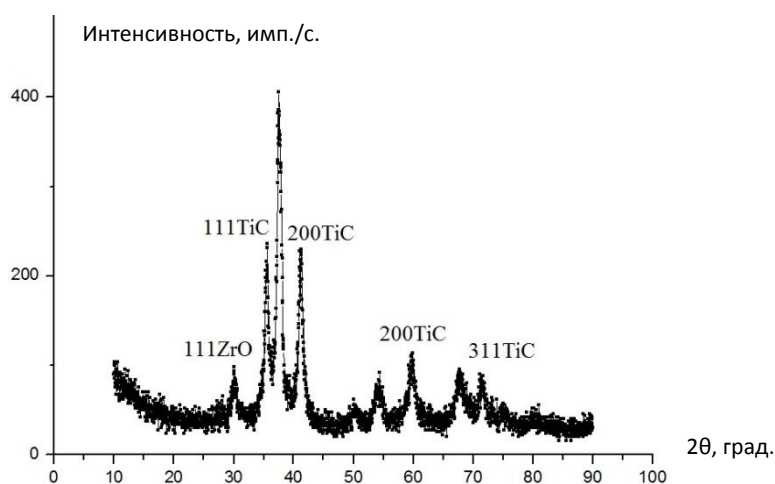


Рис. 4. Участок рентгенограммы поверхностного слоя покрытия. Необозначенные дифракционные максимумы относятся к сплаву TiZr

удалении от поверхности покрытия, имеет бимодальную структуру (рис. 5 в). Наряду с кристаллитами, размеры которых изменяются в пределах 200–300 нм, присутствуют кристаллиты, размеры которых составляют десятки нанометров. По мере приближения к зоне контакта покрытия с подложкой относительное содержание наноразмерных кристаллитов увеличивается (рис. 5 г). Можно предположить, основываясь на результатах микрорентгеноспектрального анализа элементного состава покрытия, что наноразмерные кристаллиты являются окисными фазами на основе титана и циркония.

Физико-механические и трибологические свойства сформированного покрытия характеризовали, определяя твердость, модуль Юнга, параметр износа (величина, противоположная износостойкости материала) и коэффициент трения. Для электровзрывного покрытия Ti-Zr параметр износа составил $5,5 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м, коэффициент трения 0,572, твердость $3730 \pm 0,495$ МПа, модуль Юнга $73,8 \pm 6,19$ ГПа. Для образца без покрытия параметр износа составил $6,5 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м, коэффициент трения 0,376, твердость 3630 ± 260 МПа, модуль Юнга $84,3 \pm 7,62$ ГПа. Формирование покрытия состава

Ti-Zr сопровождается незначительным (на 18 %) снижением параметра износа (повышением износостойкости) поверхностного слоя, повышением коэффициента трения в 1,5 раза, незначительным (на 3 %) повышением твердости и снижением модуля Юнга на 14 %.

Сопоставляя полученные ранее данные по физико-механическим и трибологическим свойствам (таблица 2) электровзрывного покрытия системы Ti-Nb [21], можно сделать следующее заключение. Отчетливо видно, что формирование покрытия состава Ti-Zr сопровождается незначительным (на 18 %) снижением параметра износа (повышением износостойкости) поверхностного слоя, повышением коэффициента трения в 1,5 раза, незначительным (на 3 %) повышением твердости и снижением модуля Юнга на 64 %. Формирование покрытия состава Ti-Nb [21] сопровождается кратным (более чем в 2 раза) снижением параметра износа (повышением износостойкости) поверхностного слоя, повышением коэффициента трения в 1,5 раза, (на 3 %), значительным (в 1,5 раза) повышением твердости и модуля Юнга (в 1,3 раза). Очевидно, что свойства покрытия определяются элементным и фазовым составом, а также состоянием дефектной субструктуры материала.

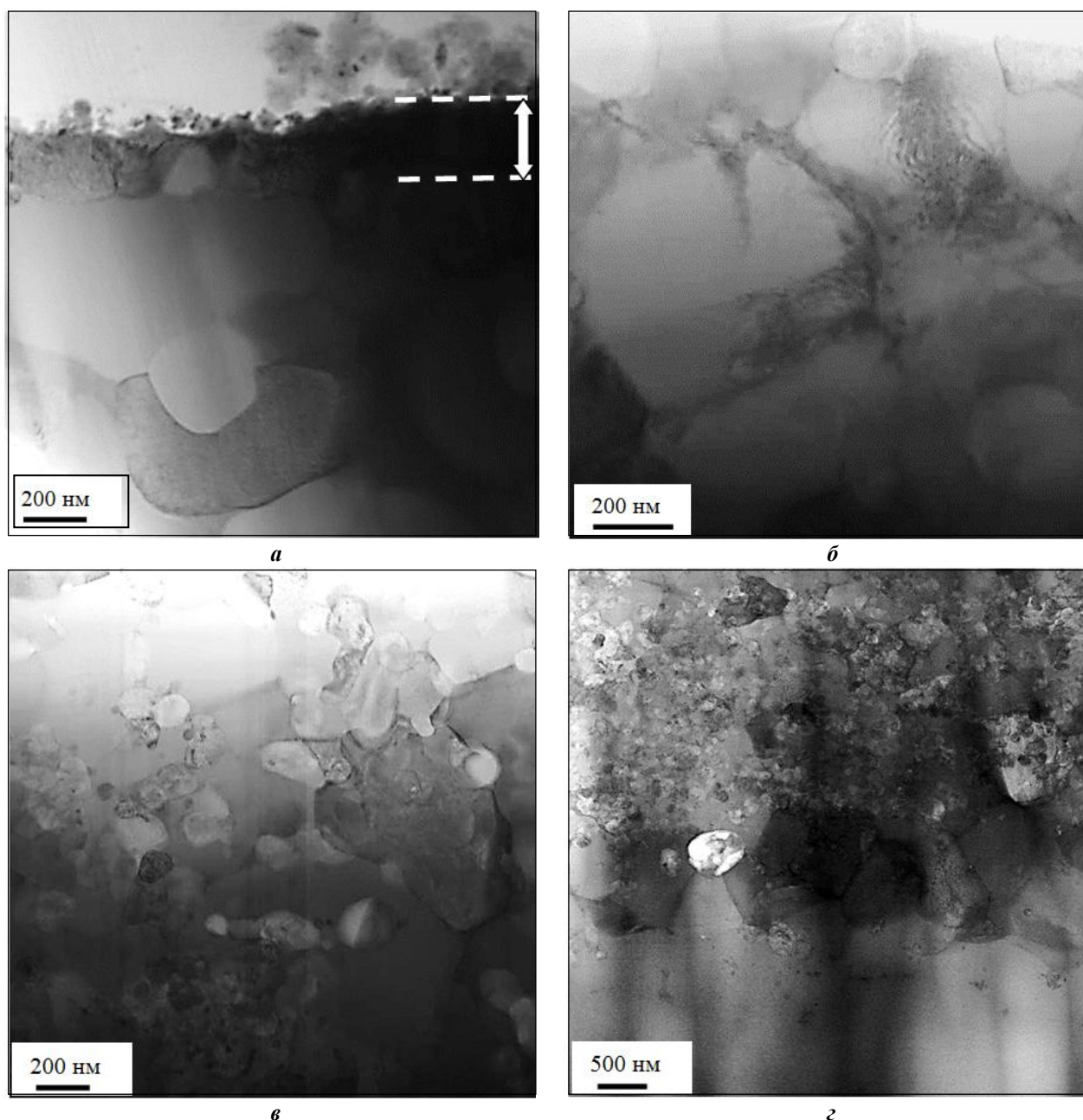


Рис. 5. Структура покрытия, выявленная методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг:
а – поверхностный слой; *б* – слой, расположенный на расстоянии 30 мкм от поверхности покрытия;
в – слой, расположенный на расстоянии 50 мкм;
г – слой, расположенный в зоне контакта покрытия и подложки

Таблица 2. Результаты исследования физико-механических и трибологических свойств покрытий и подложки (твердость и модуль Юнга покрытия определяли в слое, расположенном на глубине 15 мкм)

Параметр	Подложка без покрытия	Покрyтие Ti-Zr	Покрyтие Ti-Nb
Параметр износа, 10^{-4} , мм ³ /Н•м	6,5	5,5	3,2
Коэффициент трения	0,376	0,572	0,545
Твердость, МПа	3630 ± 260	3730 ± 0,495	5250 ± 1535
Модуль Юнга, ГПа	115,3 ± 2,32	73,8 ± 6,19	111,76 ± 15,79

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Электровзрывным методом на поверхности дентального имплантата из сплава на основе титана сформировано покрытие состава Ti-Zr толщиной не менее 50 мкм. Установлено, что покрытие является многоэлементным и многофазным. Показано, что, наряду с твердым раствором на основе Ti-Zr, в покрытии присутствуют карбидная и оксидная фазы. Обнаружено, что покрытие, сформированное электровзрывным методом, обладает субмикронной и нанокристаллической структурой. Выявлено, что формирование покрытия состава TiZr сопровождается незначительным (относительно подложки без покрытия) снижением параметра износа (повышением износостойкости) поверхностного слоя (на 18 %), повышением коэффициента трения в 1,5 раза, незначительным (на 3 %) повышением твердости и снижением модуля Юнга на 64 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00075 мол. а.

Статья подготовлена по материалам докладов участников IX Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2019) с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 9–13 сентября 2019 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications // *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8. № 11. P. 3888–3903.
- Kajzer A., Antonowicz M., Ziębowicz B. Studies of the corrosion resistance properties of bone screws made from 316l stainless steel in ringer's solution // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2018. Vol. 63. № 1. P. 323–328.
- Kosayadiloka K., Tangjit N., Luppapornlarp S., Santiwong P. Metal Ion Release and Cytotoxicity of Titanium Orthodontic Miniscrews // *Key Engineering Materials*. 2017. Vol. 730. P. 141–147.
- Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. *Titanium in medicine*. Berlin: Springer, 2001. 1019 p.
- Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review // *Progress in Materials Science*. 2009. Vol. 54. № 3. P. 397–425.
- Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002. Vol. 33. P. 477–486.
- Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues // *International Congress Series*. 2005. Vol. 1284. P. 239–247.
- Hon Y.H., Wang J.Y., Pan Y.N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys // *Materials transactions*. 2003. Vol. 44. № 11. P. 2384–2390.
- Davidson J.A., Kovacs P. Patent U.S. 5954724, 1992.
- Lee C.M., Ju C.P., Chern Lin J.H. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys // *Journal of Oral Rehabilitation*. 2002. Vol. 29. № 4. P. 314–322.
- Sharkeev Yu., Komarova E., Sedelnikova M., Sun Z., Zhu Q., Zhang J., Tolkacheva T., Uvarkin P. Structure and properties of micro-arc calcium phosphate coatings

- on pure titanium and Ti–40Nb alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. Vol. 27. № 1. P. 125–133.
- Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G.J. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials // *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. № 9. P. 1728–1734.
 - Mathieu S., Rapin C., Steinmetz J., Steinmetz P.A. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45. № 12. P. 2741–2755.
 - Li L., Gao J., Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid // *Surface and Coatings Technology*. 2004. Vol. 185. № 1. P. 92–98.
 - Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in sodium sulfate solution // *Materials and Corrosion*. 2006. Vol. 57. № 10. P. 789–793.
 - Witte F. The history of biodegradable magnesium implants // *Acta biomaterialia*. 2010. Vol. 6. № 5. P. 1680–1692.
 - Zheng Y. *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. USA: CRC Press, 2015. 578 p.
 - Mani G., Feldman M.D., Patel D., Aqrawal C.M. Coronary stents: a materials perspective // *Biomaterials*. 2007. Vol. 28. № 9. P. 1689–1710.
 - Romanov D.A., Gromov V.E., Glezer A.M., Panin S.V., Semin A.P. Structure of electro-explosion resistant coatings consisting of immiscible components // *Materials Letters*. 2017. Vol. 188. P. 25–28.
 - Romanov D.A., Moskovskii S.V., Sosnin K.V., Gromov V.E., Bataev V.A. Structure and electrical erosion resistance of an electro-explosive coating of the CuO–Ag system // *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6. № 5. P. 055042.
 - Перегулов О.А., Романов Д.А., Соснин К.В., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Филяков А.Д. Структурно-фазовый анализ системы ниобий-титан, сформированной электровзрывным методом на поверхности титанового имплантата // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2019. Т. 16. № 1. С. 91–98.

REFERENCES

- Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 2012, vol. 8, no. 11, pp. 3888–3903.
- Kajzer A., Antonowicz M., Ziębowicz B. Studies of the corrosion resistance properties of bone screws made from 316l stainless steel in ringer's solution. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2018, vol. 63, no. 1, pp. 323–328.
- Kosayadiloka K., Tangjit N., Luppapornlarp S., Santiwong P. Metal Ion Release and Cytotoxicity of Titanium Orthodontic Miniscrews. *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 730, pp. 141–147.
- Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. *Titanium in medicine*. Springer, 2001. 1019 p.
- Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, no. 3, pp. 397–425.

6. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2002, vol. 33, pp. 477–486.
7. Hanada S., Matsumoto H., Watanabe S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *International Congress Series*, 2005, vol. 1284, pp. 239–247.
8. Hon Y.H., Wang J.Y., Pan Y.N. Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. *Materials transactions*, 2003, vol. 44, no. 11, pp. 2384–2390.
9. Davidson J.A., Kovacs P. *Patent U.S. 5954724*, 1992.
10. Lee C.M., Ju C.P., Chern Lin J.H. Structure–property relationship of cast Ti–Nb alloys. *Journal of Oral Rehabilitation*, 2002, vol. 29, no. 4, pp. 314–322.
11. Sharkeev Yu., Komarova E., Sedelnikova M., Sun Z., Zhu Q., Zhang J., Tolkacheva T., Uvarkin P. Structure and properties of micro-arc calcium phosphate coatings on pure titanium and Ti–40Nb alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, vol. 27, no. 1, pp. 125–133.
12. Staiger M.P., Pietak A.M., Huadmai J., Dias G.J. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734.
13. Mathieu S., Rapin C., Steinmetz J., Steinmetz P.A. A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no. 12, pp. 2741–2755.
14. Li L., Gao J., Wang Y. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 185, no. 1, pp. 92–98.
15. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in sodium sulfate solution. *Materials and Corrosion*, 2006, vol. 57, no. 10, pp. 789–793.
16. Witte F. The history of biodegradable magnesium implants. *Acta biomaterialia*, 2010, vol. 6, no. 5, pp. 1680–1692.
17. Zheng Y. *Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials*. CRC Press, 2015. 578 p.
18. Mani G., Feldman M.D., Patel D., Agrawal C.M. Coronary stents: a materials perspective. *Biomaterials*, 2007, vol. 28, no. 9, pp. 1689–1710.
19. Romanov D.A., Gromov V.E., Glezer A.M., Panin S.V., Semin A.P. Structure of electro-explosion resistant coatings consisting of immiscible components. *Materials Letters*, 2017, vol. 188, pp. 25–28.
20. Romanov D.A., Moskovskii S.V., Sosnin K.V., Gromov V.E., Bataev V.A. Structure and electrical erosion resistance of an electro-explosive coating of the CuO–Ag system. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, no. 5, pp. 055042.
21. Peregudov O.A., Romanov D.A., Sosnin K.V., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Filyakov A.D. Structural-phase analysis of the niobium-titanium system formed by the electroexplosive method on the surface of a titanium implant. *Fundamentalnye problemy sovremennogo materialovedeniya*, 2019, vol. 16, no. 1, pp. 91–98.

TITANIUM-ZIRCONIUM COATINGS FORMED BY ELECTRICAL EXPLOSION METHOD ON A TITANIUM IMPLANT SURFACE

© 2019

K.V. Sosnin, PhD (Engineering),

senior researcher at the Department of Scientific Research

D.A. Romanov, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor,
assistant professor of V.M. Finkel Chair of Natural Sciences

V.E. Gromov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Head of V.M. Finkel Chair of Natural Sciences

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk (Russia)

Yu.F. Ivanov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Chief researcher

Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk (Russia)

Keywords: electroexplosive deposition; bioinert coating; niobium; Ti-Zr coating; Ti-Nb coating.

Abstract: The development of biocompatible low-modulus β -alloys, in particular, Ti-Zr and Ti-Nb systems, became a new direction in medical materials science. The study of physicochemical and morphological properties and the structure of implants is one of the priority tasks of condensed matter physics and medical materials science. The search for the optimal set of coating parameters that provides the greatest mechanical and biological compatibility or inertness with bone tissue is one of the modern trends in the application of bio-coatings on a surface of metal implants.

In the current work, the authors set and solve the problem of the formation of a bioinert Ti-Zr system coating using an advanced technique of electroexplosive deposition. Using the electroexplosion method, Ti-Zr composition coatings were produced on the surface of a titanium dental implant (VT6 alloy). The authors used scanning and transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis to determine the elemental and phase composition and to study morphology and defective substructure of the coating. Hardness and Young's modulus, friction coefficient and wear resistance of the produced coating were determined. The formation of a Ti-Zr composition coating causes an insignificant (relative to a substrate without coating) decrease in the wear parameter (increase in wear resistance) of a surface layer (by 18 %), 1.5 times increase in the friction coefficient, a slight (3 %) increase in hardness, and a decrease in Young's modulus by 64 %. It is established that the electroexplosive coating is multi-element and multi-phase; it has submicro- and nano-crystalline structure. High strength and tribological properties of the coating formed by the electroexplosion method are caused by the release of nanosized particles of the carbide and oxide phases detected by the X-ray phase analysis.

**МАКСИМАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ СГОРАНИЯ И ЕГО СВЯЗЬ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ СГОРАНИЯ
В ДВИГАТЕЛЯХ С ИСКРОВОМ ЗАЖИГАНИЕМ**

© 2019

А.П. Шайкин, доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления»
А.Д. Дерячев, кандидат технических наук, техник научно-исследовательской части
М.В. Сазонов, аспирант кафедры «Энергетические машины и системы управления»
С.С. Хлопоткин, студент кафедры «Энергетические машины и системы управления»
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

Ключевые слова: сгорание; турбулентность; давление сгорания; добавка водорода; ионный ток; двигатель внутреннего сгорания; тепловыделение; характеристики сгорания; интенсивность химических реакций.

Аннотация: Представлены результаты исследования возможной взаимосвязи максимального давления сгорания, характеризующего эффективность тепловыделения, с основными характеристиками сгорания в поршневых ДВС. При проведении экспериментов для изменения характеристик распространения пламени в бензовоздушную смесь добавлялся водород в количестве 3 и 5 % от массового расхода топлива, а также изменялась турбулентность рабочего тела при использовании двух значений частот вращения коленчатого вала. Определены зависимости максимального давления сгорания P_{zmax} топливно-воздушной смеси (ТВС) и величины ионного тока пламени в зоне, наиболее удаленной от свечи зажигания, от состава бензовоздушной смеси с добавками водорода при ее горении в камере сгорания переменного объема. Добавка водорода приводит к сокращению времени сгорания, росту величины ионного тока и максимального давления сгорания ТВС. Рассмотрены основные характеристики сгорания: время, ионный ток, объем в момент достижения максимума давления, турбулентность, частота вращения коленчатого вала – и их влияние на величину максимального давления сгорания. Определена взаимосвязь максимального давления сгорания с величиной ионного тока, отражающей интенсивность химических реакций горения в зоне, наиболее удаленной от свечи зажигания, а также с объемом завершения сгорания. Экспериментальные точки с высокой степенью точности соединяются одной кривой. Полученные экспериментальные зависимости могут быть представлены в виде полинома 2-го порядка. Определено влияние изменения турбулентности за счет смены частоты вращения коленчатого вала на P_{zmax} .

Предложена эмпирическая математическая зависимость, связывающая максимальное давление сгорания и частоту вращения коленчатого вала. Зная максимальное значение давления сгорания на одном скоростном режиме и используя полученную зависимость, можно прогнозировать значение его величины для всего диапазона скоростных режимов работы двигателя.

ВВЕДЕНИЕ

В поршневых двигателях внутреннего сгорания (ДВС) механическое перемещение поршня осуществляется за счет преобразования химической энергии топлива в тепловую при его сгорании; тепловая энергия, в свою очередь, превращается в энергию давления продуктов сгорания. Работа цикла ДВС, его мощность и крутящий момент оцениваются индикаторным давлением, изменяющимся в течение нескольких миллисекунд от максимального давления сжатия до максимального давления сгорания и давления выпуска. В существующих методиках теплового расчета для определения эффективности работы двигателей, разработанных отечественными учеными, используется или величина максимального давления сгорания (P_z) – метод Гриневецкого – Мазинга [1], или наиболее распространенный в настоящее время в России и за рубежом метод И.И. Вибе [2; 3] – интегрирование текущих значений давления при сгорании топлива по углу поворота коленчатого вала. Следует отметить, что в методике Гриневецкого – Мазинга используются только значения максимального давления сгорания, но не учитываются ни угол опережения зажигания, ни время достижения P_z . В методике И.И. Вибе длительность процесса сгорания (период тепловыделения) определяется на основании многочисленных экспериментальных данных, полученных при использовании в качестве топлива бензина или дизельного топлива.

Следует отметить, что во всех существующих эмпирических и полуэмпирических методиках, по которым рассчитываются параметры работы двигателей сгорания, крайне мало экспериментальных данных о взаимосвязи изменения давления рабочего тела с характеристиками сгорания топливно-воздушной смеси.

Авторы [4] теоретически обосновали связь энергетического баланса рабочего цикла и скорости распространения пламени и недостаточности информации, полученной только из индикаторной диаграммы, для исследования рабочего процесса ДВС. Особенно важно понимание влияния характеристик распространения пламени на состояние внутреннего теплового баланса и процессов образования токсичных компонентов продуктов сгорания.

Один из распространенных способов экспериментального исследования характеристик сгорания топливно-воздушной смеси ТВС в ДВС основан на аномально высокой электропроводности пламени углеводородного топлива [5; 6]. Этот способ обладает высокой информативностью при недорогом экспериментальном оборудовании.

Экспериментальные исследования ионизации пламени углеводородных топлив [7; 8] показали значительное превышение концентрации заряженных частиц во фронте пламени по сравнению с равновесной концентрацией для температуры горения. Подобное явление определяется механизмами химических реакций горения ТВС.

В соответствии с природой происхождения электропроводности существует два вида ионизации в пламени [9; 10]: химическая (хемионизация), обусловленная особенностями протекания химических реакций горения, и термическая (термоионизация), появляющаяся по достижении достаточно высокого уровня температуры продуктов сгорания (выше 2500 К).

Согласно результатам экспериментальных исследований [7; 8], отмечено мгновенное достижение максимального значения ионного тока при соприкосновении фронта пламени с электродами ионизационного датчика (ИД). После прохождения зоной горения электродов датчика значение тока уменьшается до нуля, хотя происходит последующий рост температуры в зоне электродов ИД и давления в камере сгорания. Данные ионизации пламени обусловлены химической природой процесса горения, то есть высвобождением значительного количества свободных электронов в процессе образования промежуточных продуктов горения углеводородного топлива.

В связи с вышесказанным явление химической ионизации пламени широко используется для определения различных характеристик сгорания ТВС в поршневых ДВС с искровым зажиганием [11; 12]. Такие исследования представляются наиболее актуальными в связи с тем, что альтернативные топлива, в том числе комбинированные с добавкой газообразного водорода, широко востребованы [13; 14].

Цель работы – получение и анализ результатов совместных экспериментальных исследований взаимосвязи максимального давления сгорания с основными характеристиками сгорания ТВС, такими как время распространения пламени и завершения сгорания, объем в момент максимального давления, величина максимального значения ионного тока в зоне, наиболее удаленной от свечи зажигания.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования характеристик распространения пламени и давления в процессе горения проводились на одномоторной исследовательской установке УИТ-85 [15], конструкция которой позволяет изменять степень сжатия, состав смеси, угол опережения зажигания, использовать различные виды топлива с применением ионизационных датчиков. Схема камеры сгорания при установке ионизационного датчика с двумя зондами (ИЗ) показана на рис. 1.

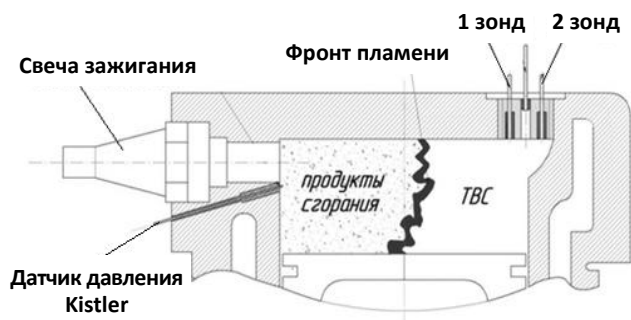


Рис. 1. Схема камеры сгорания с датчиком ионизации

Ионизационный датчик с двумя зондами установлен в удаленной от свечи зажигания зоне камеры сгорания, электроды расположены вдоль направления распространения фронта пламени. Направление распространения пламени было заранее оценено экспериментально с помощью поворота плоскости датчика относительно оси симметрии камеры сгорания.

Регистрация изменения давления в камере сгорания осуществлялась пьезоэлектрическим датчиком давления фирмы “Kistler”.

При проведении экспериментов делались записи осциллограмм ионного тока и индикаторного давления в зависимости от времени при изменении исследуемых параметров. Изменялся состав ТВС (α) при различных добавках водорода в ТВС (g_{H_2}) и степенях сжатия (ε).

Добавка водорода осуществлялась для изменения времени распространения пламени и сокращения процесса сгорания. Влияние этих параметров определялось для двух частот вращения коленчатого вала (n), то есть на двух различных уровнях турбулентности рабочего тела в камере сгорания.

В ходе анализа осциллограмм ионного тока (рис. 2) определялись следующие параметры протекания ионного тока: P_z – изменение индикаторного давления; τ_{P_z} – время появления максимального давления; IC_1 , IC_2 – ионные токи в первом и втором зондах соответственно; τ_1 , τ_2 – время появления тока в цепи ИЗ₁, ИЗ₂.

Пример осциллограммы с записью параметров экспериментов приведен на рис. 2.

Продолжительность сигнала устанавливается временем замыкания цепи, то есть временем нахождения пламени в зоне датчика ($\Delta\tau$).

По результатам регистрации ионного тока и времени протекания рабочего процесса определялись основные характеристики сгорания ТВС и их связь с максимальным давлением.

Измерения проводились в следующих режимах: частота вращения коленчатого вала $n=600$ мин⁻¹ и 900 мин⁻¹; степень сжатия $\varepsilon=5,9$ и 7,0; угол опережения зажигания – 16° до ВМТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования представлены в графическом виде.

Изменение максимального давления P_z и давления сгорания в момент появления ионного тока P_{ion} в зависимости от состава смеси, при различных добавках водорода в ТВС, $g_{H_2}=3$ и 5 % от массы топлива, на частоте вращения коленчатого вала $n=900$ мин⁻¹ и при степени сжатия $\varepsilon=5,9$, показано на рис. 3.

