

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
«Д.СЕРІКБАЕВ АТЫНДАҒЫ ШЫҒЫС ҚАЗАҚСТАН ТЕХНИКАЛЫҚ
УНИВЕРСИТЕТІ» КЕАҚ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН
НАО «ВОСТОЧНО-КАЗАХСТАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. СЕРИКБАЕВА»

«ҚАТТЫ ДЕНЕ ФИЗИКАСЫ»

Профессор Сергей Викторович Плотниковты еске алуға арналған
XVI Халықаралық ғылыми конференциясының
МАТЕРИАЛДАРЫ

3-4 сәуір 2025 ж.

«ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА»

МАТЕРИАЛЫ
XVI Международной научной конференции, посвященной памяти
профессора Плотникова Сергея Викторовича
3-4 апреля 2025 г.

«SOLID STATE PHYSICS»

Materials
of the XVI International Scientific Conference dedicated to the memory of Professor
Sergey Plotnikov
April 3-4, 2025

Усть-Каменогорск, 2025

УДК 538.9
ББК 22.37
Ж46

Бас редактор: т.ғ.к. Рахметуллина С.Ж.

Бас редактордың орынбасары: э.ғ.к. Конурбаева Ж.Т.

Редакциялық алқа: ф.-м.ғ.д. Ердыбаева Н.К., PhD Ескермесов Д.К., PhD Уазырханова Г.К., PhD Ерболатова Г.У., PhD Баятанова Л.Б., PhD Табиева Е.Е., Арингожина З.Е., Молдабаева Г.С., Жунусова А.К., Әнуарбекова Ш.Д., Қалиасқарова М.Т., Нұрқамзинова А.А., Оразканова А.А.

Главный редактор: к.т.н. Рахметуллина С.Ж.

Зам. главного редактора: к.э.н. Конурбаева Ж.Т.

Редакционная коллегия: д.ф.-м.н. Ердыбаева Н.К., PhD Ескермесов Д.К., PhD Уазырханова Г.К., PhD Ерболатова Г.У., PhD Баятанова Л.Б., PhD Табиева Е.Е., Арингожина З.Е., Молдабаева Г.С., Жунусова А.К., Әнуарбекова Ш.Д., Қалиасқарова М.Т., Нұрқамзинова А.А., Оразканова А.А.

Chief Editor: PhD, Rakhmetullina S.Zh.

Deputy Editor-in-Chief: PhD, Konurbayeva Zh.T.

Editorial Board: D.Sci. (Phys.-Math.) Yerdybayeva N.K., PhD Yeskermessov D.K., PhD Uazyrkhanova G.K., PhD Yerbolatova G.U., PhD Bayatanova L.B., PhD Tabiyeva E.E., Aringozhina Z.E., Moldabayeva G.S., Zhunusova A.K., Anuarbekova Sh.D., Kaliaskarova M.T., Nurkamzinova A.A., Orazkanova A.A.

Ж 46 «Қатты дене физикасы»: Профессор Сергей Викторович Плотниковты еске алуға арналған XVI Халықаралық ғылыми конференциясының материалдары, 3,4 сәуір 2025 ж. – Өскемен: ШҚТУ, 2025. – 318 б. = «Физика твердого тела»: XVI Международная научная конференция, посвященная памяти профессора Плотникова Сергея Викторовича, 3-4 апреля 2025 г. – Усть-Каменогорск: ВКТУ, 2025. – 318 с. = "Solid State Physics": XVI International Scientific Conference dedicated to the memory of Professor Plotnikov Sergei Viktorovich, April 3-4, 2025 – Ust-Kamenogorsk: EKTU, 2025. – 318 p. – қазақша, русский, english
ISBN 978-601-208-869-4

Конференция материалдарының жинағына қатты дене физикасының іргелі және қолданбалы мәселелерін көрсететін баяндамалар мен хабарламалар кірді. Жинақ студенттерге, магистранттарға, докторанттарға, жас ғалымдар мен ЖОО оқытушыларына арналған.

В сборник материалов конференции вошли доклады и сообщения, отражающие фундаментальные и прикладные проблемы физики твердого тела. Сборник рассчитан на студентов, магистрантов, докторантов, молодых ученых и преподавателей вузов.

The conference proceedings include reports and reports reflecting fundamental and applied problems of solid state physics. The collection is intended for students, undergraduates, doctoral students, young scientists and university members.

УДК 538.9
ББК 22.37

Университеттің редакциялық-баспа кеңесінің рұқсатымен басылады.

Печатается по разрешению редакционно-издательского совета университета.

It is published by permission of the Editorial and Publishing Council of the University.

ISBN 978-601-208-869-4

© Д. Серікбаев атындағы ШҚТУ, 2025
© ВКТУ им. Д. Серікбаева, 2025
© D. Serikbayev EKTU, 2025

МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДАҒЫ ФАЗАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕР, МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ МОДИФИКАЦИЯСЫ

ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN METALS AND ALLOYS, MODIFICATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS

МРНТИ 29.27.15

М.Қ. Досболаев*, Ә.Б. Тәжен, А.Н. Холмирзаев, Т.С. Рамазанов

Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа (ННЛОТ), КазНУ им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

E-mail: merlan@physics.kz

ТЯР-ДЫҢ КАНДИДАТТЫҚ МАТЕРИАЛЫМЕН ИМПУЛЬСТІК ПЛАЗМА АҒЫНЫНЫҢ ӨЗАРА ӘРЕКЕТТЕСУІН ЗЕРТТЕУ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА С КАНДИДАТНЫМ МАТЕРИАЛОМ ТЯР STUDY OF INTERACTION OF PULSED PLASMA FLOW WITH CANDIDATE MATERIAL OF TNR

Современные установки термоядерного синтеза (токамаки, стеллараторы) предполагают взаимодействие плазмы с поверхностью материалов первой стенки и диверторных пластин в периферийной зоне. Концентрированные потоки тепла и энергии частиц, выбрасываемых на поверхность стенки и диверторных пластин, в случае развития плазменных неустойчивостей, имеют высокую интенсивность. В результате возможны сильные повреждения (макроскопическая эрозия) конструкционных материалов [1-3]. Например, высокое ударное тепловое воздействие на холодный вольфрам может привести к преждевременному хрупкому разрушению. Вольфрам является одним из главных кандидатных материалов термоядерных реакторов для замены углерода или минимизации количества углерода, характеризующегося высоким уровнем распыления [4, 5]. В связи с этим исследование поведения вольфрама при плазменно-тепловых нагрузках имеет большое значение для безопасной эксплуатации ТЯР. В данной работе исследуется растрескивание и деформация вольфрамовой пластины под воздействием плазменных потоков с плотностью энергии ~ 1 МДж/м² и длительностью импульса $\sim 0,3$ мс в установке PW-7 [6]. Установка представляет собой импульсный плазменный ускоритель, разработанный специально для моделирования процессов в ТЯР, и состоит из двух коаксиально расположенных электродов. Плазма зажигается между этими электродами и ускоряется под действием силы Ампера.

Вольфрамовая пластина многократно облучалась плазменными потоками. В экспериментах количество импульсов составляли 13, 26, и 39. Эксперименты были проведены в два этапа: без [7] и с предварительным нагревом ($t = 550 \pm 5\%$ °C) [8] вольфрамовой пластины (рисунок 1).

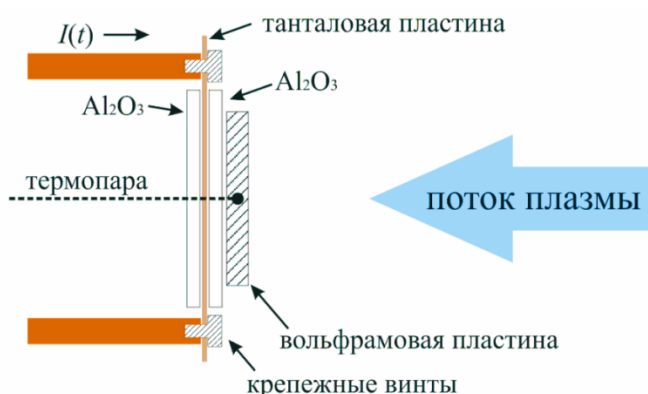


Рисунок 1. Схема эксперимента с предварительным нагревом вольфрамовой пластины

Поверхность вольфрамовой пластины до и после облучения плазменным потоком исследовалась с помощью СЭМ анализа. Пластическая деформация, появляющаяся в тонком приповерхностном слое вольфрамовой пластины, была анализирована методом рентгеновской дифракции (XRD) с помощью

рентгеновского спектрометра Rigaku MiniFlex 600. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 15 мА. Диапазон сканирования варьировался от 30° до 140° с шагом 0,02°. В результате проведенных исследований были получены следующие результаты:

а) без предварительного нагрева вольфрамовой пластины в экспериментах были обнаружены образования на поверхности пластины больших микротрещин с шириной около 4-7 мкм (рисунок 2в-2ж). Ширина этих микротрещин увеличивалась с ростом количества импульсов от 13 до 26 и 39. В локальных областях поверхности пластины, где наблюдались микротрещины, были зарегистрированы сферические пылевые частицы, возможно образовавшиеся вследствие раздробления и расплавления острых краев микротрещин в результате последовательного, многократного плазменного воздействия (рисунок 2в и 2ж). Также пики дифрактограммы вольфрамовой пластины во всех диапазонах смещались вправо в среднем на 0,19 градуса, что является существенным изменением. Смещение пиков вправо обусловлено изменением кристаллической решетки вольфрама, точнее, уплотнением кристаллической решетки. Возможно, это связано с изменением структуры кристаллической решетки вблизи поверхности. Обычно кристаллическая решетка вольфрама объемно-центрированная кубическая. После воздействия плазменным потоком структура кристаллической решетки вблизи поверхности изменяется на более плотную упакованную структуру. То есть, происходит рекристаллизация вольфрамовой пластины после расплавления поверхности под воздействием плазменного потока.

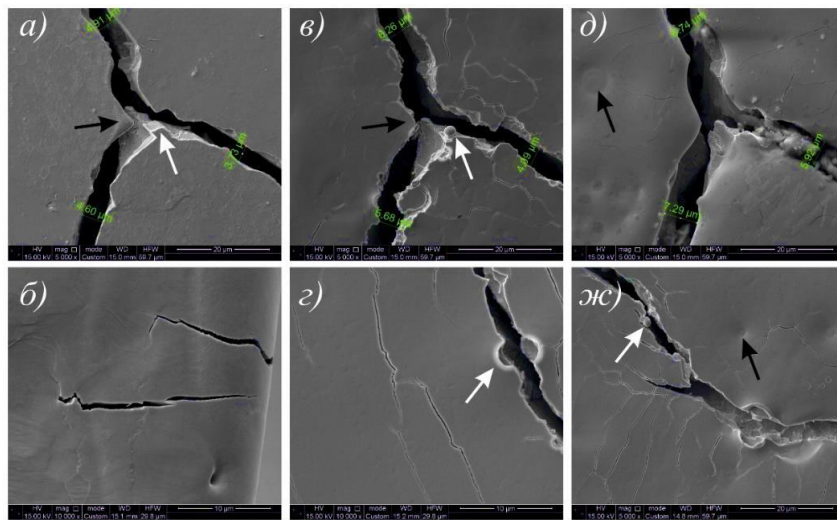


Рисунок 2. Поверхность вольфрамовой пластины после облучения плазменным потоком а), б) 13 импульсов; в), г) 26 импульсов; д), ж) 39 импульсов

б) при предварительном нагреве вольфрамовой пластины до 550° С ширина микротрещин после облучения не превышала несколько сотен нанометров (рисунки 3а-3ж). Изменение ширины микротрещин в сторону увеличения с ростом количества импульсов от 13 до 26 и 39 было незначительным. Однако, по сравнению с результатами, описанными в пункте а), увеличение количества импульсов до 26 (рисунки 3в и 3г) и 39 (рисунки 3д и 3ж) привело к изменению вида и ориентации микротрещин на поверхности пластины, что может быть обусловлено перераспределением внутренних напряжений в приповерхностном слое пластины.

Внутренние напряжения, возникающие вследствие теплового расширения поверхности вольфрама во время импульсного плазменного воздействия, могут быть основными причинами растрескивания поверхности вольфрамовой пластины. Эти напряжения локализуются в основном в тонком приповерхностном слое вольфрамовой пластины при импульсном воздействии (при быстром нагреве поверхности). Возникающее остаточное внутреннее напряжение было рассчитано путем наблюдения за изменением линейных размеров кристаллической решетки вольфрама [9]. Для максимальной точности расчета остаточного напряжения была использована дифракционная линия (321), лежащая в прецизионной области углов ($\theta > 60^\circ$). Сдвиг этой дифракционной линии в сторону большого угла указывало на уменьшение расстояния между отражающими кристаллографическими плоскостями (d). Следовательно, можно заключить, что в нашем случае остаточное внутреннее напряжение является сжимающим. Рассчитанные значения межплоскостного расстояния в ненапряженном и напряженном вольфраме составляли 0,08235 и 0,08232 нм соответственно. Таким образом, соответствующее значение $\frac{\Delta d}{d}$ было равно 0,000364, а искомое значение сжимающего напряжения в вольфрамовой пластине при этом, рассчитанное из графика, представленной на рисунке 4г, составило около 0,1256 ГПа.

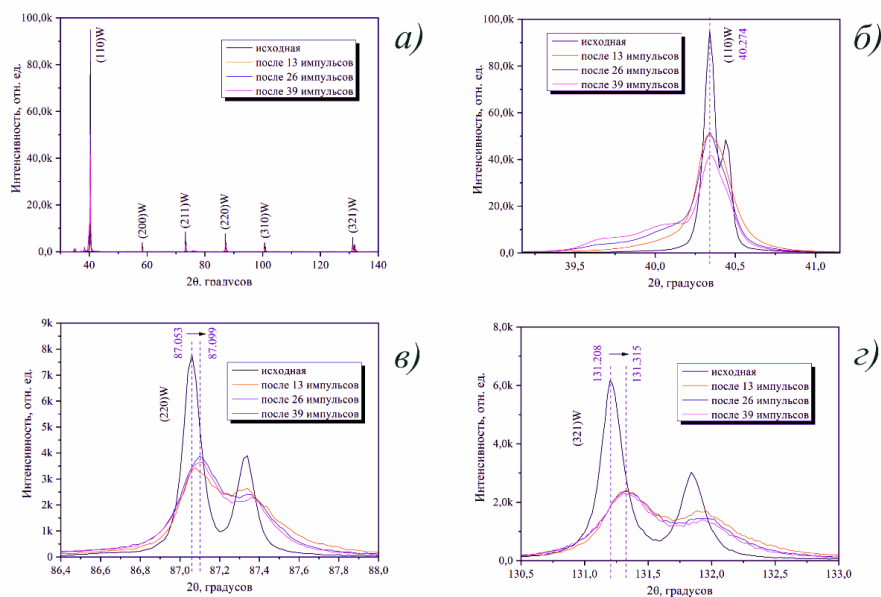


Рисунок 4. Результаты рентгеновской дифракции.
а) общая картина, б) угол 40.274, в) угол 87.053 и г) угол 131.208

Уширение дифракционных линии после импульсного плазменного воздействия свидетельствуют о высокой концентрации дислокаций в приповерхностном слое нагретой вольфрамовой пластины (рисунки 4б-4г). Увеличение количества импульсов от 13 до 26 и 39 не приводит к существенному изменению остаточных напряжений, то есть наблюдается полная релаксация напряжений.

Из полученных результатов в пункте б) следует, что трещинообразования можно избежать предварительным нагревом вольфрамовой пластины. Предварительный нагрев позволяет контролировать температурным градиентом на поверхности вольфрама при импульсном воздействии плазмы. Дegradaция поверхности вольфрамовой пластины при циклических импульсных плазменных воздействиях может быть предметом дальнейших исследований. Следует отметить, что даже предварительный нагрев не может полностью подавить растрескивания поверхности. Все еще необходимо комплексное исследование шероховатости поверхности, ширины, глубины и расстояния между трещинами.

Список литературы

1. J. Linke; J. Du; Th. Loewenhoff; G. Pintsuk; B. Spilker; I.I. Steudel; M. Wirtz. Challenges for plasma-facing components in nuclear fusion // *Matter and Radiation at Extremes*, Vol. 4, P. 056201 (2019). doi: 10.1063/1.5090100.
2. G.L. Xu, J. Guterl, T. Abrams, H.Q. Wang, J.D. Elder, E.A. Unterberg, D.M. Thomas, P.C. Stangeby, H.Y. Guo, M.Y. Ye. Modeling of inter- and intra-edge-localized mode tungsten erosion during DIII-D H-mode discharges // *Nucl. Fusion*, Vol. 59, P. 126018 (2019). doi: 10.1088/1741-4326/ab3e96.
3. M. Reinhart, S. Brezinsek, A. Kirschner, J.W. Coenen, T. Schwarz-Selinger, K. Schmid, A. Hakola, H. van der Meiden, R. Dejarnac, E. Tsitrone. Latest results of Eurofusion plasma-facing components research in the areas of power loading, material erosion and fuel retention // *Nucl. Fusion*, Vol. 62, P. 042013 (2022). doi: 10.1088/1741-4326/ac2a6a.
4. T. Hirai, S. Panayotis, V. Barabash, C. Amzallag, F. Escourbiac, A. Durocher, M. Merola, J. Linke, Th. Loewenhoff, G. Pintsuk, M. Wirtz, I. Uytendhouwen. Use of tungsten material for the ITER divertor // *Nuclear Materials and Energy*, Vol. 9, P. 616-622 (2016).
5. G. Kalinin, V. Barabash, A. Cardella, J. Dietz, K. Ioki, R. Matera, R.T. Santoro, R. Tivey. Assessment and selection of materials for ITER in-vessel components // *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, P. 10-19 (2000).
6. M.K. Dosbolayev, A.U. Utegenov, A.B. Tazhen and T.S. Ramazanov. Investigation of dust formation in fusion reactors by pulsed plasma accelerator // *Laser and Particle Beams*, Vol. 35, Issue 4. (2017), pp. 741-749
7. M.K. Dosbolayev, A.B. Tazhen, T.S. Ramazanov, Y.A. Ussenov. Investigation of dust formation during changes in the structural and surface properties of plasma-irradiated materials // *Nuclear Materials and Energy*, Vol. 33, P. 101300 (2022). doi: 10.1016/j.nme.2022.101300.
8. M.K. Dosbolayev, A.B. Tazhen, A.N. Kholmirezayev, Y.A. Ussenov, T.S. Ramazanov. Studies of the formation and distribution of cracks and various defects on the heated tungsten plate surface during pulsed plasma flux impact // *Nuclear Materials and Energy*. – 2023. – Vol. 37. – P. 101540.
9. M. Bhuyan, S.R. Mohanty, C.V.S. Rao, P.A. Rayjada, P.M. Raole. Plasma focus assisted damage studies on tungsten // *Applied Surface Science* 264 (2013) 674-680. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.093.

МРНТИ 81.09.03

Б.К. Рахадиллов¹, А.Б. Кенесбеков^{2*}, Н.М. Магазов³, А.Е. Кусайнов⁴, А.Д. Толеужанова⁵

ТОО «PlasmaScience», Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск;

¹E-mail: rakhadilovb@mail.ru

²E-mail: aidar.94.01@mail.ru*

⁵E-mail: akbotatoleuzanova@gmail.com

Восточно-Казахстанский технический университет имени Даулета Серикбаева, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск

³E-mail: magazovn@mail.ru

⁴E-mail: arys20055@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВЛЕННОЙ ПЛАТЫ БАЛҚЫТЫЛҒАН ТАҚТАНЫҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE FUSED BOARD

Аннотация. В данной работе исследованы микроструктура и фазовый состав сплавленной платы SIM-карты. Анализ проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 4 и рентгенофазового дифрактометра X'PertPRO. Изучен процесс переработки SIM-карт: после удаления пластиковой основы и микросхем металлическая стружка подвергалась термической обработке, приводящей к плавлению и сплавлению компонентов. Элементное картирование методом ЭДС выявило преимущественное содержание меди и наличие палладия, что свидетельствует о присутствии редкоземельных элементов. Полученные данные могут быть полезны для разработки термостойких электронных компонентов.

Ключевые слова: сим-карта, плата, фазовый состав, сканирующая электронная микроскопия, электродисперсионная спектроскопия.

Аңдатпа. Бұл жұмыста SIM-карта қорытпасының балқытылған үлгісінің микроструктурасы мен фазалық құрамы зерттелді. Талдау TESCAN VEGA 4 сканерлеуші электронды микроскопы және X'PertPRO рентгенофазалық дифрактометрі көмегімен жүргізілді. SIM-карталарды қайта өңдеу процесі зерттелді: пластикалық негізі мен микросхемалары алынып тасталғаннан кейін, металл үгінділері жоғары температуралық өңдеуден өткізіліп, балқыту және қорытпа алу жүзеге асырылды. ЭДС әдісімен элементтік карта жасау нәтижесінде үлгінің негізінен мыс құрайтыны және палладийдің болуы сирек жер металдарының бар екенін көрсетті. Алынған деректер термиялық төзімді электрондық компоненттерді өзірлеуге пайдалы болуы мүмкін.

Кілтті сөздер: SIM-карта, плата, фазалық құрамы, сканерлеуші электрондық микроскопия, энергодисперсиялық спектроскопия.

Abstract. This study investigates the microstructure and phase composition of a fused SIM card board. Analysis was conducted using a TESCAN VEGA 4 scanning electron microscope and an X'PertPRO X-ray diffractometer. The recycling process of SIM cards was examined: after removing the plastic base and microchips, the metal shavings underwent high-temperature treatment, leading to melting and alloy formation. Elemental mapping using EDS revealed that the sample predominantly contains copper, with the presence of palladium indicating rare-earth elements. The obtained data may be useful for the development of heat-resistant electronic components.

Keywords: SIM card, plate, phase composition, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy.

Введение. Современные технологии способствовали широкому распространению сим-карт, что, в свою очередь, вызывает проблемы с их утилизацией. Одним из многообещающих способов переработки является разработка сплавленных плат, основанных на SIM-картах. За долгое время было разработано множество способов правильной переработки сим-карт и извлечения из них полезных металлов.

В работе [1] предложен метод извлечения золота из электронных отходов с помощью аэрогелей AF из сыворотки. Белки сыворотки превращаются в амилоидные фибриллы, формируя пористые аэрогели, эффективно связывающие ионы золота. Метод обладает высокой селективностью, позволяя получать наночастицы и самородки (≈ 21 – 22 карата), что делает его перспективным для экологичной переработки.

Для выщелачивания отходов и отделения железа применяются кислоты, включая азотную [2]. Шлам магнитов Nd-Fe-B-Dy (35,1 % Nd; 29,5 % Fe; 1,1 % Dy; 0,5 % B) обработан 1М HNO₃ + 0,3М H₂O₂, за 10 минут извлечено 98 % Nd и 81 % Dy при минимальном (≤ 15 %) растворении Fe. Железо осаждали гидролизом (pH = 3), редкоземельные элементы – щавелевой кислотой

(выход оксалатов Nd – 91,5 %, Dy – 81,8 %). Прокаливание при 800 °С дало Nd₂O₃ и Dy₂O₃ (чистота 68 %). Общее извлечение неодима составило 69,7%, а диспрозия – 51 %. [3]

SIM-карты погружают в растворитель, разрушающий пластиковую основу. Затем материал измельчают, образуя стружку, которая проходит термическую обработку для сплавления металлических компонентов. Полученный образец анализируют с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС).

Цель работы – исследовать микроструктуру и фазовый состав сплавленной платы сим-карты.

Методика исследования. Из сплавленной сим-карты был вырезан образец на отрезном станке DTQ-5.



Рисунок 1. Сплавленная плата сим-карты: а) образец после пробоподготовки; б) общий вид образца

Исследование микроструктуры образцов на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 4 начинается с подготовки образца. Перед помещением в камеру СЭМ образец очищается изопропиловым спиртом от загрязнений (масел, пыли) для защиты вакуумной системы и улучшения качества изображения. Фиксация осуществляется графитовой лентой для предотвращения заряда на поверхности. Образцы надежно закрепляются: крупные фиксируют струбцинами, а мелкие и порошки – на двустороннем проводящем скотче, предотвращая их смещение при вакуумировании [4].

После подготовки образца настраивают вакуумную систему и параметры СЭМ. Исследование проводилось в высоком вакууме. Фокусировка начинается при 100х, затем увеличивается до 500–2000х для детального анализа. Коррекция астигматизма устраняет искажения при увеличениях ≥ 5000 х. Параметры: 10–20 кВ, 1 нА, 15 мм.

Результаты и обсуждения. На СЭМ был проведен элементный анализ поверхности образца сплавленной платы сим-карты (далее образец) методом точечного анализа и элементного картирования поверхности образца с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). На рисунке 2 показано СЭМ изображение поверхности образца в двух разных режимах съемки с указанием исследуемых точек (спектры: 2; 3; 4 и 5). На рисунке 3 показаны спектры результаты ЭДС анализа, а в таблице 1 приведены численные значения результатов ЭДС анализа.

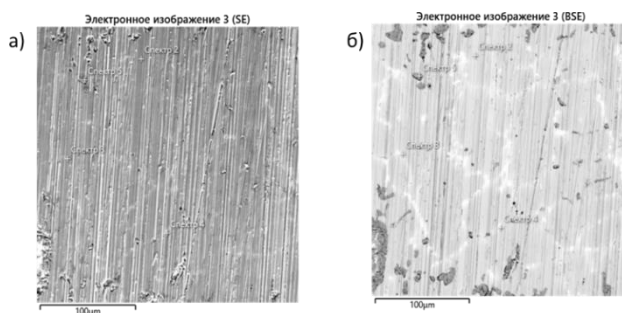


Рисунок 2. СЭМ изображение поверхности образца: а) в режиме вторичных электронов; б) в режиме обратно рассеянных электронов

Таблица 1. Результаты ЭДС анализа

Спектры	C	O	Cl	K	Ca	Cu	Ag	As	Sb	Re	Всего, вес. %
Спектр 2	10.08	1.10	0.05	0.03	0.06	88.15	0.53	-	-	-	100.00
Спектр 3	9.74	0.98	0.06	-	-	84.03	2.09	3.00	0.10	-	100.00
Спектр 4	8.28	0.43	-	-	-	89.67	0.57	0.88	0.08	0.09	100.00
Спектр 5	11.96	3.54	0.10	0.07	0.06	83.76	0.29	-	0.21	-	100.00

Мы проанализировали образец (см. таблицу 1) методом спектрального анализа. В результате мы определили содержание следующих элементов в каждом образце: углерода, кислорода, хлора, калия, кальция, меди, серебра, мышьяка, сурьмы и рения. Основным элементом – медь, так как процентное у не меди больше. Углерод (C) обнаруживается во всех образцах в значительных объемах, что может указывать на наличие углеродных примесей или включений, связанных с обработкой материала. Хотя и малое, но в образце присутствует рений (Re). То есть в образце есть редкоземельные элементы. Результаты пиков каждого элемента в ЭДС анализе показаны в рисунке 3.

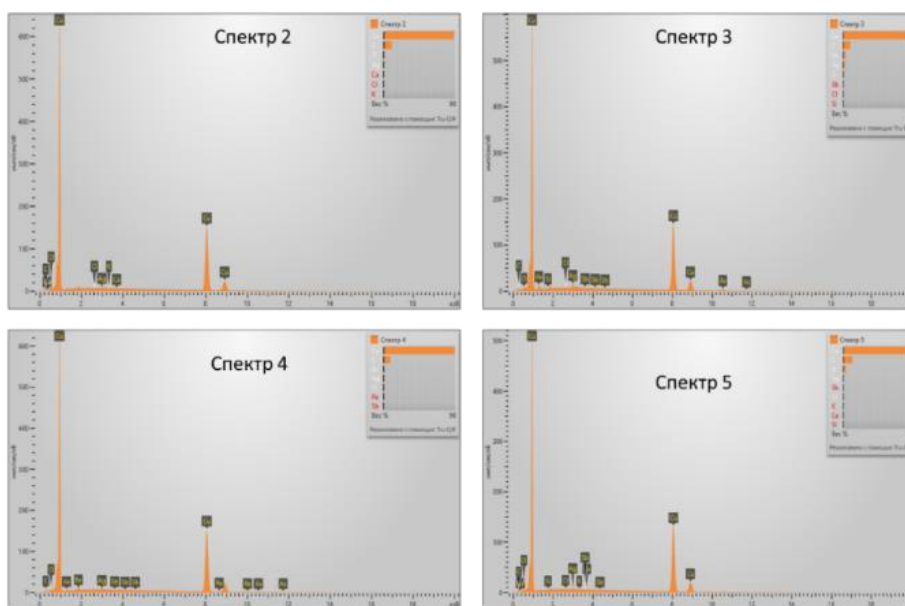


Рисунок 3. Результаты ЭДС анализа из разных участков образца с рисунка 2

Таблица 2. Результаты элементного картирования поверхности образца

Элемент	Вес (%)	Сигма Вес (%)
O	1.24	0.00
Cu	94.74	0.01
As	2.8	0.01
Ag	1.22	0.01
Всего	100	

Представленный результат элементного картирования поверхности образца доказывает, что образец практически полностью состоит из меди и с незначительными примесями других

элементов. Этот сплав содержит 2,8% мышьяка (As), что делает его пригодным для узкоспециализированных применений.

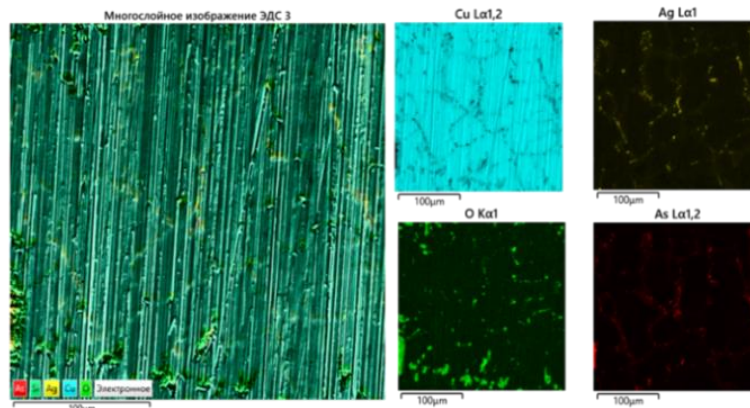


Рисунок 4. Результат ЭДС анализа, полученный методом элементного картирования поверхности образца

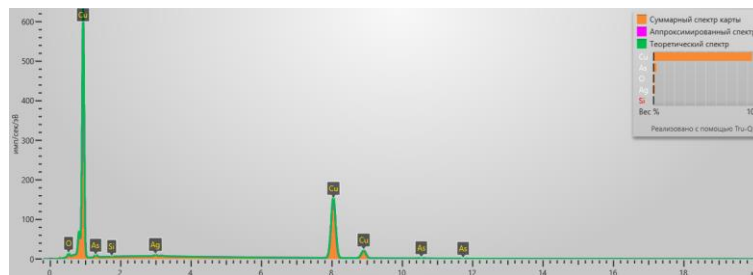


Рисунок 5. Суммарный спектр карты ЭДС анализа образца

На рисунках 4 и 5 показаны результаты элементного картирования поверхности образца методом ЭДС анализа.

Заключение. Данный способ химической переработки сим-карт является доступным способом изучения их состава. Выводы показали, что данным нам образец почти полностью состоит из меди (Cu). Остальные элементы в незначительных количествах, но присутствуют. А также в образце был выявлен рений (Re). Это может свидетельствовать нам о том, что в образцах изготовленных из сим-карт могут присутствовать редкоземельные элементы. То есть, таким методом можно изучать и извлекать другие редкоземельные элементы. В результате выполненного исследования был получен методом переработки сим-карт, в частности с целью изучения их состава, методом СЭМ. Используемый в данной работе способ пробоподготовки образцов является простым, доступным и эффективным.