При добавке водорода происходит рост максимального давления в области состава смеси, обедненной относительно стехиометрии. Причем с обеднением смеси происходит и абсолютное и относительное увеличение максимального давления сгорания. Аналогичные результаты получены и для частоты вращения коленчатого вала $n=600$ мин⁻¹ [14].

Появление ионного тока P_{ion} фиксируется при сгорании ТВС, масса которой составляет приблизительно 50–60 % [16]. Этот параметр достаточно точно отражает изменение максимального давления сгорания по составу смеси.

Увеличение максимального давления P_z при добавке водорода связано с изменением характеристик сгорания.

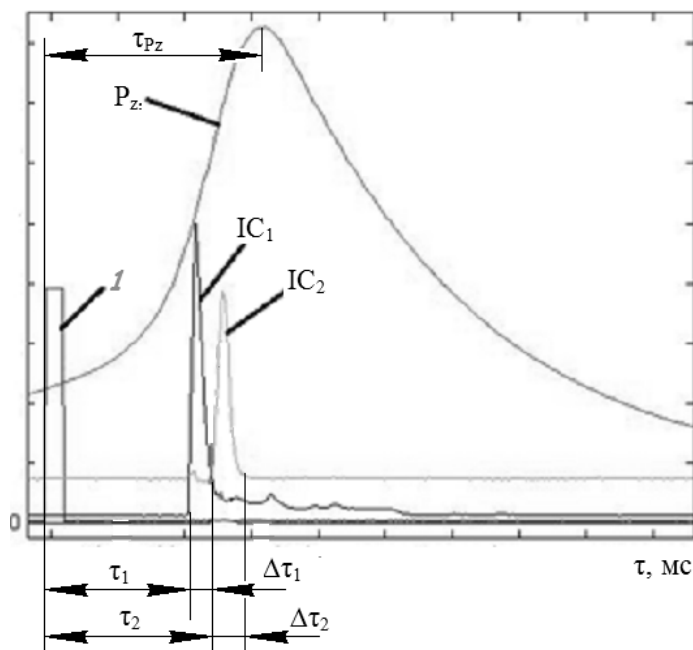


Рис. 2. Пример регистрации исследовательских сигналов:

I – датчик искры; P_z – изменение индикаторного давления; τ_{Pz} – время появления максимального давления; IC_1, IC_2 – ионные токи в первом и втором зондах соответственно; τ_1, τ_2 – время появления тока в цепи ИЗ₁, ИЗ₂

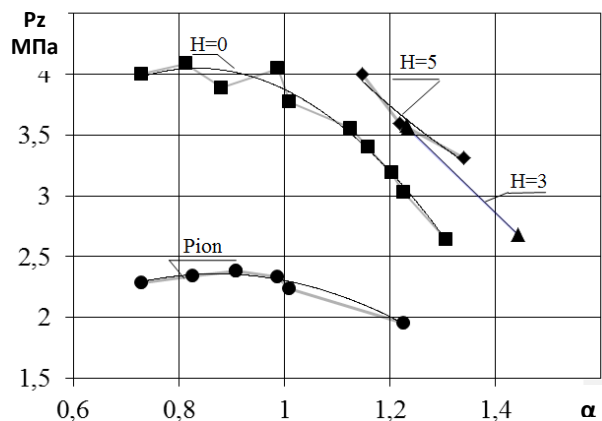


Рис. 3. Зависимость P_z и P_{ion} от состава смеси при различных добавках водорода

На рис. 4 показана зависимость продолжительности основной фазы сгорания от состава ТВС при разной доле добавляемого водорода и частоте вращения коленчатого вала.

Полученные результаты показали наличие минимума времени достижения максимального давления сгорания τ_{Pz} при составе ТВС, близком к $\alpha=0,85-0,9$. С обеднением смеси длительность протекания основной фазы сгорания монотонно возрастает. Изменение характеристик сгорания при добавке водорода в ТВС приводит к уменьшению τ_{Pz} .

На частоте вращения коленчатого вала $n=600 \text{ мин}^{-1}$ при стехиометрическом соотношении $\alpha=1,0$ добавка водорода $g_{H_2}=3 \%$ приводит к уменьшению промежутка времени τ_{Pz} на 10 %, при $\alpha=1,3$ уменьшение τ_{Pz} состав-

ляет 29 %. Добавка водорода $g_{H_2}=5 \%$ вызывает сокращение промежутка времени достижения максимального давления P_z на 14 и 36 % соответственно.

При увеличении частоты вращения коленчатого вала n с 600 до 900 мин^{-1} τ_{Pz} – длительность промежутка времени достижения максимального давления P_z уменьшилась, что обусловлено ростом турбулентной скорости распространения пламени из-за увеличения турбулентных пульсаций скоростей рабочего тела [17]. Для плоских камер сгорания изменение турбулентности рабочего тела пропорционально скоростному режиму. Добавка водорода оказывает такое же влияние на τ_{Pz} для скоростного режима $n=900 \text{ мин}^{-1}$, как и для скоростного режима $n=600 \text{ мин}^{-1}$. Для $\alpha=1,25$ при 3 % уменьшение τ_{Pz} составило 17 %, при 5 % – 27 %.

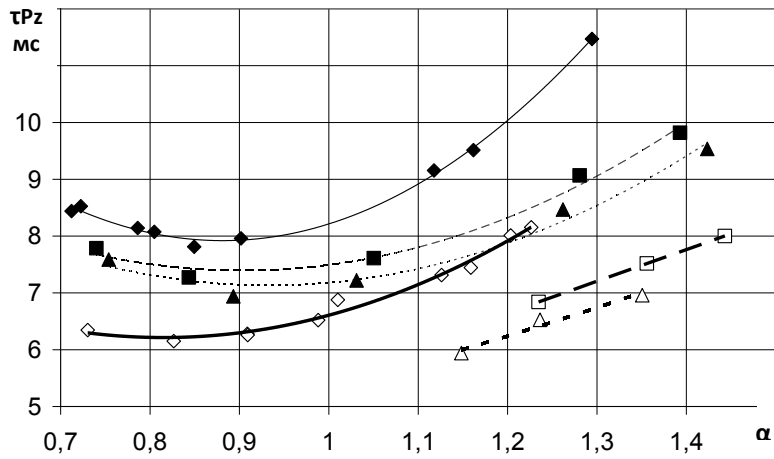


Рис. 4. Зависимость продолжительности основной фазы сгорания (достижения P_z) от состава ТВС:
 $n=600 \text{ мин}^{-1}$, g_{H_2} : \blacklozenge – 0 %, \blacksquare – 3 %, \blacktriangle – 5 %;
 $n=900 \text{ мин}^{-1}$, g_{H_2} : \diamond – 0 %, \square – 3 %, \triangle – 5 %

Следует заметить, что добавка водорода оказывает комплексное влияние на изменение процесса распространения пламени. С одной стороны, происходит рост нормальной составляющей турбулентной скорости распространения пламени за счет увеличения количества водорода в ТВС. С другой стороны, при сокращении времени достижения максимального давления сгорания изменяются условия для турбулентной составляющей скорости распространения пламени.

На рис. 5 представлено изменение турбулентности в плоской камере сгорания по углу поворота коленчатого вала [18]. В основном процесс сгорания протекает после прохождения ВМТ по углу поворота коленчатого вала (ПКВ), где уровень турбулентности с ростом ПКВ уменьшается. Тогда при уменьшении времени достижения максимального давления сгорания процесс сгорания завершится при меньшем угле ПКВ и при более высоком уровне турбулентности, что обусловит увеличение турбулентной скорости распро-

странения пламени.

Максимальное давление сгорания определяется и термодинамическими параметрами процесса, такими как объем завершения сгорания V_{pz} в соответствии с уравнением состояния $P=MRT/V_{pz}$, где M – масса рабочего тела; R – газовая постоянная; T – температура.

Взаимосвязь ионного тока пламени с температурой описана в [19].

Зависимость максимума давления от объема завершения основной фазы сгорания для двух скоростных режимов и различных добавок водорода представлена на рис. 6.

Полученная зависимость показывает рост давления P_z при уменьшении объема завершения сгорания. При этом изменение скоростного режима и количество добавляемого газообразного водорода не оказывают влияние на характер этой зависимости. В соответствии

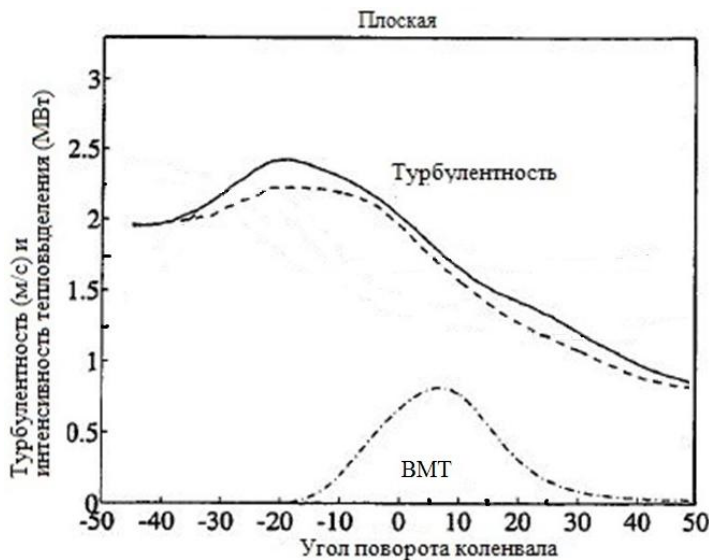


Рис. 5. Турбулентность и скорость тепловыделения в интервале угла поворота коленчатого вала (ПКВ) от -50 до 50 градусов относительно верхней мертвой точки (ВМТ): сплошная линия – турбулентность вдоль оси X, пунктирная – вдоль оси Y

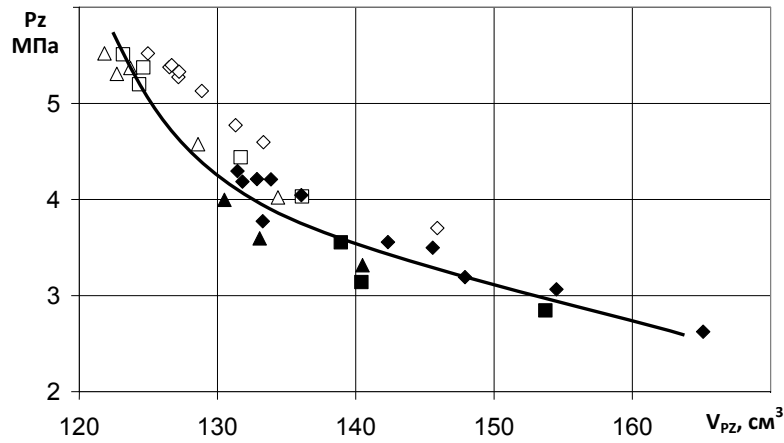


Рис. 6. График зависимости максимума давления от объема завершения основной фазы:
 $n=600 \text{ мин}^{-1}$, g_{H_2} : \blacklozenge – 0 %, \blacksquare – 3 %, \blacktriangle – 5 %;
 $n=900 \text{ мин}^{-1}$, g_{H_2} : \diamond – 0 %, \square – 3 %, \triangle – 5 %

с зависимостями времени достижения максимального давления сгорания τ_{Pz} , представленными на рис. 4, объем завершения сгорания определяется скоростью распространения пламени, зависящей от скоростного режима и количества добавляемого газообразного водорода.

Следовательно, для обобщения результатов изменения максимального давления сгорания в зависимости от скоростного режима работы двигателя и физико-химического состава смеси лучше использовать в качестве определяющего параметра ионный ток в пламени,

обусловленный протеканием химической ионизации в зоне турбулентного горения.

В [7; 8; 15] показано, что ионный ток, определяемый химической ионизацией в пламени, отражает характеристики распространения пламени, в том числе и интенсивность протекания химических реакций в зоне турбулентного горения. Следовательно, изменение ионного тока отражает и изменение давления в камере сгорания.

На рис. 7 и рис. 8 показано изменение максимального давления сгорания и давления при регистрации ионного тока в зависимости от величины ионного тока.

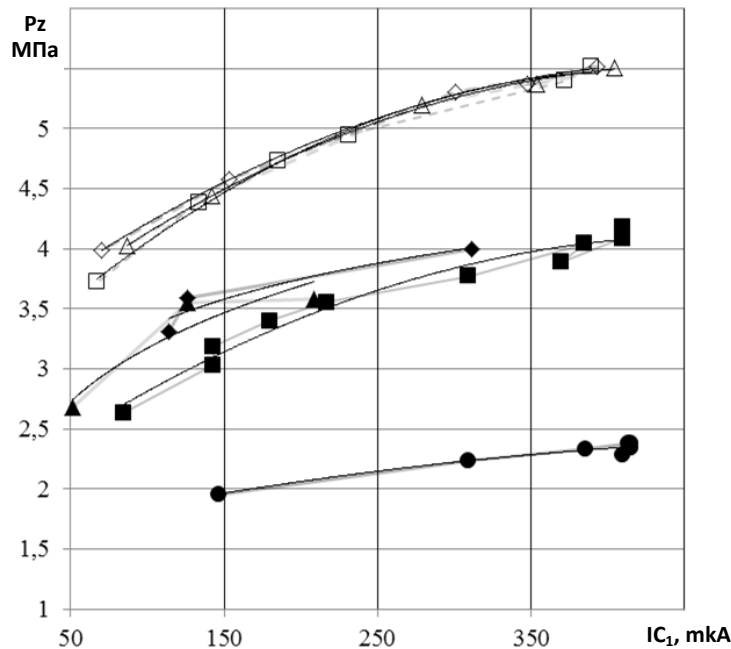


Рис. 7. Изменение максимального давления сгорания и P_{ion} в зависимости от добавок водорода при работе установки в режиме 900 и 600 об/мин и степени сжатия $\varepsilon=5,9$ (\square – $g_{H_2}=0$ %, \triangle – $g_{H_2}=3$ %, \diamond – $g_{H_2}=5$ %, o – P_{ion}) для частот вращения коленчатого вала $n=900$ (темные значки) и $n=600$ (светлые значки) мин^{-1} и степеней сжатия $\varepsilon=5,9$ и $\varepsilon=7$

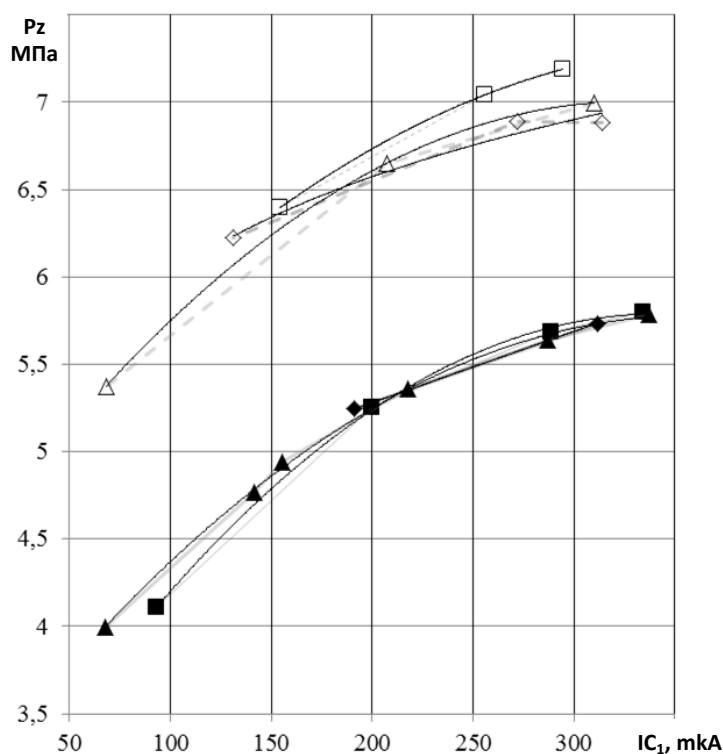


Рис. 8. Изменение максимального давления сгорания в зависимости от добавок водорода при работе установки на режимах $n=900$ и 600 мин^{-1} и степени сжатия $\varepsilon=7$ ($\square - g_{H_2}=0 \%$, $\Delta - g_{H_2}=3 \%$, $\diamond - g_{H_2}=5 \%$) для частот вращения коленчатого вала $n=900$ (темные значки) и $n=600$ (светлые значки) мин^{-1} и степеней сжатия $\varepsilon=5,9$ и $\varepsilon=7$

Изменение P_z и P_{ion} в зависимости от величины ионного тока имеет одинаковый характер: при возрастании ионного тока со 150 до 380 мкА P_z и P_{ion} увеличиваются на 20–22 % независимо от скоростного режима и добавки водорода.

Расслоение кривых при скоростных режимах $n=600$ и 900 мин^{-1} происходит из-за увеличения объема сгорания при росте угла ПКВ, соответствующего окончанию процесса сгорания при увеличении частоты вращения коленчатого вала.

Полученное расслоение зависимостей для условий проведенных экспериментов обобщается выражением

$$P_{600} = P_{900} + \left(\frac{900}{600} \right)^{0,85} .$$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Проанализированы зависимости максимального давления сгорания ТВС от состава смеси при горении бензовоздушной смеси с добавками водорода в камере сгорания переменного объема.

Рассмотрены основные характеристики сгорания: время, объем, турбулентность, частота вращения коленчатого вала, определяющие изменение величину максимального давления сгорания ТВС.

2. Определена взаимосвязь максимального давления сгорания, определяющего эффективность тепловыделения в цилиндре двигателя, с величиной ионного тока, отражающей интенсивность химических реакций горения.

3. Полученные экспериментальные зависимости могут быть представлены в виде полинома 2-го порядка.

4. Получена эмпирическая математическая зависимость, связывающая максимальное давление сгорания и частоту вращения коленчатого вала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Орлин А.С., Круглов М.Г. Двигатели внутреннего сгорания. Устройство и работа поршневых и комбинированных двигателей. Изд. 4-е. перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1990. 289 с.
- Вибе И.И. Новое о рабочем цикле двигателя. М.: Машгиз, 1962. 271 с.
- Шароглазов Б.А., Фарафонов М.Ф., Клементьев В.В. Двигатели внутреннего сгорания: теория, моделирование и расчёт процессов. Челябинск: ЮУрГУ, 2006. 382 с.
- Li Y., Jia M., Chang Y., Kokjohn S.L., Reitz R.D. Thermodynamic energy and exergy analysis of three different engine combustion regimes // Applied Energy. 2016. Vol. 180. P. 849–858.
- Li H., Gatts H., Liu S., Wayne S., Clark N., Mather D. An Experimental Investigation on the Combustion Process of a Simulated Turbocharged SI Natural Gas Engine Operated on Stoichiometric Mixture // Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 2017. Vol. 140. № 9. P. 091504.
- Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. М.: Металлургия, 1968. 311 с.

7. Smolenskya N.M., Korneev N.V. Modelling of the Combustion Velocity in UIT-85 on sustainable Alternative Gas Fuel // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. 2017. Vol. 66. № 1. P. 012016.
8. Иноземцев Н.Н. Ионизация в ламинарных пламенах // Известия АН СССР. Отделение технических наук. Энергетика и автоматика. 1960. № 2. С. 59–66.
9. Andersson I. Cylinder Pressure and ionization current modelling for spark ignited engines. Doctoral thesis № 962. Linkoping, 2002. 93 p.
10. Smolenskya N.M. The Electrical Conductivity of the Flame Front, as a Characteristic of the Rate of heat Release and Composition if Gas Fuel in SI Engines // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 115. № 1. P. 012309.
11. Corcione F.E., Vaglieco B.M., Merola S.S. Evaluation of Knocking Combustion by an Ion Current System and Optical Diagnostics of Radical Species // The Proceedings of the International symposium on diagnostics and modeling of combustion in internal combustion engines. 2004. Vol. 2005. P. 487–495.
12. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V. Modelling the average velocity of propagation of the flame front in a gasoline engine with hydrogen additives // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 115. № 1. P. 012016.
13. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V. Increase in the thermodynamic efficiency of the working process of spark-ignited engines on natural gas with the addition of hydrogen // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 121. № 5. P. 052009.
14. Шайкин А.П., Ивашин П.В., Дерячев А.Д. Исследование взаимосвязи тока ионизации и максимального индикаторного давления при сгорании бензовоздушной смеси, обогащённой водородом // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2017. № 1. С. 30–35.
15. Ясников И.С., Ивашин П.В., Шайкин А.П. К вопросу о турбулентном распространении пламени в замкнутом объеме // Журнал технической физики. 2013. Т. 83. № 11. С. 39–43.
16. Shaikin A.P., Bobrovskij I.N., Deryachev A.D., Ivashin P.V., Galiev I.R., Tverdokhlebov A.Y. Use of Ionization Sensors to Study Combustion Characteristics in Variable Volume Chamber // GloSIC 2018: Proceedings 2018 Global Smart Industry Conference. 2018. P. 8570082.
17. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 352 с.
18. Johansson B., Olsson K. Combustion Chambers for Natural Gas SI Engines Part I: Fluid Flow and Combustion // SAE Technical Paper Series. 1990. № 950469. P. 1–15.
19. Шайкин А.П., Галиев И.Р. О связи хемионизации пламени температурой и давлением в камере сгорания переменного объёма // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2017. Т. 16. № 4. С. 91–100.
20. Шайкин А.П., Ивашин П.В., Галиев И.Р., Дерячев А.Д. Характеристики распространения пламени и их влияние на образование несгоревших углеводородов и оксида азота в отработавших газах при добавке водорода в топливно-воздушную смесь энергетических установок с искровым зажиганием. Самара: Самарский научный центр РАН, 2016. 203 с.

REFERENCES

1. Orlin A.S., Kruglov M.G. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya. Ustroystvo i rabota porshnevnykh i kombinirovannykh dvigateley* [Internal combustion Engines. Design and operation of piston and combined engines]. Izd. 4th pererab. i dop. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990. 289 p.
2. Vibe I.I. *Novoe o rabochem tsikle dvigatelya* [New about the working cycle of the engine]. Moscow, Mashgiz Publ., 1962. 271 p.
3. Sharoglazov B.A., Farafontov M.F., Klementev V.V. *Dvigateli vnutrennego sgoraniya: teoriya, modelirovanie i raschet protsessov* [Internal combustion Engines: theory, modeling and calculation of processes]. Chelyabinsk, YuUrGU Publ., 2006. 382 p.
4. Li Y., Jia M., Chang Y., Kokjohn S.L., Reitz R.D. Thermodynamic energy and exergy analysis of three different engine combustion regimes. *Applied Energy*, 2016, vol. 180, pp. 849–858.
5. Li H., Gatts H., Liu S., Wayne S., Clark N., Mather D. An Experimental Investigation on the Combustion Process of a Simulated Turbocharged SI Natural Gas Engine Operated on Stoichiometric Mixture. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2017, vol. 140, no. 9, p. 091504.
6. Stepanov E.M., Dyachkov B.G. *Ionizatsiya v plameni i elektricheskoe pole* [Ionization in the flame and the electric field]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 311 p.
7. Smolenskya N.M., Korneev N.V. Modelling of the Combustion Velocity in UIT-85 on sustainable Alternative Gas Fuel. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2017, vol. 66, no. 1, p. 012016.
8. Inozemtsev N.N. Ionization in laminar flames. *Izvestiya AN SSSR. Otdelenie tekhnicheskikh nauk. Energetika i avtomatika*, 1960, no. 2, pp. 59–66.
9. Andersson I. *Cylinder Pressure and ionization current modeling for spark ignited engines*. Doctoral thesis № 962. Linkoping, 2002. 93 p.
10. Smolenskya N.M. The Electrical Conductivity of the Flame Front, as a Characteristic of the Rate of heat Release and Composition if Gas Fuel in SI Engines. *IOP Conference Series Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 115, no. 1, p. 012309.
11. Corcione F.E., Vaglieco B.M., Merola S.S. Evaluation of Knocking Combustion by an Ion Current System and Optical Diagnostics of Radical Species. *The Proceedings of the International symposium on diagnostics and modeling of combustion in internal combustion engines*, 2004, vol. 2005, pp. 487–495.
12. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V. Modelling the average velocity of propagation of the flame front in a gasoline engine with hydrogen additives. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 115, no. 1, p. 012016.
13. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V. Increase in the thermodynamic efficiency of the working process of spark-ignited engines on natural gas with the addition of

- hydrogen. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 121, no. 5, p. 052009.
14. Shaykin A.P., Ivashin P.V., Deryachev A.D. The study of interrelationship of ionization current and maximum indicated pressure during the combustion of hydrogen rich gasoline-air mixture. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 1, pp. 30–35.
 15. Yasnikov I.S., Ivashin P.V., Shaikin A.P. On the turbulent propagation of a flame in a closed volume. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 58, no. 11, pp. 1587–1591.
 16. Shaikin A.P., Bobrovskij I.N., Deryachev A.D., Ivashin P.V., Galiev I.R., Tverdokhlebov A.Y. Use of Ionization Sensors to Study Combustion Characteristics in Variable Volume Chamber. *GloSIC 2018: Proceedings 2018 Global Smart Industry Conference*, 2018, p. 8570082.
 17. Varnatts Yu., Maas U., Dibbl R. *Gorenie. Fizicheskie i khimicheskie aspekty, modelirovanie, eksperimenty, obrazovanie zagryznyayushchikh veshchestv* [Combustion. Physical and chemical aspects, modeling, experiments, formation of pollutants and]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2006. 352 p.
 18. Johansson B., Olsson K. Combustion Chambers for Natural Gas SI Engines Part I: Fluid Flow and Combustion. *SAE Technical Paper Series*, 1990, no. 950469, pp. 1–15.
 19. Shaykin A.P., Galiev I.R. Relation between flame chemiionization and variable-volume combustion chamber temperature and pressure. *Vestnik Samarskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika, tekhnologii i mashinostroenie*, 2017, vol. 16, no. 4, pp. 91–100.
 20. Shaykin A.P., Ivashin P.V., Galiev I.R., Deryachev A.D. *Kharakteristiki rasprostraneniya plameni i ikh vliyanie na obrazovanie nesgorevshikh uglevodorodov i oksida azota v otrabotavshikh gazakh pri dobavke vodoroda v toplivno-vozdushnyuyu smes energeticheskikh ustanovok s iskrovyim zazhiganiem* [Characteristics of flame propagation and their influence on the formation of unburned hydrocarbons and nitrogen oxide in the exhaust gas, with the addition of hydrogen in the fuel-air mixture in power plants with spark-ignition]. Samara, Samarskiy nauchnyy tsentr RAN Publ., 2016. 203 p.

MAXIMUM COMBUSTION PRESSURE AND ITS RELATIONSHIP WITH THE CHARACTERISTICS OF COMBUSTION IN SPARK IGNITION ENGINES

© 2019

A.P. Shaikin, Doctor of Sciences (Engineering), Professor,
professor of Chair “Power Machines and Control Systems”

A.D. Deryachev, PhD (Engineering),

Engineer of Chair “Power Machines and Control Systems”

M.V. Sazonov, postgraduate student of Chair “Power Machines and Control Systems”

S.S. Khlopotkin, student of Chair “Power Machines and Control Systems”

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

Keywords: combustion; turbulence; combustion pressure; hydrogen addition; ion current; combustion engine; heat dissipation; combustion characteristics; chemical reaction intensity.