Список литературы

1. Mohammad Peydayesh, Enrico Boschi, Felix Donat, Raffaele Mezzenga. Gold Recovery from E-Waste by Food-Waste Amyloid Aerogels // *Advanced Materials*. – 2024. - Vol. 36, No.19. – Pp. 2310642.
2. J. P. Rabatho, W. Tongamp, Y. Takasaki. Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process // *J. Mater. Cycl. and Waste Manag.* – 2013. – Vol. 15, No. 2. – Pp. 171-178
3. Г.А.Колобов, В.К.Лисица, Ю.В.Мосейко, В.В.Павлов, А.К.Печерица. Извлечение редкоземельных металлов из отходов магнитных сплавов и изделий из них // *Металлургия*. – 2017. – Vol. 1, No. 37. – Pp. 34-40.
4. TESCAN. Коротко о СЭМ // *TESCAN*. - 2025.
5. Komisov A.A.Osipova O.A., Shepel' R.N., Kletkina A.S. Methodology analysis mapping elemental composition of myocardial tissue with a scanning transmission microscopy // *Сетевой журнал «Научный результат». Серия «Медицина и фармация»*. – 2015. – Т.1, №4(6).- 36-39.
6. Вокруг света. Алхимия XXI века: найден способ получать золото из старых SIM-карт и картриджей // *Вокруг света*. – 2024.
7. Ellis S.R. Prog Lipid Res. Surface analysis of lipids by mass spectrometry: more than just imaging. /Ellis S.R., Brown S.H., In Het Panhuis M., Blanksby S.J., Mitchell T.W. // 2013. 52(4): 329-P.53.
8. Koen H. A. Janssens Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis. - Wiley-P.434

МРНТИ 29.15.29

Б. Мухаметулы

Лаборатория нейтронной физики имени И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

E-mail: bagdaulet_m@mail.ru

**И.М. ФРАНКА АТЫНДАҒЫ НЕЙТРОНДЫҚ ФИЗИКА ЗЕРТХАНАСЫНЫҢ МҮМКІНДІКТЕРІ
ВОЗМОЖНОСТИ ЛАБОРАТОРИИ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ И.М. ФРАНКА
CAPABILITIES OF THE FRANK LABORATORY OF NEUTRON PHYSICS**

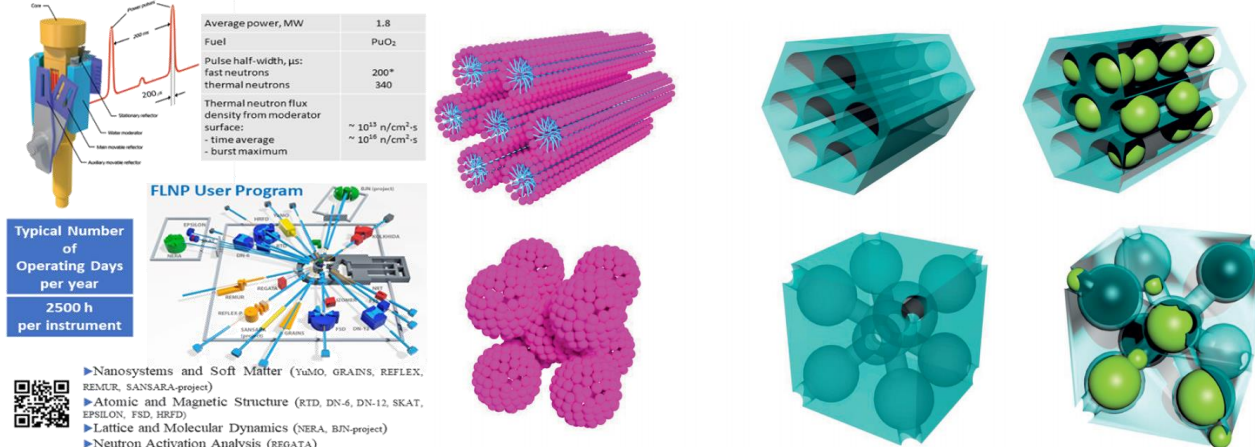
Лаборатория нейтронной физики имени И.М. Франка (ЛНФ) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) является ведущим научным центром, занимающимся исследованиями в области нейтронной физики и её приложений. Основанная в 1960-х годах, лаборатория сыграла ключевую роль в развитии нейтронной техники и методов нейтронной дифракции, спектроскопии и радиационной диагностики. В ЛНФ развивается, а также по его применению в области ядерной физики, физики конденсированных сред и в ряде современных прикладных научных исследований.

Основные научные направления в области ядерной физики: ядерные реакции под действием нейтронов, физика ультрахолодных нейтронов, фундаментальные, прикладные и методические работы, разработка и создание детекторов нейтронов и других ионизирующих излучений.

Исследования, проводимые в лаборатории в области физики конденсированных сред, направлены на изучение структуры, динамики, структурно-оптических свойств, морфологии поверхности конденсированных сред, получение новых данных о микроскопических свойствах исследуемых систем (сильно-коррелированных электронных систем, систем низкой размерности, гетероструктур, полимеров, коллоидных систем, биологических объектов, наноматериалов, горных пород и минералов и др.), определение внутренних напряжений в объемных материалах и изделиях, экспериментальную проверку теоретических предсказаний и моделей, обнаружение новых закономерностей.

Основная базовая установка лаборатории – импульсный реактор на быстрых нейтронах ИБР-2, который после модернизации сохраняет свои параметры на мировом уровне и является единственной установкой такого класса в мире.

Реактор оснащен комплексом спектрометров для проведения широкого круга исследований по актуальным направлениям ядерной физики и физики конденсированных сред. В ЛНФ реализуется пользовательская программа, позволяющая всем заинтересованным ученым (физикам, химикам, биологам, геологам, материаловедом и т.д.) получить на конкурсной основе время для исследований на спектрометрах реактора и высококвалифицированную поддержку ведущих специалистов ЛНФ. В данном докладе будет представлено обсуждение возможностей Лаборатории нейтронной физики имени И.М. Франка (ЛНФ) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ). Мы рассмотрим ключевые направления исследований, доступные научные установки и уникальные методики, применяемые в лаборатории.



Список литературы

1. Zeleňáková, Hrubovčák, Kapusta, Kučerka, Kuklin, Ivankov, Zeleňák, Scientific Reports 9 (2019)
2. Zeleňáková, Hrubovčák, Berkutova, Šofranko, Kučerka, Ivankov, Kuklin, Girman, Zeleňák, Sci Rep 12 (2022)

МРНТИ 29.19.04

Б. Ержанов^{1,2,3*}, Б. Мухаметулы^{1,3}, С.В. Сумников¹, А.М. Балагуров^{1,4}, И.С. Головин⁴¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, РФ² Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алматы, РК³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, РФ⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, РФ*E-mail: bekarys@jinr.ru**МАТЕРИАЛТАНУДАҒЫ НЕЙТРОНДЫҚ ДИФРАКЦИЯ: Fe-Ga ҚОРЫТПАЛАРЫНДАҒЫ ҚҰРЫЛЫМ МЕН ФАЗАЛЫҚ АУЫСУЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ****НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ: ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Fe-Ga СПЛАВАХ****NEUTRON DIFFRACTION IN MATERIALS SCIENCE: INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS IN Fe-Ga ALLOYS**

Сплавы на основе железа обладают многочисленными полезными функциональными свойствами, которые давно и широко используются в различных технологиях. Одним из них является «гигантская» магнитострикция, открытая в начале 2000-х годов в сплавах Fe-Ga с двумя максимумами магнитострикции в зависимости от содержания в них Ga, активно изучаемая в течение последних двух десятилетий [1]. Физические и технические свойства этих функциональных материалов во многом зависят от их специфической атомной структуры, объемного содержания различных структурных фаз и их микроструктурного состояния [2]. Несмотря на многочисленные исследования, механизм формирования повышенной магнитострикции в сплавах Fe-Ga и его связь с атомным упорядочением до сих пор остается предметом дискуссий.

Прямой метод определения структуры и микроструктурного состояния сплавов является брэгговская дифракция рентгеновских лучей, синхротронного излучения или нейтронов. По дифрактограммам можно определить пространственную группу симметрии и параметры элементарной ячейки для конкретного фазового состояния, заселенности кристаллографических позиций в упорядоченных сплавах и доли фаз в многофазном состоянии.

Наряду со структурными данными можно получить информацию о микронапряжениях в кристаллитах, типичных размерах областей когерентного рассеяния (такие размеры обычно коррелируют с размером кристаллитов или же совпадают с ними) и текстуре образцов. При этом, при исследовании сплавов, во избежание искажений получаемой дифракционной информации поверхностными эффектами, дифракция нейтронов выделяется как наиболее подходящий метод вследствие их высокой проникающей способности. Эта особенность взаимодействия нейтронов с веществом позволяет охарактеризовать весь объем исследуемого образца, а не только поверхностные слои, легче реализовать высоко и низкотемпературные эксперименты для анализа изменений атомной структуры в ходе фазовых переходов и получить информацию о микроструктуре в ключевых точках фазовой диаграммы.

В широком температурном интервале проведены исследования эволюции фазового состава и микроструктуры литых сплавов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{RE}_y$, ($x \approx 27$ ат.%), где в качестве редкоземельных металлов (RE) использовались элементы Er и Yb ($y = 0.5$ и 0.2 ат.%). Результаты получены в экспериментах с использованием дифракции нейтронов, проведенных на установке ФДВР (ОИЯИ, ИБР-2, Дубна) в двух режимах: с высоким разрешением по межплоскостному расстоянию и с высокой интенсивностью при непрерывном сканировании по температуре при нагреве до $\sim 900^\circ\text{C}$ и последующем охлаждении со скоростью $\pm 2^\circ\text{C}/\text{мин}$ [3]. Информация о микроструктурном состоянии сплавов получена с использованием методов Вильямсона-Холла и Пелашека, которые позволяют оценивать характерные размеры и распределение по размерам областей когерентного рассеяния путем анализа профилей дифракционных пиков.

В таблице 1 приведены последовательности фазовых превращений первого и второго рода при нагреве и охлаждении литых сплавов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{RE}_y$. Увеличение количества RE в сплавах приводит к подавлению образования ГЦК ($A1$, $L1_2$) и ГПУ ($A3$, $D0_{19}$) структур при термическом воздействии, что особенно ярко проявилось в сплаве с Yb.

Таблица 1. Фазовые переходы, обнаруженные в тройных сплавах Fe-Ga-RE в ходе нейтронных *in situ* исследований при нагреве и охлаждении. В таблице указаны ОЦК структуры $A2$, $B2$, $D0_3$; ГЦК структуры $A1$, $L1_2$ и ГПУ структуры $A3$, $D0_{19}$

Состав	Нагрев	Охлаждение
$\text{Fe}_{72.36}\text{Ga}_{27.4}$	$D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow B2 \rightarrow A2$	$A2 \rightarrow B2 \rightarrow D0_3 \rightarrow L1_2 + D0_{19}$
$\text{Fe}_{73.1}\text{Ga}_{26.7}\text{Y}$	$D0_3 + L1_2 \rightarrow L1_2 \rightarrow D0_{19} + A1 \rightarrow$	$A2 + A1 \rightarrow A1 + B2 \rightarrow$
$\text{Fe}_{72.1}\text{Ga}_{27.4}\text{E}$	$D0_3 \rightarrow D0_3 + A1 \rightarrow D0_3 + A3 \rightarrow A2$	$A2 \rightarrow D0_3$
$\text{Fe}_{72.8}\text{Ga}_{26.7}\text{Y}$	$D0_3 \rightarrow A2$	$A2 \rightarrow D0_3$

В исходном состоянии микроструктура сплавов $\text{Fe}_{100-(x+y)}\text{Ga}_x\text{RE}_y$ с RE = Er и Yb в количестве 0.5 ат.% представляет собой структурно-неупорядоченную матрицу (фаза $A2$) с кластерами в виде когерентных включений упорядоченной фазы $D0_3$. Объемная доля $D0_3$ -кластеров в сплаве с Er в ~2 раза больше, чем в сплаве с Yb. В исходном состоянии (as-cast) сплавов с RE ≈ 0.2 ат.% кластеры отсутствуют, но дифракционные пики сильно уширены, что связано с высоким уровнем микронапряжений. Подробное изложение исследований сплавов Fe-Ga-RE представлено в нашей обзорной статье [4].

Работа выполнена в рамках проекта № 19-72-20080 РФФИ.

Список литературы

1. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys // J. Materials Science. 2007. – V. 42. – P. 9582–9594.
2. Головин И.С. и др. Структура и свойства Fe-Ga сплавов - перспективных материалов для электроники // Физика металлов и металловедение. 2020. – Т. 121. – С. 937–980.
3. Balagurov A.M. and et al. High-resolution neutron Fourier diffractometer at the IBR-2 pulsed reactor: A new concept // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2018. – V. 436. – P. 263–271.
4. Ержанов Б. и др. Нейтронные дифракционные исследования структур и фазовых переходов в тройных сплавах Fe-Ga-RE (RE = Dy, Er, Pr, Sm, Tb, Yb) // Вестник Евразийского национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия Физика. Астрономия. выпуск: – Т. 149. – С. 52-74.

МРНТИ 29.19.22

Ю.О. Амангельдиева^{1*}, Е.Д. Даулетханов², А.Б. Садиев²¹Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, г. Туркестан, КазахстанE-mail: yulduz.amangeldiyeva@ayu.edu.kz*²Восточно-Казахстанский технический университет имени Д.Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: EDaulet Khanov@ektu.kz, ajdarsadibekov@gmail.com

ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ҚОРЫТПАЛАР: ЕРЕКШЕ ҚАСИЕТТЕРІ БАР ИННОВАЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ: ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ
HIGH-ENTROPY ALLOYS: INNOVATIVE MATERIALS WITH UNIQUE PROPERTIES

Аңдатпа. Бұл жұмыста қазіргі заманғы көпкомпонентті жүйелердегі кемінде бес негізгі элементті эквиатомдық немесе оларға жақын пропорцияларда қамтитын жоғары энтропиялы қорытпалардың (ЖЭҚ) түзілуінің теориялық аспектілері қарастырылады. Қатты ерітінділер мен аморфты фазалардың түзілуіне әсер ететін негізгі термодинамикалық параметрлер – араласу энтропиясы, араласу энтальпиясы, атомдық өлшемдердің айырмашылығы және Ω параметрі зерттелген. Конфигурациялық энтропияның қарапайым қатты ерітінділердің тұрақтылығын қамтамасыз етудегі шешуші рөлі көрсетілген. ЖЭҚ фазалық күйлерін болжау мүмкіндіктері мен олардың физика-химиялық қасиеттері талқыланады.

Негізгі сөздер: жоғары энтропиялы қорытпалар, қатты ерітінді фазалары, араласу энтропиясы, араласу энтальпиясы, термодинамикалық тұрақтылық.

Аннотация. В работе рассмотрены теоретические аспекты формирования высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) современных многокомпонентных систем, содержащих не менее пяти основных элементов в эквиатомных или близких к ним пропорциях. Исследованы ключевые термодинамические параметры, влияющие на образование твердых растворов и аморфных фаз: энтропия смешения, энтальпия смешения, разница в атомных размерах и параметр Ω . Показано, что конфигурационная энтропия играет ключевую роль в стабилизации простых твердых растворов. Обсуждены возможности прогнозирования фазовых состояний ВЭС и их физико-химические свойства.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, твердорастворные фазы, энтропия смешения, энтальпия смешения, термодинамическая стабильность

Abstract. The paper discusses the theoretical aspects of the formation of high-entropy alloys (HEAs) in modern multicomponent systems containing at least five main elements in equiatomic or near-equiatomic proportions. The key thermodynamic parameters influencing the formation of solid solutions and amorphous phases, including mixing entropy, mixing enthalpy, atomic size difference, and the Ω parameter, are investigated. It is shown that configurational entropy plays a crucial role in stabilizing simple solid solutions. The possibilities of predicting the phase states of HEAs and their physicochemical properties are discussed.

Keywords: high-entropy alloys, solid solution phases, mixing entropy, mixing enthalpy, thermodynamic stability.

Введение. Начиная с конца XX века, как известно, традиционные металлические материалы на практике уступают место новым классам – высокоэнтропийным (ВЭС). В ВЭС обычно задействовано несколько элементов, которые, как правило, представлены в эквиатомных или почти эквиатомных пропорциях [1,2]. Такая концепция легирования с использованием многоосновных элементов была одновременно выдвинута Кантор и др. [3], а также Йе и др. [4]. Кантор получил 20-компонентный сплав, содержащий 5 ат.% Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb, Mg. Правило фаз Гиббса допускает образование до 21 фазы (при постоянном давлении) в состоянии равновесия, но было обнаружено, что преобладающей фазой была ГЦК фаза твердого раствора, содержащая в основном Fe, Ni, Cr, Co и Mn. На основании этого был разработан сплав FeCrMnNiCo, который образует только фазу твердого раствора. ВЭС разработанные Yeh, также в основном или полностью состояли из фаз твердых растворов, вопреки тому, что ожидалось. Йе объяснил этот результат высокой конфигурационной или энтропией смешения твердого раствора, содержащего множество элементов. В равновесии образуется фаза с наименьшим значением свободной энергии (ΔG). Увеличение ΔS (энтропии) увеличит вероятность того, что фаза будет стабильной.

Для ВЭС предложены и другие названия, такие как Multicomponent alloys, Multi-principal element alloys (МРЕАs), Complex concentrated alloys (CCAs), Concentrated solid solution alloys. В настоящем исследовании, с целью признания оригинальных работ авторов, впервые представивших концепцию высокоэнтропийных сплавов, термин ВЭС используется для описания всех рассмотренных систем. Целью является исследование термодинамических принципов формирования ВЭС.

Материалы и методы исследования. Принято считать, что высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) определяются как системы, содержащие не менее пяти основных элементов, причем концентрация каждого из них варьируется в пределах от 5 до 35 атомных процентов. Эти элементы, выступая в качестве равнозначных компонентов, формируют сложные термодинамические условия, которые принципиально отличают ВЭС от традиционных бинарных или тройных систем. В дополнение к основным элементам, в ВЭС часто присутствуют второстепенные компоненты с концентрациями ниже 5 ат. % [5]. Термин "высокоэнтропийные" обусловлен тем, что энтропия смешения, возникающая в жидких или твердых фазах этих сплавов, значительно выше, чем в стандартных системах с меньшим числом компонентов. Это приводит к тому, что эффект энтропии в ВЭС выражен намного сильнее, оказывая критическое влияние на термодинамическую стабильность сплавов.

При разработке концепции ВЭС руководствуются термодинамическими характеристиками сплава как замкнутой системы и влиянием этих характеристик на структуру и эксплуатационные свойства сплавов.

Важнейшим параметром при образовании твердого раствора является свободная энергия Гиббса

$$G = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$$

где ΔH_{mix} – энтальпия смешения, а T – абсолютная температура.

Энтропия S системы обладает аддитивным свойством. Для чистых элементов энтропия определяется только тепловым движением атомов. В случае сплавов, помимо колебательного вклада, существует конфигурационный вклад в энтропию, связанный с различным расположением атомов в решетке и появлением вакансий. Также присутствуют небольшие вклады в энтропию со стороны электронной и магнитной составляющих беспорядка. В итоге, общая энтропия смешения включает четыре компонента: конфигурационную энтропию ($S_{\text{конф}}$), колебательную энтропию (S_v), магнитную энтропию (S_m) и электронную энтропию (S_e) [6].

Таким образом, энтропия смешения:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e$$

Согласно гипотезе Больцмана о взаимосвязи между энтропией и сложностью системы [7] изменение энтропии на моль (ΔS_{mix}) при формировании твердого раствора из n элементов с равной молярной концентрацией можно рассчитать с использованием следующего уравнения:

$$S_{\text{mix}} = k \cdot \ln w$$

где k - постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹); w - число равновероятных микросостояний, при этом количество возможных принципиально различных распределений равно

$$w = N! / N_A! \cdot N_B!$$

что можно легко вычислить для $NB=1,2,\dots,n$.

Таким образом, при равных молярных долях каждого элемента энтропия смешения будет иметь следующий вид:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i = -R \ln 1/n = R \ln n,$$

где n - количество молей, а R - газовая постоянная ($R=8,314$ (Дж/К·моль)). При эквиатомном соотношении $c_i=1/N$. Изменение энтропии системы при формировании твердого раствора из N элементов с долей c_i каждого элемента будет $S_{\text{mix}} = R \ln N$. Увеличение ΔS_{mix} приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса сплава и, следовательно, к увеличению стабильности твердого раствора. Для пятиэлементного сплава с равными долями элементов $\Delta S_{\text{mix}}=1,61R$. На рисунке 3 приведен пример, демонстрирующий образование пятикомпонентного эквиатомного сплава.

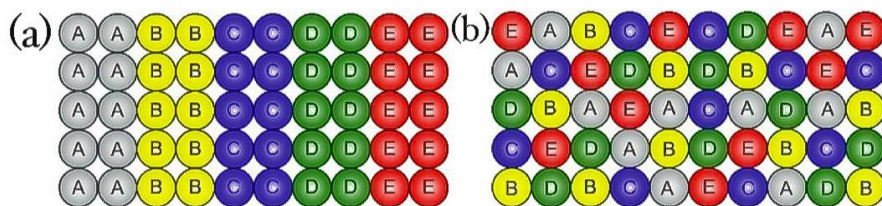


Рисунок 1. (А) пять компонентов в эквиатомном соотношении до смешивания и (В) состояние после смешивания, при котором образуется простой твердый раствор

Результаты и их обсуждения. Помимо высокой энтропии, выделили три ключевых параметра, которые определяют образование аморфных фаз и твердых растворов в многокомпонентных сплавах. Эти параметры включают: разницу в атомных размерах (δ), энтальпию смешения (ΔH_{mix}) и энтропию смешения (ΔS_{mix}). Ниже представлены расчетные формулы для этих параметров:

- enthalpy of mixing [8]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum 4\Omega_{ij}c_i c_j$$

где c_i и c_j - содержание (ат. %) i -го и j -го элементов в сплаве соответственно, $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}}$ концентрационно-зависимый параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твердом растворе;

- средняя разница атомных радиусов:

$$\delta r = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}$$

где c_i – содержание (ат. %) i -го элемента в сплаве, r_i – атомный радиус i -го элемента в сплаве, а $\bar{r} = \sum c_i r_i$ - средний атомный радиус сплава.

Термодинамический параметр (Ω) определяющий среднюю температуру плавления элементов:

$$\Omega = T_m \Delta S_{\text{mix}} / |\Delta H_{\text{mix}}|,$$

где $T_m = \sum c_i T_{mi}$ температура плавления элементов.

Расчеты, учитывающие параметры Ω и δr , показали, что образование простых твердых растворов в ВЭС более вероятно при выполнении условий $\Omega \geq 1.1$ и $\delta r \leq 6.6$, тогда как формирование многофазной структуры, состоящей из твердых растворов и интерметаллидных фаз, происходит при $1.1 < \Omega < 10$ и $\delta r > 3.8$. Несмотря на возможные погрешности, параметр Ω может служить достаточно надежным «инструментом» для различения между образованием твердых растворов и интерметаллидных фаз в многокомпонентных системах. Высокое значение параметра Ω (более 1,1) и низкая величина δ (менее 6,6%) указывают на вероятность образования твердых растворов в ВЭС. Таким образом, простота фаз в таких сплавах, вопреки ожиданиям сложной микроструктуры, связана с их уникальной кристаллической структурой и энтропийными эффектами, что значительно влияет на их механические и физико-химические свойства.

Заключение. ВЭС представляют собой перспективный класс материалов, характеризующихся высокой энтропией смешения и сложными фазовыми структурами. Несмотря на многоэлементный состав, ВЭС часто формируют простые твердые растворы, что связано с высокой конфигурационной энтропией. Анализ термодинамических параметров энтальпии смешения, разницы атомных радиусов и температурного параметра позволяет прогнозировать фазовые состояния ВЭС и их устойчивость. Уникальные кристаллические структуры и энтропийные эффекты ВЭС обеспечивают высокие механические и физико-химические характеристики, что делает их перспективными для применения в различных высокотехнологичных областях.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992854 «Разработка и внедрение конкурентоспособных наукоемких технологий для обеспечения устойчивого развития горно-металлургической отрасли Восточно-Казахстанской области»).

Список литературы

1. Zhang H., Zhao M.Y., Zhang J.F., Zhao X.L., Fang F., Jia N. Ultrahigh Strength Induced by Multiple Heterostructures in a FeMnCoCrN High-Entropy Alloy Fabricated by Powder Metallurgy Technique // Materials Science and Engineering A. –2022. –Vol. 846. –P. 143304.
2. He Q.F., Ding Z.Y., Ye Y.F., Yang Y.C. Design of High-Entropy Alloy: A Perspective from Nonideal Mixing // JOM. –2017. –Vol. 69. –P. 2092–2098.
3. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. –2004. –Vol. 375. –P. 213–218.
4. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Chang S. Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. –2004. –Vol. 6, No. 5. –P. 299–303.
5. Rajendrachari S. An Overview of High-Entropy Alloys Prepared by Mechanical Alloying Followed by the Characterization of Their Microstructure and Various Properties // Alloys. –2022. –Vol. 1. –P. 116–132.
6. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. –Amsterdam: Elsevier, 2019.
7. Huang K. Introduction to Statistical Physics. 2nd ed. –Boca Raton, FL, USA; New York, NY, USA: Chapman and Hall/CRC, 2009. –P. 334.

МРНТИ 29.19.13

Ю.А. Недобитков¹, Л.И. Квеглис², А.Г. Анисимов³, А.И. Недобитков⁴¹Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: y.nedob@gmail.com²Восточно-Казахстанский Университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: kveglis@list.ru³Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, Новосибирск, РоссияE-mail: anis@hydro.nsc.ru⁴Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: ANedobitkov@ektu.kz

**ЖОҒАРЫ ЖЫЛДАМДЫҚТЫ СОҚҚЫ КЕЗІНДЕ ТОСҚАУЫЛДАҒЫ ТОЛҚЫНДЫҚ ПАКЕТТЕРДІҢ ӘРЕКЕТІН
ЭКСПЕРИМЕНТТІК РАСТАУ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ В ПРЕГРАДЕ ПРИ
ВЫСОКОСКОРОСТНОМ УДАРЕ
EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE EFFECT OF WAVE PACKETS IN A SOLID BARRIER DURING A HIGH-SPEED
IMPACT**

Аңдатпа. Мақалада болат шардың мыс таспасы мен мыс пластинасының кедергілеріне жоғары жылдамдықпен соғу нәтижелері талданады. Растрлық микроскоптың суреттері және энергия дисперсиясын талдау деректері берілген. Шар мен мыс пластинасының байланыс интерфейсінің сандық моделі құрылды және математикалық талдау үшін барлық қажетті өлшемдерді алу мүмкіндіктері көрсетілген.

Алынған эксперименттік деректер соққы толқындарының құбылыстарының жаңа физикалық көріністерін толғағымен растайды, мұнда мезоскальдағы деформация тасымалдаушылары өзара әрекеттесетін толқындық пакеттер болып табылады.

Түйін сөздер: мыс, тосқауыл, соққы толқыны, жоғары жылдамдықты соққы, абляция.

Аннотация. В статье анализируются результаты высокоскоростного удара стального шара о преграды из медной ленты и медной пластины. Приведены снимки растрового микроскопа и данные энергодисперсионного анализа. Построена цифровая модель участка контактного взаимодействия шара и медной пластины и показаны возможности получения всех необходимых размеров для математического анализа.

Полученные экспериментальные данные полностью подтверждают новую физическую картину ударно-волновых явлений, где носителями деформации на мезомасштабе являются взаимодействующие волновые пакеты.

Ключевые слова: медь, преграда, ударно-волновое воздействие, высокоскоростной удар, абляция.

Abstract. The article analyzes the results of a high-velocity impact of a steel ball against obstacles made of copper tape and a copper plate.. Scanning microscope images and energy dispersion analysis data are presented. A digital model of the area of contact interaction between a ball and a copper plate is constructed and the possibilities of obtaining all the necessary dimensions for mathematical analysis are shown.

The experimental data obtained fully confirm the new physical picture of shock wave phenomena, where interacting wave packets are the carriers of deformation on the mesoscale..

Keywords: copper, barrier, shock wave effect, high-speed impact, ablation.

Введение. Рассматриваемое в настоящей работе исследование воздействия высокоскоростного удара на преграды различного типа получило развитие и оформилось в самостоятельное направление в связи с развитием космонавтики. В настоящее время данная тема не утратила своей актуальности, продолжая быть объектом научных изысканий [1]. В частности, работа [2] приводит экспериментальные данные об ударном фронте, абляции; она также делит событие высокоскоростного удара на две основные стадии: ранняя стадия удара (во время которой вспышка удара доминирует над наблюдениями) и поздняя стадия удара и выброса (во время которой развивается ударный кратер и происходит перфорация цели). Статья [3] указывает, что при высоких давлениях наблюдается большое количество нехарактерных для данных материалов при нормальных условиях химических явлений, при этом приводятся данные, что изменение атомных свойств позволяет предоставить единую структуру, объясняющую (и предсказывающую) измененное поведение многих элементов под давлением. В свою очередь, авторами [4] отмечается, что даже в случае чистых металлов реакция материала на динамическую нагрузку сложна и до конца не изучена, особенно в переходных режимах.

Авторами [5] предложена новая физическая картина ударно-волновых явлений, где носителями деформации на мезомасштабе являются взаимодействующие волновые пакеты.

Целью работы является экспериментальное подтверждение взаимодействия ударной волны с преградой из меди, сопряженной с изменением исходных макроскопических и физических свойств материала.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись стальной шарик, изготовленный из стали ШХ15, и медные лента и пластина, выполненные из меди марки М2 и полученные при экспериментах авторов [6]. Следует отметить, что лента была закреплена на подложке из силумина. Использовался метод исследования сохранившихся после ударного сжатия образцов (см. рис.1).

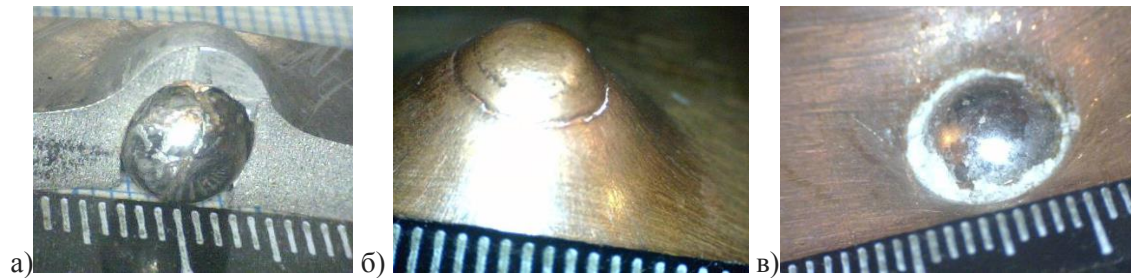


Рисунок 1. Результаты эксперимента, а - ударный кратер в силуминовой подложке, б, в – ударный кратер в медной пластине

Исследования проводились с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390LV с приставкой для энергодисперсионного микроанализа, оптического микроскопа Olympus BX51. Для построения цифровой модели использовались программы и программные комплексы Autodesk Meshmixer, Geomagic Controls IX и Blender.

Результаты и их обсуждение. Цифровая модель очень удобна для снятия любых интересующих размеров с высоким уровнем точности (D , h_k , h_0 , H , t , δ), что недоступно при традиционных методах измерения (рис.2). Для анализа этого явления построена расчетная схема (рис. 3).

На построенной цифровой модели (рис.2) видно, что диаметр дна кратера меньше диаметра шара, что не может быть объяснено контактным взаимодействием двух твердых тел.

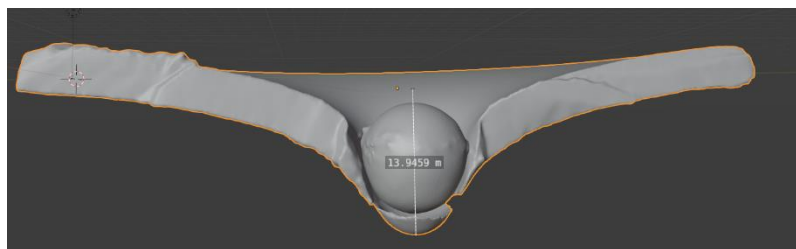


Рисунок 2. Цифровая модель контактного взаимодействия шара и медной пластины

В работе [7] аналогичный кратер в медной пластине был получен имитацией ударной волны в подводном пространстве. Эксперимент авторов [7] наглядно демонстрирует тот факт, что изменение формы и свойств преграды вызывает не контактное взаимодействие двух твердых тел, а волновое воздействие.

В свою очередь, в статье [8] приведены результаты поведения преграды из гиперупругого материала на примере резины при баллистическом ударе. Авторами [8] показана форма кратера преграды на разных стадиях проникновения, а также смещение точек, лежащих на краю кратера. Несмотря на то, что медь не является гиперупругим материалом, ее поведение при высокоскоростном ударе полностью соответствует данным [8]. Указанное обстоятельство свидетельствует о том, что ударная волна переводит металл в пластичное состояние и вызывает его «течение» при температуре гораздо ниже температуры плавления (см. рис.2.3).

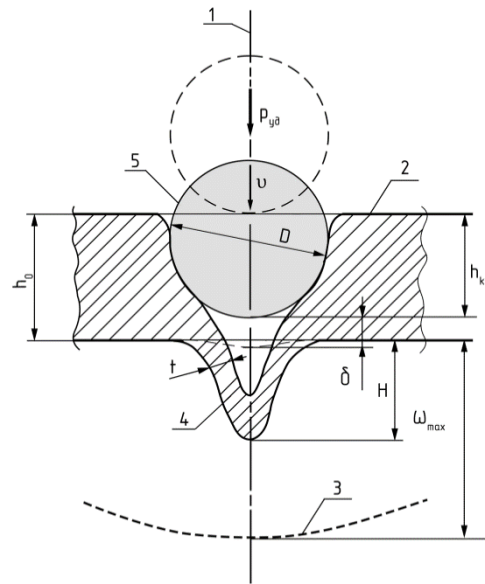


Рисунок 3. Схема деформации медной пластины при ударе стального шарика; 1- ось симметрии, 2 – пластина, 3 – конусообразный выступ в конце соударения, 4 – поперечный прогиб пластины, 5 – шарик в конце удара

В экспериментах с медными пластиной и лентой методом растровой микроскопии было зафиксировано образование цинка, который изначально не содержался в контактирующих объектах (см. рис.4). Следует отметить, что наличие цинка фиксируется вдоль линии действия силы $P_{уд}$, то есть в зоне максимальных напряжений.

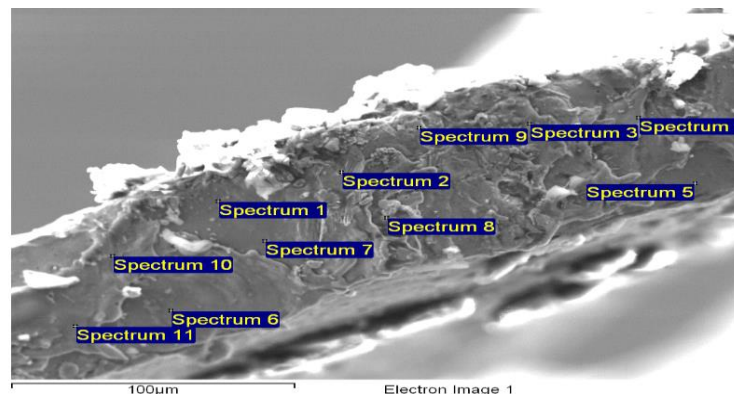


Рисунок 4. Точки энергодисперсионного анализа по толщине пленки

Необходимо подчеркнуть, что цинк обнаружен в 4 из 11 исследованных точек (см. рис.4, табл. 1), что не может быть объяснено случайной погрешностью. При этом содержанию цинка сопутствует высокая концентрация кислорода.

Таблица 1. Результаты микроанализа участка на рис. 4

Точки измерения	Содержание химического элемента, % масс.				
	O	Al	Fe	Cu	Zn
Спектр 1	0.68	1.73	2.12	95.48	0
Спектр 2	5.22	1.57	2.38	88.32	2.51
Спектр 3	12.28	1.72	1.43	81.99	2.16
Спектр 5	5.94	3.19	1.00	86.03	1.71

Следует отметить, что Кашенко М.П. [9] привел пример значительного содержания цинка в частицах порошка, экстрагированного из медных электродов после импульсных электрических разрядов в водном растворе NaCl. Указывается, что простейший вариант синтеза соответствует процессу захвата протонов

ядрами материала электродов, при этом в случае захвата протона проблема преодоления кулоновского барьера снимается при учете существования квазинейтронных состояний $(p+e)$: $Cu+(p+e) \rightarrow Zn+e$. Данный результат свидетельствует в пользу существования квазинейтронных состояний, позволяющих протону приблизиться на расстояния порядка критических $R_c \sim 10-13$ м. для захвата протона ядром меди.

В свою очередь, в статье [10] предлагается физическая модель, в основу которой положена высокоэнергетическая когерентная электрон-дырочная пара. Она формирует в пространстве кинематическую волну зарядовой поляризации плотности электронов – электрон-дырочный плазмOID и разрушает в «нано»-масштабе атомно-молекулярную структуру материала.

Вполне очевидно, что работы [5,10] созвучны и на новом уровне объясняют превращение меди в цинк при высокоскоростном ударном воздействии под действием волновых пакетов.

Заключение. Приведены убедительные экспериментальные данные о том, что волновые пакеты при ударно волновом воздействии приводят к изменению структуры металла на примере меди и образованию новых химических элементов. Полученные данные могут быть объяснены при помощи новой концепции ударно-волновых явлений, связывающей деформацию с фоновой передачей волновых пакетов на мезомасштабе.

Список литературы

1. Л. А. Мержиевский, В. П. Чистяков, "Высокоскоростной удар стальных частиц по преградам из пористой меди"// Физика горения и взрыва, 50:4 (2014), 140–142; Combustion, Explosion and Shock Waves, 50:4 (2014), 498–500
2. Dong, Xiao & Oganov, Artem & Cui, Haixu & Zhou, Xiang-Feng & Wang, Hui-Tian. (2022). Electronegativity and chemical hardness of elements under pressure. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 119. e2117416119. 10.1073/pnas.2117416119.
3. Mayer, A.E.; Lekanov, M.V.; Grachyova, N.A.; Fomin, E.V. Machine-Learning-Based Model of Elastic—Plastic Deformation of Copper for Application to Shock Wave Problem. Metals 2022, 12, 402. <https://doi.org/10.3390/met12030402>
4. Simpson G, Moreno J, Shaeffer M, Ramesh KT. First contact: Fine structure of the impact flash and ejecta during hypervelocity impact. PNAS Nexus. 2023 Jul 11;2(7):pgad214. doi: 10.1093/pnasnexus/pgad214. PMID: 37441613; PMCID: PMC10335349
5. Хантулева Т.А., Мещеряков Ю.И., Коновалов Г.В. и др. Нелокальная механика переноса в динамически деформируемой среде. Волновая концепция мезоуровня// Физическая мезомеханика 27 6 (2024) 55–75 https://doi.org/10.55652/1683-805X_2024_27_6_55-75
6. Anisimov A.G. , Ahmed Soliman M.E. [Simulation of the Impact of a Steel Ball on an Aluminum Plate D16 and Comparison with the Experiment](#) Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2024. V.53. №1. P.66–72. DOI: [10.1134/S1052618824010035](https://doi.org/10.1134/S1052618824010035)
7. Kaida, Dai & Liu, Han & Chen, Pengwan & Guo, Baoqiao & Xiang, Dalin & Rong, Jili. (2019). Dynamic Response of Copper Plates Subjected to Underwater Impulsive Loading. Applied Sciences. 9. 1927. 10.3390/app9091927
8. Zochowski, Pawel & Cegla, Marcin & Szczurowski, Krzysztof & Mączak, Jędrzej & Bajkowski, Marcin & Bednarczyk, Ewa & Grygoruk, Roman & Magier, Mariusz & Pyka, Dariusz & Bocian, Mirosław & Jamroziak, Krzysztof & Gieleta, Roman & Prasufa, Piotr. (2023). Experimental and numerical study on failure mechanisms of the 7.62× 25 mm FMJ projectile and hyperelastic target material during ballistic impact. Continuum Mechanics and Thermodynamics. 35. 10.1007/s00161-023-01210-2
9. Kashchenko, V.F. Balakirev, N.M. Kashchenko, M.B. Smirnov , Y.L. Chepelev, V.V. Ilyushin, N.V. Nikolaeva, V.G. Pushin. The concept of quasineutrons and the synthesis of zinc from the extraction of a part of the material of copper electrodes during electric current discharges in an aqueous solution of NaCl. Lett. Mater., 2020, 10(4) 486-490 <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-4-486-490>
10. М.С. Жуковский, С.А. Безносюк, Дж. Ванчинкхуу .Теоретические основы и компьютерное моделирование фемтосекундного импульсного синтеза активных центров нано-структурных превращений материалов/ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2013. - т. 10. - №2. - С. 176-184.

МРНТИ 53.39.03

М.Р. Мухаметхан¹, А.С. Уркунбай², Е.Д. Даулетханов³

Восточно-Казахстанского технического университета имени Д.Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹ E-mail: muhamethan.m@edu.ektu.kz² E-mail: urkunbay@gmail.com³ E-mail: EDAuletkhanov@ektu.kz

**ТИТАН КАРБИДІ НАНОҰНТАҒЫ НЕГІЗІНДЕГІ ГРАДИЕНТТІ КЕУЕКТІ ҚҰРЫЛЫМЫ БАР ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҰНТАҚТЫ МЕТАЛЛУРГИЯ ӘДІСТЕРІМЕН ӨЗІРЛЕУ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ ЖАҒДАЙЫН ЗЕРТТЕУ
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО - ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА С ГРАДИЕНТНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ**

**DEVELOPMENT AND STUDY OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF PERMEABLE MATERIALS BASED ON TITANIUM
CARBIDE NANOPOWDERS WITH A GRADIENT POROUS STRUCTURE USING POWDER METALLURGY METHODS**

Аңдатпа. Қазіргі заманғы бірегей құрылымдық сипаттамалары бар материалдарды дамыту ғылым мен техниканың маңызды міндеттерінің бірі болып табылады. Әсіресе, механикалық беріктік, жылулық тұрақтылық және жоғары өткізгіштік сияқты негізгі қасиеттерді біріктіретін градиентті кеуекті материалдарды зерттеу өзекті мәселе болып табылады. Бұл әсіресе агрессивті ортада қолдану үшін маңызды. Көптеген перспективалы бағыттардың бірі – титан карбиді (TiC) нанопорошоктарын пайдалану. Олар жоғары қаттылығымен, тотығуға төзімділігімен және 1000°C-қа дейінгі температурада тұрақтылығымен танымал. TiC нанопорошоктары ұсақ түйіршікті құрылымның қалыптасуына ықпал етеді, бұл өз кезегінде материалдың механикалық қасиеттерін және оның беріктігін жақсартады. Градиентті кеуекті құрылымды қалыптастыру, мұнда кеуектілік қабаттан қабатқа өзгеріп отырады, механикалық жүктемелерді тиімдірек бөлуге мүмкіндік береді. Ірі кеуекті қабаттар беріктік пен өткізгіштікті арттырады, ал ұсақ кеуекті қабаттар ұсақ дисперсті бөлшектердің тиімді сүзгіленуін қамтамасыз етеді. Қосымша артықшылығы – гидродинамикалық кедергінің төмендеуі, бұл сұйықтықтар мен газдардың материал арқылы тасымалдануын жақсартады. Мұндай материалдарды жасау үшін ұнтақты металлургия әдістері белсенді қолданылады. Бірінші кезеңде TiC ұнтақтары порогендермен (аммоний карбонаты) немесе кеңістік ұстағыштармен (темір немесе никель) араластырылады. Бұл компоненттердің біркелкі таралуын қамтамасыз ету үшін планеталық шарлы диірменде жүзеге асырылады, осылайша кеуектілік 30-50% деңгейіне жетеді. Содан кейін қоспа шамамен 1300°C температурада, 5 минут ұсталу уақытымен және шамамен 50–150 °C/мин қыздыру жылдамдығымен ұшқын-плазмалық күйдіру (ҰПК) әдісімен нығыздалады. Күйдіру параметрлерін, мысалы, қысым, ток және импульс жиілігін бақылау тұрақты аралық бөлшек байланыстарын және материалдың оңтайлы микроқұрылымын қамтамасыз етеді. Анализдің көшенді әдістерін, соның ішінде энергия-дисперсиялық анализі (EDS) бар сканерлеуші электронды микроскопия (SEM) және рентгендік дифрактометрия (XRD) қолдану арқылы морфологияны, фазалық құрамды және кеуектердің таралуын өзге-теңге-теңге зерттеуге болады, бұл технологиялық процестерді жетілдіруге ықпал етеді.

Түйін сөздер: Ұнтақты металлургия, титан карбиді, араластыру, пороген, кеңістік ұстағыш, планеталық шарлы диірмен, ұшқын-плазмалық күйдіру (ҰПК).

Аннотация. Современное развитие материалов с уникальными структурными характеристиками представляет собой одну из важнейших задач науки и техники. Особенно актуально исследование градиентно-пористых материалов, которые объединяют такие ключевые свойства, как механическая прочность, термическая стабильность и высокая проницаемость. Это особенно важно для применения в агрессивных средах. Одним из многообещающих направлений является использование нанопорошков карбида титана (TiC). Они известны своей высокой твердостью, устойчивостью к окислению и стабильностью при температурах до 1000°C. Нанопорошки TiC способствуют созданию мелкозернистой структуры, что в свою очередь улучшает механические характеристики материала и его долговечность. Формирование градиентной пористой структуры, где пористость варьируется от слоя к слою, позволяет более эффективно распределять механические нагрузки. Крупнопористые слои повышают прочность и проницаемость, в то время как мелкопористые обеспечивают эффективную фильтрацию мелкодисперсных частиц. Дополнительным преимуществом является снижение гидродинамического сопротивления, что улучшает транспортировку жидкостей и газов через материал. Для создания таких материалов активно используют методы порошковой металлургии. На первом этапе порошки TiC смешиваются с порогенами или держателями пространства, такими как карбонат аммония, железо или никель. Это происходит в планетарной шаровой мельнице, где компоненты равномерно распределяются, чтобы пористость достигла 30-50%. Затем смесь подвергается консолидации с использованием метода искро-плазменного спекания (ИПС), при температуре около 1300°C, с выдержкой в 5 минут и скоростью нагрева около 50–150 °C/мин. Контроль параметров спекания, таких как давление, ток и частота импульсов, позволяет обеспечить стабильные межчастичные связи и оптимальную микроструктуру материала. Использование комплекса методов анализа, таких как сканирующая электронная микроскопия (SEM) с энергодисперсионным анализом (EDS) и рентгеновская дифрактометрия (XRD), даёт возможность детально изучить морфологию, фазовый состав и распределение пор, что способствует улучшению технологических процессов.

Ключевые слова: Порошковая металлургия, карбид титана, смешивание, пороген, держатель пространства, планетарная шаровая мельница, искро-плазменное спекание (ИПС).

Abstract. The modern development of materials with unique structural characteristics represents one of the most significant challenges in science and engineering. Particularly relevant is the study of gradient-porous materials, which combine key properties such as mechanical strength, thermal stability, and high permeability. This is especially important for applications in aggressive environments. One promising direction is the use of titanium carbide (TiC) nanopowders, which are known for their high hardness, oxidation resistance, and stability at temperatures up to 1000°C. TiC nanopowders contribute to the formation of a fine-grained structure, which in turn enhances the mechanical properties and durability of the material. The formation of a gradient porous structure, where porosity varies from layer to layer, allows for a more efficient distribution of mechanical loads. Large-pore layers improve strength and permeability, while small-pore layers provide effective filtration of fine particles. An additional advantage is the reduction of hydrodynamic resistance, which improves the transport of liquids and gases through the material. Powder metallurgy methods are actively used to create such materials. In the initial stage, TiC powders are mixed with porogens or space holders such as ammonium carbonate, iron, or nickel. This process takes place in a planetary ball mill, where the components are evenly distributed to achieve a porosity of 30–50%. The mixture is then consolidated using the spark plasma sintering (SPS) method at a temperature of approximately 1300°C, with a holding time of 5 minutes and a heating rate of about 50–150 °C/min. Controlling sintering parameters such as pressure, current, and pulse frequency ensures stable interparticle bonds and an optimal microstructure of the material. A comprehensive set of analysis methods, including scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), allows for a detailed study of morphology, phase composition, and pore distribution, contributing to the improvement of technological processes.

Keywords: Powder metallurgy, titanium carbide, mixing, porogen, space holder, planetary ball mill, spark plasma sintering (SPS).

Введение. В последние годы наблюдается рост интереса к разработке высокопористых материалов, которые успешно сочетают прочность, химическую стойкость и проницаемость, что делает их востребованными для использования в агрессивных средах. Карбид титана (TiC) представляет собой один из наиболее перспективных материалов благодаря своей высокой твёрдости до 1000°C, отличной устойчивости к окислению и инертности. Такие пористые TiC-материалы находят применение в фильтрации, катализе, теплоизоляции, авиационной, нефтехимической, металлургической промышленности и реакторах. Одной из ключевых задач при разработке этих материалов является поиск оптимального баланса между пористостью, проницаемостью и прочностью. Высокая пористость улучшает фильтрационные свойства, однако снижает механическую прочность. В связи с этим перспективным направлением является создание градиентных пористых структур, которые могут обеспечить необходимые свойства на различных уровнях материала. Методы порошковой металлургии позволяют точно контролировать структуру, а использование нанопорошков TiC способствует формированию мелкозернистой текстуры и улучшению характеристик даже при низких температурах спекания. Применение порогенов позволяет регулировать размер и распределение пор, что в свою очередь влияет на свойства материала. Градиентные структуры значительно повышают эффективность фильтрации и теплообмена, улучшая как проницаемость, так и прочность материала. Результаты исследований подтверждают, что такие материалы имеют высокий экономический и технологический потенциал для применения в различных отраслях. [Ошибка! Источник ссылки не найден.][Ошибка! Источник ссылки не найден.][Ошибка! Источник ссылки не найден.][Ошибка! Источник ссылки не найден.][6]

Литературный обзор. Пористые материалы – это структуры с внутренними полостями (порами), классифицируемыми по размерам: микропоры (<2 нм), мезопоры (2–50 нм) и макропоры (>50 нм) согласно IUPAC [5]. Эти характеристики определяют проницаемость, механическую прочность и устойчивость к внешним воздействиям.

Пористость материала определяется двумя параметрами: общей и открытой пористостью. Общая пористость отражает содержание пор, а открытая – их соединенность, влияющую на проницаемость. Для фильтров этот показатель составляет 30–50%. Открытая пористость должна преобладать, так как закрытые поры не участвуют в фильтрации. Исследование Шустова и соавторов показало, что увеличение размеров порогена повышает общую пористость, но снижает открытую. [1][3]

Градиентная пористая структура материалов на основе карбида титана. Градиентная пористая структура представляет собой уникальную архитектуру, в которой пористость изменяется по слоям, что позволяет достичь оптимального сочетания различных механических и фильтрационных свойств. Эти структуры находят широкое применение в высокотехнологичных областях, таких как фильтрация, катализ и теплообмен, благодаря своей способности эффективно управлять потоками жидкостей и газов, а также обеспечивать устойчивость к механическим нагрузкам и коррозии. [7]

Градиентная структура позволяет равномерно распределять механические нагрузки за счёт слоев с различной пористостью: крупнопористые слои обеспечивают проницаемость и прочность, а мелкопористые – эффективную фильтрацию мелких частиц. Это сочетание делает материал универсальным для условий, требующих как высокой прочности, так и отличной фильтрации.

Изменение размеров и распределения пор обеспечивает задержание как крупных, так и мелких частиц, что повышает степень очистки. Кроме того, такие материалы можно адаптировать к агрессивным условиям эксплуатации, сохраняя свои свойства даже при высоких температурах или в химически активной среде. Наличие слоев с различной пористостью также снижает гидродинамическое сопротивление, улучшая пропускную способность при минимальных потерях давления. [5][8]

Целью работы является разработка и исследование структурно-фазового состояния проницаемых материалов на основе нанопорошков карбида титана с градиентной пористой структурой, созданных методами порошковой металлургии. В рамках исследования изучаются влияние различных пороگوнов или держателей пространства на морфологию пористой структуры, проницаемость и механические свойства полученных материалов. Особое внимание уделяется созданию материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками за счет градиентного распределения пор.

Методика смешивания порошка карбида титана (TiC). Смешивание порошков карбида титана (50–70 нм) и порогуна, такого как карбонат аммония ((NH₄)₂CO₃) или держателями пространства как железо(Fe) или никель(Ni) (40–50 мкм и 315–400 мкм) с объемным соотношением 7:10, 6:10 и 5:10 для достижения пористости 30%, 40% и 50% соответственно, в планетарной шаровой мельнице. [1][9][10]

Таблица 1. Подбор оптимальных параметров смешивания

№	Порошки	Соотношение порошков	Соотношение шаров к порошку и диаметр шаров, мм	Ускорения : об/мин	Время Минуты.
1	TiC+(NH ₄) ₂ CO ₃	7:10	10:1	150	5
		6:10	Стальные шары 5 мм	200	10
		5:10		об/мин	15
					20
2	TiC+Fe	7:10	10:1	150	5
		6:10	Стальные шары 5 мм	200	10
		5:10		об/мин	15
					20
3	TiC+Ni	7:10	10:1	150	5
		6:10	Стальные шары 5 мм	200	10
		5:10		об/мин	15
					20

Равномерное смешивание порошков определяется посредством микроструктурного анализа с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) (с поддержкой энергодисперсионного анализа, EDS) после высокоэнергетического механического смешивания (шаровой мельницы). SEM-изображения позволят визуально подтвердить, что порогуны или держатели пространства были равномерно распределены в уже спеченных образцах. [7][11]

Для косвенной оценки равномерности распределения можно использовать анализатор частиц. Поскольку дисперсный состав титана и порообразующих порошков существенно различается, их равномерность можно определить путем анализа распределения частиц по размерам на основе серии измерений.

Методика искро-плазменного спекания (ИПС, SPS) нанопорошков карбида титана с градиентной пористой структурой. В данной работе рассматриваются две основные методики создания градиентной пористой структуры методом искро-плазменного спекания (ИПС). Эти методы различаются исключительно видом порообразующего агента (порогуна или держатели пространства). В первом методе порогуна удаляется до процесса спекания карбида титана, а во втором —держатель пространства удаляется после спекания. Связи с этим в некоторых аспектах у них разные параметры при спекании. (Рис.1) [12]

Подбор оптимальных параметров по методу искро-плазменного спекания (ИПС)(SPS). Самые важные параметры в спекании методом ИПС являются температурный режим (скорость нагрева, температура спекания, время выдержки), механическое давление, электрические параметры (сила тока, частота импульсов), атмосфера, время охлаждения. [13][14][15]

Температурный режим ИПС – скорость нагрева, температура и время выдержки – существенно влияет на структуру и свойства материала. Высокая скорость нагрева сокращает процесс, минимизируя рост зерен и сохраняя мелкозернистость, а медленный нагрев способствует удалению порогунов и

снижению термических напряжений, влияющих на диффузию и плотность. При этом повышенная температура ускоряет формирование межчастичных связей, но может приводить к нежелательному росту зерен и ухудшению механических свойств. Длительная выдержка завершает процессы диффузии и уплотнения, повышая плотность и устраняя дефекты, однако риск переразмеренности зерен остаётся. Оптимизация этих параметров обеспечивает баланс между плотностью, пористостью и механическими характеристиками.

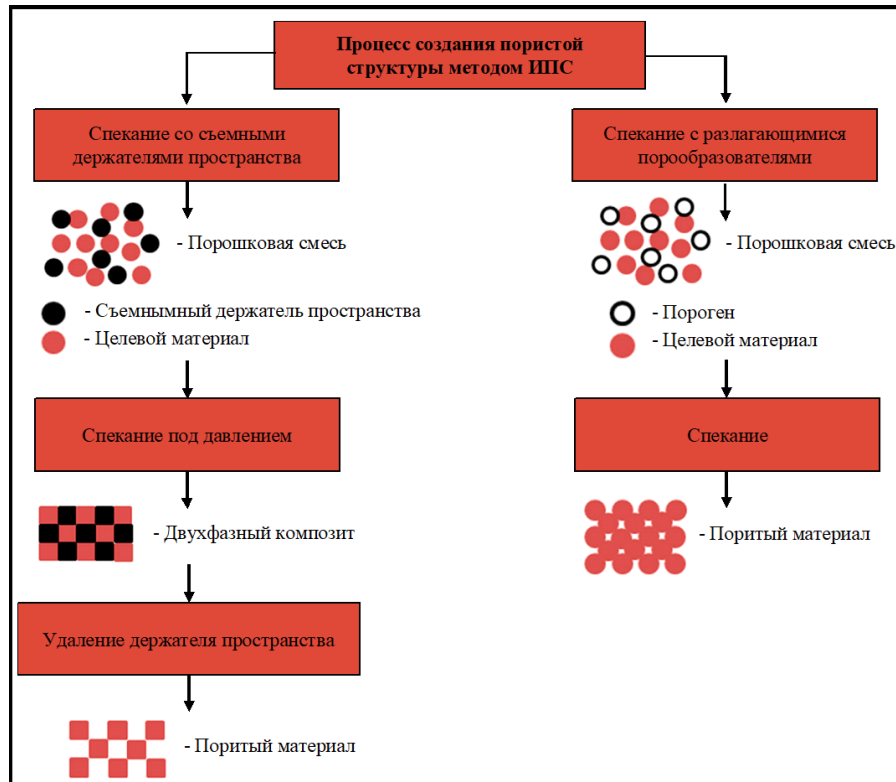


Рисунок 1. Процесс создания пористой структуры методом ИПС

Были определены оптимальные температурные режимы для спекания карбида титана (TiC): 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С и 1400 °С. Наиболее подходящей температурой является 1300 °С. Время изотермической выдержки составляет 5 минут. Скорость нагрева зависит от размера образца, однако в условиях искрового плазменного спекания (ИПС) обычно применяется диапазон 50–150 °С/мин, при этом средняя скорость нагрева составляет около 80 °С/мин. [16]

Для метода, предусматривающего удаление порогена до процесса спекания, необходимо учитывать скорость нагрева, выдержку и температуру испарения выбранного порогена, чтобы избежать нежелательных изменений структуры образца. Скорость нагрева будет минимальной 50 °С/мин, выдержка нужна для удаления карбоната аммония и равна 10 мин при температуре 100 °С/мин. [1][12][17]

Для метода, предполагающего удаление материала (держатель пространства) после спекания, основной проблемой является высокая температура спекания карбида титана. Это создает трудности в выборе подходящего материала, который способен выдерживать высокие температуры и быть эффективно удалённым впоследствии. [12][15]

Среди рассмотренных в исследованиях материалов можно выделить два основных кандидата на эту роль: железо (Fe) с температурой плавления 1538°С и никель (Ni) с температурой плавления 1455°С. Оба этих материала не плавятся при температуре спекания карбида титана и могут быть эффективно удалены посредством обработки соляной кислотой (HCl). [11]

Механическое давление в процессе искро-плазменного спекания (ИПС) играет важную роль в уплотнении порошка, формировании межчастичных связей, а также в контроле пористости и структуры материала. Оно улучшает контакт между частицами и активирует диффузионные процессы, что ускоряет спекание. При высоком давлении материал приобретает повышенную плотность и прочность, что помогает уменьшить дефекты, в то время как низкое давление позволяет сохранить пористость.

Давление на образцы зависит от выбранной методики, при этом для метода удаления порогена до процесса спекания давление должно находиться в пределах от 5 до 20 МПа, в то время как для удаления держателя пространства после спекания оно варьируется в пределах от 30 до 50 МПа. Перед загрузкой

порошка в форму необходимо провести предварительную подпрессовку с использованием давления 300 МПа, что обеспечивает необходимую плотности и структуры образца, особенно в случае с карбонатом аммония.

Электрические параметры (сила тока, частота импульсов) в искро-плазменном спекании (ИПС) определяют распределение тепла, скорость нагрева и эффективность процесса. Увеличение силы тока усиливает джоулев нагрев, ускоряет спекание минимизируя рост зерен что способствует сохранению мелкозернистой структуры и улучшает формирование межчастичных связей. Частота импульсов влияет на равномерность нагрева и контроль структуры материала, предотвращая термические дефекты. Оптимизация этих параметров обеспечивает управление плотностью, пористостью и механическими свойствами конечного материала.

Атмосфера в искро-плазменном спекании (ИПС) влияет на предотвращение окисления, контроль химического состава и сохранение структуры материала. Вакуум и инертные газы защищают от нежелательных реакций, обеспечивают равномерный нагрев и стабильность процессов разложения порошков. Выбор атмосферы определяет качество и свойства конечного материала. В данном случае для нашего процесса будет использована вакуумная среда.

Время охлаждения в искро-плазменном спекании (ИПС) влияет на термические напряжения, структуру и свойства материала. Медленное охлаждение снижает вероятность образования трещин и деформаций, особенно в материалах с высокой тепловой чувствительностью. Контроль скорости охлаждения предотвращает нежелательный рост зерен и сохраняет однородность структуры. Оптимизация времени охлаждения обеспечивает структурную стабильность и улучшает механические свойства материала.

Методы изучения градиентной пористой структуры. В исследовании градиентной пористой структуры карбида титана (TiC) будет применяться комплекс методов анализа, позволяющий получить всестороннюю характеристику материала. Одним из ключевых инструментов является **сканирующая электронная микроскопия (SEM) с энергодисперсионным анализом (EDS)**. Этот метод позволяет детально изучить морфологию пор, определить их размеры, форму и распределение, а также выявить степень их взаимосвязи. Дополнительно с его помощью можно подтвердить химический состав карбида титана и убедиться в отсутствии нежелательных примесей, что особенно важно для обеспечения стабильности структуры материала. Для фазового анализа и контроля кристаллической структуры используется **рентгеновская дифрактометрия (XRD)**. Этот метод позволяет оценить размеры кристаллитов, степень спекания материала и его фазовый состав. Полученные данные имеют критическое значение для понимания механических свойств TiC и стабильности градиентной структуры, поскольку они напрямую влияют на прочность и износостойкость материала. Кроме того, проводится **измерение проницаемости по закону Дарси**, при котором дистиллированная вода пропускается через образцы под контролируемым давлением. Это позволяет определить способность материала к фильтрации жидкостей через его пористую структуру, что является важным параметром для практического применения TiC в различных технических и инженерных областях. Дополнительно применяется **гидростатическое взвешивание**, основанное на сравнении массы образца в воздухе и в жидкости. Этот метод позволяет точно определить как общую, так и открытую пористость материала, что играет ключевую роль в контроле его фильтрационных и механических характеристик. Совокупное использование этих методик дает всестороннюю характеристику градиентной структуры TiC, что, в свою очередь, позволяет оптимизировать баланс между механической прочностью, проницаемостью и степенью пористости. Такой комплексный подход обеспечивает более точную настройку свойств материала и его адаптацию под конкретные условия эксплуатации, открывая перспективы для дальнейших исследований и практического применения. [1][15][18][19]

Список литературы

1. Shustov, V. S., Zelensky, V. A., Ankudinov, A. B., Ustyukhin, A. S., & Alymov, M. I. (2024). Structure and permeability of porous material from titanium carbide produced with porogens of various dispersion. *Letters on Materials*, 14(2), 125-129.
2. Shustov, V. S. (2019, June). Titanium carbide based metal-ceramic material with porous layered structure. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 558, No. 1, p. 012048). IOP Publishing.
3. Alymov, M. I., Uvarov, V. I., & Shustov, V. S. (2015). Gradient-structure titanium carbide filter for liquid and gas filtration. *Inorganic Materials*, 51, 984-990.
4. Uvarov, V. I., Kapustin, R. D., & Kirillov, A. O. (2020). Nanoporous high-temperature filters based on Ti–Al ceramic SHS materials. *Ceramics International*, 46(14), 23180-23185.

5. Lakshmi, D. S., KS, R., Castro-Muñoz, R., & Tańczyk, M. (2022). Emerging trends in porogens toward material fabrication: Recent progresses and challenges. *Polymers*, 14(23), 5209.
6. Yu, M., Li, G., & Saunders, T. (2021). Biomimetic wood-derived titanium carbides prepared by physical vapor infiltration-reaction synthesis. *Ceramics International*, 47(8), 11459-11464.
7. Park, J., Park, K., Kim, J., Jeong, Y., Kawasaki, A., & Kwon, H. (2016). Fabrication of a functionally graded copper-zinc sulfide phosphor. *Scientific reports*, 6(1), 23064.
8. Alymov, M. I., Shustov, V. S., Kasimtsev, A. V., Zhigunov, V. V., Ankudinov, A. B., & Zelenskii, V. A. (2011). Synthesis of titanium carbide nanopowders and production of porous materials on their basis. *Nanotechnologies in Russia*, 6, 130-136.
9. Aleksandrova, A. A., Bazaleeva, K. O., Balakirev, E. V., Brykov, A. A., & Grigor'yants, A. G. (2019). Direct laser growth of inconel 625/TiC composite: effect of structural state of initial powder. *Physics of Metals and Metallography*, 120, 459-464.
10. Leś, K., & Opaliński, I. (2021). Prospective application of response surface methodology for predicting high-energy mixing process conditions towards fine powders flow improvement. *Advances in Science and Technology. Research Journal*, 15(1), 134-143.
11. Bokhonov, B. B., & Dudina, D. V. (2013). Recrystallisation-accompanied phase separation in Ag–Fe and Ag–Ni nanocomposites: a route to structure tailoring of nanoporous silver. *RSC Advances*, 3(31), 12655-12661.
12. Dudina, D. V., Bokhonov, B. B., & Olevsky, E. A. (2019). Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: A review. *Materials*, 12(3), 541.
13. Tokita, M. (2021). Progress of spark plasma sintering (SPS) method, systems, ceramics applications and industrialization. *Ceramics*, 4(2), 160-198.
14. Chen, B., Peng, Z., Tang, T., Yue, G., & Zhang, W. (2023, May). Research and improvement of SPS spark plasma sintering equipment. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2483, No. 1, p. 012039). IOP Publishing.
15. Fujii, T., Murakami, R., Kobayashi, N., Tohgo, K., & Shimamura, Y. (2022). Uniform porous and functionally graded porous titanium fabricated via space holder technique with spark plasma sintering for biomedical applications. *Advanced Powder Technology*, 33(6), 103598.
16. Андрaковская, К. Э., & Каченюк, М. Н. (2014). КОНСОЛИДАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ TiC МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ. *Master's Journal*, (2), 43-47.
17. Zohari, S., Sadeghian, Z., Lotfi, B., & Broeckmann, C. (2015). Application of spark plasma sintering (SPS) for the fabrication of in situ Ni–TiC nanocomposite clad layer. *Journal of alloys and compounds*, 633, 479-483.
18. Sari, W., Sari, M., & Yusuf, Y. (2022). The cell viability assay analysis and physicochemical characterization of porous hydroxyapatite scaffold using honeycomb and paraffin wax as polymeric porogen for bone tissue engineering. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 13(1), 015013.
19. Sanchez-Herencia, A. J., Gonzalez, Z., Rodriguez, A., Molero, E., & Ferrari, B. (2021). Operational variables on the processing of porous titanium bodies by gelation of slurries with an expansive porogen. *Materials*, 14(16), 4744.