Abstract: The paper presents the results of the study of the possible relationship of the maximum combustion pressure characterizing the efficiency of heat dissipation with the main characteristics of combustion in piston internal combustion engines (ICE). During the experiments, to change the flame propagation characteristics, hydrogen in the amount of 3 % and 5 % of the mass fuel consumption was added to the air-fuel mixture, as well as the fluid turbulence was changed when using two crankshaft speed values. The authors determined the dependences of maximum combustion pressure P_{zmax} of the fuel-air mixture and the ion current flame intensity in the zone the most distant from the ignition plug on the composition of the fuel-air mixture with hydrogen additives during its combustion in a combustion chamber of variable volume. The addition of hydrogen leads to the decrease in the combustion time and the increase in the ion current intensity and the maximum combustion pressure of the fuel-air mixture. The authors considered the main combustion characteristics: time, ion current, volume at the moment of maximum pressure, turbulence, crankshaft speed, and their influence on the maximum combustion pressure. The study identified the relationship of the combustion pressure with the ion current reflecting the intensity of chemical reactions of combustion in the zone the most distant from the ignition plug, as well as with the volume of combustion completion. The experimental points are accurately connected by a single curve line. The obtained experimental dependences can be represented as a polynomial of the 2nd order. The authors identified the influence of turbulence change due to the change of crankshaft speed on maximum combustion pressure P_{zmax} .

The authors proposed the experimental mathematical relationship between the maximum combustion pressure and the crankshaft speed. Knowing the maximum combustion pressure on one speed range and using the obtained dependence, it is possible to predict the value of its variable for the whole interval of speed ranges of engine work.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК WO_3/rGO МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ ИТО

© 2019

А.В. Щегольков, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

А.В. Щегольков, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов (Россия)

Ключевые слова: оксид графена; электрохромные пленки; триоксид вольфрама; оптическая спектроскопия.

Аннотация: Современное материаловедение развивается в направлении создания функциональных материалов с регулируемыми свойствами и параметрами. Особое место занимают материалы с электроуправляемыми оптическими свойствами, так называемые электрохромные пленки. Электрохромные пленки могут найти широкое применение при создании нового поколения устройств как в различных сферах электроники, так и в области возобновляемой энергетики. Одним из возможных направлений улучшения технических характеристик электрохромных пленок с практической точки зрения является их модификация углеродными наноматериалами, в частности оксидом графена (GO) и восстановленным оксидом графена (rGO). Использование GO и rGO в качестве модификатора для электрохромных материалов обусловлено рядом уникальных особенностей, а именно низкой чувствительностью к воздействию ультрафиолетового излучения, химической инертностью, высокой удельной площадью поверхности, возможностью изменения зарядового состояния, а также повышенной электропроводимостью rGO.

Для получения электрохромных пленок использован метод спрей-пиролиза. Он позволяет получать композитные электрохромные пленки на основе наноразмерного триоксида вольфрама (WO_3), модифицированного rGO. Были исследованы электрохимические характеристики, а также изучено влияние rGO на эффективность работы электрохромных пленок. Электрохромные пленки WO_3/rGO обратимо окрашивались в фиолетовый цвет при напряжении $-2,1$ В, а также обладали эффектом повышения коэффициента светопропускания при положительном напряжении, равном $+2$ В. В процессе исследования были изучены спектральные свойства полученных нанокompозитных электрохромных пленок WO_3/rGO при различных значениях электрического потенциала, а также проведена оценка их стабильного циклирования в диапазоне напряжений от $-0,7$ до 1 В для трехэлектродной системы измерения потенциала. Было установлено, что управляемая активация электрохромных пленок WO_3/rGO , связанная с эффектом увеличения светопоглощения, находится в диапазоне напряжений от $-1,6$ до $-2,2$ В, а обратный эффект возможен в диапазоне от 0 до $+2$ В.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромные материалы (ЭМ) – это категория «умных» материалов, которые могут изменять свои оптические свойства (окрашиваться/обесцвечиваться) в результате воздействия электрического потенциала [1; 2]. Способность ЭМ отражать солнечное излучение в различных диапазонах оптического спектра благодаря электроуправляемому сигналу делает эти материалы коммерчески привлекательными для рынка новых технологий, в частности для устройств на основе ЭМ. Такие устройства могут использоваться в оптических приборах для контроля пропускания или поглощения светового излучения [2]. Таким образом, применение электрохромных устройств (ЭУ) можно рассматривать как энергосберегающие и энергоэффективные технологии, направленные на снижение потребления электроэнергии, необходимой для кондиционеров летом, и ее экономию в зимний период за счет уменьшения конвективных тепловых потерь. ЭУ обладают управляемыми оптическими характеристиками, что выражается в обратимых изменениях цвета. Это свойство ЭУ позволяет использовать их в качестве функциональных элементов устройств отображения информации, электрооптических модуляторов, оптических переключателей и других технических средств оптоэлектроники, где требуется низкое энергопотребление [3].

Из всех многообразных неорганических электрохромных соединений ученые наиболее часто исследуют WO_3 , который обладает рядом уникальных электро-

хромных свойств [4–6]. Высокая функциональность, эффективность окрашивания, химическая стабильность, хороший эффект памяти и срок службы делают WO_3 универсальным для практического применения. Кроме того, нанокристаллические пленки на основе WO_3 характеризуются быстрым реагированием на управляющее воздействие [7; 8], однако после многократного использования происходят изменения в структуре, что в некоторой степени влияет на эффективность работы [9; 10]. Электрохромные пленки на основе WO_3 темно-синего цвета, они способны сохранять цвет в течение нескольких часов после снятия электрического потенциала (эффект памяти) [11; 12].

Развитие тонкопленочной технологии позволяет получать различные конфигурации электрохромных пленок [10; 11]. Существует широкий выбор методов получения электрохромных пленок WO_3 , например химическое осаждение из паровой фазы [1], вакуумное испарение [2], механическое напыление [8], золь-гель метод [5] и др. Однако отсутствует универсальная технология, удовлетворяющая всем существующим требованиям. В настоящее время магнетронное напыление [11] является коммерческой технологией, которая используется для получения пленок WO_3 , но из-за высокой стоимости и низкой производительности данный метод не нашел широкого распространения [4]. Золь-гель метод является недорогой, а также несложной для реализации технологией, однако на современном этапе при применении этого метода возникают некоторые проблемы,

такие как неоднородность пленки и плохая воспроизводимость процесса.

Формирование однородных нанокompозитных пленок WO₃ на токопроводящих подложках все еще остается проблемой [13–15], связанной в первую очередь с адгезией электрохромного материала к поверхности электрода. Отметим, что существует небольшое число научных работ, посвященных возможности получения нанокompозитных пленок с использованием наноструктурных модифицированных составов, в частности графеносодержащих материалов. Функциональные возможности ЭУ непосредственно зависят от свойств электрохромной пленки [16–18], размера активных компонентов, морфологии пленки, пористости; материалы с такими свойствами возможно создавать благодаря различным методам и техникам получения тонких пленок.

Цель работы – получение различных модификаций электрохромных пленок WO₃/rGO на прозрачной подложке ITO ((In₂O₃)_{0,9}–(SnO₂)_{0,1}) с заданными характеристиками методом спрей-пиролиза.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод спрей-пиролиза основан на формировании на поверхности прозрачного электрода (подложки) тонкого слоя электрохромных частиц в результате мелкодисперсного напыления состава WO₃/rGO при высоком давлении. Метод спрей-пиролиза позволяет получать пленки из дисперсных электрохромных составов, включающих наночастицы с различными характеристиками, что приводит к формированию многослойных структур. Покрытия, полученные этим методом, могут обрабатываться высокотемпературным закаливанием, что обеспечивает механическую прочность. Электрохромные пленки, полученные в работе, имели пористые структуры и в основном состояли из смеси наночастиц, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Метод адаптирован к использованию наноструктурных жидкофазных составов и позволяет: 1) работать с наночастицами любого размера или типа элек-

трохромного материала; 2) контролировать различные параметры, такие как количество слоев и пористость пленки, путем изменения концентрации наночастиц; 3) работать со смесями разных типов наночастиц для контроля оптических свойств образца.

Для получения гомогенной суспензии на основе наночастиц WO₃ (чистота 99,5 %, размер частиц в диапазоне 50–100 нм, Sigma-Aldrich, Германия) производилось диспергирование в деионизированной воде с содержанием наночастиц WO₃ 0,1 г/мл. Далее полученный состав обрабатывался ультразвуковым излучением с применением ультразвукового излучателя UP200S (Германия) в течение 30 минут. После чего в состав WO₃·H₂O добавляли разное количество GO (2,5; 5; 7,5 %) и обрабатывали ультразвуком в течение 5 минут. В результате были получены составы WO₃·H₂O/GO с различным соотношением GO в суспензии, которые показали высокую гомогенность. Готовые электрохромные составы хранились в закрытом от попадания солнечного излучения месте.

Для того чтобы нанести полученный электрохромный состав на поверхность подложки, образцы электродов ITO были разрезаны на небольшие по размерам части – 200×80 мм. После этого на каждый образец наносился электрохромный состав таким образом, чтобы токопроводящий слой ITO находился между стеклом и электрохромной пленкой. Процесс нанесения пленки представлен на рис. 1.

Электрохромный состав на основе WO₃·H₂O/GO_x (x – процентное содержание GO) формировался на тщательно очищенной поверхности «стекло/ITO-электрод» за счет напыления спрея под высоким давлением. В процессе нанесения электрохромного слоя стеклянная подложка на основе ITO-электрода фиксировалась на плоской подставке для более плотного контакта нагреваемой поверхности электротермической установки с поверхностью «стекло/ITO-электрод». При этом поверхность электрода нагревалась до 120 °С, нагрев ограничивался интервалом времени, равным 300 с. Процесс напыления форсункой из резервуара, наполненного

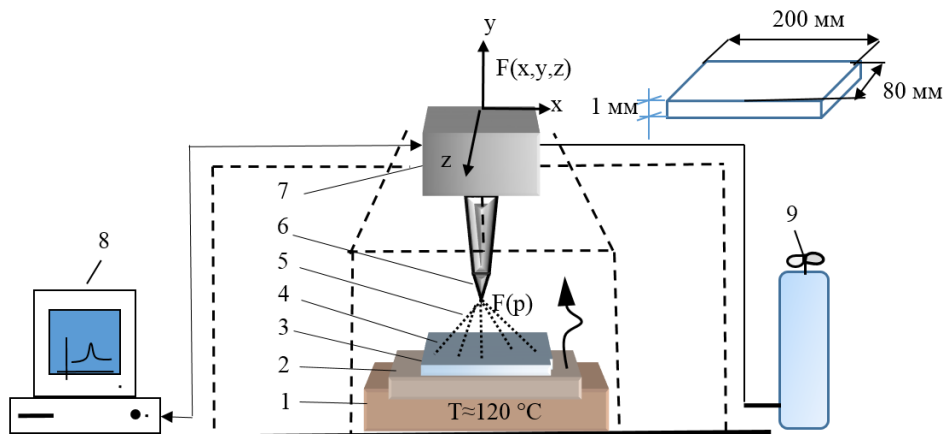


Рис. 1. Установка для напыления электрохромной пленки:

- 1 – электронагреватель; 2 – подставка для фиксации стеклянной подложки;
- 3 – подложка из стекла; 4 – ITO-электрод; 5 – электрохромный состав;
- 6 – форсунка спрей-машины; 7 – емкость для электрохромного состава;
- 8 – ЭВМ для управления процессом нанесения; 9 – баллон, наполненный аргонem

электрохромным составом, происходил по заданным координатам в трех проекциях (x , y , z) с возможностью формирования одно- и многослойной наноструктурной пленки (толщина одного слоя ~14 нм). Подложка, на которую наносился спрей, имела размеры $0,08 \times 0,2 \times 1$ мм.

На следующем этапе получения электрохромной пленки образец помещался в вакуумно-сушильный шкаф при температуре 400 °С для закаливания поверхности прозрачного электрода с целью придания лучшей адгезии к ITO-электроду и повышения механических свойств, а также для доведения оксида графена до восстановленного состояния (rGO) при данной температуре. В результате были получены пленки WO₃/rGO _{x} на поверхности прозрачного ITO-электрода.

Электрохимический анализ полученных образцов электрохромных пленок производился с помощью потенциостата PalmSens 4 (Голландия) методом ЦВА с использованием стандартной трехэлектродной схемы измерения электродного потенциала при нормальных комнатных условиях. Для исследования электрохимических процессов на поверхности пленки была использована трехэлектродная ячейка. На рис. 2 приведена схема исследования электрохимических характеристик образцов WO₃/rGO _{x} ($x=2,5...7,5$ %).

Рабочий электрод (РЭ) – электрохромная пленка WO₃/rGO _{x} ($x=2,5...7,5$ %), в качестве противоэлектрода (ПЭ) использовалась платиновая проволока, а электродом сравнения (СЭ) был хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl в 3М KCl).

Для формирования трехэлектродной схемы электрохимических измерений рабочий электрод, нанесенный на подложку ITO, контактирует с кислотой 0,01 М H₂SO₄, другая сторона подложки крепится на специальном фиксаторе при помощи винта.

Разность потенциалов прикладывается между рабочим электродом и электродом сравнения, а отклик, такой как перенос заряда или ток, измеряется между рабочим электродом и противоэлектродом. Активация пленок осуществлялась линейным потенциалом, который активировал и восстанавливал WO₃, окрашивание пленки оценивалось по вольтамперограммам, полученным в диапазоне потенциалов от -0,7 до 1 В с помощью электрода сравнения Ag/AgCl в 3 М KCl.