МРНТИ 53.39.31

Л.Н. Измайлов, Г.У. Ерболатова

Восточно-Казахстанский Технический Университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹ E-mail: leonplay200415@gmail.com² E-mail: e.gulnara_77@mail.ru

**NiTiCu НЕГІЗІНДЕГІ ҰНТАҚТАРДЫ ЖОҒАРҒЫ ЭНЕРГИЯМЕН ҰНТАҚТАУ АРҚЫЛЫ ПІШІНДІ ЕСТЕ САҚТАЙТЫН
ҚОРЫТПАЛАРДЫ ӨЗІРЛЕУ
РАЗРАБОТКА СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ, С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО
ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ NiTiCu
DEVELOPMENT OF SHAPE MEMORY ALLOYS USING HIGH ENERGY MILLING OF NiTiCu BASED POWDERS**

Аңдатпа: Жұмыста NiTiCu жүйесі негізінде жоғары энергиялы ұнтақты ұнтақтау әдісімен пішінді есте сақтау әсері бар қорытпаларды (SME) өзірлеу бойынша зерттеулердің нәтижелері берілген. Зерттеудің мақсаты жоғары температура тұрақтылығы, төмен фазалық ауысу гистерезисі және жоғары циклдік төзімділік сияқты жақсартылған функционалдық қасиеттері бар микроқұрылымды материалдарды алу болып табылады. Жоғары энергиялы ұнтақтау әдісі компоненттердің біркелкі таралуына қол жеткізуге және фазалық өзгерістерді оңтайландыруға және қорытпалардың механикалық сипаттамаларын жақсартуға көмектесетін микро өлшемді құрылымды қалыптастыруға мүмкіндік береді. Алынған материалдардың микроқұрылымына, фазалық құрамына және функционалдық қасиеттеріне өңдеу уақыты мен әсер ету энергиясы сияқты ұнтақтау параметрлерінің әсері бойынша зерттеулер жүргізілді. Нәтижелер өнімділік сипаттамалары жақсартылған NiTiCu қорытпаларын жасау үшін жоғары энергиялы фрезерлеуді қолданудың әлеуетін көрсетеді, оларды қолданудың жаңа мүмкіндіктерін ашады.

Түйінді сөздер: Пішінді есте сақтау эффектісі, ұнтақ металлургиясы, механикосинтез, титан никелиді, мыс, металаралық қосылыстар

Аннотация: В работе представлены результаты исследований по разработке сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) на основе системы NiTiCu с использованием метода высокоэнергетического измельчения порошков. Целью исследования является получение микро-структурированных материалов с улучшенными функциональными свойствами, такими как высокая температурная стабильность, низкий гистерезис фазового перехода и повышенная циклическая долговечность. Метод высокоэнергетического измельчения позволяет достичь однородного распределения компонентов и формирования микро-размерной структуры, что способствует оптимизации фазовых превращений и улучшению механических характеристик сплавов. Проведены исследования влияния параметров измельчения, таких как время обработки и энергия воздействия, на микроструктуру, фазовый состав и функциональные свойства полученных материалов. Результаты демонстрируют перспективность использования высокоэнергетического измельчения для создания сплавов NiTiCu с улучшенными эксплуатационными характеристиками, что открывает новые возможности для их применения.

Ключевые слова: Эффект памяти формы, порошковая металлургия, механосинтез, никелид титана, медь, интерметаллические соединения

Abstract: The paper presents the results of studies on the development of alloys with shape memory effect (SME) based on the NiTiCu system using the high-energy powder milling method. The aim of the study is to obtain microstructured materials with improved functional properties, such as high temperature stability, low phase transition hysteresis and increased cyclic durability. The high-energy milling method allows achieving a uniform distribution of components and the formation of a micro-sized structure, which contributes to the optimization of phase transformations and improvement of the mechanical properties of the alloys. The influence of milling parameters, such as processing time and impact energy, on the microstructure, phase composition and functional properties of the obtained materials were studied. The results demonstrate the promise of using high-energy milling to create NiTiCu alloys with improved performance characteristics, which opens up new possibilities for their application.

Keywords: Shape memory effect, powder metallurgy, mechanosynthesis, titanium nickelide, copper, intermetallic compounds

Введение. Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) представляют собой особый класс функциональных материалов, обладающих способностью возвращаться к исходной геометрии после пластической деформации при нагреве до определённой температуры. Данное явление обусловлено обратимым мартенситным фазовым превращением. Наиболее широко применяемыми являются сплавы на основе никелида титана (NiTi), поскольку они характеризуются высокой стабильностью свойств, устойчивостью к коррозии и биосовместимостью.[1]

Модификация сплавов NiTi, в частности их легирование медью (Cu), позволяет регулировать ключевые эксплуатационные характеристики. [2,3] Введение Cu способствует уменьшению температурного гистерезиса фазового перехода, увеличению циклической стойкости и улучшению температурной стабильности. Эти свойства делают сплавы системы NiTiCu перспективными для использования в медицине, аэрокосмической отрасли и микроэлектромеханических системах.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния высокоэнергетического измельчения на микроструктуру, фазовый состав и функциональные характеристики сплавов системы NiTiCu. В рамках исследования анализируются параметры процесса измельчения (время обработки, энергия механического воздействия) и их влияние на формирование дисперсных порошков, обеспечивающих получение материалов с улучшенными свойствами. Полученные данные могут быть использованы при разработке новых композиций сплавов с эффектом памяти формы, отличающихся высокой стабильностью и долговечностью.

Проявление ЭПФ обусловлено фазовым переходом между двумя кристаллическими модификациями: аустенитной (высокотемпературной) и мартенситной (низкотемпературной). Аустенитная фаза характеризуется высокой степенью симметрии атомной решётки (кубическая структура B2), тогда как мартенситная фаза имеет моноклинную структуру (B19'). Переход между этими состояниями происходит бездиффузионным путём, что обеспечивает высокую скорость обратного превращения. [4,5]

Ключевым этапом синтеза сплавов с ЭПФ является обеспечение равномерного распределения элементов и гомогенной микроструктуры, поскольку от этих параметров зависят эксплуатационные характеристики материалов. Традиционные методы получения (дуговая плавка, литьё) сопровождаются неоднородностью распределения компонентов и образованием нежелательных фаз. В связи с этим перспективным направлением является порошковая металлургия, в частности, метод высокоэнергетического измельчения, позволяющий получать наноструктурированные порошки с высокой степенью однородности и контролируемым размером частиц. [6-8]

Материалы и методы исследования: В качестве исходных материалов применяются порошки никеля, титана и меди. Характеристики этих исходных порошков представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

№ п/п	Наименование	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм
1	Порошок никелевый	SY-60820241025	99,8%	<50um(мкм)
2	Титановый металлический порошок	SY-60820241025	99,8%	<50um(мкм)
3	Медный металлический порошок	SY-60820241025	99,8%	<50um(мкм)

В ходе проведения экспериментов были использованы размольные стаканы, емкостью 45 мл, и мелющие шары диаметром 5 мм, из нержавеющей стали марки 1.4125 / X105CrMo17. Для определения подходящего размера шара для требуемой конечной тонкости обычно применяется множитель равный примерно 1000. Таким образом, конечная цель - измельчение до 5 мкм, следовательно наиболее подходящий размер шаров составляет 5 мм. Характеристики размольной гарнитуры приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики размольной гарнитуры

Наименование позиции	Характеристика	Твердость	Химический состав, %
Размольный стакан	объем - 45 мл	60 HRC	Fe (81,4), Cr (17), C (1.1), Mo (0,5)
Мелющие шары	диаметр - 5 мм		

В ходе экспериментов изучается, как параметры синтеза — соотношение мелющих шаров к порошку, ускорение и продолжительность процесса — влияют на структуру и свойства порошков системы Ni-Ti-Cu. Подбирая оптимальные параметры, можно добиться большей однородности и стабильности материала.

Скорость вращения планетарной мельницы играет важную роль, и в опытах используются два режима — 650 и 750 об/мин. Медь добавляют в сплав, поскольку она улучшает его структуру и механические свойства: снижает гистерезис фазового перехода, стабилизирует температуру мартенситного превращения, повышает коррозионную стойкость и препятствует образованию нежелательной фазы Ti_3Ni_4 .

Механический синтез порошка $NiTi45Cu10$ проводят в течение разного времени — 1, 3, 5 и 8 часов — чтобы определить оптимальные условия. Чем дольше идёт обработка, тем лучше распределяются компоненты, но при этом растёт температура, что требует тщательного контроля. Поэтому важно найти баланс между однородностью порошка и сохранением его стабильности.

Так же есть необходимость использования стеариновой кислоты в процессе механосинтеза системы $Ni-Ti-Cu$ связана с риском налипания порошков на мелющие инструменты, что может привести к потерям материала. Опыт работы с металлическими порошками, включая пластичные металлы, показывает, что стеариновая кислота способствует улучшению процесса измельчения. Для оценки её эффективности проводятся два сравнительных синтеза в одинаковых условиях, результаты которых позволят определить целесообразность её дальнейшего применения.[10]

После каждого этапа синтеза порошки будут исследованы современными методами материаловедения для анализа их структуры и свойств.

Результаты и обсуждения. Порошки $NiTiCu$ были измельчены и механосинтезированы в планетарно-шаровой микромельнице FRITSCH Pulverisette 7, что при последующем XRD анализе порошков позволило обнаружить новые фазы аустенита (B2) и мартенсита (B19'). Исследование микроструктуры и размера частиц порошков проводились на сканирующем электронном микроскопе TESCAN и анализаторе частиц FRITSCH Analysette 22. Новообразованные зерна после механосинтеза обладают меньшими размерами, а также более стабильной формой.

На рисунке 1 и 2 представлены результаты XRD анализа по времени обработки и по параметрам оборотов в минуту

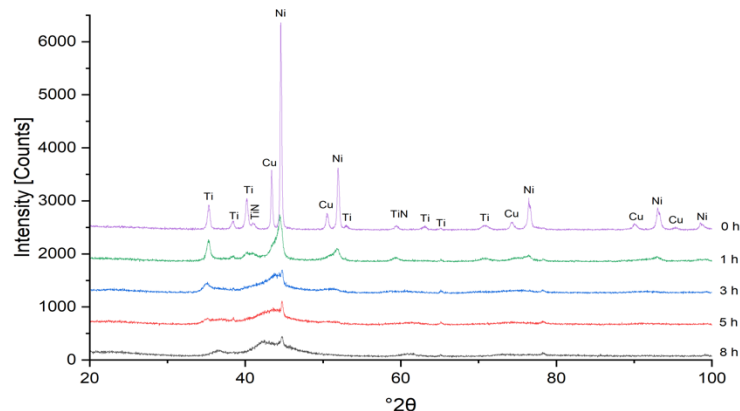


Рисунок 1. Дифрактограмма порошков $NiTi45Cu10$ после механосинтеза при 750 об/мин

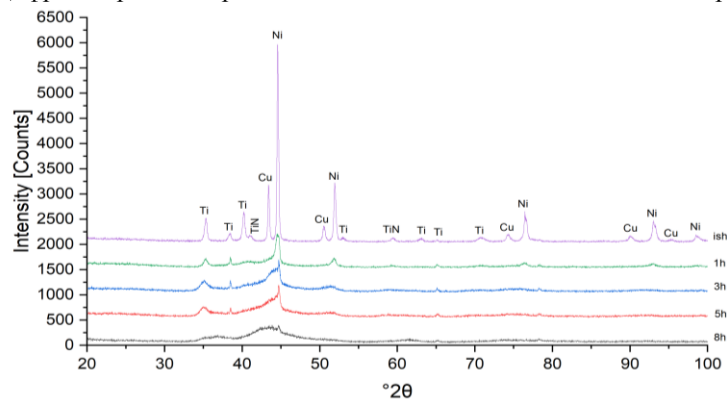


Рисунок 2. Дифрактограмма порошков $NiTi45Cu10$ после механосинтеза при 650 об/мин

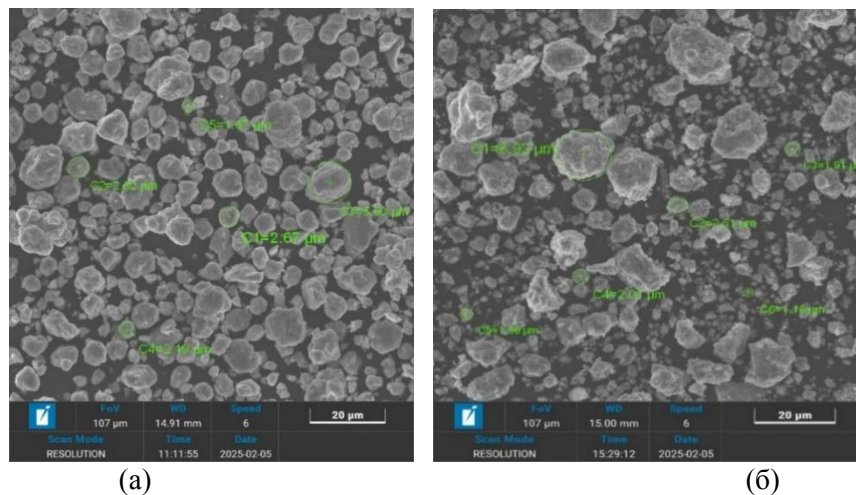
Результаты рентгенодифракционного (XRD) анализа порошков, представленные на рисунках 1 и 2, показывают наличие фаз аустенита (B2) и мартенсита (B19'). Наблюдаемый сдвиг по фазе

свидетельствует о влиянии времени обработки на фазовые превращения. Увеличение продолжительности измельчения способствует более равномерному распределению фазовых компонентов, что подтверждается анализом дифрактограмм. Так же наблюдается новое фазообразование различных соединений никелида титана (Ni Ti , $\text{Ni}_2 \text{Ti}$, $\text{Ni}_3 \text{Ti}$) и никелида меди (Ni Cu). Такие фазообразования говорят о наличии зёрен, которые в дальнейшую обработку порошка, а именно SPS спеканием, помогут образовать более мелкодисперсный материал, тем самым улучшив свойства сплава. Это подтверждается при дальнейшем анализе порошка. На рисунке 3 представлена диаграмма распределения размеров частиц после механосинтеза, демонстрирующая снижение среднего размера зёрен с увеличением времени обработки.



Рисунок 3. Диаграмма распределения размеров порошков, после механосинтеза

Средний размер порошков значительно уменьшается с течением времени механической обработки. Однако при более продолжительной работе планетарной мельницы происходит соединение частиц материала, что приводит к увеличению размера порошка. Это также подтверждает наличие новообразованных зёрен.



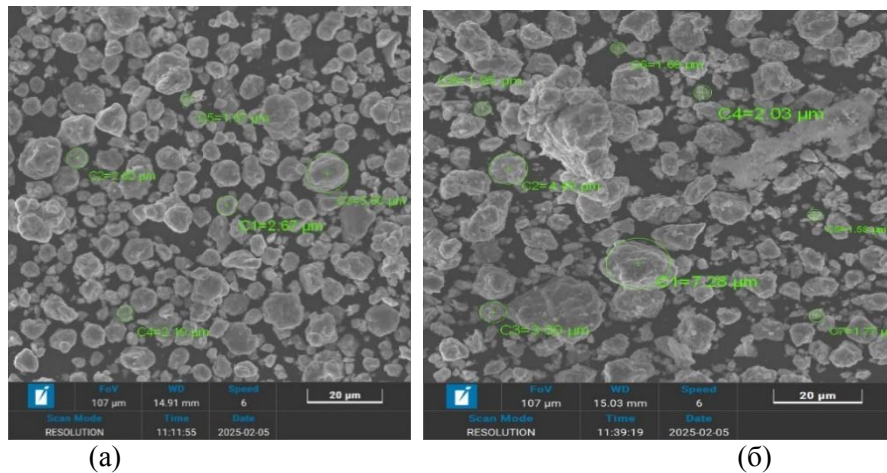


Рисунок 5. СЭМ изображение частиц при 650об/мин, (а)-8ч, (б)-3ч

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволила проанализировать морфологию порошков NiTiCu после высокоэнергетического измельчения с различными параметрами обработки. На изображениях четко показано влияние скоростного режима мельницы и времени механосинтеза на размеры и форму частиц. При скорости 750 об/мин частицы порошка имеют более выраженную дисперсию и более равномерное распределение размера. На изображениях видно тонко диспергированные зерна, которые четко очерчены, что означает, что они подверглись высокому уровню измельчения и очень сильному механическому воздействию. Также наблюдаются сферические или неправильные частицы, что связано с явлениями механического разрушения при высоких энергиях столкновения. Продолжительная обработка в течение 8 часов дополнительно снижает размеры частиц, но в структуре появляются признаки агломерации, что может быть связано с пластической деформацией частиц при длительном приложении механической силы.

При скорости 650 об/мин частицы порошка показывают меньшую степень дисперсии, сохраняют большие размеры и демонстрируют большую степень гетерогенности. Контуры частиц менее четкие и в основном неправильные, что свидетельствует о том, что подается механическая энергия недостаточна для достижения оптимальной мелкости порошка. Изображения показывают фрагменты с некоторой степенью разрушенных зерен, что указывает на неэффективное измельчение при этой настройке. Когда время обработки увеличивается до восьми часов, постепенно происходит уменьшение размера частиц, хотя этот эффект меньше, чем у порошков, обработанных при 750 об/мин. Анализ изображений также показывает, что длительность механического синтеза дольше, чем у частиц, которые принимают более округлую форму, вероятно, из-за процессов рекристаллизации и механохимии, происходящих под интенсивным измельчением. Дальнейшее увеличение времени обработки, вероятно, приведет к образованию агломератов, что требует уточнения режимов механического синтеза для установления оптимального уровня измельчения при этом сохраняя высокую степень однородности порошков.

Заключение. В работе рассматривалось получение, с использованием метода высокоэнергетического измельчения порошков, сплавов с эффектом памяти формы на основе системы NiTiCu. Основная цель работы заключалась в синтезе наноструктурированных материалов с высокой температурной стабильностью, низким гистерезисом фазового перехода и высокой циклической долговечностью. Используемое в работе высокоэнергетическое измельчение в сочетании с механической активацией позволило достичь не только равномерного распределения компонентов, но и формирования наноразмерной структуры, что в свою очередь оптимизирует фазовые превращения и улучшает механические свойства сплавов. Эксперименты показали, что такие параметры, как время и энергия воздействия, имеют придельное значение для соотношения мкроструктуры, ее фазового состава, а также функциональных свойств готовых материалов. Результаты XRD и SEM анализа подтвердили наличие аустенитной (B2) и мартенитной (B19') фаз, а также продемонстрировали уменьшение среднего размера частиц с увеличением времени обработки. Снижение размером частиц и повышение их морфологии в целом говорит о высокой эффективности технологии высокоэнергетического дробления для синтеза наноструктурированных порошков.

Легирование медью (Cu) сплавов NiTi показало свое положительное влияние в уменьшении температурного гистерезиса фазового перехода, в увеличении циклической долговечности и температурной стабильности. Это делает NiTiCu сплавы перспективными к области медицины, аэрокосмической техники и микроэлектромеханических систем.

Список литературы

1. Остропики Е. С. Исследование функциональности рабочих элементов с памятью формы: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.02.04. - СПб, 2018. - 113 с.
2. Куранова Н.Н., Окулов А.В., Пушин А.В. и др. Влияние легирования медью и железом на термоупругие мартенситные превращения и физико-механические свойства сплавов никелида титана с эффектами памяти формы // INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED AND FUNDAMENTAL RESEARCH. - 2015. - №12. - С. 422-426.
3. Оленева Ю.Н., Демаков С.Л., Оленева О.А. Разработка легкоплавкого титанового сплава // XVI Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых. Екатеринбург, 7–11 декабря 2015 г.: сборник научных трудов. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. — Ч. 2. — С. 201–204.
4. Ильин А.А., Кудрявцев А.В., Лебедев А.А. Разработка сплавов с эффектом памяти формы // Научный форум: Инновационная наука. — 2018. — № 6(12). — URL: <https://scienceforum.ru/2018/article/2018006907>
5. Коновалова М.А., Ваулина О.Ю., Скачкова О.С. Влияние механической активации на морфологию порошкового никелида титана // Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения: сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции, Томск, 26–30 ноября 2018 г. — Томск: Изд-во ТПУ, 2018. — С. 351–352.
6. Воеводенко Д.В. Синтез никелида титана методами механического легирования и плазменной сфероидизации, пригодного для использования в аддитивных технологиях: выпускная квалификационная работа магистра: направление 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»; образовательная программа 22.04.01_10 «Материалы и технологические процессы аддитивного производства». — Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2022
7. Савин И.Е., Клопотов А.А., Марченко Е.С., Гюнтер В.Э. Влияние микролегирования Nb и Mo на механические свойства сплава на основе никелида титана // Высокие технологии в современной науке и технике (ВТЧТ-2017): Сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 27–29 ноября 2017 г. — Томск: Изд-во ТПУ, 2017. — С. 104-105.
8. Кунцевич Т.Э., Пушин А.В., Пушин В.Г. Микроструктура и свойства сплавов на основе никелида титана, полученных быстрой закалкой из расплава // Институт физики металлов УрО РАН, 2018
9. Losertová, M., Štencek, M., Matýsek, D., Štefek, O., & Drápala, J. "Microstructure evolution of heat treated NiTi alloys." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 266, 2017, p. 012008.
10. Arunkumar, S., Kumaravel, P., Velmurugan, C., & Senthilkumar, V. "Microstructures and mechanical properties of nanocrystalline NiTi intermetallics formed by mechanosynthesis." *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 25, 2018, pp. 80–87.
11. Макаров А. А. "Исследование неупругих свойств никелида титана с субмикро- и наномасштабными поверхностными слоями, сформированными электронно-ионно-плазменными методами." Магистерская диссертация, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2019.
12. Роговенко Е. С., Фоменко Е. В., Кухтецкий С. В. "СЭМ-ЭДС-исследование взаимосвязи состава и строения стеклокристаллической оболочки ценосфер энергетических зол." *Журнал Сибирского федерального университета. Химия* 15, №2 (2022): 287-296.
13. Сидоренко Т. И., Возная В. И., Белаш Ю. С., Ермаченок Е. В. "Автоматический анализ неметаллических включений в стали с помощью электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором." *Литье и металлургия*, №1 (2022): 64-69.
14. Мухаметжанов Х., Бекарисов О. С., Мухаметжанов Д. Ж., Карибаев Б. М., Дюсенбаев Н. Н., Жанаспаев Т. М. "Научное обоснование использования биокompозитного материала из гранул пористого никелида титана, обогащенного тромбоцитарной массой, для костной пластики." *Травматология и ортопедия Казахстана* 60, №4 (2021): 10-30.
15. Аникеев С. Г., Кафтаранова М. И., Ходоренко В. Н., Артюхова Н. В., Гарин А. С., Гюнтер В. Э. "Влияние добавок титана на структурные особенности пористых материалов на основе никелида титана, полученных методом диффузионного спекания" // *Неорганические материалы*, 2020, Т. 56, № 9, с. 968-974.
16. Хабибова Е. Д., Чернова А. П., Семин В. О. "Исследование коррозионных характеристик сплава никелида титана для медицины" // *Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера*, Томск, 16-19 мая 2022 г., Т. 1, с. 456-457.
17. Макаров А. А. "Исследование неупругих свойств никелида титана с субмикро- и наномасштабными поверхностными слоями, сформированными электронно-ионно-плазменными методами" // Магистерская диссертация, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2019.

МРНТИ 55.03.29

Е.Ж. Ақболатов^{1,3}, М.К. Скаков², Р. Ғабдысалық³

¹ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, Казахстан

E-mail: akhbolatov@nnc.kz

² РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», г. Курчатов, Казахстан

E-mail: skakov@nnc.kz

³ Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: riza.gabdysalyk@mail.ru

**12X18H10T ЖӘНЕ AISI 316 МАРКАЛЫ ӨРТЕКТІ ТАТТАНБАЙТЫН БОЛАТТАРДЫҢ ДӘНЕКЕРЛЕНГЕН ҚОСЫЛЫСЫНЫҢ
ТҮЙІРШІКАРАЛЫҚ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІН БАҒАЛАУ
ОЦЕНКА СТОЙКОСТИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ РАЗНОРОДНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ 12X18H10T И AISI 316 К
МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ
EVALUTION OF THE RESISTANCE OF A WELDED JOINT OF DISSIMILAR STAINLESS STEELS 12Cr18Ni10Ti AND AISI 316
TO INTERGRANULAR CORROSION**

Аңдатпа. Осы жұмыста 12X18H10T және AISI 316 маркалы өртекті таттанбайтын болаттардың дәнекерленген қосылысының түйіршікаралық коррозияға төзімділігі зерттелді. Металл тігісінде екі фазалы аустенит-феррит құрылымын қалыптастыру үшін ER316L маркалы дәнекерлеу сымы қолданылды. Эксперименттік түрде металл тігісіндегі феррит фазасының мөлшері 2,78-3,70 % екені анықталды. Түйіршікаралық коррозияға төзімділігі сынақтарының нәтижелері 12X18H10T болаты жағындағы металл тігісі мен термиялық әсер аймағының δ-ферриттің болуына байланысты коррозияға жоғары төзімділікке ие екенін көрсетті. Алайда, AISI 316 болаты жағындағы балқу аймағында түйіршікаралық шекаралар бойында хром карбидтерінің түзілуіне байланысты айқын коррозиялық зақымданулар анықталды.

Түйін сөздер: Таттанбайтын болаттар, дәнекерленген қосылыс, түйіршікаралық коррозия, феррит фазасы, аустенит-ферриттік құрылым.

Аннотация. В данной работе проведено исследование стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК) сварного соединения разнородных нержавеющей сталей 12X18H10T и AISI 316. Для формирования двухфазной аустенитно-ферритной структуры металла шва использовалась присадочная проволока ER316L. Экспериментально определено содержание ферритной фазы в металле шва, который составил 2,78-3,70 %. Испытания на МКК показали, что металл шва и зона термического влияния (ЗТВ) со стороны стали 12X18H10T обладают высокой стойкостью к коррозии благодаря наличию δ-феррита. Однако в зоне сплавления со стороны стали AISI 316 обнаружены выраженные коррозионные повреждения, обусловленные образованием карбидов хрома вдоль границ зерен.

Ключевые слова: Нержавеющие стали, сварное соединение, межкристаллитная коррозия, ферритная фаза, аустенитно-ферритная структура.

Abstract. This study investigates the resistance to intergranular corrosion of a welded joint between dissimilar stainless steels 12Cr18Ni10Ti and AISI 316. To form a dual-phase austenitic-ferritic structure in the weld metal, ER316L filler wire was used. The ferrite phase content in the weld metal was experimentally determined to be 2.78–3.70%. Intergranular corrosion tests showed that the weld metal and heat-affected zone on the 12Cr18Ni10Ti steel side exhibited high corrosion resistance due to the presence of δ-ferrite. However, significant corrosion damage was detected in the fusion zone on the AISI 316 steel side, caused by the formation of chromium carbides along the grain boundaries.

Keywords: Stainless steels, welded joint, intergranular corrosion, ferrite phase, austenitic-ferritic structure.

Введение. На сегодняшний день, в связи с развитием промышленности и международных проектов, направленных на реализацию совместных научных исследований в различных отраслях, возникает необходимость создания новых комбинаций сварных соединений нержавеющей сталей с зарубежными аналогами.

Около 70 % мирового производства и потребления нержавеющей сталей приходится на стали аустенитного класса. Благодаря оптимальному сочетанию технологических свойств в сортаменте аустенитных сталей преобладают хромоникелевые стали типа 18-10, а в меньших объемах – хромоникельмолибденовые стали типа 17-13-3 [1]. В странах СНГ наиболее распространены стабилизированные титаном и бором стали типа 18-10, такие как 12X18H10T, 08X18H10T, 08X18H12Б. В то же время за рубежом отдают предпочтение нестабилизированным сталям AISI 316 и 316L. Однако среди опубликованных исследований недостаточно информации, посвященной сварке стабилизированных с нестабилизированными нержавеющей стали аустенитного класса, в частности по оценке структуры сварного соединения.

Как правило, сварка аустенитных нержавеющих сталей не вызывает значительных сложностей для получения бездефектного шва. Однако одним из главных требований предъявляемое к сварным соединениям является стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК). Механизмы данного коррозионного разрушения были известны и опубликованы еще 1950-х годах [2,3]. В настоящее время опубликовано огромное количество работ посвященные исследованию МКК [4-8]. Обобщая эти исследования склонность данных сталей к МКК можно объяснить следующим образом. В процессе сварки, а также при эксплуатации технических устройств из аустенитных нержавеющих сталей в результате длительного воздействия температуры в интервале 470-840°C у границ зерен металла могут возникнуть условия интенсивного взаимодействия углерода с хромом. Это приводит к образованию сложных карбидов хрома по границам кристаллов аустенита. Сталь при этом становится восприимчивой к МКК в локальном участке из-за резкого снижения содержания количества хрома в пограничных областях зерен.

Существуют металлургические методы предотвращения МКК, основанные на формировании двухфазной аустенитно-ферритной структуры шва. Такая структура может полностью исключить коррозионное разрушение, поскольку наличие первичного феррита в аустенитном шве способствует быстрому восстановлению необходимой концентрации хрома в обедненных участках благодаря высокой скорости диффузии хрома в феррите. Однако высокое содержание феррита (более 8 %) в сварном шве способствует выделению интерметаллических соединений на базе железа и хрома, обладающих очень высокой твердостью и хрупкостью, что приводит к снижению ударной вязкости и пластичности стали [4]. Производственный опыт показал, что содержание феррита в структуре сварного шва не более 5 % является оптимальным.

Управление структурообразованием металла шва при сварке осуществляется посредством выбора присадочных материалов. Однако при сварке разнородных сталей может возникнуть трудности с назначением сварочных материалов, для обоснования которого необходимо провести предварительную оценку структуру металла шва с помощью диаграммы Шеффлера и экспериментально определить содержание ферритной фазы.

В связи с выше изложенным в настоящей работе было проведено экспериментальное измерение содержания ферритной фазы (СФФ) в металле шва и проведена оценка склонности к МКК для сварного соединения стабилизированного титаном стали марки 12X18H10T с нестабилизированной сталью марки AISI 316.

Материалы и методы исследования. Аргондуговая сварка опытного образца проводилась на аппарате инверторного типа Fronius Magicwave 230i в импульсном режиме. Параметры режима сварки приведены в таблице 1. На рисунке 1 представлена циклограмма импульсного режима. В качестве заготовок использовались трубы Ø42x3,5 мм из сталей 12X18H10T и AISI 316. Конструкция стыка соответствовала типу С-23-2 по НП-104-18 [9] с углом разделки 35°.

Таблица 1. Параметры режима сварки

Рабочий ток, А	Базовый ток, А	Частота импульсов, Гц	Напряжение сварки, В	Скорость сварки, мм/с	Расход аргона, л/мин	
					В горелку	На поддув
90	45	1	13-14	0,30 ~ 0,60	8 ~ 10	4 ~ 5

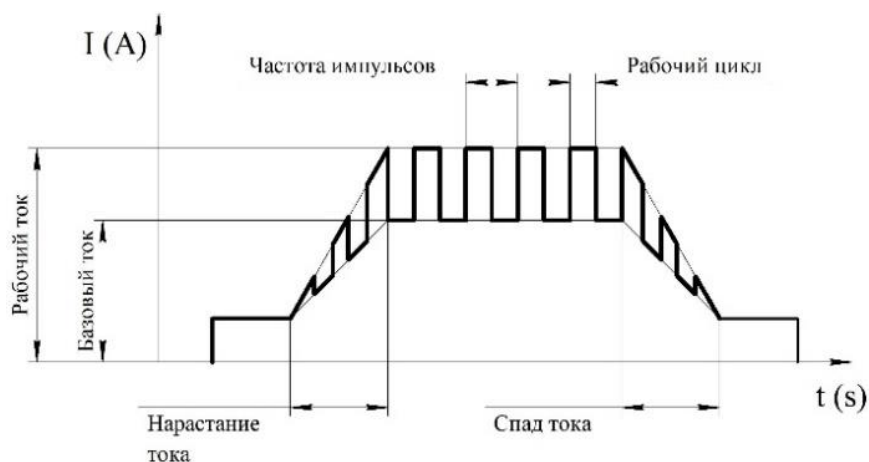


Рисунок 1. Циклограмма импульсного режима аргонодуговой сварки

Для выбора присадочного материала была произведена предварительная оценка структуры металла шва по уточненной диаграмме Шеффлера. Расчеты проводили для двух различных присадочных проволок согласно методике, представленной в работе [10]:

1. Св-04Х17Н10М2 с химическим составом (в %) – 0,4С; 0,7Si; 1Mn; 18Cr; 10Ni; 2,8Mo, рекомендованное для сварки сталей 12Х18Н10Т по НП-108-18 [9];

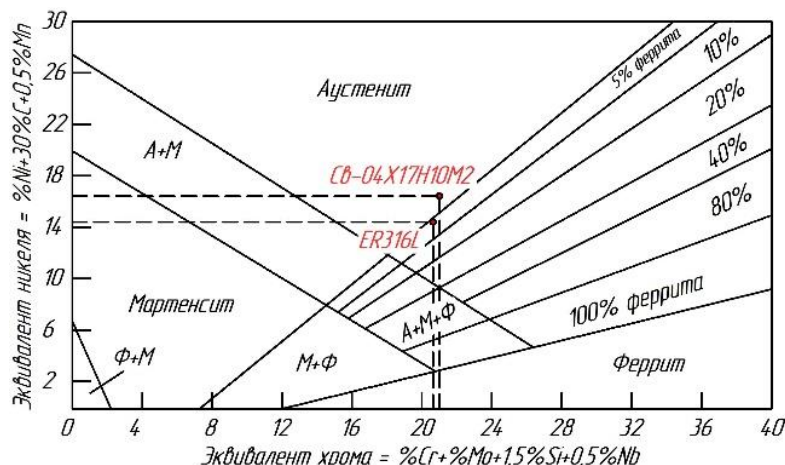
2. ER316L с химическим составом (в %) – 0,02С; 0,5Si; 1.7Mn; 18Cr; 14Ni; 2Mo, рекомендованное для сварки сталей AISI316 по ASTM A312/A312M [11];

Результаты расчетов эквивалента $Cr_{экв}$ и $Ni_{экв}$ представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

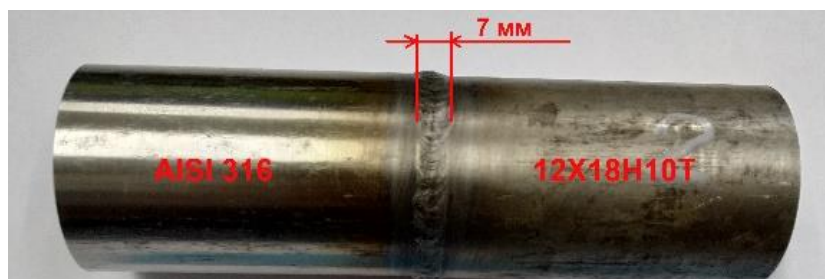
На основании значения эквивалента $Cr_{экв}$ и $Ni_{экв}$ в качестве присадочного материала была выбрана проволока марки ER316L, так как ориентировочное содержание δ -феррита в металле шва после наплавки составляет около 5 %, что соответствует двухфазной аустенитно-ферритной структуре.

Таблица 2. Эквиваленты $Cr_{экв}$ и $Ni_{экв}$ в металле шва

Присадочная проволока	Эквиваленты $Cr_{экв}$, %	Эквиваленты $Ni_{экв}$, %	Отношение $Cr_{экв} / Ni_{экв}$, %
Св-04Х17Н10М2	21,33	16,98	1,29
ER316L	20,94	14,51	5,93

**Рисунок 2.** Содержание феррита в металле шва на диаграмме Шеффлера при сварке сталей 12Х18Н10Т с AISI 316 для присадочной проволоки Св-04Х17Н10М2 и ER316L

На рисунке 4 представлен внешний вид опытного образца после сварки.

**Рисунок 3.** Внешний вид опытного образца после сварки

Экспериментальное измерение СФФ в металле шва проводилось с применением ферритометра Ferritscope FMP30 с преобразователем FGAB1.3-Fe в соответствии с требованиями ГОСТ Р 53686-2009 [12]. Для обеспечения достоверности результатов, измерения выполнялись в четырех точках, равномерно распределенных по длине шва (рис.4). В каждой точке фиксировалось среднее значение, рассчитанное на основе пяти последовательных измерений.

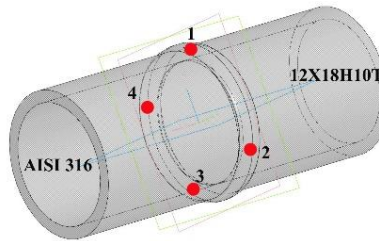


Рисунок 4. Схема измерения СФФ

Испытания на стойкость металла шва к МКК были проведены по методике АМУ в соответствии с требованиями ГОСТ 6032-2017 [13]. Перед началом выполненный образец был разрезан на сегменты шириной 10 мм, а также для удобства идентификаций материала со стороны стали 12X18H10T была сделана метка «Х» ударным способом. Для удаления окалины, образовавшейся после сварки, разрезанные сегменты подвергались химическому травлению (рис. 5).



Рисунок 5. Протравленные сегменты перед испытанием на склонность к МКК

Сегменты выдерживались в кипящем растворе провоцирующий МКК в течение 8 часов. Для выявления МКК после испытания согласно пункта 5.5.2, ГОСТ 6032-2017 были проведены металлографические исследования структуры сварного шва.

Металлографические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе TM4000Plus Hitachi. Для сравнительной оценки структуры сварного соединения были изготовлены два шлифа из контрольного сегмента, не подвергавшегося испытаниям, а также из сегмента после испытания, при этом длинная сторона шлифа относительно линии сварного шва соответствовала стали AISI 316 (рис. 6). Наличие межкристаллитной коррозии оценивались на протравленных шлифах при увеличении не менее 200 крат. Травление проводилось в 3 % растворе HNO_3 + 3 % HCl , при этом со стороны AISI 316 экспозиция составляла 4 секунды, для металла шва и основного металла 12X18H10T – 12 секунд.

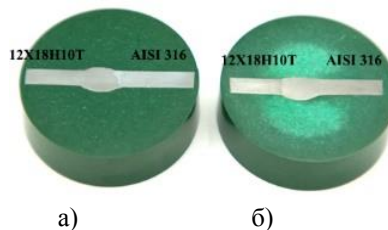


Рисунок 6. Подготовленные шлифы из сегментов: а) до испытания на МКК, б) после испытания на МКК

Результаты и их обсуждения. Результаты контроля СФФ представлены в таблице 3. На основании анализа данных можно сделать вывод, что экспериментальные результаты измерений СФФ хорошо коррелируются с теоретическим расчетам по диаграмме Шеффлера. Использование присадочной проволоки ER316L обеспечивает формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры металла шва, при этом содержание ферритной фазы находится в диапазоне 2,78–3,70 %, что соответствует требованиям для сварных соединений из коррозионностойких сталей.

Таблица 3. Результаты контроля СФФ

Номер участка по рис.4	1	2	3	4
Ср. значение СФФ	2,80±0,53	2,78±0,58	3,70±0,93	3,25±0,47

Однако по результатам металлографического исследования были обнаружены коррозионные повреждения в зоне термического влияния (ЗТВ) со стороны стали AISI 316.

В контрольном образце, не подвергавшемся испытанию на МКК, в структуре металла шва и основного металла 12X18H10T и AISI 316 видимых дефектов не обнаружено. При этом микроструктура металла шва более схожа на структуру основного металла 12X18H10T, которые имеют измельченную дендритную структуру (рис. 7а). Четкая граница зоны сплавления была выявлена со стороны стали AISI 316. В этой же области были обнаружены коррозионные повреждения вдоль линии сплавления, что указывает на локальную склонность металла к МКК (рис. 7б).

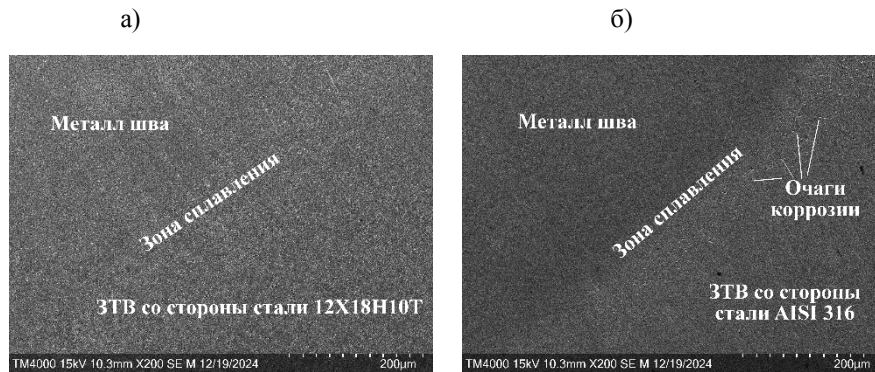


Рисунок 7. Зона металла шва и ЗТВ до испытания на МКК: а) со стороны 12X18H10T, б) со стороны AISI 316

В образце, подвергавшемся испытанию на МКК, структура металла шва и основного металла 12X18H10T также соответствует дендритной структуре, которая стала более выраженной. В ЗТВ дендриты ориентированы от основного металла 12X18H10T к поверхности металла шва, что связано с направлением теплоотвода (рис. 8). Дендриты, залегающие в ЗТВ со стороны стали 12X18H10T, имеют более развитое строение границ. Согласно работе [14], образовавшиеся при сварке дендриты могут состоять из δ -феррита. Как видно из рисунка 8, δ -феррит в металле шва и ЗТВ со стороны 12X18H10T имеет преимущественно скелетную и вермикулярную морфологию. Междендритное пространство заполнено аустенитом.

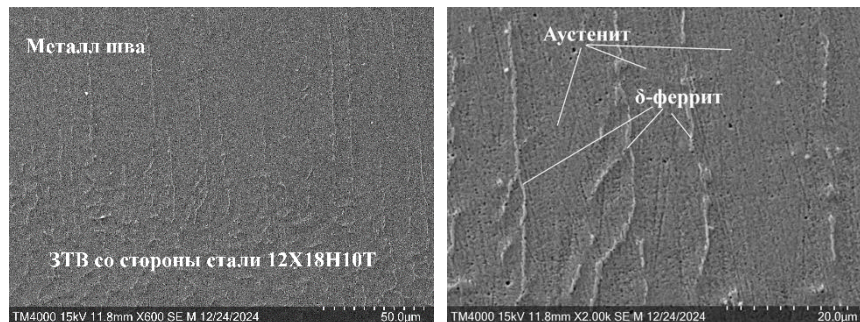


Рисунок 8. Структура металла шва и ЗТВ после испытания МКК со стороны стали 12X18H10T

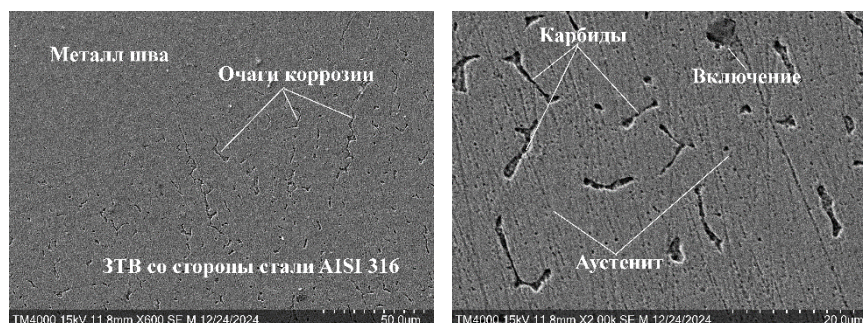


Рисунок 9. Структура металла шва и ЗТВ после испытания МКК со стороны стали AISI 316

Однако коррозионные повреждения, обнаруженные в зоне сплавления со стороны основного металла AISI 316, стали более выраженными и увеличились в размерах, также выявлены неметаллические включения (рис. 9). Деградация металла в этой области весьма интенсивна. Микроструктура в этой зоне представляет собой аустенит с большим количеством карбидов. Основная концентрация карбидов наблюдается преимущественно по границам зерен. Это указывает на то, что сталь AISI 316 более склонна к МКК по сравнению со сталью 12X18H10T.

Заключение. По результатам можно сделать следующие выводы:

1) Проведенные исследования показали, что использование присадочной проволоки ER316L обеспечивает формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры при сварке разнородных нержавеющей сталей 12X18H10T и AISI 316 с содержанием ферритной фазы в диапазоне 2,78–3,70 %.

2) Испытания на МКК показали, что металл шва и ЗТВ со стороны стали 12X18H10T обладают высокой стойкостью к МКК, что обусловлено наличием δ -феррита, обеспечивающего перераспределение хрома и снижающего склонность к локальному обеднению хромом вблизи границ зерен.

3) Однако в зоне сплавления со стороны стали AISI 316 были выявлены выраженные коррозионные повреждения, которые увеличились после испытаний на МКК. Это связано с образованием карбидов хрома вдоль границ зерен.

4) Для повышения коррозионной стойкости сварного соединения разнородных аустенитных сталей 12X18H10T и AISI 316 необходимо дальнейшие исследования по термообработке и определению механических характеристик.

Список литературы

1. <https://www.stainless.ru/news/104407>
2. Медовар Б.И. Сварка хромоникелевых аустенитных сталей. – Киев: Государственное научно-техническое изд-во машиностроительной литературы, 1954. – 149 с.
3. Акимов Г.В. Межкристаллитная коррозия сплавов // Изв. ОХН АН СССР. – 1951. – №1. – С. 13-15.
4. Исламгулов К.М., Смагулов Д.У. Способ повышения сопротивления высоколегированной (аустенитной) стали образованию горячих трещин при сварке // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 11. – С. 7–9.
5. Кривоносова Е.А., Акулова С.Н., Мышкина А.В. К проблеме коррозионного разрушения сварных швов // Вестник ПНИПУ. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 114–137.
6. Шляпнев А. Нержавеющие стали с низким содержанием углерода // Национальная металлургия. – 2003. – С. 73–75.
7. Dan Hua, Shulin Lib and Sheng Luc. Effects of TIG Process on Corrosion Resistance of 321 Stainless Steel Welding Joint // Materials Science Forum Vol 749 (2013) pp 173-179
8. Mohammad Soltani, H., Tayebi, M. Comparative study of AISI 304L to AISI 316L stainless steels joints by TIG and Nd:YAG laser welding (2018) Journal of Alloys and Compounds, 767, pp. 112-121.
9. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сварка и наплавка оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок» (НП-104-18): утв. Приказом Ростехнадзора от 14.11.2018 г. №554. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293733/4293733534.htm>.
10. Закс И.А. Сварка разнородных сталей. Л.: Машиностроение, 1973. – 208 с.
11. ASTM A312/A312M Standard Specification for Seamless, Welded, and Heavily Cold Worked Austenitic Stainless Steel Pipes. // URL: <https://tubingchina.com/ASTM-A312.pdf>
12. ГОСТ Р 53686-2009 «Сварка. Определение содержания ферритной фазы в металле сварного шва аустенитных и двухфазных феррито-аустенитных хромоникелевых коррозионностойких сталей». // Юридическая фирма "Интернет и Право" URL: <https://internet-law.ru/gosts/gost/50418/>
13. ГОСТ 6032-2017 «Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии». // Юридическая фирма "Интернет и Право" URL: <https://www.internet-law.ru/gosts/gost/65201/>
14. Chen X., Li J., Cheng X., He B., Wang H., Huang Z. Microstructure and mechanical properties of the austenitic stainless steel 316L fabricated by gas metal arc additive manufacturing. Materials Science and Engineering: A. 2017;703:567-577.

МРНТИ 53.39.31

С.С. Закеров¹, Д.Д. Ерболат¹, Е.А. Кизатова¹¹Восточно-Казахстанского технического университета имени Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: zakerovvv@gmail.comE-mail: diaserbolat16@gmail.comE-mail: erke_kizatova@mail.ru

NI-AL-TI ЖҮЙЕСІ НЕГІЗІНДЕГІ ТҮРЛІ КОМПОНЕНТТІК ҚАТЫНАСЫМЕН МЕХАНОСИНТЕЗ АРҚЫЛЫ ИНТЕРМЕТАЛЛДЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ СИНТЕЗІ
СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ NI-AL-TI С РАЗЛИЧНЫМИ СООТНОШЕНИЯМИ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗА
SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS BASED ON THE NI-AL-TI SYSTEM WITH VARIOUS COMPONENT RATIO BY MECHANOSYNTHESIS

Аңдатпа. Бұл зерттеуде Ni-Al-Ti жүйесі негізіндегі интерметаллдық қосылыстар әртүрлі компоненттік қатынастарда механосинтез әдісі арқылы синтезделді. Алынған материалдар олардың құрылымын, морфологиясын және бөлшек өлшемдерін зерттеу мақсатында рентгендік дифракция, сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) және бөлшектерді талдау әдістерімен зерттелді. Ерекше назар Ni, Al және Ti компоненттерінің әртүрлі қатынастарының интерметаллдық фазалардың түзілуіне және олардың микроструктуралық ерекшеліктеріне әсерін зерттеуге аударылды. Нәтижелер көрсеткендей, механосинтез әдісі арқылы наноөлшемді құрылымы бар күрделі интерметаллдық қосылыстарды алуға болады, сондай-ақ жүйенің құрамы мен фазалық өзгерістеріне байланысты қатты ерітінділердің түзілу заңдылықтары анықталды.

Түйінді сөздер: механосинтез, интерметаллид, микроструктура, бөлшек өлшемі, фазалық құрам.

Аннотация. В данном исследовании был проведён синтез интерметаллических соединений на основе системы Ni-Al-Ti с различными соотношениями компонентов методом механосинтеза. Полученные материалы исследовались с использованием рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и анализа частиц для изучения их структуры, морфологии и размера частиц. Особое внимание было уделено изучению влияния различного соотношения компонентов Ni, Al, Ti на процесс образования интерметаллических фаз и их микроструктурные особенности. Результаты показали, что механосинтез позволяет получать сложные интерметаллические соединения с наноразмерной структурой, а также выявлены закономерности формирования твердых растворов и фазовых превращений в зависимости от состава системы.

Ключевые слова: механосинтез, интерметаллид микроструктура, размер частиц, фазовый состав.

Abstract. In this study, intermetallic compounds based on the Ni-Al-Ti system with various component ratios were synthesized using the mechanosynthesis method. The obtained materials were analyzed using X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and particle analysis to investigate their structure, morphology, and particle size. Special attention was given to studying the influence of different Ni, Al, and Ti component ratios on the formation of intermetallic phases and their microstructural features. The results showed that mechanosynthesis enables the production of complex intermetallic compounds with a nanostructured architecture, and revealed the patterns of solid solution formation and phase transformations depending on the system composition.

Keywords: mechanosynthesis, intermetallic, microstructure, particle size, phase composition.

Введение. Интерметаллические соединения NiAl привлекли большое внимание промышленности благодаря сочетанию высокой прочности, высокой температуры плавления (1638°C), низкой плотности, термической стабильности, высокой теплопроводности и отличной стойкости к окислению при температурах до 1400°C [1, 2], а также обеспечения сохранения своих прочностных характеристик при высоких температурах [3]. Применение интерметаллидов NiAl охватывает такие критические области, как аэрокосмическая промышленность, ядерная энергетика и т. д. [4-6]. Однако однофазный интерметаллический сплав NiAl, как правило, обладает высокой хрупкостью при комнатной температуре из-за недостаточного количества активных систем скольжения и сегрегация алюминия по границам зерен, что значительно ограничивает его практическое применение [7,8]. Решение данной проблемы возможно различными способами, включая легирование элементами, способными увеличить количество активных систем скольжения за счет снижения энергетических барьеров или введения дефектов в кристаллическую структуру [9,10]. Уменьшение размера зерен ниже критического значения усиливают механизмы зернограницного скольжения, повышая пластичность материала, а введение армирующих частиц улучшает сопротивление ползучести сплавов NiAl при повышенных температурах [11,12].

Среди различных методов получения наноструктурированных сплавов высокоэнергетическое измельчение [4,13] является эффективным методом, позволяющий получать наноструктурированные материалы [14,15]. Ли и соавт. [16] установили, что увеличение содержания Ti в системе Ni-Al-Ti

способствует уменьшению размера зерен и повышению прочности при температурах до 750 °С. В работе [17] показано, что после 4-часового измельчения размер кристаллитов фазы B2-NiAl уменьшается, поскольку добавление Ti способствует повышению пластичности данной фазы. Титан в составе сплава играет роль пластифицирующего элемента, улучшая зернограницные взаимодействия и активируя дополнительные системы скольжения. В исследовании Рияди и соавт. [18] было установлено, что увеличение содержания титана свыше 10% приводит к формированию дефектов. В частности, при содержании 20% Ti в материале наблюдаются трещины, а при 30% Ti отмечается значительное количество пор. Таким образом, добавление Ti в систему Ni-Al может способствовать повышению пластичности и достижению сбалансированных механических свойств, таких как твердость и износостойкость. Однако окончательный эффект определяется количеством Ti и параметрами механического легирования. Важно установить оптимальное содержание Ti в системе Ni-Al-Ti, а также подобрать соответствующие параметры высокоэнергетического измельчения для достижения наилучших механических характеристик.

Цель данного исследования — изучение влияния содержания Ti и продолжительности высокоэнергетического измельчения на микроструктуру и фазовый состав системы Ni-Al-Ti.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов использовали элементарные порошки Ni (чистота 99 %, средний размер частиц <50 мкм), Al (чистота 99,5 %, средний размер частиц <90 нм) и Ti (чистота 99 %, средний размер частиц <50 мкм).

Начальные порошки с номинальными составами $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$, $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$, $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$ и $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ подвергались высокоэнергетическому измельчению в планетарной шаровой мельнице Frisch Pulverisette 7 classic line. Соотношение массы мелющих шаров к порошку составляло 10:1. В качестве мелющих тел использовались шары диаметром 5 мм, а объем размольных стаканов составлял 45 мл. Продолжительность измельчения составляла 1, 3 и 6 часов при скорости вращения 600 об/мин, с 5-минутными паузами каждые 10 минут работы для предотвращения локального повышения температуры внутри размольных стаканов. Для уменьшения агломерации в процессе измельчения было добавлено небольшое количество стеарина (2% от массы порошка). Весь процесс проводился в атмосфере аргона с целью предотвращения окисления материалов. Кроме того, перед основным измельчением проводилось предварительное смешивание порошков в течение 10 минут при скорости 200 об/мин для сравнения результатов.

Исследование кристаллической структуры измельченных порошков проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO (Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланды) с использованием рентгеновского излучения анода на основе меди ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Использовался угол измерения 20 - 100°, напряжение рентгеновской трубки 45 кВ, ток 40 мА.

Микроструктуру анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа (TESCAN MIRA LMS (S6123)). Для определения среднего размера частиц измельченного порошка использовался анализатор частиц (Fritsch Analysette 22 NEXT).

Результаты и их обсуждения. На рисунке 1 показана морфология порошковой смеси, полученной после 10 минутного смешивания и 1, 3 и 6-часового измельчения. На первой стадии процесса было обнаружено, что частицы порошка имеют сферическую форму со средним размером около 10-18 мкм. После 1 часа измельчения наблюдается укрупнение частиц, что связано с их налипанием и агломерацией из-за сильной пластической деформации, происходящей в течение первого периода измельчения. Средние размеры частиц составляли 31,1; 35,3; 23 и 40,5 мкм для образцов $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$; $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$; $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$ и $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ соответственно. После 3-часового измельчения образовался излом крупных частиц с значительным разбросом величин со средними размерами около 11,3; 6,04; 15,7 и 6,4 мкм для образцов $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$; $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$; $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$ и $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ соответственно. Дальнейшее измельчение до 6 часов привело к более однородной структуре средним размером частиц 7,6; 8,05; 9 и 9,8 мкм для образцов $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$; $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$; $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$ и $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ соответственно. На рисунке 2 представлено изменение средних размеров частиц порошковой смеси после 10 минутного смешивания и 1, 3 и 6-часового измельчения. Наблюдается закономерность: с увеличением содержания Ti в составе материал становится менее подверженным пластической деформации. Образец, не содержащий Ti, в процессе измельчения имел наибольший размер частиц, что свидетельствует о значительной пластической деформации. Таким образом, оптимальная продолжительность измельчения составляет 6 часов для всех образцов, так как это позволяет достичь более однородной структуры.

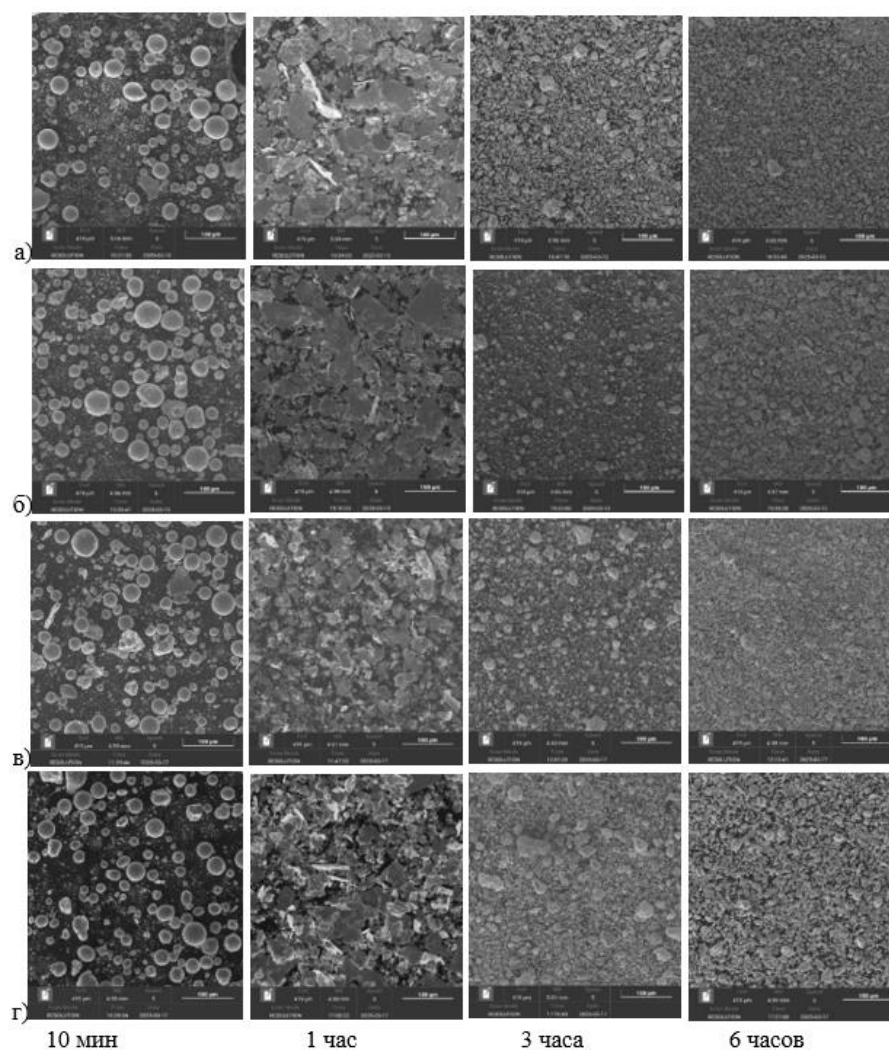


Рисунок 1. Морфология образцов: а) $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$, б) $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$, в) $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$, г) $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$

Таблица 1. Средние размеры частиц после измельчения

Образцы порошка	Смешивание 10 мин (мкм)	1 час (мкм)	3 часа (мкм)	6 часов (мкм)
$\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$ (Образец №1)	10	31,1	11,3	7,6
$\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$ (Образец №2)	18,3	35,3	6,04	8,05
$\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$ (Образец №3)	17,2	23	15,7	9
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ (Образец №4)	18,6	40,5	6,4	9,8

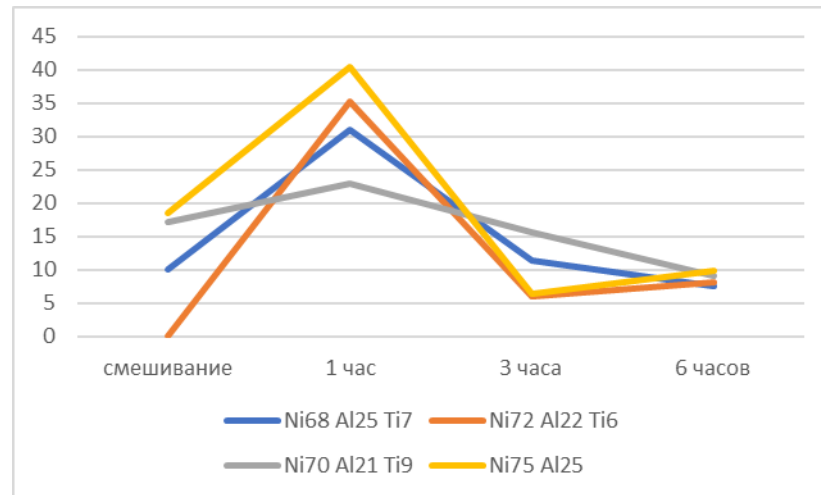


Рисунок 2. Изменение средних размеров частиц в процессе измельчения порошковых смесей

На рисунке 3 представлена рентгеновская дифрактограмма для смешанных элементарных порошков Ni и Al без и с добавлением Ti после различного времени измельчения. В бинарной системе Ni-Al при времени измельчения до 1 часа наблюдаются отчетливые и острые дифракционные пики Ni и Al, что свидетельствует о сохранении их кристалличности и относительно крупном размере кристаллитов. После 3 часов измельчения пики, соответствующие Al, исчезают, а дифракционные пики Ni смещаются в сторону меньших углов. Это указывает на растворение атомов Al в кристаллической решетке Ni, что приводит к образованию твердого раствора Ni(Al). При дальнейшем увеличении времени измельчения до 6 часов дифракционные пики расширяются, их интенсивность уменьшается, а пики Ni исчезают. Одновременно начинают проявляться пики Ni₃Al, что свидетельствует о формировании кристаллического интерметаллического соединения Ni₃Al в результате механического сплавления. Отсутствие сверхструктурных дифракционных пиков предполагает, что образовавшаяся фаза Ni₃Al имеет неупорядоченную структуру.

В тройной системе Ni-Al-Ti во всех образцах дифракционные пики постепенно расширяются с увеличением времени измельчения, что связано с накоплением внутренних деформаций и уменьшением размера зерен. После 1 часа измельчения можно идентифицировать фазы Ni, Al и Ti. При дальнейшем измельчении до 3 часов интенсивность пиков Al и Ti значительно снижается, что свидетельствует о растворении их атомов в решетке Ni и образовании твердого раствора Ni(Al,Ti). Последующее измельчение до 6 часов приводит к небольшому смещению основных дифракционных пиков в сторону меньших углов, а также их уширению и появляется Ni₃(Al,Ti) во всех порошковых смесях. Отсутствие сверхструктурных дифракционных пиков предполагает, что кристаллическая фаза Ni₃(Al,Ti) имеет неупорядоченную структуру.

Анализ рентгенограмм показывает, что с увеличением содержания Ti дифракционные пики становятся шире и менее интенсивными. Это свидетельствует о том, что присутствие Ti ускоряет процесс формирования фазы Ni₃(Al,Ti). В образце с составом Ni₇₀Al₂₁Ti₉ процесс образования фазы Ni₃(Al,Ti) происходил быстрее, чем в других исследованных образцах.