Другим методом исследования электрохромных свойств полученных образцов являлась оптическая спектроскопия. Светопропускание образцов определялось с помощью измерительной системы компании “Avantes” (Голландия), состоящей из источника света AvaLight-DHc и спектрометра AvaSpec-ULS2048CL-EVO-RS, как показано на рис. 3.

Исследование структуры и морфологии полученных образцов производилась на сканирующем электронном микроскопе Jeol JAMP-9510F (Япония). СЭМ изображения были получены по обнаруженным электронам, которые испускал образец электрохромной пленки WO₃/rGO_{7,5%}.

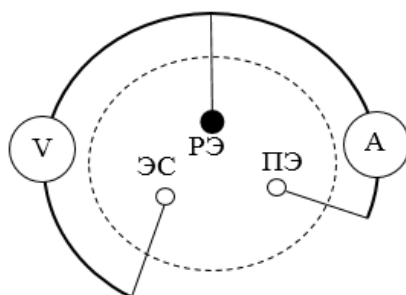


Рис. 2. Трехэлектродная схема исследования электрохромных пленок: РЭ – стекло-ITO/WO₃/rGO; ПЭ – Pt-проволока; ЭС – Ag/AgCl в 3МКCl

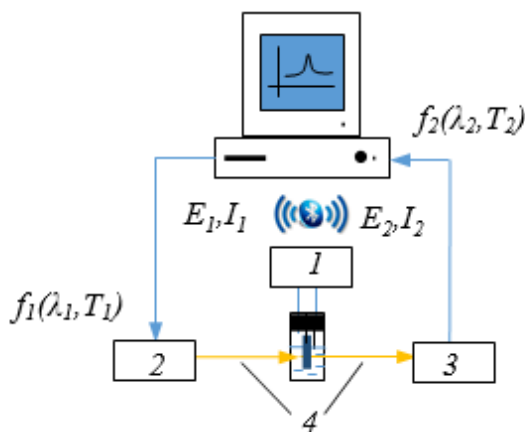


Рис. 3. Схематическое изображение измерительной системы для спектроскопического анализа: 1 – потенциостат; 2 – источник света; 3 – спектрометр; 4 – оптоволоконно

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На СЭМ (рис. 4) выделена область, включающая в себя все компоненты электрохромной пленки, полученной в результате напыления электрохромного состава. Изображение нанокомпозитных пленок WO₃/rGO на поверхности ITO-электрода показаны на рис.4 а, Sp2 и Sp3 карта элементного состава представлена на рис.4 б. Нанокомпозитные пленки WO₃/rGO имеют пористую структуру, что благоприятно способствует накоплению ионов и распределению заряда. По рис. 4 возможно выявить образование пористой структуры образца.

Обратимая катодная реакция процесса окрашивания электрохромной пленки происходила на поверхности рабочего электрода. Минимальным значением, необходимым для возникновения электрохимической реакции с изменением цвета, был потенциал $E=-0,2$, а при $E=1$ В электрохромная пленка возвращалась в исходное состояние (в данном случае напряжения приводятся относительно электрода сравнения). Множественные анодные (окислительные) пики тока были определены для всех образцов. Два высоких пика анодного тока наблюдаются в диапазоне анодного потенциала от $-0,6$ до $-0,4$ В (рис. 5). Происхождение циклической активации, скорее всего, связано с природой пленок, которые ограничивают диффузию ионов, поскольку ни структура поверхности, ни толщина не были изменены после активации.

Максимально возможное значение светопропускания электрохромных пленок было зафиксировано при $U_{\max}=+2$ В, а минимальное значение светопропускания $U_{\min}=-2,2$ В, в этом случае материал окрашивался в фиолетовый цвет (рис. 6). После снятия напряжения электрохромная пленка восстанавливалась до исходного, т.е. обесцвеченного состояния около 30 минут при полном изменении зарядового состояния. Наименьшим интервалом времени для восстановления материала было 70 с, которое соответствовало напряжению 1 В; в случае с модифицированными образцами время восстановления составило 30 с, что можно объяснить лучшей электропроводностью пленки.

Результаты измерений показали, что при более высоком приложенном потенциале происходила максимальная инжекция зарядов, вводимых в структуру пленки, а следовательно, отмечались более высокие оптические плотности по сравнению с результатами, представленными в [19–21]. В ходе исследований полученные образцы показали улучшенную модуляцию окрашивания пленки в видимом диапазоне для rGO/ITO, а на коротких длинах волн – для WO₃/ITO. На рис. 6 видно, что образец WO₃/ITO достигает максимального светопропускания при $\lambda=450$ нм – более 15% после окрашивания. Данная длина волны соответствует синему цвету.

Для rGO/ITO были получены спектры поглощения и пропускания (рис. 7). Контроль оптических свойств в данном случае осуществлялся при помощи электроуправляемого сигнала в виде потенциала на поверхности пленки с изменяемым шагом 0,1 В от 0 до +2,1 В.

Таким образом, на рис. 7 видно, что светопропускание rGO_{7,5%} изменяется с помощью анодного напряжения, т. е. в отличие от катодной реакции, происходящей в структуре WO₃ с переходом в окрашенное состояние, этот эффект способствует увеличению светопропускания. В данном случае максимально возможное значение светопропускания лежит в видимой области и соответствует значению 55%, а при отсутствии напряжения значение светопропускания равно 40%. Такой эффект возможен благодаря образованию на поверхности rGO_{7,5%} функциональных групп, которые могут изменять свое состояние в результате окислительно-восстановительных реакций.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Полученные методом спрей-пиролиза при температуре отжига 400 °С нанокомпозитные пленки WO₃/rGO различной модификации показали стабильную работу при разном электрохимическом потенциале от $-0,7$ до 1 В (для трехэлектродной системы). Установлено, что с повышением концентрации GO до 7,5% в составе водной суспензии наноразмерного WO₃ и с формированием

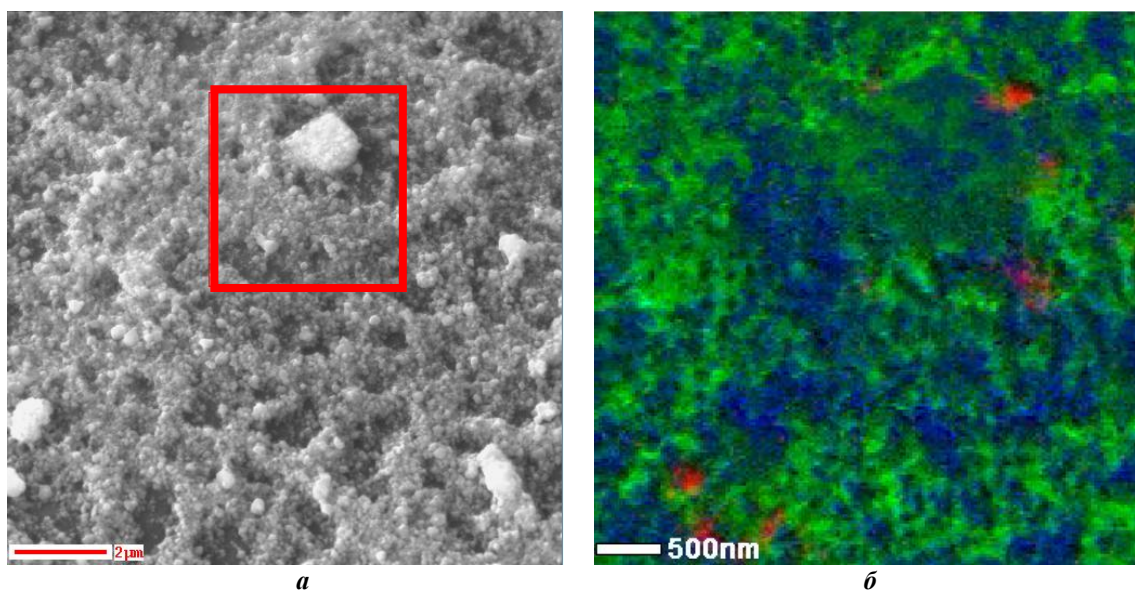


Рис. 4. СЭМ электрохромная пленка ITO-WO₃/rGO (при 400 °С, вакуум):
а – СЭМ, 2 мкм; б – Sp2 и Sp3 карта элементного состава, 500 нм

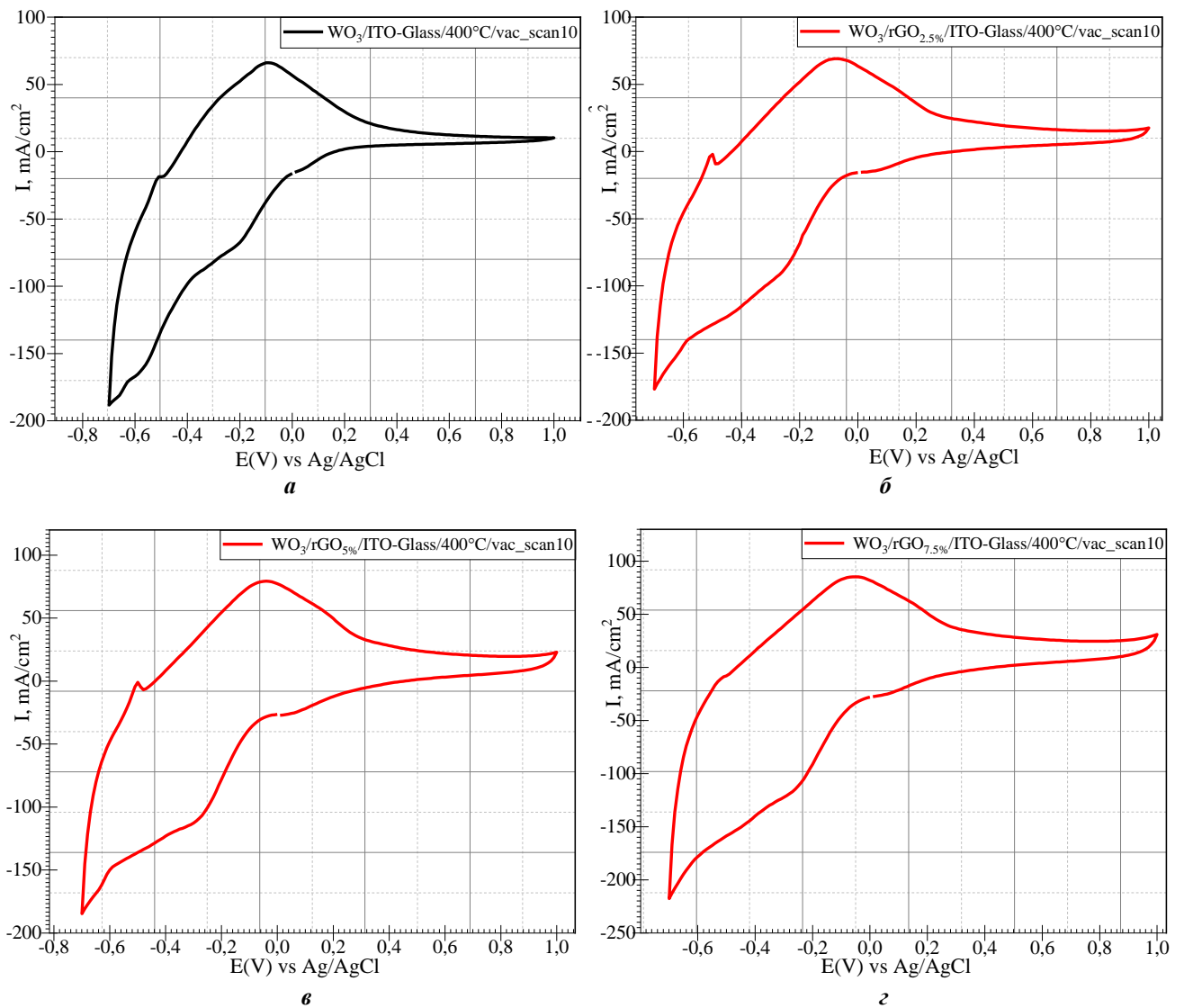


Рис. 5. Трехэлектродная схема исследования электрохромных пленок: РЕ – стекло-ITO/WO₃/rGO; ПЭ – Pt-проволока; ЭС – Ag/AgCl в 3МKCl: **а** – WO₃/rGO_{0%}/ITO-стекло/400 °С; **б** – WO₃/rGO_{2.5%}/ITO-стекло/400 °С; **в** – WO₃/rGO_{5%}/ITO-стекло/400 °С; **г** – WO₃/rGO_{7.5%}/ITO-стекло/400 °С

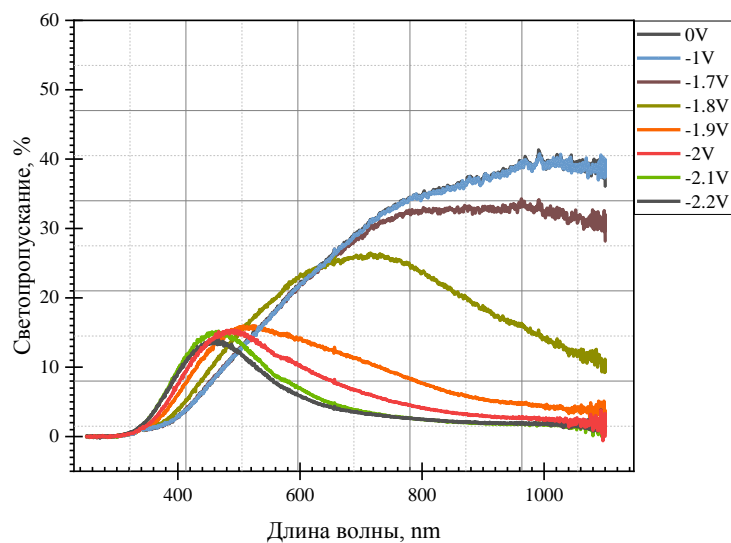


Рис. 6. Зависимость оптического поглощения света от длины волны для ITO-стекло/WO₃/rGO_{7.5%}