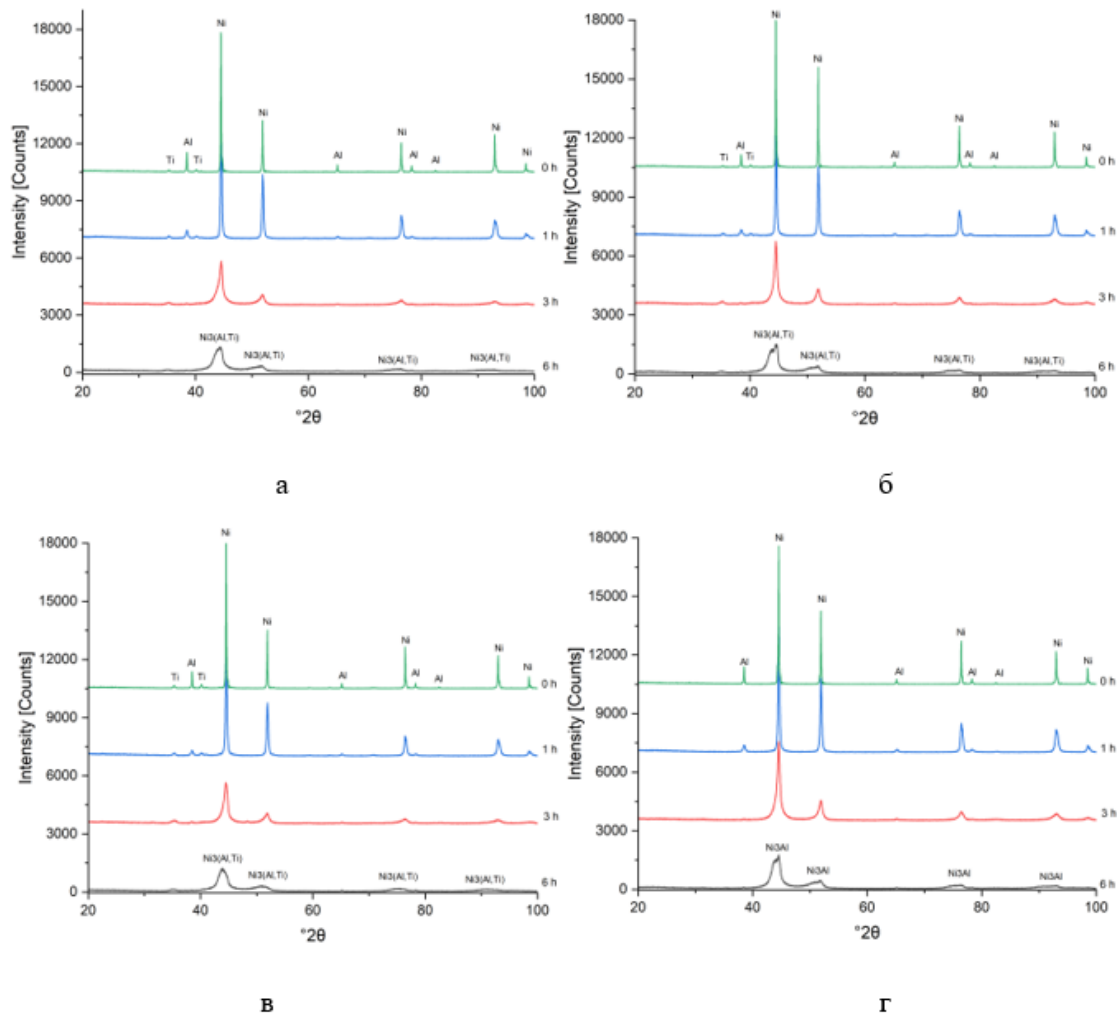


Рисунок 3. Рентгеновская дифрактограмма для смешанных элементарных порошков Ni, Al без и с добавлением Ti после различного времени измельчения А) $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$; Б) $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$; В) $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$; Г) $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$

Заключение. Элементарные порошковые смеси Ni–Al–Ti с различными содержаниями $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{25}\text{Ti}_7$, $\text{Ni}_{72}\text{Al}_{22}\text{Ti}_6$, $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{21}\text{Ti}_9$ и $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ в ат% были механически сплавлены в планетарной шаровой мельнице. После 3 часов измельчения образовались твердые растворы Ni(Al) и Ni(Al,Ti). Дальнейшее измельчение до 6 часов приводит к образованию фазы Ni3Al и Ni3(Al,Ti) с неупорядоченными структурами для бинарной системы Ni–Al и тройной системы Ni–Al–Ti соответственно. Увеличение содержания Ti с 6 до 9 ат% ускоряет процесс образования фазы Ni3(Al,Ti). Образцы без или минимальным содержанием Ti более подвержены интенсивной пластической деформации, что подтверждается их большим размером частиц на начальных стадиях измельчения. Оптимальная продолжительность измельчения для достижения однородной микроструктуры составила 6 часов для всех образцов.

Список литературы

1. G.K. Dey, Physical metallurgy of nickel aluminides, *Sadhana* 28 (1–2) (2003) 247–262.
2. H.J. Grabke, Oxidation of NiAl and FeAl, *Intermetallics* 7 (1999) 1153–1158.
3. E.P. Busso, F.A. McClintock, Mechanisms of cyclic deformation of NiAl single crystals at high temperatures, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 3263–3275.
4. G. Frommeyer, R. Rablbauer, High temperature materials based on the intermetallic compound NiAl reinforced by refractory metals for advanced energy conversion technologies, *Steel Res. Int.* 79 (7) (2008) 507–513.
5. P.W. Schilke, *Advanced Gas Turbine Materials and Coatings*, General Electric Company, Schenectady, NY, 2004.
6. R. Darolia, NiAl alloys for high-temperature structural applications, *JOM* 43 (3) (1991) 44–49.
7. Liu, C. T. (1984). *Physical metallurgy and mechanical properties of ductile ordered alloys (Fe, Co, Ni)3 V*. *International Metals Reviews*, 29(1), 168–194. doi:10.1179/imtr.1984.29.1.168

8. Wu, L.; Yao, J.; Dong, H.; He, Y.; Xu, N.; Zou, J.; Huang, B.; Liu, C.T. The corrosion behavior of porous Ni₃Al intermetallic materials in strong alkali solution. *Intermetallics* 2011, 19, 1759–1765.
9. Sikka, V.K.; Deevi, S.C.; Viswanathan, S.; Swindeman, R.W.; Santella, M.L. Advances in processing of Ni₃Al-based intermetallics and applications. *Intermetallics* 2000, 8, 1329–1337.
10. Liu, C.T.; George, E.P.; McKamey, C.G. Current Status of Research and Development on Nickel and Iron Aluminides. <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/10108395>.
11. Lee G, Atkinson A, Selcuk A (2006) Development of residual stress and damage in thermal barrier coatings. *Surf Coat Technol* 201(7):3931–3936
12. M. Zakeri, M.R. Rahimipour, A. Khanmohammadian, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 6912-6919.
13. OZDEMIR O, ZEYTIN S, BINDAL C. Tribological properties of NiAl produced by pressure-assisted combustion synthesis [J]. *Wear*, 2008, 265(78): 979985.
14. Suryanarayana C (2001) Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 46:1
15. Park KH, Mohapatra D, Ramachandra Reddy B, Nam C-W (2007) A study on the oxidative ammonia/ammonium sulphate leaching of a complex (Cu–Ni–Co–Fe) matte. *Hydrometallurgy* 86:164–171
16. Lulu Li, Qingqing Ding, Zhouqing Zhang, Yongkang Li, Xiao Wei, Ze Zhang, Hongbin Bei (2023). The effect of Al and Ti on the microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of γ' -Ni₃(Al, Ti) strengthened austenitic stainless steels <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.156>
17. Chérif, A., Bachaga, T., Saurina, J., Suñol, J. J., Khitouni, M., & Makhoul, T. (2016). Morphology and structure effect of Ti additive on the solid-state reaction between Ni and Al powders during mechanical alloying. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 86(9-12), 2937–2943. doi:10.1007/s00170-016-8407-9
18. Riyadi, T. W. B. (2020). Structure and Properties of Ni-Al-Ti Systems Formed by Combustion Synthesis. *Materials Science Forum*, 991, 44–50. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.991.44

XFTA 44.29.01

М.Ә. Берсүгір, Х. Сәлім

Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университет, Алматы, Казахстан

E-mail: abay051916@gmail.com

**КАБАТТАҒЫ, ҚАБАТТЫ ОРТАДАҒЫ ЖӘНЕ ЖАРТЫЛАЙ КЕҢІСТІКТЕГІ ЖЫЛУӨТКІЗГІШТІК КОЭФФИЦИЕНТІ
АЙНЫМАЛЫ БОЛАТЫН ЖАЗЫҚ ЖЫЛУ ТОЛҚЫНДАРЫ
ПЛОСКИЕ ТЕПЛОВЫЕ ВОЛНЫ В СЛОЕ, СЛОИСТЫХ СРЕДАХ И ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ
С ПЕРЕМЕННЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
PLANE HEAT WAVES IN A LAYER, LAYERED MEDIA AND A HALF-SPACE WITH A VARIABLE
COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY**

Аңдатпа. Бұл жұмыста Тюреходжаев А.Н. жалпыланған функциялар теориясына негізделген қабатты ортадағы жылуөткізгіштік коэффициентінің сызықтық заңы бар жазық жылу толқындары, жылуөткізгіштік коэффициентінің өзгеру заңдылықтары бойынша жылу толқындарының мәселесі қарастырылады. Сызықты емес дифференциалдық теңдеулерді ішінара дискретизациялау әдісін қолдана отырып, жалпы жағдай үшін есептің шешімі және қарастырылатын объектінің жылуөткізгіштігін өзгертудің практикалық қызықты заңдары құрастырылады.

Түйін сөздер. қабатты орта, дифференциалдық теңдеулер, жылу толқындары, ішінара дискретизациялау әдісі, өзгеру заңдылықтары, жылуөткізгіштік.

Аннотация. В данной работе Тюреходжаев А.Н. на основе теории обобщенных функций рассматривается задача о плоских тепловых волнах в слое с линейным законом коэффициента теплопроводности, тепловых волн по законам изменения коэффициента теплопроводности. С помощью метода частичной дискретизации нелинейных дифференциальных уравнений сформулировано решение задачи для общего случая и практически интересные законы изменения теплопроводности рассматриваемого объекта.

Ключевые слова. слоистая среда, дифференциальные уравнения, тепловые волны, метод частичной дискретизации, законы изменения, теплопроводность.

Abstract. In this work, Tyurekhodzhaev A.N. is based on the theory of generalized functions, the problem of plane heat waves in a layer with a linear law of the thermal conductivity coefficient, thermal waves according to the laws of variation of the thermal conductivity coefficient is considered. Using the method of partial discretization of nonlinear differential equations, the solution of the problem for the general case and the practical interesting laws of changing the thermal conductivity of the considered object are formulated.

Keywords. layered medium, differential equations, heat waves, method of partial discretization, laws of change, thermal conductivity.

Кіріспе. Жылуөткізгіштік – дененің температура айырмасы бар нүктелері арасында бір нүктеден екінші нүктеге жылу энергиясын жеткізу қасиеті; дененің температурасы жоғары жақтан температурасы төмен жағына қарай жылу өткізу қабылеті. Қатты денедегі температура өрісі мен деформация өрісі, жалпы айтқанда өзара байланысты. Алайда, біркелкі емес қыздырылған денеде қоршаған ортамен ішкі жылу көздерінің әсерінен қарапайым жылу таралу пайда болады. Дене деформацияларының ондағы температураларының таралуына әсерін елемеуге болады. Бұл дененің деформацияланған күйіне қарамастан, белгілі бір жылу алмасу жағдайларына сәйкес келтін қатты денедегі температура өрісін зерттеуге мүмкіндік береді. Қатты денеде жылу алмасу тек молекулалық – атомдық сипатқа ие жылуөткізгіш арқылы жүзеге асады. Дене бетіндегі жылу алмасу үш жолмен жүруі мүмкін: жылуөткізгіштік, конвекция және шығару [1].

Есептің қойылымы. Бұл жұмыста температураның гармоникалық функцияларға сәйкес таралады деген болжам бойынша жылу өткізгіштік коэффициенттерінің ортаның тереңдігі бойынша, өзгеру заңдылықтары бойынша жазық жылу толқындарының мәселелері қарастырылады. Сызықты емес дифференциалдық теңдеулерді ішінара дискретизациялау әдісін қолданып [2;3], жалпы жағдай үшін есептің шешімі және қарастырылатын объектінің жылуөткізгіштігінің өзгерістері үшін практикалық қызықты кейбір заңдылықтар құрастырылды. жылу өткізгіштік теңдеуі амплитудасының өзгеруіне қанағаттандырудан басқа шектеулер қойылмайды.

Мұнда жылуөткізгіштік коэффициенттерінің өзгеру заңдылықтары бойынша жылу толқындары туралы есепті қарастырамыз. Қарастырылып отырған жағдайда жылуөткізгіштіктің дифференциалдық теңдеуі мына түрге келеді:

$$c \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\lambda(z) \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right], \quad (1)$$

мұндағы c – көлемдік жылу сыйымдылық, $\lambda(z)$ – жылу өткізгіштік коэффициенті, $T(z, t)$ – температура. Айталық, (1) өрнектегі температура төмендегі заңдылықпен берілсін

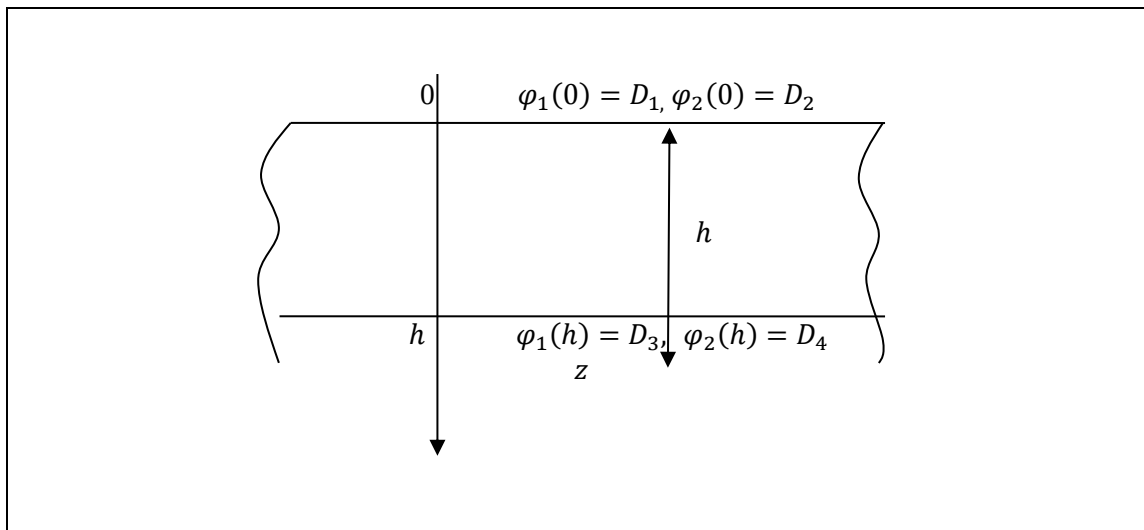
$$T(z, t) = \varphi_1(z) \sin(\chi t) + \varphi_2(z) \cos(\chi t), \quad (2)$$

мұндағы χ – жылулық әсер өзгерісінің айналмалы жиілігі. Сонда келесі түрдегі дифференциалдық теңдеулер жүйесін [4] аламыз

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} \left[\lambda(z) \frac{d\varphi_2(z)}{dz} \right] &= c\chi\varphi_1(z) \\ \frac{d}{dz} \left[\lambda(z) \frac{d\varphi_1(z)}{dz} \right] &= -c\chi\varphi_2(z). \end{aligned} \quad (3)$$

Жылу толқындары туралы есептердің шекаралық шарттары температураны қамту керек

$$\begin{aligned} z = 0, \quad T &= D_1 \sin(\chi t) + D_2 \cos(\chi t) \\ z = h, \quad T &= D_3 \sin(\chi t) + D_4 \cos(\chi t). \end{aligned} \quad (4)$$



1-сурет. Қалыңдығы h болатын қабаттың шекаралық шарттары

Бірінші (3) теңдеудегі $\varphi_1(z)$ функциясын дискреттеп, оны екінші теңдеуге қойып жалпы шешімін аламыз

$$\begin{aligned} \varphi_1(z) = & -\frac{1}{2}c^2\chi^2\Sigma(z_k + z_{k+1})[\varphi_1(z_k)H(z - z_k) \int_{z_k}^z \frac{1}{\lambda(z)} dz \int_{z_k}^z \int_{z_k}^z \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz - \\ & - \varphi_1(z_{k+1})H(z - z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^z \frac{1}{\lambda(z)} dz \int_{z_{k+1}}^z \int_{z_{k+1}}^z \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz] + \\ & + C_1 \int \frac{1}{\lambda(z)} dz \int \int \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz + C_2 \int \frac{z}{\lambda(z)} dz + C_3 \int \frac{1}{\lambda(z)} dz + C_4, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2(z) = & \frac{1}{2}c\chi\Sigma(z_k + z_{k+1}) \left[\varphi_1(z_k)H(z - z_k) \int_{z_k}^z \frac{1}{\lambda(z)} dz - \varphi_1(z_{k+1}) \times \right. \\ & \left. \times H(z - z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^z \frac{1}{\lambda(z)} dz \right] + C_1 \int \frac{1}{\lambda(z)} dz + C_2 \end{aligned} \quad (6)$$

Шегаралық шарттарды (4) ескере отырып, аламыз

$$\begin{aligned}
C_1 &= \frac{1}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times (D_4 - D_2 \\
&\quad - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]), \\
C_2 &= D_2 - \frac{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times (D_4 - D_2 \\
&\quad - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]), \\
C_3 &= \frac{1}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times [D_3 - D_1 - (D \\
&\quad - \frac{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times \\
&\quad (D_4 - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]) \times \\
&\quad \times \left(\left(\int \frac{z}{\lambda(z)} dz \right)_{z=h} - \left(\int \frac{z}{\lambda(z)} dz \right)_{z=0} \right) - \frac{1}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times \\
&\quad \times (D_4 - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]) \times \\
&\quad \times \left(\left(\int \frac{1}{\lambda(z)} \iint \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz \right)_{z=h} - \left(\int \frac{1}{\lambda(z)} \iint \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz \right)_{z=0} \right) + \\
&\quad + \frac{1}{2} c^2 \chi^2 \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{1}{\lambda(z)} \int_{z_k}^h \int_{z_k}^h \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz - \\
&\quad - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{1}{\lambda(z)} \int_{z_{k+1}}^h \int_{z_{k+1}}^h \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz]), \\
C_4 &= D_1 + \frac{\left(\int \frac{1}{\lambda(z)} \iint \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz \right)_{z=0}}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \cdot (D_4 - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \times \\
&\quad \times \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]) - (D_2 - \frac{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times (D_4 \\
&\quad - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \times \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]) \times \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0} \\
&\quad - \frac{1}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} (D_3 - D_1 - (D_2 - \frac{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times \\
&\quad \times (D_4 - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]) \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left(\left(\int \frac{z}{\lambda(z)} dz \right)_{z=h} - \left(\int \frac{z}{\lambda(z)} dz \right)_{z=0} \right) - \frac{1}{\left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=h} - \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}} \times \\
& \times (D_4 - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{dz}{\lambda(z)} - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{dz}{\lambda(z)}]) \times \\
& \times ((\int \frac{1}{\lambda(z)} \iint \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz)_{z=h} - (\int \frac{1}{\lambda(z)} \iint \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz)_{z=0})) + \\
& + \frac{1}{2} c^2 \chi^2 \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \int_{z_k}^h \frac{1}{\lambda(z)} \int_{z_k}^h \int_{z_k}^h \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz - \\
& - \varphi_1(z_{k+1}) \int_{z_{k+1}}^h \frac{1}{\lambda(z)} \int_{z_{k+1}}^h \int_{z_{k+1}}^h \frac{1}{\lambda(z)} dz dz dz] \left(\int \frac{dz}{\lambda(z)} \right)_{z=0}.
\end{aligned}$$

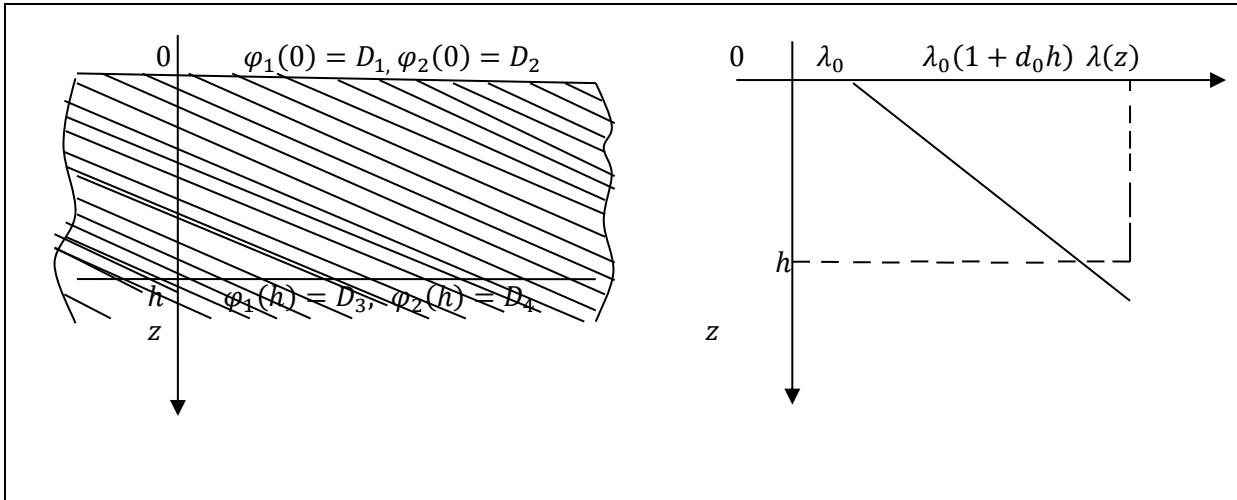
Мәселенің нақты шешімін қалай алуға болатынын көрсету үшін алдымен қуат заңына сәйкес жылуөткізгіштік коэффициенті өзгертінші жылу толқындары мәселесін қарастырайық [5].

Жылуөткізгіштік коэффициенті $\lambda(z)$ болсын

$$\lambda(z) = \lambda_0(1 + d_0 z)^{-m} \quad (7)$$

Қабатты ортадағы жылуөткізгіштік коэффициенті айнымалы болатын жылу толқындарының таралуы. $M = -1$ кезінде жылу өткізгіштік коэффициенті (8) сызықтық заңға сәйкес өзгереді

$$\lambda(z) = \lambda_0(1 + d_0 z) \quad (8)$$



2-сурет. Қабаттағы жылу өткізгіштік коэффициенті

Бұл жерде жоғарыда айтылған мәселеге А.Ф. Чудновский талдау жасаған. Сонда, $\varphi_1(z)$ және $\varphi_2(z)$ функциясының формасын төмендегідей оңай алуға болады

$$\begin{aligned}
\varphi_1(z) = & -\frac{1}{2} c^2 \chi^2 \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) H(z - z_k) \xi_2(z, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) H(z - z_{k+1}) \times \\
& \times \xi_2(z, z_{k+1})] + C_1 f_3(z) + C_2 f_2(z) + C_3 f_1(z) + C_4
\end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
\varphi_2(z) = & \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) H(z - z_k) \xi_1(z, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) H(z - z_{k+1}) \xi_1(z, z_{k+1})] + C_1 f_1(z) \\
& + C_2
\end{aligned} \quad (10)$$

мұнда

$$\begin{aligned}
 f_1(z) &= \frac{1}{\lambda_0 d_0} \ln(1 + d_0 z) \\
 f_2(z) &= \frac{1}{\lambda_0 d_0} \left[\int dz - \frac{1}{1 + d_0 z_0} dz \right] = \frac{1}{\lambda_0 d_0} \left[z - \frac{1}{d_0} \ln(1 + d_0 z) \right] \\
 f_3(z) &= \frac{1}{\lambda_0^2 d_0} \left(\frac{1}{d_0^2} (1 + d_0 z) \ln(1 + d_0 z) - 2z + \frac{1}{d_0} \ln(1 + d_0 z) \right), \\
 \xi_1(z, z_k) &= \frac{1}{\lambda_0 d_0} \ln \left(\frac{1 + d_0 z}{1 + d_0 z_k} \right) \\
 \xi_2(z, z_k) &= \frac{1}{\lambda_0 d_0} \left(\frac{1}{d_0} ((1 + d_0 z) \ln(1 + d_0 z) - (1 + d_0 z_k) \ln(1 + d_0 z_k)) - \right. \\
 &\quad \left. - 2z + 2z_k - \frac{1 + d_0 z}{1 + d_0 z_k} \ln(1 + d_0 z_k) \ln \frac{1 + d_0 z}{1 + d_0 z_k} - \frac{1}{d_0} \ln \frac{1 + d_0 z}{1 + d_0 z_k} + \right. \\
 &\quad \left. + z_k \ln \left(\frac{1 + d_0 z}{1 + d_0 z_k} \right) - \ln(1 + d_0 z) ((z - z_k) \frac{1}{d_0} \ln \frac{1 + d_0 z}{1 + d_0 z_k}) \right).
 \end{aligned}$$

Шегаралық шарттарды (4) ескере отырып, аламыз

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(0) &= D_1, \quad \varphi_2(0) = D_2 \\
 \varphi_1(h) &= D_3, \quad \varphi_2(h) = D_4
 \end{aligned} \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(z) &= \psi(z) - \frac{1}{2} c^2 \chi^2 \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) H(z - z_k) \xi_2(z, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) H(z - z_{k+1}) \times \\
 &\quad \times \xi_2(z, z_{k+1})] - \frac{1}{2} c \chi \frac{f_3(z)}{f_1(z)} \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \xi_1(h, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) \xi_1(h, z_{k+1})] + \\
 &\quad + \frac{1}{2} c \chi \frac{f_1(z) f_3(h)}{f_1^2(h)} \times \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \xi_1(h, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) \xi_1(h, z_{k+1})] \\
 \varphi_2(z) &= \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) H(z - z_k) \xi_1(z, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) H(z - z_{k+1}) \xi_1(z, z_{k+1})] + \\
 &\quad + \frac{f_1(z)}{f_1(h)} \left[D_4 - D_2 - \frac{1}{2} c \chi \Sigma(z_k + z_{k+1}) [\varphi_1(z_k) \xi_1(h, z_k) - \varphi_1(z_{k+1}) \xi_1(h, z_{k+1})] \right] + D_2
 \end{aligned}$$

Мұнда

$$\begin{aligned}
 \psi(z) &= \frac{f_3(z)}{f_1(h)} (D_4 - D_2) + D_2 f_2(z) + \frac{f_1(z)}{f_1(h)} \times \\
 &\quad \times \left[D_3 - D_1 - \frac{f_3(h)}{f_1(h)} (D_4 - D_2) - D_2 f_2(h) \right] + D_1
 \end{aligned}$$

Z_k нүктелерінде $\varphi_1(z)$ және $\varphi_2(z)$ нің аналитикалық өрнектері келесі түрде анықталады
 $K = 1, z_1 = 0$ болғанда

$$\varphi_1(z_1) = D_1, \quad \varphi_2(z_2) = D_2$$

$K = 2$ болганда

$$\begin{aligned} \varphi_1(z_2) = & [\psi(z_2) - \frac{1}{2}c^2\chi^2(z_1 + z_2)\varphi_1(z_1)\xi_2(z_2, z_1) - \frac{1}{2}c\chi\frac{f_3(z_2)}{f_1(z_2)}(z_1 + z_2) \times \\ & \times \varphi_1(z_1)\xi_1(h, z_1) + \frac{1}{2}c\chi\frac{f_1(z_2)f_3(h)}{f_1^2(h)}(z_1 + z_2)\varphi_1(z_1)\xi_1(h, z_1)] / \{1 + \frac{1}{2}c\chi\frac{f_3(z_2)}{f_1(z_2)} \times \\ & \times (z_3 - z_1)\xi_2(h, z_2) + \frac{1}{2}c\chi\frac{f_1(z_2)f_3(h)}{f_1^2(h)}(z_3 - z_1)\xi_1(h, z_2)\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi_2(z_2) = & \frac{1}{2}c\chi \sum_{i=1}^2 (z_i + z_{i+1}) [\varphi_1(z_i)H(z_2 - z_i)\xi_1(z_2, z_i) - \varphi_1(z_{i+1}) \times \\ & \times H(z_2 - z_{i+1})\xi_1(z_2, z_i)] + \frac{f_1(z_2)}{f_1(h)}(D_4 - D_2 - \frac{1}{2}c\chi \sum_{i=1}^2 (z_i + z_{i+1}) \times \\ & \times [\varphi_1(z_i)\xi_1(h, z_i) - \varphi_1(z_{i+1})\xi_1(h, z_{i+1})] + D_2 \end{aligned}$$

$K = \overline{3, n}$ болганда

$$\begin{aligned} \varphi_1(z_k) = & [\psi(z_k) - \frac{1}{2}c^2\chi^2\{(z_{k-1} + z_k)\varphi_1(z_{k-1})\xi_2(z_k, z_{k-1}) + \sum_{i=1}^{k-2} (z_i + z_{i+1}) \times \\ & \times [\varphi_1(z_i)\xi_2(z_k, z_i) - \varphi_1(z_{i+1})\xi_2(z_k, z_{i+1})]\} - \frac{1}{2}c\chi\frac{f_3(z_k)}{f_1(z_k)}(z_{k-1} + z_k) \times \\ & \times \varphi_1(z_{k-1})\xi_1(h, z_{k-1}) + \sum_{i=1}^{k-2} (z_{k-1} + z_k)[\varphi_1(z_i)\xi_1(h, z_i) - \varphi_1(z_{i+1}) \times \\ & \times \xi_1(h, z_i) - \varphi_1(z_{i+1})\xi_1(h, z_{i+1})]\} + \frac{1}{2}c\chi\frac{f_1(z_k)f_3(h)}{f_1^2(h)}\{(z_{k+1} + z_k) \times \\ & \times \varphi_1(z_{k-1})\xi_2(h, z_{k-1}) + \sum_{i=1}^{k-2} (z_{k-1} + z_k)[\varphi_1(z_i)\xi_2(h, z_i) - \varphi_1(z_{i+1}) \times \\ & \times \xi_1(h, z_{i+1})]\} / \{1 + \frac{1}{2}c\chi\frac{f_3(z_k)}{f_1(z_k)}\{(z_{k+1} - z_{k-1})\xi_2(h, z_k) + \\ & + \frac{1}{2}c\chi\frac{f_1(z_k)f_3(h)}{f_1^2(h)}(z_{k+1} + z_{k-1})\xi_1(h, z_k)\}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \varphi_2(z_k) = & \frac{1}{2}c\chi \sum_{i=1}^k (z_i + z_{i+1}) [\varphi_1(z_i)H(z_k - z_i)\xi_1(z_k, z_i) - \varphi_1(z_{i+1}) \times \\ & \times H(z_k - z_{i+1})\xi_1(z_k, z_i)] + \frac{f_1(z_k)}{f_1(h)}(D_4 - D_2 - \frac{1}{2}c\chi \sum_{i=1}^k (z_i + z_{i+1}) \times \end{aligned}$$

$$\times [\varphi_1(z_i) \xi_1(h, z_i) - \varphi_1(z_{i+1}) \xi_1(h, z_{i+1})] + D_2 \quad (13)$$

Z_k нүктелерінде $\varphi_1(z)$ және $\varphi_2(z)$ лерді (2) өрнекке қойып өрнектің шешімін аламыз

$$T(z_k, t_i) = \varphi_1(z_k) \sin(\chi t_i) + \varphi_2(z_k) \cos(\chi t_i), \quad (14)$$

Параболалық дифференциалмен сипатталған жылулық толқындар теориясындағы жазық есептің аналитикалық шешімі алынды. Сызықтық заң бойынша өзгеретін айнымалы жылуөткізгіштік коэффициенті бар теңдеу.

Қортынды. Бұл жұмыста біртекті емес және сызықты емес орталарда температура өрісін табу үшін жылуөткізгіштік теориясының біртекті емес және сызықты емес есептері үшін сызықты емес дифференциалдық теңдеулерді ішінара дискретизациялау әдісі қолданылады.

Сызықты емес дифференциалдық теңдеулерді ішінара дискретизациялау әдісін қолдана отырып, жылуөткізгіштік коэффициентінің өзгеру заңына сәйкес қабаттық орта және жартылай кеңістік үшін үзіліссіз термофизикалық сипаттамалар есептерінің аналитикалық шешімдері алынған.

Алғыс. Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті басшылығына және осы конференцияны (профессор Плотников Сергей Викторович-ті еске алуға арналған «Қатты дене физикасы» XVI Халықаралық ғылыми конференциясына) ұйымдастыру комитетінің құрамына шын жүректен алғыс білдіремін!

Әдебиеттер тізімі

1. Коваленко А.Д. Термоупругость.-Киев: <виша школа>, 1975 – 216с.
2. Тюреходжаев А.Н., Карыбаева Г.А. Плоские тепловые волны в полупространстве, слое, стержне// Тезисы VII Международной конференции «Проблемы прочности материалов и сооружений на транспорте», 23-24 апреля 2008 г., Санкт-Петербург. С.171-173.
3. Тюреходжаев А.Н., Ибраев А.Г. Динамика рельса, лежащего надискретном основании, под воздействием колес подвижного состава // Доклады НАН РК. – 2006. – №6. – С.86.
4. Корнев Б.Г. Введение в теорию бесселевых функций. М., «Наука», 1971, 287с
5. Чуановский А.Ф. физика Теплообмена в почве. – Л.-М., Гостехиздат, 1948. – 220с.

МРНТИ 55.21.19

А. Мәуліт^{1,2}, З.А. Сатбаева^{1,2}, А.С. Рүстемов²¹ Университет имени Шакарима города Семей, г. Семей, КазахстанE-mail: maulit.almas@gmail.com*² ТОО «Plasma Science», г. Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: zarinavkqu@gmail.com³ E-mail: anuarrustemovv05@gmail.com

**ҚҰРЫЛЫМДЫҚ БОЛАТТАРДЫ ЭЛЕКТРОЛИТТІК-ПЛАЗМАЛЫҚ НИТРОЦЕМЕНТТЕУ
ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ
ELECTROLYTE-PLASMA NITROCEMENTATION OF STRUCTURAL STEELS**

Аңдатпа. Бұл жұмыста 20x2H4a құрылымдық Болаттың электролиттік-плазмалық нитроцементтелуін зерттеу нәтижелері келтірілген. электролиттің әртүрлі құрамдарын қолдану кезінде пайда болатын фазалық және құрылымдық өзгерістерге салыстырмалы талдау жасалды. Процестің спектрлік талдауы үлгілердің бетінің азот пен көміртегімен белсенді қанығуын растады, ал рентгендік фазалық талдау нитридтер мен темір карбидтерінің фазаларының, сондай-ақ оксидті қосылыстардың түзілуін көрсетті. Электролит құрамына глицерин қосу қатты фазалардың түзілуін күшейтуге және тозуға төзімділікті арттыруға ықпал ететіні атап өтілді. Нәтижелер Болаттың өнімділігін арттыру үшін электролиттік-плазмалық нитроцементтеудің жоғары тиімділігін көрсетеді.