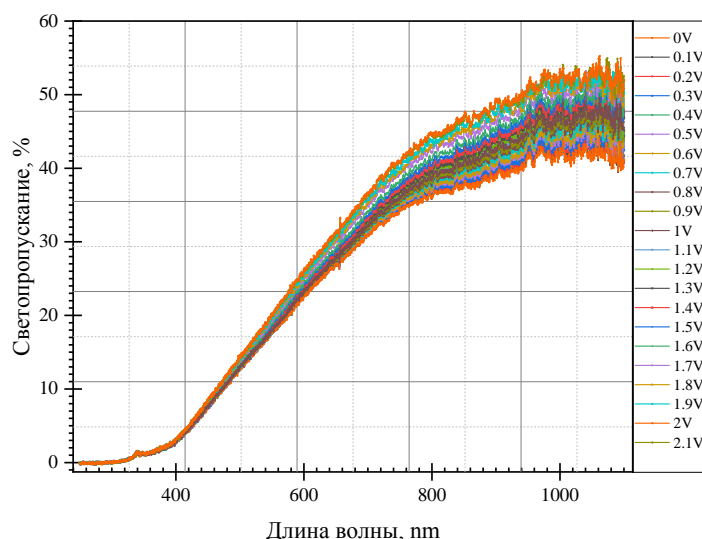


Рис. 7. Зависимость оптического поглощения света от длины волны для ITO-стекло/WO₃/rGO_{7,5%} в диапазоне напряжений от 0 до +2,1 В

электрохромной пленки на поверхности токопроводящего ITO-электрода, наблюдалось увеличение толщины пленки с более высокой плотностью покрытия, т. е. более лучшей механической прочностью, адгезией к поверхности ITO-электрода, но меньшим коэффициентом светопропускания при отрицательном потенциале. В случае же с максимально возможным положительным потенциалом, равным +2 В, наблюдался эффект «обесцвечивания» электрохромной пленки WO₃/rGO, т. е. повышение светопропускания исследуемого образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Granqvist C.G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. 633 p.
2. Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. Electrochromism and electrochromic devices. New York: Cambridge University Press, 2007. 483 p.
3. Lampert C.M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2003. Vol. 76. № 4. P. 489–499.
4. Ge C., Wang M., Hussain S., Xu Z., Liu G., Qiao G. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO₃ thin films: Effect of crystallinity // Thin solid Films. 2018. Vol. 653. P. 199–125.
5. Zhang G., Lu K., Zhang X., Yuan W., Shi M., Ning H., Tao R., Liu X., Yao R., Peng J. Effects of Annealing Temperature on Optical Films Gap of Sol-gel Tungsten Trioxide Films // Micromachines. 2018. Vol. 9. № 8. P. 377–386.
6. Wang W., Peelaers H., Shen J.-X., Walle C.G. Carrier-induced absorption as a mechanism for electrochromism in tungsten trioxide // MRS Communications. 2018. Vol. 8. № 3. P. 926–931.
7. Louloudakis D., Thongpan W., Mouratis K., Koudoumas E., Kiriakidis G., Singiai P. Novel Spark Method for Deposition of Metal Oxide Thin Films: Deposition of Hexagonal Tungsten Oxide // Physica Status Solidi A. 2019. Vol. 216. № 7. P. 513–519.
8. Buch R.V., Rawal S.K., Chawla A.K. Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sputter Deposited Tungsten Oxide Films in Argon-Helium Atmosphere // European Journal of Scientific Research. 2018. Vol. 148. № 2. P. 249–257.
9. Hincheeranum W., Chananonawathorn C., Horprathum M., Eiamchai P., Limwichean S., Pattansetakul V., Aimpanakit K. Omnidirectional antireflection and electrochromic properties of WO₃ nanorods prepared by oblique angle deposition // AIP Conference Proceedings. 2010. P. 6423–6429.
10. Li Y., McMaster W.A., Wei H., Chen D., Caruso R.A. Enhanced Electrochromic Properties of WO₃ Nanotree-like Structures Synthesized via a Two-Step Solvothermal Process showing Promise for Electrochromic window Application // ACS Applied Nano Materials. 2018. Vol. 1. № 6. P. 2552–2558.
11. Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques // Materials today: Proceedings. 2016. Vol. 3. № 6. P. 1429–1437.
12. Ren Y., Zhou X., Wang Q., Zhao G. Combined redox and plasmonic electrochromic effects in WO₃/ITO double-layer films // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2018. Vol. 85. № 3. P. 732–742.
13. Klisch M. 12-tungstosilicic acid (12-TSA) as a tungsten precursor in alcoholic solution for deposition of xWO₃-1-x-SiO₂ thin films (x<0.7) exhibiting electrochromic coloration ability // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1998. Vol. 12. № 1. P. 21–33.
14. Li D., Wu G., Gao G., Shen J., Huang F.-Q. Ultrafast coloring-bleaching performance of nanoporous WO₃-SiO₂ gasochromic films doped with Pd catalyst // ACS Applied Materials and Interfaces. 2011. Vol. 3. № 12. P. 4573–4579.
15. Saygin-Hinczewski D., Hinczewski M., Sorar I., Tepehan F.Z., Tepehan G.G. Modeling the optical properties of WO₃ and WO₃-SiO₂ thin films // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. Vol. 92. № 8. P. 821–829.
16. Xu X.Q., Shen H., Xiong X.Y. Gasochromic effect of sol-gel WO₃-SiO₂ films with evaporated platinum

- catalyst // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 415. № 1-2. P. 290–295.
17. Jellison G.E., Modine F.A. Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // *Applied Physics Letters*. 1996. Vol. 69. № 3. P. 371–373.
 18. Naseri N., Azimirad R., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of nanocrystalline tungsten oxide concentration on surface properties of dip-coated hydrophilic WO₃-SiO₂ thin films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007. Vol. 40. № 7. P. 2089–2095.
 19. Yoo S.J., Lim J.W., Sung Y.-E., Jung Y.H., Choi H.G., Kim D.K. Fast switchable electrochromic properties of tungsten oxide nanowire bundles // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. № 17. P. 173126.
 20. Khalifa Z., Aly M., Abound A.A. Effects of annealing on structural, optical and electrical properties of WO₃ films deposited by Sol-gel Technique // *International Research Journal of Nanomaterials*. 2013. Vol. 1. № 1. P. 1–11.
 21. Hočevar M., Bogati S., Georg A., Opara U., Krašovec A. Photoactive layer in photochromic glazing // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017. Vol. 171. P. 85–90.
- REFERENCES**
1. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam, Elsevier Science, 1995, 633 p.
 2. Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. *Electrochromism and electrochromic devices*. New York, Cambridge University Press, 2007, 483 p.
 3. Lampert C.M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, vol. 76, no. 4, pp. 489–499.
 4. Ge C., Wang M., Hussain S., Xu Z., Liu G., Qiao G. Electron transport and electrochromic properties of sol-gel WO₃ thin films: Effect of crystallinity. *Thin Solid Films*, 2018, vol. 653, pp. 199–125.
 5. Zhang G., Lu K., Zhang X., Yuan W., Shi M., Ning H., Tao R., Liu X., Yao R., Peng J. Effects of Annealing Temperature on Optical Films Gap of Sol-gel Tungsten Trioxide Films. *Micromachines*, 2018, vol. 9, no. 8, pp. 377–386.
 6. Wang W., Peelaers H., Shen J.-X., Walle C.G. Carrier-induced absorption as a mechanism for electrochromism in tungsten trioxide. *MRS Communications*, 2018, vol. 8, no. 3, pp. 926–931.
 7. Louloudakis D., Thongpan W., Mouratis K., Koudoumas E., Kiriakidis G., Singai P. Novel Spark Method for Deposition of Metal Oxide Thin Films: Deposition of Hexagonal Tungsten Oxide. *Physica Status Solidi A*, 2019, vol. 216, no. 7, pp. 513–519.
 8. Buch R.V., Rawal S.K., Chawla A.K. Structural, Optical and Electrochromic Properties of Sputter Deposited Tungsten Oxide Films in Argon-Helium Atmosphere. *European Journal of Scientific Research*, 2018, vol. 148, no. 2, pp. 249–257.
 9. Hinceeranam W., Chananonawathorn C., Horprathum M., Eiamchai P., Limwichean S., Pattansetukul V., Aimpanakit K. Omnidirectional antireflection and electrochromic properties of WO₃ nanorods prepared by oblique angle deposition. *AIP Conference Proceedings*, 2010, pp. 6423–6429.
 10. Li Y., McMaster W.A., Wei H., Chen D., Caruso R.A. Enhanced Electrochromic Properties of WO₃ Nanotree-like Structures Synthesized via a Two-Step Solvothermal Process showing Promise for Electrochromic window Application. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, vol. 1, no. 6, pp. 2552–2558.
 11. Buch V.R., Chawla A.K., Rawal S.K. Review on electrochromic property for WO₃ thin films using different deposition techniques. *Materials today: Proceedings*, 2016, vol. 3, no. 6, pp. 1429–1437.
 12. Ren Y., Zhou X., Wang Q., Zhao G. Combined redox and plasmonic electrochromic effects in WO₃/ITO double-layer films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, vol. 85, no. 3, pp. 732–742.
 13. Klisch M. 12-tungstosilicic acid (12-TSA) as a tungsten precursor in alcoholic solution for deposition of xWO₃·(1-x)SiO₂ thin films (x<0.7) exhibiting electrochromic coloration ability. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, vol. 12, no. 1, pp. 21–33.
 14. Li D., Wu G., Gao G., Shen J., Huang F.-Q. Ultrafast coloring-bleaching performance of nanoporous WO₃-SiO₂ gasochromic films doped with Pd catalyst. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2011, vol. 3, no. 12, pp. 4573–4579.
 15. Saygin-Hinczewski D., Hinczewski M., Sorar I., Tepehan F.Z., Tepehan G.G. Modeling the optical properties of WO₃ and WO₃-SiO₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, vol. 92, no. 8, pp. 821–829.
 16. Xu X.Q., Shen H., Xiong X.Y. Gasochromic effect of sol-gel WO₃-SiO₂ films with evaporated platinum catalyst. *Thin Solid Films*, 2002, vol. 415, no. 1-2, pp. 290–295.
 17. Jellison G.E., Modine F.A. Parametrization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Applied Physics Letters*, 1996, vol. 69, no. 3, pp. 371–373.
 18. Naseri N., Azimirad R., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of nanocrystalline tungsten oxide concentration on surface properties of dip-coated hydrophilic WO₃-SiO₂ thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, vol. 40, no. 7, pp. 2089–2095.
 19. Yoo S.J., Lim J.W., Sung Y.-E., Jung Y.H., Choi H.G., Kim D.K. Fast switchable electrochromic properties of tungsten oxide nanowire bundles. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, no. 17, p. 173126.
 20. Khalifa Z., Aly M., Abound A.A. Effects of annealing on structural, optical and electrical properties of WO₃ films deposited by Sol-gel Technique. *International Research Journal of Nanomaterials*, 2013, vol. 1, no. 1, pp. 1–11.
 21. Hočevar M., Bogati S., Georg A., Opara U., Krašovec A. Photoactive layer in photochromic glazing. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, vol. 171, pp. 85–90.

**OBTAIN OF NANOCOMPOSITE ELECTROCHROMIC FILMS WO₃ / rGO
BY THE METHOD OF SPRAY-PYROLYSIS ON GLASS ITO SUBSTRATES**

© 2019

A.V. Shchegolkov, postgraduate student of Chair “Equipment and Technology of Production of Nanoproducts”

A.V. Shchegolkov, PhD (Engineering),

assistant professor of Chair “Equipment and Technology of Production of Nanoproducts”

Tambov State Technical University, Tambov (Russia)

Keywords: graphene oxide; electrochromic films; tungsten trioxide; optical spectroscopy.

Abstract: Modern materials science is developing in the direction of creating functional materials with adjustable properties and parameters. A special place is occupied by materials with electrically controlled optical properties, the so-called electrochromic films. These films can be widely used for the implementation of a new generation of devices, both in various fields of electronics and in the field of renewable energy. From a practical point of view, one of the possible ways to increase the technical characteristics of electrochromic films is the possibility of their modification by carbon nanomaterials, and in particular graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO). The use of GO and rGO as a modifier for electrochromic materials is due to a number of unique features, namely: low sensitivity to ultraviolet radiation, chemical inertness, high specific surface area, the ability to change the charge state, as well as increased conductivity rGO.

The method of spray-pyrolysis was the main work. The presented method allows to obtain composite electrochromic films based on nanoscale tungsten trioxide (WO₃) modified rGO. The electrochemical characteristics were investigated, and the effect of rGO on the performance of electrochromic films was also studied. WO₃/rGO electrochromic films were reversibly stained purple at a voltage of -2.1 V, and also had the effect of increasing the light transmission coefficient at a positive voltage of $+2$ V and restoring in the absence of electric potential. In the course of the study, the spectral properties of the obtained WO₃ / rGO nanocomposite electrochromic films with different values WO₃/rGO of the electric potential were studied, and their stable cycling in the voltage range from -0.7 to 1 V was evaluated for a three-electrode potential measurement system. It was found that the controlled activation of electrochromic films WO₃/rGO associated with the effect of increasing light absorption is in the voltage range from -1.6 V to -2.2 V, and with the opposite effect lies in the range from 0 V to $+2$ V.