Түйін сөздер: электролиттік-плазмалық нитроцементтеу, құрылымдық болат, фазалық түрлендірулер, спектрлік талдау, рентгендік фазалық талдау..

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования электролитно-плазменной нитроцементации конструкционной стали 20X2H4A. Проведен сравнительный анализ фазовых и структурных изменений, возникающих при использовании различных составов электролита. Спектральный анализ процесса подтвердил активное насыщение поверхности образцов азотом и углеродом, а рентгенофазовый анализ показал образование фаз нитридов и карбидов железа, а также оксидных соединений. Отмечено, что добавление глицерина в состав электролита способствует усилению формирования твердых фаз и увеличению износостойкости. Результаты свидетельствуют о высокой эффективности электролитно-плазменной нитроцементации для повышения эксплуатационных характеристик стали.

Ключевые слова: электролитно-плазменная нитроцементация, конструкционная сталь, фазовые превращения, спектральный анализ, рентгенофазовый анализ.

Abstract. This study presents the results of research on electrolytic plasma nitrocarburizing of structural steel 20X2H4A. A comparative analysis of the phase and structural changes occurring with the use of different electrolyte compositions was conducted. Spectral analysis confirmed the active saturation of the sample surfaces with nitrogen and carbon, while X-ray phase analysis revealed the formation of iron nitride and carbide phases, as well as oxide compounds. It was noted that the addition of glycerin to the electrolyte composition enhances the formation of hard phases and increases wear resistance. The results indicate the high efficiency of electrolytic plasma nitrocarburizing for improving the operational characteristics of steel.

Keywords: electrolytic plasma nitrocarburizing, structural steel, phase transformations, spectral analysis, X-ray phase analysis.

Введение. Конструкционные стали широко применяются в различных отраслях, однако детали конструкций и механизмов нередко должны обладать повышенной износостойкостью и прочностью для надежной и безопасной эксплуатации. В связи с этим используются разнообразные подходы к улучшению свойств таких сталей, включая легирование, термическую обработку и упрочнение поверхности. Так, традиционные химико-термические процессы — например, газовое нитрование или цементация — способны существенно повышать твердость, износостойкость и коррозионную стойкость поверхностных слоев изделий [1]. Однако эти методы обычно требуют длительного времени обработки и сложного дорогостоящего оборудования, а также нередко дополнительной термообработки для формирования окончательных свойств материала [2]. Помимо термических диффузионных технологий, применяются современные методы упрочнения поверхности, такие как лазерная закалка (повышающая износостойкость и коррозионную стойкость стали)[3], ионно-плазменное нитрирование, нанесение износостойких покрытий и др. Тем не менее, совершенствование характеристик конструкционных сталей по-прежнему остается актуальной задачей, стимулирующей поиск более эффективных технологий.

Одним из перспективных методов повышения свойств сталей является электролитно-плазменная нитроцементация – процесс диффузионного насыщения поверхности азотом и углеродом в плазме, возникающей при пропускании электрического тока через проводящий раствор [4]. При таком способе деталь, погруженная в электролит, подвергается воздействию электрических разрядов: локальный

кипящий слой у поверхности нагревает металл до высоких температур ($\sim 400\text{--}1100^\circ\text{C}$) [5], что обеспечивает интенсивное проникновение атомарного азота и углерода из раствора в металл. В результате диффузионные процессы значительно ускоряются, позволяя сократить продолжительность обработки до буквально нескольких минут (около 5–10 мин) [6]. Данный метод имеет ряд важных преимуществ по сравнению с классическими технологиями: высокая скорость нагрева и насыщения, относительная экономичность процесса, а также возможность совмещения диффузионного насыщения с последующей закалкой в одном технологическом цикле [7]. В частности, в условиях электроплазменного нагрева достигаются крайне высокие градиенты температуры (скорость нагрева до $250^\circ\text{C}/\text{с}$) и интенсивность диффузии (рост насыщенного слоя до ~ 20 мкм в минуту) [8]. Уже за короткое время на поверхности формируется упрочненный слой с повышенной твердостью, износостойчивостью и коррозионной стойкостью [9]. Например, показано, что при обработке в растворе солей аммония при температуре порядка 750°C всего за 5 минут может быть получен слой с микротвердостью до ~ 1060 HV [10]. Дополнительным положительным эффектом электролитно-плазменного цикла является образующийся оксидный слой, который повышает коррозионную стойкость обработанной стали [11]. Экспериментальные исследования подтверждают, что электролитно-плазменное насыщение существенно повышает износостойкость и долговечность как низкоуглеродистых, так и среднеуглеродистых сталей [12,13,14]. Следует отметить, что глубина упрочненного слоя при нитроцементации в плазме зачастую ограничена несколькими десятками микрометров [15,16], что может быть недостаточным для отдельных тяжело нагруженных узлов. Тем не менее, во многих случаях такой поверхностный слой позволяет значительно увеличить ресурс и эксплуатационные характеристики конструкционных деталей без существенного увеличения времени и стоимости обработки.

В данной работе мы исследуем спектральные характеристики электрических разрядов при электролитно-плазменном нитроцементации и сравниваем фазовое превращение образцов нитроцементованных в различных электролитах и так же их сравниваем с данными спектрограммы электрических разрядов.

Материалы и методы исследования. Для проведения электролитно-плазменной нитро цементации (ЭПНЦ) были выбраны конструкционный сталь 20Х2Н4А, как сказано выше данный тип стали широко применяется в машиностроении для изготовления ответственных деталей. Химический состав: Углерод (С): 0.17–0.23%, Кремний (Si): 0.17–0.37%, Марганец (Mn): 0.50–0.80%, Хром (Cr): 1.50–1.80%, Никель (Ni): 3.25–3.75%, Сера (S): не более 0.025%, Фосфор (P): не более 0.025%, Железо (Fe): остальное. Для проведения ЭПНЦ использовали универсальную установку для электролитно-плазменной обработки которые структурная схема показаны на рисунке 1. Для ЭПНЦ были выбраны электролиты водном основе 10% кальцинированный соды, 20% карбамида, 70% дистиллированный воды и 10% кальцинированный соды, 20% карбамида, 5% глицерина, 65% дистиллированный воды.

Процесс обработки образцов был проведен следующим образом. Вначале рабочую ванну (5) заполнили электролитом. Затем с помощью насоса (4), установленного на дне ванны, электролит подавался через трубопроводы (8) в плазматрон (3), который располжён в камере обработки (2). После прохождения через плазматрон, электролит возвращался обратно в рабочую ванну через специально предусмотренные отверстия для слива, создавая таким образом циркуляцию жидкости. Скорость подачи электролита поддерживалась в диапазоне 4–7 л/мин, а охлаждающая вода, подаваемая в теплообменник, циркулировала со скоростью 3–6 л/мин, что позволяло поддерживать температуру электролита на уровне $50\text{--}60^\circ\text{C}$ при нагреве образцов $700\text{--}750^\circ\text{C}$. Образцы (6) закреплялись в держателе и погружались в электролит так, чтобы обрабатываемая зона находилась на расстоянии 2–3 мм от отверстия конусообразной перегородки. Через это отверстие подавалась струя электролита, которая обеспечивала охлаждение и контроль температуры образцов. Анод (7) соединяли с положительным полюсом источника питания (1), а образцы, выполняющие роль катода, подключали к отрицательному полюсу. После на образцы подавалось напряжение в 320 В на 20 секунд для зажигания плазмы после 3 минуты поддерживали плазму при 180 В [17].

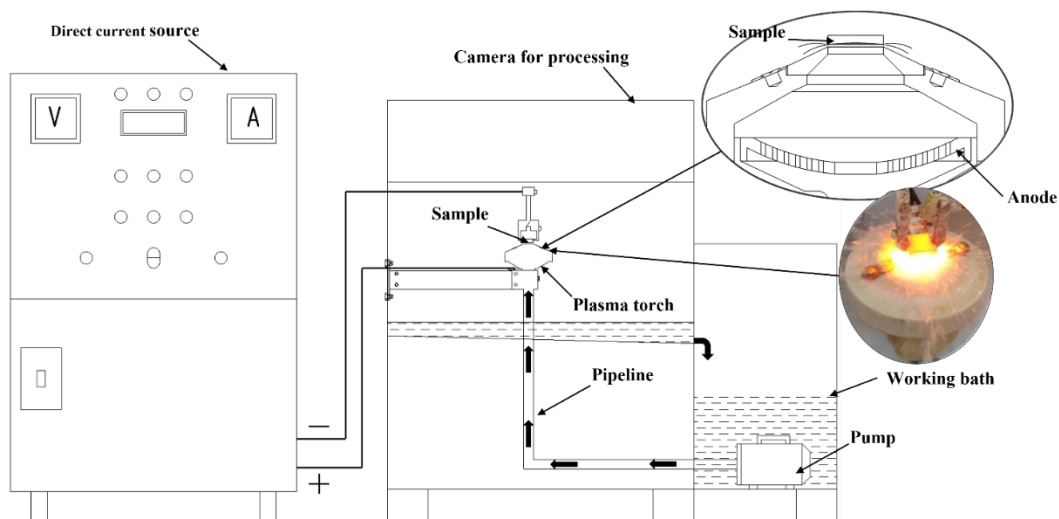


Рисунок 1. Универсальная установка для электролитно-плазменной обработки

Спектральные характеристики процесса электролитно-плазменной нитроцементации анализировали на оптическом спектрометре сверхвысокого разрешения АТР3030 (Optosky, Китай). Анализ полученных данных проводился путем сравнения исследуемого спектра с базой данных национального института стандартов и технологий (NIST). Рентгенофазовый анализ был выполнен на приборе Xpert PRO PANalytical (PANalytical BV, Нидерланды). В ходе исследования на анодную медную трубку подавалось напряжение 40 кВ и ток 30 мА, излучение $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) в диапазоне от 30 до 100, шаг съемки составлял 0,02, время счета — 0,5 с/шаг. Фазовый анализ полученных линий дифрактограмм проводился с использованием программного пакета HighScore Plus.

Результаты и их обсуждения. Сравнение наблюдаемых спектральных линий с данными базы NIST как показано на рисунке 2 подтверждает присутствие множество линий нейтрального железа (Fe I) и одна линия ионизированного железа (Fe II) указывают на присутствие железа в образце, что ожидаемо для стали, характерная D-линия нейтрального натрия при 588,65 нм свидетельствует о присутствии натрия, вероятно, из использованного электролита (карбонат натрия), линия $\text{H}\alpha$ при 656,24 нм указывает на присутствие водорода, что может быть связано с процессами в электролите или поверхностными реакциями, Линия нейтрального кислорода при 777,53 нм может свидетельствовать о наличии оксидных слоев на поверхности образца после обработки и Линия нейтрального азота при 819,50 нм может указывать на внедрение азота в поверхность стали в процессе нитроцементации.

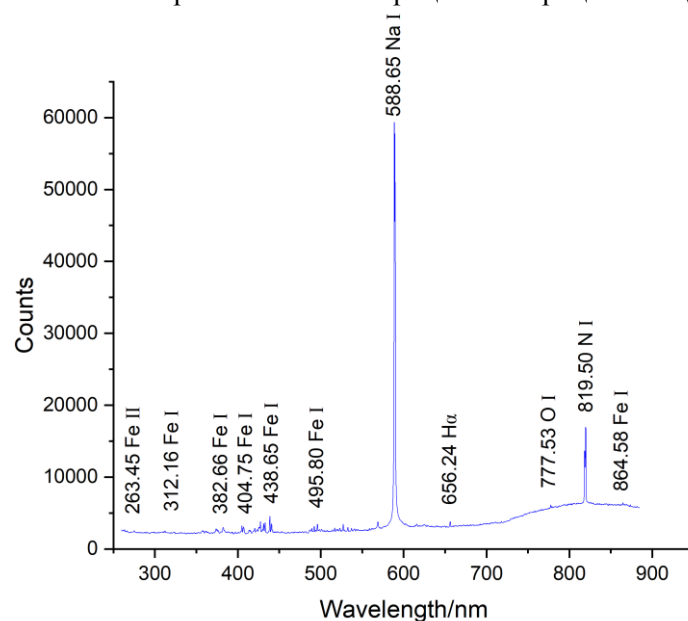


Рисунок 2. Спектр электрического разряда между металлическим катодом и жидким анодом

На представленных рентгеновских дифрактограммах (XRD) отражён фазовый состав поверхности образцов из стали 20X2H4A, рисунке 3(a) идентифицируются характерные пики фаз Fe_7C_3 , Fe_3C , Fe_3N , FeN , а также Fe_3O_4 . Присутствие фаз нитридов (Fe_3N , FeN) и карбидов (Fe_7C_3 , Fe_3C) подтверждает успешное насыщение поверхности азотом и углеродом. Фаза Fe_3O_4 указывает на наличие окисных соединений, что, вероятно, связано с процессами окисления при высоких температурах обработки. Относительно высокая интенсивность нитридов свидетельствует о значительном увеличении твёрдости поверхности. На рисунке 3(b), где электролит содержал 5% глицерина, наблюдается увеличение интенсивности пиков нитридов (Fe_3N) и карбидов (Fe_7C_3). Это указывает на улучшение процесса насыщения азотом и углеродом благодаря добавлению глицерина, который, вероятно, стабилизирует углерод и повышает его активность в плазменной зоне. Также видны пики Cr_2FeO_4 , которые могут указывать на взаимодействие хрома в стали с кислородом в условиях повышенной активности электролита.

Сравнение двух режимов обработки показывает, что добавление глицерина в электролит способствует увеличению концентрации фаз, ответственных за повышение твёрдости и износостойкости стали. Это связано с влиянием глицерина на поверхностные химические реакции и термодиффузию азота и углерода. Однако остаётся заметное присутствие окисных фаз, что может снижать коррозионную стойкость обработанных материалов. Таким образом, модификация состава электролита посредством добавления глицерина улучшает свойства обработанных образцов, увеличивая интенсивность формирования полезных фаз. Однако для минимизации окислительных процессов необходимо дальнейшее исследование параметров обработки, таких как температурный режим и состав электролита.

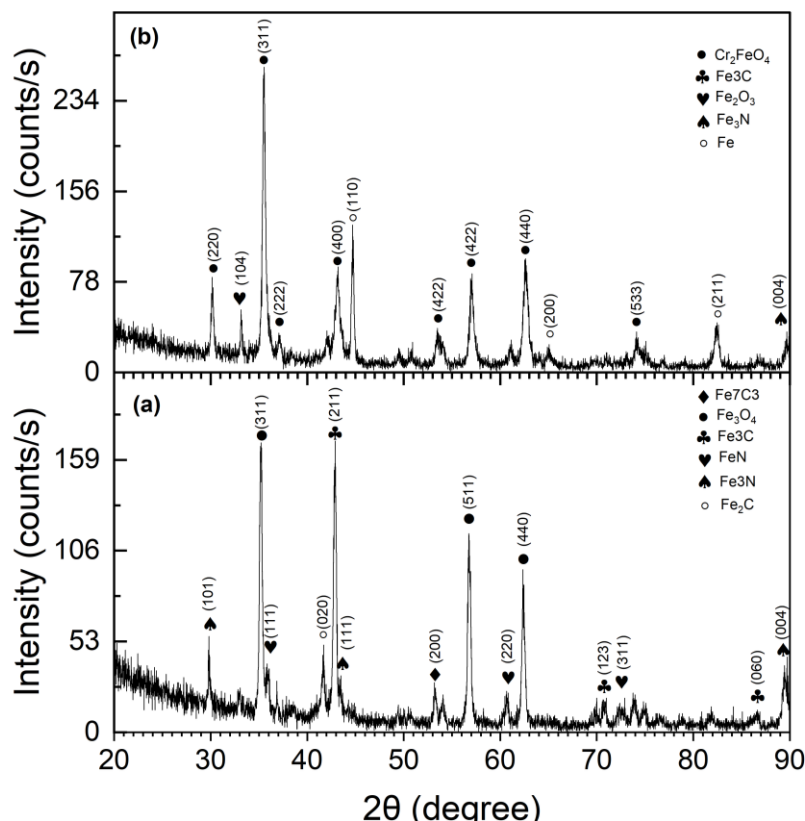


Рисунок 3. Дифрактограмма поверхностного слоя стали 20X2H4A после ЭПНЦ:
a) Steel 20KH2N4A-1; b) Steel 20KH2N4A -2

Заключение. Проведенное исследование показало, что электролитно-плазменная нитроцементация является эффективным методом повышения прочностных и эксплуатационных характеристик конструкционных сталей. Оптимизация состава электролита, в частности добавление глицерина, способствует увеличению интенсивности формирования нитридных и карбидных фаз, что положительно сказывается на износостойкости и твердости поверхности. Однако, несмотря на значительные улучшения, остаются проблемы, связанные с образованием окисных фаз, что требует

дальнейших исследований для оптимизации условий обработки. Полученные результаты подтверждают перспективность данного метода для промышленного применения с целью повышения долговечности стальных изделий.

Благодарности. «Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992870)».

Список литературы

1. Белкин П.Н., Кусманов С.А. Плазменное электролитическое упрочнение сталей: обзор // Поверхностная инженерия и прикладная электрохимия. – 2016. – Т. 52, № 6. – С. 531–546.
2. Пантелис Д.И., Буиури Э., Кулумби Н., Василиу П., Куцомихалис А. Износостойкость и коррозионная стойкость стали, упрочненной лазерной обработкой поверхности // Поверхностные покрытия и технологии. – 2002. – Т. 161, № 2–3. – С. 125–134.
3. Кулка М., Пертек А. Лазерная модификация поверхности цементированной и борцементированной стали 15CrNi6 // Характеризация материалов. – 2007. – Т. 58, № 5. – С. 461–470.
4. Тюрин Ю.Н., Погребняк А.Д. Электрический нагрев с использованием жидкого электрода // Поверхностные покрытия и технологии. – 2001. – Т. 142–144. – С. 293–299.
5. Айдай А., Дурман М. Влияние различных методов термообработки поверхности на свойства стали AISI 4140 // Материалы и технологии. – 2014. – Т. 48, № 6. – С. 787–790.
6. Айдай А., Кирсевер Д., Демиркиран А.Ш. Влияние перекрытия в электролитно-плазменной закалке на износостойкость углеродистой стали // Труды Индийского института металлов. – 2022. – Т. 75, № 1. – С. 27–33.
7. Дьяков И.Г., Буров С.В., Белкин П.Н., Розанов Е.В., Жуков С.А. Повышение износостойкости и коррозионной стойкости инструментальной стали методом анодного плазменно-электролитического нитрирования // Поверхностные покрытия и технологии. – 2019. – Т. 362. – С. 124–131.
8. Кусманов С.А., Силкин С.А., Смирнов А.А., Белкин П.Н. Возможности повышения износостойкости поверхности стали методом плазменно-электролитической обработки // Износ. – 2017. – Т. 386–387. – С. 239–246.
9. Кумруоглу Л.С., Бечерик Д.А., Озель А., Мимароглу А. Модификация поверхности среднеуглеродистой стали с использованием электролитно-плазменной термоциклической обработки // Материалы и технологические процессы. – 2009. – Т. 24, № 7–8. – С. 781–785.
10. Табиева Я.Я., Рахадиллов Б.К., Уазырханова Г.К., Журерова Л.Г., Маулит А., Баизхан Д. Модификация поверхности стали 20 методом электролитно-плазменного воздействия // Евразийский журнал физики и функциональных материалов. – 2019. – Т. 3, № 4. – С. 355–362.
11. Байати М.Р., Молаеи Р., Джангорбан К. Сплавление поверхности углеродистых сталей методом электролитно-плазменной обработки // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2011. – Т. 53, № 3–4. – С. 91–94.
12. Алиофхазраи М., Тахери П., Рухагдам А.С., Дехганян Ч. Систематическое исследование нанокристаллического плазменно-электролитического нитроцементационного упрочнения стали 316L для повышения коррозионной стойкости // Журнал науки и технологии материалов. – 2007. – Т. 23, № 5. – С. 665–671.
13. Баизхан Д., Рахадиллов Б., Журерова Л., Тюрин Ю., Сагдолдина З., Адилканова М., Кожанова Р. Исследование изменений структурно-фазового состояния и эффективности упрочнения стали 30CrMnSiA методом электролитно-плазменной термоциклической поверхностной обработки // Покрытия. – 2022. – Т. 12, № 11. – С. 1696.
14. Мухачева Т.Л., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Кусманов С.А. Механизм износа среднеуглеродистой стали после плазменно-электролитической нитроцементации // Износ. – 2020. – Т. 462–463. – С. 203516.
15. Кусманов С.А., Кусманова Ю.В., Наумов А.Р., Белкин П.Н. Особенности анодного плазменно-электролитического нитроцементации низкоуглеродистой стали // Поверхностные покрытия и технологии. – 2015. – Т. 272. – С. 149–157.
16. Попова Н.А., Никоненко Е.Л., Никоненко А.В., Громов В.Е., Перегудов О.А. Влияние электролитно-плазменного карбонитрирования на структурно-фазовое состояние феррито-перлитных сталей // Известия вузов. Черная металлургия. – 2019. – № 10. – С. 782–789.
17. Satbayeva, Z., Maulit, A., Ispulov, N., Baizhan, D., Rakhadilov, B., & Kusainov, R. (2024). Electrolytic Plasma Nitriding of Medium-Carbon Steel 45 for Performance Enhancement. Crystals, 14(10), 895. <https://doi.org/10.3390/cryst14100895>

XFTA 29.19.15

Г.К. Токабаева

Семей медицина университеті КеАҚ, Семей қ., Қазақстан

E-mail: g.tokabaeva@mail.ru

**МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДАҒЫ ФАЗАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕР, МЕТАЛДАР МЕН
ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ МОДИФИКАЦИЯСЫ
ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN METALS AND ALLOYS, MODIFICATION OF THE PHYSICAL AND
MECHANICAL PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS**

Abstract. The main types of phase transformations, their causes, the effect of structural changes on mechanical properties, and the role of temperature and pressure are analyzed. In addition, the modification of the physical and mechanical properties of metals and alloys, research results, and practical application possibilities are discussed.

Keywords: temperature, pressure, physical, mechanical properties

Аңдатпа. Фазалық түрленулердің негізгі түрлері, олардың пайда болу себептері, құрылымдық өзгерістердің механикалық қасиеттерге әсері және температура мен қысымның ролі талданады. Сонымен қатар, металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерін модификациялау, зерттеу нәтижелері және олардың практикалық қолдану мүмкіндіктері қарастырылады.

Түйінді сөздер: температура, қысым, физикалық, механикалық қасиеттер.

Аннотация. Анализируются основные виды фазовых превращений, их причины, влияние структурных изменений на механические свойства, а также роль температуры и давления. Кроме того, рассматриваются модификация физико-механических свойств металлов и сплавов, результаты исследований и возможности их практического применения.

Ключевые слова: температура, давление, физические, механические свойства.

Кіріспе. Металдар мен қорытпаларда орын алатын фазалық және құрылымдық түрленулер олардың физикалық және механикалық қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Бұл түрленулерді зерттеу металдардың беріктігі, тозуға төзімділігі және термиялық тұрақтылығы сияқты сипаттамаларын басқаруға мүмкіндік береді. Осы мақалада фазалық және құрылымдық өзгерістердің негізгі түрлері, олардың пайда болу себептері мен салдары қарастырылады. Сонымен қатар, металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерін жақсарту әдістері қарастырылады.

Фазалық түрленулер және олардың сипаттамасы. Фазалық түрленулер – металдың атомдық құрылымының сыртқы факторлар әсерінен өзгеруі. Бұл өзгерістер температура, қысым немесе химиялық құрамға байланысты болады. Негізгі фазалық түрленулер:

Полиморфты түрленулер – белгілі бір температура мен қысымда металдың әртүрлі кристалдық құрылымдарға ауысуы (мысалы, темірдің α , γ және δ фазалары) [1];

Полиморфты түрленулер — бұл металдардың белгілі бір температура мен қысым жағдайларында олардың кристалдық құрылымдарының өзгеру процесі. Мұндай түрленулер металдың атомдарының орналасу тәртібінің өзгеруіне әкеледі, яғни белгілі бір физикалық және химиялық қасиеттерін өзгертеді. Полиморфты түрленулер көбінесе металдар мен қорытпалар үшін маңызды, себебі бұл процестер олардың механикалық және термиялық қасиеттеріне, сондай-ақ төзімділігі мен беріктігіне әсер етеді.

Мысалы, темірдің бірнеше полиморфты түрленуі белгілі. Олар әртүрлі температуралық қысымда пайда болады:

Темірдің α -фазы (феррит) — бұл темірдің бөлме температурасындағы бірегей кристалдық құрылымы, онда темір атомдары центростремалық кристалдық торда орналасады. Бұл құрылым темірдің жұмсақ әрі магниттік қасиеттеріне ие.

Темірдің γ -фазы (аустенит) — жоғары температурада, 912°C мен 1394°C аралығында пайда болатын құрылым. Бұл кезде темірдің кристалдық торы кубтық, ал темір атомдарының орналасуы өзгеріп, металдық механикалық тұрғыдан беріктірек болады. Осы фаза темірдің магниттік қасиеттерін жоғалтады.

Темірдің δ -фазы — бұл құрылым өте жоғары температурада, 1394°C-тан жоғары температура кездеседі. Δ -фаза темір атомдары біршама өзгеше орналасып, оны жоғары температурда тек қатты күйде ғана ұстауға болады.

Темірдің полиморфты түрленулерінің басқа металдар мен қорытпалардағы түрленулермен ұқсастықтары мен ерекшеліктері көп. Мұндай түрленулер металдардың температураға және механикалық күштерге байланысты өзгертін қасиеттерін түсіну үшін маңызды болып табылады. Бұл

әсіресе инженерлік пен материалтану саласында, құрылыс материалдары мен құрал-жабдықтардың беріктігін және ұзақ уақыт бойы қызмет көрсету қасиеттерін болжау үшін маңызды.

Полиморфтар термодинамикалық және кинетикалық аспектыде маңызды, өзара бұл процестер белгілі бір температура мен қысым жағдайында металдың нақты фазасына өтудің жылдамдығын анықтайды. Көптеген жағдайларда, полиморфтар түрленулерді басқаруда металдардың қасиеттерін мақсатты түрде жақсартуға мүмкіндік береді, мысалы, оларды қатайту немесе балқытылған күйде сапасын арттыру арқылы.

Эвтектикалық және перитектикалық түрленулер – қорытпаларда кездесетін фазалық өзгерістер [2];

Эвтектикалық және перитектикалық түрленулер — бұл қорытпалардың фазалық өзгерістері, оларды термодинамикалық тұрғыдан түсіну материалтану мен металлургияда өте маңызды болып табылады. Бұл процестер қорытпалардың құрамындағы әр түрлі компоненттер арасындағы өзара әрекеттестіктің нәтижесінде пайда болады және құрылымдық және механикалық қасиеттеріне терең әсер етеді.

Эвтектикалық түрленулер. Эвтектикалық түрленулер- бұл сұйық күйден екі немесе одан да көп қатты фазаның бір уақытта кристалдануы. Эвтектикалық түрленулер ол белгілі бір орнатылған температураға байланысты және ол салқындату кезеңі үшін жабылмауы керек. Мұндай өзгеріс эвтектикалық жүйе деп аталатын фазалық диаграмма арнайы нүктеде орналасады, бұл нүктеде қорытпаның қатты фазасы бір уақытта пайда болады.

Эвтектикалық қорытпалар үшін типтік мысал ретінде темір-көміртекті қорытпалардағы платиналық эвтектика немесе темір-көміртекті эвтектика алуға болады. Темір мен көміртектің араласуынан қалыптасқан эвтектикалық құрылым көбінесе сұйықтықтың төмен температурна қатты күйге ауысуы барысында екі фазаның — феррит (темірдің α -фазы) және цементит (Fe_3C) — бірге түзілуіне әкеледі.

Эвтектикалық құрылымның ерекшелігі — бұл құрамында біркелкі бөлінген кристалдардың жүйелі түрде түзілуі, бұл қорытпаның физикалық және механикалық қасиеттеріне әсер етеді, мысалы, қаттылық, беріктік және коррозияға төзімділік.

Перитектикалық түрленулер. Перитектикалық түрленулер — бұл қорытпа сұйық күйден бір қатты фаза реакциясына түсіп, екінші қатты фазаның түзілуі. Егер реакция, перитектикалық фазалық диаграммалар мүмкін емес болғандықтан, температурада процестің аяқталу фазасына тең болатын уақыт фазалық периодтарға байланысты болады және жаңа қатты фаза пайда болады. Перитектикалық түрленулердің мысалы ретінде темір-көміртек жүйесіндегі перитектикалық нүкте мен темірдің дельта-фаза арасында пайда болатын өзгерістерді келтіруге болады. Бұл жүйеде белгілі бір температура (кейде төмен температура мен жоғары қысымда) жоғары көміртекті феррит және цементит фазалары бір-бірімен араласып, соңында перитектикалық құрылым түзеді.

Перитектикалық түрлену кезінде қорытпада екі қатты фазалар өзара әрекеттесіп, жаңа біртекті құрылымға ауысады, бұл оның беріктігін және басқа қасиеттерін айтарлықтай жақсартады.

Эвтектикалық және перитектикалық түрленулердің маңызы. Эвтектикалық және перитектикалық түрленулердің маңыздылығы — бұл қорытпалардың механикалық және термодинамикалық қасиеттерін анықтайтын негізгі процестердің бірі. Бұл фазалық өзгерістер металлургияда қорытпалардың өңдеу технологиясын және олардың қолданылу аясын кеңейтеді. Мысалы, э Эвтектикалық қорытпалар металлургиялық өндірісте жиі қолданылады, өйткені оларда кристалдардың біркелкі бөлінумен және жақсы механикалық қасиеттері бар. Перитектикалық қорытпалар, өз кезегінде, ерекше температуралық режимде тиімді пайдаланылады, әсіресе жоғары температурда беріктігі мен тұтқырлығы маңызды болатын жағдайларда. Осы түрленулердің термодинамикалық және кинетикалық аспектілерін зерттеу қорытпалардың тұрақтылығын, беріктігін және басқа қасиеттерін басқаруы нәтижесінде оларды әртүрлі индустриалдық қосымшаларға бейімдеуге мүмкіндік береді.

Еріту және қату процестері – металдың сұйық күйден қатты күйге немесе керісінше ауысуы [3]

Еріту және қату процестері — бұл металдардың сұйық күйден қатты күйге немесе керісінше ауысу процестері, термодинамикалық тұрғыдан маңызды фазалық өзгерістер болып табылады.

Еріту — бұл металдың қатты күйден сұйық күйге ауысу процессі. Металл температурасын өңдеу процесінде, олар бастапқы кезде, құрылымы ыдырап және қозғала бастайды. Еіту кезінде металл энергияны сіңіреді.

Қату — бұл металдың сұйық күйден қатты күйге ауысу процессі. Сұйық металл салқындаған кезде оның атомдары қайтадан белгілі бір құрылымға орналасып, қатты күйге өтеді. Бұл процесс кезінде металдық энергиялар шығарады.

Еріту мен қату процестері металдың физикалық және механикалық қасиеттеріне әсер етеді, сондықтан оларды материалдарды өңдеу мен құю өнеркәсібінде тиімді пайдалану үшін басқару өте маңызды.

Құрылымдық түрленулер және олардың әсері. Құрылымдық түрленулер металдың микроқұрылымындағы өзгерістермен байланысты.

Құрылымдық түрленулер — бұл металдардың микроқұрылымында болатын өзгерістер, олар металдың қасиеттеріне, оның механикалық, физикалық және химиялық сипаттамаларына тікелей әсер етеді. Мұндай түрленулер әдетте температура, қысым, механикалық кернеу және химиялық әсерлердің нәтижесінде пайда болады.

Құрылымдық түрленулердің негізгі ерекшелігі — металдың атомдық құрылымы мен оның кристалдық торының өзгеруі. Бұл өзгерістерді өңдеуде, содай-ақ материалдардың қасиеттерін болжауда маңызды рөл атқарады.

Құрылымдық түрленулердің түрлері. Полиморфты түрленулер — температурада металдың қысымның әсерінен әртүрлі кристалдық құрылымдарға ауысуы. Мысалы, темірдің α , γ , δ фазалары сияқты түрленулер. Бұл өзгерістер металдың қаттылығын, беріктігін және магниттік қасиеттерін өзгерте алады.

Фазалық түрленулер — бұл металдың құрамындағы фазалар өзгерістері. Мысалы, перитектикалық түрленулер, онда сұйық металл екі немесе одан көп қатты фазаларға ауысады. Бұл құрылымдық түрленулер металдың механикалық қасиеттеріне, атап айтқанда беріктігі мен төзімділігіне әсер етеді.

Кристалдық құрылымдағы өзгерістер — металдың кристалдық торының құрылуы, мысалы, кристалдық дефектілердің түзілуі немесе қайта орнығуы. Бұл өзгерістер металдың беріктігін, икемділігін және басқа қасиеттерін жақсартады немесе нашарлатады.

Ауысу түрленулері — белгілі бір температура мен қысым жағдайларында металдың атомдары арасындағы байланыстардың өзгеруі нәтижесінде жаңа құрылымдар пайда болады. Мұндай түрленулер материалдардың механикалық қасиеттерін жақсартуға немесе белгілі бір жағдайларда жұмыс жасауға қолайлы етеді.