НАШИ АВТОРЫ

Амосов Александр Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.

Адрес: Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

Тел.: (846) 242-28-89

E-mail: egundor@yandex.ru

Астафуров Сергей Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4.

Тел.: 8 999 495-09-78

E-mail: svastafurov@gmail.com

Астафурова Елена Геннадьевна, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4.

Тел.: 8 903 913-23-39

E-mail: elena.g.astafurova@gmail.com

Башмур Кирилл Александрович, старший преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса». Института нефти и газа.

Адрес: Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, Свободный пр-т, 82, строение 6.

E-mail: kozhyhov@gmail.com

Вымпина Юлия Николаевна, аспирант Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики.

Адрес: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.

Тел.: (3822) 70-17-77

E-mail: xyulashax@mail.ru

Громов Виктор Евгеньевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля.

Адрес: Сибирский государственный индустриальный университет, 654006, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.

Тел.: (3843) 78-43-66

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Дерячев Александр Дмитриевич, кандидат технических наук, техник научно-исследовательской части.

Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: (8482) 54-63-99

E-mail: proscripts@mail.ru

Загibalова Елена Андреевна, студент.

Адрес: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.

Тел.: 8 913 886-97-37

E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru

Иванов Юрий Федорович, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник.

Адрес: Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, Академический пр-т, 2/3.

Тел.: (3822) 49-17-13

E-mail: yufi55@mail.ru

Ивашутенко Александр Сергеевич, кандидат технических наук, доцент Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики.

Адрес: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.

Тел.: (3822) 70-17-77

E-mail: ivaschutenko@mail.ru

Кожухов Евгений Анатольевич, аспирант кафедры «Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса» Института нефти и газа.

Адрес: Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, Свободный пр-т, 82, строение 6.

Тел.: 8 923 321-49-40

E-mail: kozhyhov@gmail.com

Майер Галина Геннадьевна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4.

Тел.: 8 903 952-15-99

E-mail: galinazg@yandex.ru

Макаров Алексей Викторович, доктор технических наук, заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств

Адрес 1: Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Адрес 2: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, 620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.

Тел.: (343) 378-36-40

E-mail: av-mak@yandex.ru

Малыгина Ирина Юрьевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения.

Адрес: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, 620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.

Тел.: (343) 375-35-78

E-mail: malygina@imach.uran.ru

Мельников Евгений Васильевич, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4.

Тел.: 8 952 809-39-14

E-mail: melnickow.jenya@yandex.ru

Мерсон Евгений Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института прогрессивных технологий.

Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.

Тел.: +7 927 777-69-85

E-mail: Mersoned@gmail.com

Моисеев Николай Владимирович, магистрант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.

Адрес: Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

Тел.: (846) 242-28-89

E-mail: mmt6m@mail.ru

Москвина Валентина Александровна, аспирант, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4.

Тел.: 8 952 895-98-84

E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Новиков Владислав Александрович, ассистент кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов.

Адрес: Самарский государственный технический университет, 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

Тел.: (846) 242-28-89

E-mail: vladislav_novyi@mail.ru

Панченко Марина Юрьевна, аспирант, младший научный сотрудник.

Адрес: Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4.

Тел.: 8 923 414-47-99

E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

Петровский Эдуард Аркадьевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические машины и оборудование нефтегазового комплекса» Института нефти и газа.
Адрес: Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, Свободный пр-т, 82, строение 6.
Тел.: 8 923 219-39-64
E-mail: petrovsky_quality@mail.ru

Рамазанов Камиль Нуруллаевич, доктор технических наук, профессор.
Адрес: Уфимский государственный авиационный технический университет,
450008, Россия, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12.
Тел.: 8 927 317-70-66
E-mail: kamram@rambler.ru

Романов Денис Анатольевич, доктор технических наук, доцент, доцент кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля.
Адрес: Сибирский государственный индустриальный университет, 654006, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Тел.: (3843) 78-43-66
E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru

Сазонов Михаил Вячеславович, аспирант кафедры «Энергетические машины и системы управления».
Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
E-mail: dvs-tech@yandex.ru

Селезнев Михаил Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник.
Адрес: Технический университет «Фрайбергская горная академия»,
09599, Германия, г. Фрайберг, ул. Академиштрассе, 6.
Тел.: +49 3731 39-40-34
E-mail: Mikhail.Seleznev@iwt.tu-freiberg.de

Сивков Александр Анатольевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, профессор Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики.
Адрес: Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.
Тел.: (3822) 70-17-77
E-mail: sivkov@tpu.ru

Соболева Наталья Николаевна, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории конструкционного материаловедения
Адрес: Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук,
620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34.
Тел.: +7 992 010-50-90
E-mail: natashasoboleva@list.ru

Соснин Кирилл Валерьевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник управления научных исследований.
Адрес: Сибирский государственный индустриальный университет, 654006, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42.
Тел.: (3843) 78-43-66
E-mail: da_rom@live.ru

Хлопоткин Сергей Сергеевич, студент кафедры «Энергетические машины и системы управления».
Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
E-mail: xlopotkin_sergo@icloud.com

Шайкин Александр Петрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Энергетические машины и системы управления».
Адрес: Тольяттинский государственный университет, 445020, Россия, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14.
Тел.: (8482) 54-63-99
E-mail: a_shajkin@mail.ru

Шаненкова Юлия Леонидовна, ассистент Отделения электроэнергетики и электротехники Инженерной школы энергетики.
Адрес: Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30.
Тел.: (3822) 70-17-77
E-mail: julia_kolganova@mail.ru

Щегольков Александр Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.

Тел.: 8 920 475-73-37

E-mail: Energynano@yandex.ru

Щегольков Алексей Викторович, аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов».

Адрес: Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, 106.

Тел.: 8 962 233-34-37

E-mail: alexxx5000@mail.ru

OUR AUTHORS

Amosov Aleksandr Petrovich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.

Address: Samara State Technical University, 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.

Tel.: (846) 242-28-89

E-mail: egundor@yandex.ru

Astafurov Sergey Vladimirovich, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospekt, 2/4.

Tel.: 8 999 495-09-78

E-mail: svastafurov@gmail.com

Astafurova Elena Gennadyevna, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, leading researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospekt, 2/4.

Tel.: 8 903 913-23-39

E-mail: elena.g.astafurova@gmail.com

Bashmur Kirill Aleksandrovich, senior lecturer of Chair “Technological Machines and Equipment of Oil and Gas Complex” of Oil and Gas Institute.

Address: Siberian Federal University, 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Prospekt, 82, block 6.

E-mail: kozhyhov@gmail.com

Deryachev Aleksandr Dmitrievich, PhD (Engineering), Engineer of Chair “Power Machines and Control Systems”.

Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.

Tel.: (8482) 54-63-99

E-mail: proscripts@mail.ru

Gromov Viktor Evgenievich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor, Head of V.M. Finkel Chair of Natural Sciences.

Address: Siberian State Industrial University, 654006, Russia, Novokuznetsk, Kirov Street, 42.

Tel.: (3843) 78-43-66

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Ivanov Yuriy Fedorovich, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor, leading researcher.

Address: Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospekt, 2/3.

Tel.: (3822) 49-17-13

E-mail: yufi55@mail.ru

Ivashutenko Aleksandr Sergeevich, PhD (Engineering), assistant professor of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering.

Address: National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Prospekt Lenina, 30.

Tel.: (3822) 70-17-77

E-mail: ivashutenko@mail.ru

Khlopotkin Sergey Sergeevich, student of Chair “Power Machines and Control Systems”.

Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.

E-mail: xlopotkin_sergo@icloud.com

Kozhukhov Evgeniy Anatolyevich, postgraduate student of Chair “Technological Machines and Equipment of Oil and Gas Complex” of Oil and Gas Institute.

Address: Siberian Federal University, 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Prospekt, 82, block 6.

Tel.: 8 923 321-49-40

E-mail: kozhyhov@gmail.com

Maier Galina Gennadyevna, PhD (Physics and Mathematics), researcher.

Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskij Prospekt, 2/4.

Tel.: 8 903 952-15-99

E-mail: galinazg@yandex.ru

Makarov Aleksey Viktorovich, Doctor of Sciences (Engineering), Head of Materials Science Department, Head of the Laboratory of Mechanical Properties.
Address 1: M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Street, 18.
Address 2: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
Tel.: (343) 378-36-40
E-mail: av-mak@yandex.ru

Malygina Irina Yurievna, PhD (Engineering), senior researcher of the Laboratory of Constructional Material Science.
Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.
Tel.: (343) 375-35-78
E-mail: malygina@imach.uran.ru

Melnikov Evgeny Vasilyevich, junior researcher.
Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospekt, 2/4.
Tel.: 8 952 809-39-14
E-mail: melnickow.jenya@yandex.ru

Merson Evgeny Dmitrievich, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher of the Research Institute of Advanced Technologies.
Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.
Tel.: +7 927 777-69-85
E-mail: Mersoned@gmail.com

Moiseev Nikolay Vladimirovich, graduate student of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.
Address: Samara State Technical University, 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.
Tel.: (846) 242-28-89
E-mail: mmt6m@mail.ru

Moskvina Valentina Aleksandrovna, postgraduate student, junior researcher.
Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospekt, 2/4.
Tel.: 8 952 895-98-84
E-mail: valya_moskvina@mail.ru

Novikov Vladislav Aleksandrovich, assistant of Chair of Metal Science, Powder Metallurgy, Nanomaterials.
Address: Samara State Technical University, 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya Street, 244.
Tel.: (846) 242-28-89
E-mail: vladislav_novyi@mail.ru

Panchenko Marina Yurievna, postgraduate student, junior researcher.
Address: Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 634055, Russia, Tomsk, Akademicheskii Prospekt, 2/4.
Tel.: 8 923 414-47-99
E-mail: panchenko.marina4@gmail.com

Petrovsky Eduard Arkadyevich, Doctor of Sciences (Engineering), professor of Chair “Technological Machines and Equipment of Oil and Gas Complex” of Oil and Gas Institute.
Address: Siberian Federal University, 660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodny Prospekt, 82, block 6.
Tel.: 8 923 219-39-64
E-mail: petrovsky_quality@mail.ru

Ramazanov Kamil Nurullaevich, Doctor of Sciences (Engineering), Professor.
Address: Ufa State Aviation Technical University, 450008, Russia, Ufa, Karl Marks Street, 12.
Tel.: 8 927 317-70-66
E-mail: kamram@rambler.ru

Romanov Denis Anatolyevich, Doctor of Sciences (Engineering), Associate Professor, assistant professor of V.M. Finkel Chair of Natural Sciences.

Address: Siberian State Industrial University, 654006, Russia, Novokuznetsk, Kirov Street, 42.

Tel.: (3843) 78-43-66

E-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru

Sazonov Mikhail Vyacheslavovich, postgraduate student of Chair “Power Machines and Control Systems”.

Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.

E-mail: dvs-tech@yandex.ru

Seleznev Mikhail Nikolaevich, PhD (Physics and Mathematics), researcher.

Address: Freiberg University of Mining and Technology (Technische Universität Bergakademie Freiberg), 09599, Germany, Freiberg, Akademiestraße, 6.

Tel.: +49 3731 39-40-34

E-mail: Mikhail.Seleznev@iwt.tu-freiberg.de

Shaikin Aleksandr Petrovich, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, professor of Chair “Power Machines and Control Systems”.

Address: Togliatti State University, 445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya Street, 14.

Tel.: (8482) 54-63-99

E-mail: a_shajkin@mail.ru

Shanenkova Yuliya Leonidovna, research assistant of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering.

Address: National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Prospect Lenina, 30.

Tel.: (3822) 70-17-77

E-mail: julia_kolganova@mail.ru

Shchegolkov Aleksandr Viktorovich, PhD (Engineering), assistant professor of Chair “Equipment and Technology of Production of Nanoproducts”.

Address: Tambov State Technical University, 392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.

Tel.: 8 920 475-73-37

E-mail: Energynano@yandex.ru

Shchegolkov Aleksey Viktorovich, postgraduate student of Chair “Equipment and Technology of Production of Nanoproducts”.

Address: Tambov State Technical University, 392000, Russia, Tambov, Sovetskaya Street, 106.

Tel.: 8 962 233-34-37

E-mail: alexxx5000@mail.ru

Sivkov Aleksandr Anatolievich, Doctor of Sciences (Engineering), senior researcher, professor of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering.

Address: National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Prospect Lenina, 30.

Tel.: (3822) 70-17-77

E-mail: sivkov@tpu.ru

Soboleva Natalya Nikolaevna, PhD (Engineering), researcher of the Laboratory of Constructional Material Science.

Address: Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620049, Russia, Yekaterinburg, Komsomolskaya Street, 34.

Tel.: +7 992 010-50-90

E-mail: natashasoboleva@list.ru

Sosnin Kirill Valerievich, PhD (Engineering), senior researcher at the Department of Scientific Research.

Address: Siberian State Industrial University, 654006, Russia, Novokuznetsk, Kirov Street, 42.

Tel.: (3843) 78-43-66

E-mail: da_rom@live.ru

Vympina Yuliya Nikolaevna, postgraduate student of the Division for Power and Electrical Engineering, School of Energy and Power Engineering.

Address: National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Prospect Lenina, 30.

Tel.: (3822) 70-17-77

E-mail: xyulashax@mail.ru

Zagibalova Elena Andreevna, student.

Address: National Research Tomsk Polytechnic University, 634050, Russia, Tomsk, Lenin Prospect, 30.

Tel.: 8 913 886-97-37

E-mail: zagibalova-lena99@mail.ru