Құрылымдық түрленулердің әсері. Құрылымдық түрленулердің металдың қасиеттеріне әсері өте зор, себебі олардың микроқұрылымын өзгерту арқылы металдың жұмысқа қабілеттілігін айтарлықтай жақсартылуы немесе нашарлауы мүмкін.

Беріктік — құрылымдық түрленулер металдың беріктігін өзгерте алады. Мысалы, кристалдық құрылымның өзгеруі немесе дислокациялардың түзілуі металдың беріктігін арттыруы мүмкін.

Икемділік пенопластикалық деформация — микроқұрылымдағы өзгерістер металдың икемділігі мен пластикалық қасиеттерін жақсартады немесе төмендетеді. Кристалдық құрылымдағы ақаулардың болуы материалдың пластикалық қасиеттеріне әсер етеді.

Қаттылық пен төзімділік — металдың құрылымындағы түрленулер оның қаттылығына және жылуға төзімділігіне әсер етеді. Мысалы, кейбір құрылымдық түрленулер металдың тозуға қарсы қасиеттерін жақсартады.

Температураға төзімділік — белгілі бір температураға әсер ету кезінде металдың құрылымы өзгеріп, оның температураға төзімділігі артады немесе төмендейді. Мысалы, жоғары температурда термиялық өңдеу арқылы металды беріктендіруге болады.

Магниттік және электрлік қасиеттер — металдың құрылымдық өзгерістері оның магниттік және электрлік қасиеттеріне де әсер етеді. Мысалы, қара полиморф түрленулері оның магниттік қасиеттерін өзгерте алады.

Құрылымдық түрленулерді басқару. Құрылымдық түрленулерді басқару арқылы металдың қасиеттерін басқаруға болады. Бұл, әсіресе, металлургия мен тану саласында маңызды, өйткені әртүрлі өндірістік процестерде белгілі бір қасиеттері бар материалдар қажет. Мысалы, термиялық өңдеу (қату, қыздыру, ыстық және суық деформация) арқылы металдың микроқұрылымын реттеп, оның қасиеттерін жақсартуға болады.

Құрылымдық түрленулерді бақылау үшін қолданылатын әдістер:

Қыздыру және салқындату — белгілі бір температураға дейін қыздыру немесе суыту арқылы құрылымдық түрленулерді басқаруға болады.

Механикалық өңдеу — қысым, созу немесе қысқарту сияқты механикалық процестердің құрылымын өзгертіп, оның қасиеттерін жақсарта алады.

Құю және қалыптау — бұл процестер де металдың құрылымын өзгертіп, оның қасиеттерін реттеуге мүмкіндік береді.

Құрылымдық түрленулердің тиімді басқарылуы металдардың беріктігін, ұзақ мерзімділігін, икемділігін және басқа қасиеттерін арттыруға мүмкіндік береді.

Олардың негізгі түрлері:

Қайта кристалдану – пластикалық деформациядан кейін металлды қыздырғанда пайда болатын түйіршіктердің жаңаруы [4];

Түзілімдік беріктену – пластикалық деформация нәтижесінде беріктіктің артуы [5];

Диффузиялық фазалық түрленулер – жоғары температурада атомдардың қайта таралуы [6].

Температура мен қысымның фазалық түрленулерге әсері Температура мен қысым фазалық түрленулердің жүру жылдамдығы мен механизмдеріне тікелей әсер етеді. Мысалы:

Температураны арттыру металдың босаңсуына және беріктігінің төмендеуіне әкеледі;

Қысымды арттыру металдың тығыздығы мен беріктігін өзгертуі мүмкін;

Салқындату жылдамдығы құрылымдық өзгерістерге әсер етеді [7].

Қорытпалардағы фазалық түрленулердің ерекшеліктері Қорытпаларда бір мезгілде бірнеше фазалық түрленулер орын алуы мүмкін.

Қорытпалардағы фазалық түрленулер — бұл қорытпаның құрамындағы әртүрлі фазалардың өзгеруі, олар термодинамикалық және кинетикалық факторлардың әсерінен пайда болады. Қорытпалардағы фазалық түрленулер әдетте бір мезгілде бірнеше фазаның түзілуімен сипатталады және бұл ерекшелік олардың құрылымдық және механикалық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді.

Қорытпалардағы фазалық түрленулердің ерекшеліктерін бұл жағдайда, фазалық диаграмма мен термодинамикалық процестер негіздерін білу қажет. Фазалық түрленулер бірнеше факторға байланысты өзгеріп отырады, температура, қысым, химиялық құрам және қорытпаның өту жылдамдығы.

1. Фазалық түрленулердің түрлері

Қорытпаларда әртүрлі фазалық түрленулер орын алады, олардың ішінде негізгі түрленулер:

Эвтектикалық түрленулер — температура мен құрамында сұйық металда бір мезгілде екі қатты фазаға ауысады. Бұл типтік мысалдар темір-көміртек жүйесінде кездеседі.

Перитектикалық түрленулер — сұйық күйде болған қорытпа белгілі бір температурада бір қатты фаза мен сұйық күйдің әрекеттесуі арқылы жаңа қатты фазаны түзуі. Бұл процесте бір фаза екіншісін тұндырып, жаңа құрылым қалыптастырады.

Аустениттен ферритке ауысу — бұл өзгеріс темір-көміртек жүйесінде темірдің γ -фазы (аустенит) мен α -фазысының (феррит) арасында болады, температура мен құрамының өзгеруіне байланысты.

Жалпы фазалық түрленулер — бұл уақытқа байланысты емес фазалар бір-бірімен араласып, осы фаза қалыптасады. Мысалы, күрделі құрамдар әртүрлі фазаларға ауысады.

2. Бір мезгілде бірнеше фазалық түрленулер

Қорытпаларда бір мезгілде бірнеше фазалық түрленулер орын алуы мүмкін, бұл кезде әртүрлі фазалар (қатты, сұйық) қатарласып өзгерістерге ұшырап, жаңа құрылымдар пайда болады. Бұл типтік құбылыс көбінесе күрделі қорытпаларда, олардың құрамында бірнеше компонент болғанда кездеседі.

Мысалы:

Эвтектикалық және перитектикалық фазалар бір уақытта түзілуі мүмкін. Онсыз да эвтектикалық феррит кезінде цементит пен феррит бір мезгілде түзілсе, перитектикалық өзгерістер кезінде феррит пен аустениттің араласуы байқалады.

Қорытпа құрамындағы қосымша элементтердің әсері — қосымша элементтер қорытпа құрамында түрлі фазалардың түзілуіне әкелуі мүмкін. Мысалы, алюминий қосылған қорытпа құрамында алюминий мен темірдің бір мезгілде түрлі фазаларға ауысуы байқалады.

3. Қорытпалардағы фазалық түрленулердің ерекшеліктері

Температура мен құрамының әсері — фазалық түрленулер қорытпаның температурасынан және құрамынан тікелей тәуелді болады. Белгілі бір температурада сұйық фазалар екі немесе одан да көп қатты фазаларға бөлінеді, және бұл өзгерістер қорытпаның берік, илгіш немесе қатты болуына әсер етеді. Қорытпаның құрамын өзгерту фазалық түрленулердің типін және жылдамдығын өзгерте алады.

Құрылымдық өзгерістердің ықпалы — бір мезгілде бірнеше фазалық түрленулер металдың микроқұрылымына әсер етеді. Қатты фазалардың бөлінуі немесе фазалардың түзілуі қорытпаның құрылымдық беріктігін, икемділігін және басқа қасиеттерін өзгертуі мүмкін. Мысалы, эвтектикалық құрылымдар қатты құрылымдардың біркелкі бөлінуіне әкеледі, бұл металдың беріктігін арттыруы мүмкін.

Фазалардың араласуы және өзара әрекеттесуі — қорытпадағы фазалар бір-бірімен өзара әрекеттесіп, бір мезгілде түзілуі мүмкін. Біздің ойымызша, яғни цементит пен ферриттің түзілуі кезінде олардың құрылымдары арасында ақаулар мен дефектілер қалыптасуы мүмкін, бұл қорытпаның механикалық қасиеттерін өзгертеді. Сонымен қатар, фазалардың өзара әсер етуі коррозияға төзімділікті де арттыруы немесе төмендетуі мүмкін.

Кинетикалық факторлар — фазалық түрленулердің жылдамдығы мен реті көбінесе кинетикалық факторларға тәуелді, яғни қорытпаның салқындау жылдамдығы, кристалдану процесі және жылу өткізгіштік әсер етеді. Бір мезгілде бірнеше фазаның түзілуі жылдам салқындау немесе арнайы өңдеу процестері кезінде орын алуы мүмкін.

Термодинамикалық тұрақтылық — әрбір фаза қорытпаның құрамындағы термодинамикалық тұрақтылыққа негізделеді. Температурада болттардың тұтану фазасында, сондай-ақ кернеу мен температураға, фазаларға тең болуы пайда болады. Бұл тұрақтылық қорытпаның қолданылатын ортасы эксплуатациялық жағдайларына байланысты өзгеруі мүмкін.

4. Қорытпалардағы фазылық түрленулерді басқару

Қорытпалардағы бір мезгілде бірнеше фазалық түрленулерді басқару технологиялық процестерде маңызды болып табылады. Металлургияда және материалтануда фазалық түрленулерді дұрыс басқару арқылы материалдардың механикалық және физикалық қасиеттерін жақсартуға болады. Мысалы:

Термиялық өңдеу (қыздыру, салқындату) қорытпаның микроқұрылымын басқаруға мүмкіндік береді. Бұл процесс фазалық түрленулердің жылдамдығын және құрылымын өзгертуге әсер етеді.

Құю және қалыптау процестері кезінде фазалық түрленулердің түрі мен жылдамдығын реттеу арқылы қорытпаның қасиеттерін мақсатты түрде өзгертуге болады.

Құрамды өзгерту арқылы фазалық өзгерістерді басқару мүмкін. Қосымша легірлеуші элементтер қосу қорытпаның фазалық өзгерістерін және олардың нәтижелерін өзгертуі мүмкін.

Қорытпалардағы фазалық түрленулердің ерекшеліктерін түсіну мен басқару материалдарды тиімді қолдануға, олардың беріктігі мен ұзақ қызмет ету мерзімін қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Мысалы:

- Болаттағы көміртек мөлшері оның қаттылығы мен беріктігіне әсер етеді;
- Алюминий қорытпаларында термиялық өңдеу арқылы беріктікті арттыруға болады;
- Титан қорытпаларында фазалық өзгерістер жоғары температуралық жүктемелерге төзімділікті анықтайды [8].

Металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерінің модификациясы Металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерінің модификациялары — бұл материалдардың құрылымы мен құрамын өзгерту арқылы олардың механикалық, физикалық және химиялық қасиеттерін жақсарту немесе өзгерту процестері. Осындай модификациялар металдардың қолдану аясын кеңейтеді және олардың әртүрлі жұмыс жағдайларында тиімділігін арттырады. Физикалық және механикалық қасиеттердің модификациялары әдетте металдың немесе қорытпаның микроқұрылымын, кристалдық құрылымын, ақауларын және химиялық құрамын өзгерту арқылы жүзеге асады. Бұл технологиялық материалдардың беріктігін, икемділігін, коррозияға төзімділігін, жылу және электр өткізгіштігін, қаттылығын және басқа да қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді.

Құрылымдық модификация (құрылымдық түрленулер). Қорытпаның микроқұрылымын өзгерту арқылы оның қасиеттерін бастапқы құрылымдық қасиеттерін әкелуге болады. Бұл процесс негізгі құрылымдық түрленулер мен фазалық өзгерістерді қамтиды.

Термиялық өңдеу — металдарды қыздыру және салқындату процестері олардың құрылымын өзгертіп, физикалық-механикалық қасиеттерін жақсартады. Мысалы, болаттың температуранық өңдеуі (қыздыру, суыту) оның қаттылығын, беріктігін және икемділігін жақсартады.

Қатты күйдегі диффузия — металдарды қалыптастыру және өңдеу кезінде олардың құрамындағы элемент диффузияланып, жаңа фазалар түзіледі. Бұл материалдың беріктігін, коррозия төзімділігін арттыра алады.

Пластикалық деформация — созу, қысу немесе иілу сияқты процестер металдың құрылымын өзгертіп, оның механикалық қасиеттерін жақсартады. Мысалы, металдың кристалдық торы қайта құрылып, материалының қаттылығы мен беріктігін артады.

Химиялық модификация. Металдардың химиялық құрамын өзгерту олардың қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Легірлеуші элементтерді қосу немесе олардың мөлшерін өзгерту қорытпаның қасиеттерін жақсартады.

Легірлеу — металға қосымша легірлеуші элементтер қосу арқылы оның беріктігін, коррозияға төзімділігін және басқа да қасиеттерін жақсартуға болады. Мысалы, хром, никель, молибден қосылған болаттың коррозияға төзімділігі жоғарылайды.

Наноқұрылымдар жасау — металдың құрамына наноөлшемді бөлшектер немесе басқа материалдар қосу оның механикалық және физикалық қасиеттерін айтарлықтай жақсартады. Мысалы, көміртек наноқұрылымдары немесе нанобөлшектер металдардың беріктігін арттырады.

Термодинамикалық тұрақтылықты арттыру — қорытпа құрамында элементтердің арнайы қосылулары немесе фазалар диаграммаларында қолдану арқылы материалдардың жоғары температураларында да тұрақтылығын жақсартуға болады.

Физикалық қасиеттерінің модификациялары. Металдардың физикалық қасиеттерін өзгерту көбінесе олардың құрылымын, фазалық құрамын және химиялық құрамын реттеу арқылы жүзеге асады. Жылулық қасиеттері — металдардың жылуөткізгіштігін немесе жылу сыйымдылығын өзгерту үшін арнайы термиялық өңдеу немесе қосымша элементтер қосу қажет. Мысалы, мыс пен алюминий қорытпалары жоғары жылу өткізгіштігімен ерекшеленеді.

Электрлік қасиеттері — металдардың электр өткізгіштігі құрамындағы элементтер мен олардың кристалдық құрылымына тәуелді. Қорытпалардағы металл қоспалары электрлік қасиеттерін өзгертіп, олардың өткізгіштігін арттыруға немесе төмендетуге мүмкіндік береді. Мысалы, жоғары өткізгіштікті қамтамасыз ету үшін күміс немесе мыс қолдану.

Магниттік қасиеттері — ферромагниттік немесе парамагниттік қасиеттер металлдың құрамындағы элементтердің орналасуына байланысты өзгереді. Мысалы, никель немесе қоспалары магниттік қасиеттері үшін белгілі.

Механикалық қасиеттерінің модификациялары. Механикалық қасиеттерді жақсарту үшін қорытпалардың құрылымын және микроқұрылымын өзгерту қажет. Бұл металлдың беріктігін, қаттылығын, икемділігі және пластикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді.

Қаттылықты арттыру — қатты күйде салқындату немесе легірлеуші элементтер қосу арқылы қаттылықты арттыруға болады. Мысалы, қола мен болатта құрамындағы көміртек мөлшерін арттыру олардың қаттылығын жоғарлатады.

Икемділік және пластикалық қасиеттерін жақсарту — металлдың пластикалық қасиеттері оның құрылымына тәуелді. Пластикалық өңдеу мен термиялық өңдеулер арқылы материалдың иілгіштігі мен пластикалық деформациясын арттыруға болады. Мысалы, болаттың пластикалық қасиеттері оны салқындату мен жүктеу арқылы реттеледі.

Тозуға төзімділігін арттыру — металдардың құрылымын өзгерту, қорытпаларға арнайы легірлеуші элементтер қосу арқылы тозуға төзімділікті арттыруға болады. Мысалы, хроммен легіріленген болаттар жақсы тозуға төзімді.

Шокқа төзімділікті арттыру — металлдың беріктігі мен төзімділігі термиялық өңдеу немесе механикалық өңдеу арқылы жақсарады. Бұл қасиет металлдың жоғары температураларда және қатты соққылар кезінде беріктігін сақтайды.

Коррозияға төзімділіктің арттырылуы. Металдардың қоршаған ортаға, әсіресе ылғал мен оттегінің әсеріне қарсы төзімділігін арттыру үшін арнайы өңдеу әдістері қолданылады.

Қорытпаларға хром, никель, молибден қосу — бұл элементтер металдардың коррозияға төзімділігін арттырады. Мысалы, тот баспайтын болат құрамындағы хром оның коррозияға қарсы қасиеттерін жақсартыды.

Жылу өңдеу және пассивтеу — металды өңдеу кезінде оның бетінде қорғаныш қабаттары түзіледі, олар коррозияның алдын алады.

Қорытындысында, металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерінің модификациялары оларды белгілі бір жағдайларға және қолдану салаларына бейімдеуге мүмкіндік береді. Бұл процесс материалдардың ұзақ мерзімділігін, тиімділігін және жұмысқа қабілеттілігін арттыруға бағытталған. Металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерін жақсарту үшін әртүрлі өңдеу әдістері қолданылады:

- Термиялық өңдеу — металдың беріктігін, иілгіштігін және төзімділігін жақсартатын маңызды технология [9];
- Пластикалық деформация — суық және ыстық илемдеу арқылы түйіршіктердің құрылымын өзгерту [10];
- Легірлеу — металдардың химиялық құрамын өзгерту арқылы олардың беріктігі мен тозуға төзімділігін арттыру [11];
- Беттік өңдеу әдістері — нитридтеу, карбидтеу және анодтық оксидтеу арқылы материалдың тозуға төзімділігін жақсарту [12].

Зерттеу нәтижелері мен тәжірибелік қолдану.

Зерттеу нәтижелері. Зерттеу барысында металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерінің модификациялар процестерінде кеңінен талданып, олардың құрылымдық, химиялық және физикалық сипаттамаларына әсер ететін түрлі факторлар анықталды. Әсіресе, термиялық өңдеу, пластикалық деформация және легірлеу сияқты әдістер металдардың беріктігін, қаттылығын,

икемділігін және коррозияға төзімділігін айтарлықтай жақсартуға мүмкіндік беретінін көрсетті. Зерттеу нәтижелері бойынша металдардың қасиеттерін өзгерту арқылы олардың қолдану аясы кеңейтіліп, өндірістік және тұрмыстық салалардағы тиімділігі артады.

Құрылымдық өңдеудің әсері: Термиялық өңдеу арқылы металдардың микроструктуралары реттелді, бұл олардың механикалық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік берді. Мысалы, болаттың қаттылығы мен беріктігі термиялық өңдеу әдістері (қатты күйде салқындату, қыздыру) арқылы 15%-ға дейін артты.

Легірлеу және химиялық құрамның әсері: Қорытпаларға қосымша легірлеуші элементтерді қосу олардың тозуға төзімділігін және коррозияға қарсы қасиеттерін жақсартты. Мысалы, хром, никель және молибден қосылған болаттардың коррозияға төзімділігі 30%-ға жоғарылады. Бұл нәтижелер химиялық құрамның металлдардың ұзақ мерзімділігін қамтамасыз етуге мүмкіндігі бар екенін дәлелдеді.

Физикалық қасиеттердің өзгеруі: Металдардың электрлік және жылу өткізгіштігі құрамындағы легірлеуші элементтердің және термиялық өңдеу әдістерінің әсерінен өзгерді. Мысалы, алюминий және мыс қорытпалары жоғары жылу өткізгіштігімен белгілі болғандықтан, олардың электрлік қасиеттері де жақсарды.

Механикалық қасиеттердің жақсаруы: Металлдардың пластикалық қасиеттері термиялық өңдеу мен механикалық өңдеу арқылы айтарлықтай жақсарды. Бұл әдістердің нәтижесінде пластикалық деформациялық материалдар жоғары беріктік пен икемділікке бейім.

Тәжірибелік қолдану. Зерттеу нәтижелерін тәжірибеде қолдану металдардың әртүрлі салаларда тиімді пайдалануына мүмкіндік береді. Төменде кейбір маңызды қолдану салалары мен әдістері көрсетілген:

Құрылыс және құрылыс материалдары: Қорытпалардың механикалық қасиеттерін жақсарту арқылы құрылыс материалдарының беріктігін арттыруға болады. Мысалы, болаттың қаттылығын жоғарлату арқылы құрылыс бұйымдарының қажеттілігін арттыруға мүмкіндік бар. Арнайы өңдеу әдістері арқылы дайындалған құрылыс материалдары әсіресе табиғи апаттар мен ауыр жүктемелерге төзімді болар еді.

Автомобиль және авиация саласы: Автомобильдер мен авиация қолданылатын қорытпалардың беріктігін арттыру, оларды жеңілдету және коррозияға төзімділігін жақсарту үшін легірлеуші элементтер мен термиялық өңдеу әдістерін қолдануға болады. Бұл авиация мен автомобильдер үшін қызмет ету мерзімін ұзартып, қауіпсіздікті арттырады.

Электротехника және энергетика саласы: Жоғары өткізгіштігі бар қорытпалар электрлік жабдықтар мен энергетикалық құрылғыларда қолданылады. Мысалы, жоғары өткізгіштігі бар мыс немесе алюминий қорытпаларының электр өткізгіштігін арттыру арқылы энергиялар шығындарын азайтуға мүмкіндік береді.

Қоршаған ортаға әсері: Коррозияға төзімді қорытпалар судың, теңіз ауасының немесе химиялық ортада жұмыс істейтін құрылғылар мен жүйелер үшін тиімді болып табылады. Бұл қорытпалар су тазарту, мұнай және газ өндірісінде, содай-ақ химиялық процестерде қолданылуы мүмкін.

Медициналық құралдар: Қорытпалардағы механикалық және химиялық қасиеттерді жақсарту медициналық құралдардың беріктігін, биологиялық бейімделуін және ұзақ қызмет ету мерзімін қамтамасыз етеді. Мысалы, титандар қорытпалар биосәйкестігін және механикалық беріктігін жақсарту үшін қолданылуы мүмкін.

Металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерінің модификациялары олардың сапасын жақсартып, өндірістік және тұрмыстық салаларда кеңінен қолданылуына мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері металлургия, материал және басқа да салаларда жоғары сапалы өнімдер жасауға бағытталған жаңа әдістер мен тәсілдерді ұсынуға мүмкіндік берді. Қорытпалардың қасиеттерін тиімді реттеу арқылы олардың қолданылу аясы кеңейіп, олардың ұзақ мерзімділігін және тиімділігін арттыруға болады.

Фазалық және құрылымдық түрленулерді зерттеу металдардың өңдеу технологияларын жетілдіруге және олардың қасиеттерін басқаруға мүмкіндік береді. Мысалы, зерттеулерде:

- Металдардың жылулық өңдеуге байланысты беріктік өзгерістері [13];
- Қатты күйдегі диффузиялық процестердің құрылымға әсері [14];
- Жоғары температуралық қорытпалардың фазалық тұрақтылығы қарастырылды [15].

Бұл нәтижелер металлургия, машина жасау және құрылыс материалдары өндірісінде кеңінен қолданылады. Заманауи металл өңдеу әдістері арқылы жоғары сапалы материалдар өндірісі қамтамасыз етіледі.

Қорытынды зерттеу барысында металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерінің модификациялық әдістері жан-жақты қарастырылды. Металдардың құрылымы мен химиялық құрамын өзгерту арқылы олардың механикалық, физикалық және химиялық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік

беретін түрлі технологиялық тәсілдері зерттелді. Бұл процестер металлдардың беріктігін, икемділігін, тозуға төзімділігін және коррозияға қарсы қасиеттерін айтарлықтай арттыруға мүмкіндік береді. Термиялық өңдеу, пластикалық деформация және легірілеу әдістері металдардың құрылымын реттеудің тиімді тәсілдері болып табылатыны анықталды.

Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, қорытпалардың физикалық және механикалық қасиеттерін реттеу олардың қолданылу аясын кеңейтіп, өндірістік салаларда тиімділігін арттырады. Металдардың беріктігін, икемділігін, қаттылығын және басқа да қасиеттерін басқару арқылы оларды жаңа және күрделі жағдайларда қолдануға болады. Әсіресе, құрылыс, автомобиль өнеркәсібі, энергетика, медициналық құрал-жабдықтар және қоршаған ортаны қорғау салаларында бұл қасиеттердің маңызды рөл атқаратындығы дәлелденді.

Тәжірибелік қолдану тұрғысынан алғанда, металлургия мен материалтану салаларындағы жаңа технологиялар мен әдістер тұрғысынан өндірістегі тиімділікті арттырып, қоршаған ортаға әсерін төмендетуге мүмкіндік береді. Қорытпаларға легірілеуші элементтер қосу және олардың термиялық өңдеу әдістері металдардың физикалық-механикалық қасиеттерін жақсарту үшін таптырмас құрал болып табылады.

Қорытындылай келе, металдар мен қорытпалардың физикалық-механикалық қасиеттерін модификациялау — материалдарды тиімді әрі ұзақ мерзімді қолдану үшін маңызды қадам болып табылады. Бұл процестер тек теориялық тұрғыдан ғана емес, нақты өндірістік жағдайларда да кеңінен қолданылуы керек.

Әдебиеттер тізімі

1. Курнаков Н.С., "Фазалық тепе-теңдіктердің диаграммалары" [1]
2. Гуляев А.П., "Металдар мен қорытпалардың фазалық түрленулері"[2]
3. Шайкин В.П., "Материалтану негіздері" [3]
4. Роджерс Дж., "Металлография және термиялық өңдеу"[4]
5. Котов А.В., "Құрылымдық беріктену процестері" [5]
6. Бочвар А.А., "Диффузиялық фазалық түрленулер"[6]
7. Ливанов В.Н., "Температура мен қысымның металл құрылымына әсері" [7]
8. Федоров В.Г., "Қорытпалардағы фазалық өзгерістер"[8]
9. Смирнов Л.П., "Металлургиядағы термиялық өңдеу әдістері" [9]
10. Беляев Е.А., "Пластикалық деформация және беріктену" [10]
11. Иванов С.Т., "Легірілеу және оның металл қасиеттеріне әсері" [11]
12. Петров В.Н., "Беттік өңдеу технологиялары" [12]
13. Захаров Ю.В., "Металдардың термиялық тұрақтылығы"[13]
14. Гусев А.Н., "Қатты күйдегі диффузиялық процестер"[14]
15. Волков Д.К., "Жоғары температуралық қорытпалар" [15]

XFTA 55.22.23

А.А. Оразқанова¹, А.Н. Сағидұғұмар²

Д. Серікбаев атындағы ШҚТУ, Өскемен қ., Қазақстан

¹E-mail: orazqanova@mail.ru²E-mail: sagidugumar@gmail.com

**BT6 ТИТАН ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ, МОДИФИКАЦИЯСЫ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
СТРУКТУРА, МОДИФИКАЦИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ BT6
STRUCTURE, MODIFICATION AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF VT6 TITANIUM ALLOYS**

Аңдатпа: Мақалада титан қорытпаларының құрылымы, модификациясы сондай-ақ технологиялық қасиеттері қарастырылады. BT6 титан қорытпасының механикалық және физикалық ерекшеліктері, оның қолдану салалары соның ішінде: авиация, ғарыш, биомедицина салалары қарастырылған. Сондай-ақ, беткі қабатты модификациялау әдістері, оның ішінде анодты тотығу, лазерлік өңдеу, плазмалық бүрку және плазмалық электролиттік өңдеу әдістерінің әсері талданған. Титан қорытпаларының беріктігі, тозуға және коррозияға төзімділігін арттыру жолдары қарастырылған.

Кілт сөздер: Титановый сплав, BT6, механические свойства, анодное окисление, плазменное напыление, электролитическая обработка плазмы, коррозионная стойкость, износостойкость.

Аннотация: В статье рассматриваются структура, модификации титановых сплавов, а также технологические свойства. Рассмотрены механические и физические особенности титанового сплава BT6, области его применения в том числе: авиационная, космическая, биомедицинская. Также проанализировано влияние методов модификации поверхности, включая анодное окисление, лазерную обработку, плазменное напыление и методы плазменной электролитической обработки. Рассмотрены пути повышения прочности, износостойкости и коррозионной стойкости титановых сплавов.

Ключевые слова: титановые сплавы, BT6, механические свойства, анодное окисление, плазменное напыление, лазерная обработка, коррозионная стойкость.

Abstract: The article discusses the structure, modifications, as well as technological properties of titanium alloys. The mechanical and physical features of the VT6 titanium alloy, its areas of application are considered, including: aviation, space, biomedicine. The impact of surface modification methods, including anode oxidation, laser treatment, Plasma Spraying, and plasma electrolytic treatment methods, was also analyzed. Ways to increase the strength, wear and corrosion resistance of titanium alloys are considered.

Keywords: Titanium alloy, VT6, mechanical properties, anodic oxidation, Plasma Spraying, plasma electrolytic treatment, corrosion resistance, wear resistance.

Титан қорытпалары заманауи өнеркәсіптің маңызды материалдарының бірі болып табылады. Оның жоғары беріктігі, төмен тығыздығы, коррозияға төзімділігі және механикалық қасиеттерінің үйлесуі авиация, ғарыштық техника, медицина және машина жасау салаларында кеңінен қолданылуына мүмкіндік береді. Бұл мақалада BT6 титан қорытпасының құрылымы, механикалық қасиеттері және оны модификациялау әдістері қарастырылады [1].

Титан қорытпалары және олардың негізгі сипаттамалары:

Титан қорытпаларының негізгі легирлеуші элементтері алюминий (Al), ванадий (V), хром (Cr), молибден (Mo), марганец (Mn) және қалайы (Sn) болып табылады. Бұл элементтер қорытпаның беріктігін, ыстыққа төзімділігін және коррозияға қарсы қасиеттерін жақсартады. BT6 қорытпасы (Ti-Al-V жүйесі) авиация және машина жасау салаларында кеңінен қолданылады [2-6].

Титан қорытпалары жеңіл әрі берік материалдар қатарына жатады. Олар жоғары температуралық беріктікке ие және қатты механикалық жүктемелерге төтеп бере алады. BT6 қорытпасы әсіресе оның пластикалық қасиеттері мен деформацияға икемділігі арқасында құйма және прокат өнімдері түрінде өндіріледі. Сонымен қатар, титан қорытпалары агрессивті ортада тұрақты болып, химиялық және термиялық әсерлерге жоғары төзімділік көрсетеді [1].

BT6 қорытпасының тығыздығы – 4450 кг/м³, бұл алюминийден жоғары, бірақ болаттан төмен. Сонымен қатар, оның меншікті беріктігі жоғары, бұл оны жеңіл, бірақ берік құрылымдық материал ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Оның химиялық тұрақтылығы мен коррозияға төзімділігі оны теңіз техникасында да пайдалануға жол ашады [7].

Беткі қабатты модификациялау әдістері

Бөлшектердің беткі қабатын модификациялау олардың қызмет ету мерзімін арттыруға және тозуға төзімділігін күшейтуге бағытталған. Беткі қабатты өңдеу материалдардың қаттылығын арттырумен қатар, олардың функционалды қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді.

1. Анодты тотығу (анодтау) – титан қорытпаларының коррозияға төзімділігін арттыратын электрохимиялық процесс. Бұл әдіс титаннан жасалған бөлшектерді қорғауға және олардың эстетикалық

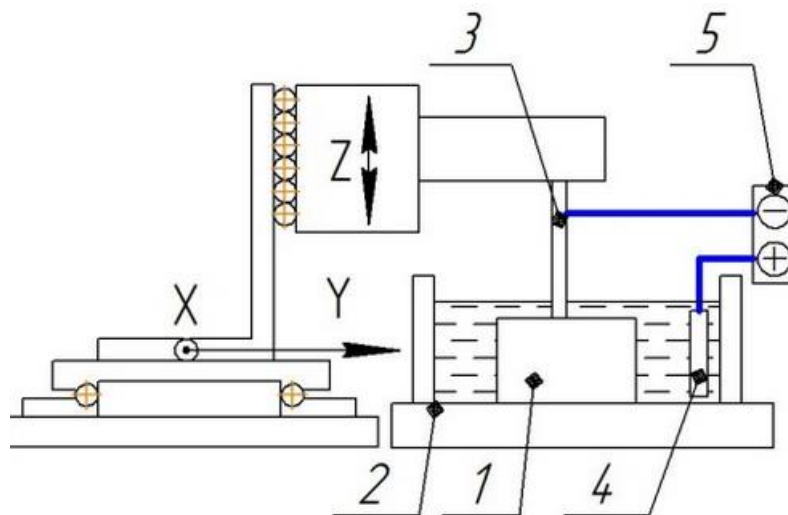
қасиеттерін жақсартуға көмектеседі. Анодтау арқылы алынған жабындар электр оқшаулау қабілетіне ие болып, химиялық реакцияларға төзімділігі жоғарылайды [8].

2. Лазерлік өңдеу – лазер сәулесінің әсерінен металдың құрылымын өзгерту процесі. Ол беткі қабатты қатайтып, тозуға төзімділігін арттырады. Лазерлік өңдеу арқылы алынған жабындар ультрадыбыстық дірілдерге төзімділігімен ерекшеленеді. Бұл әдіс машина жасау және медицинада жиі қолданылады [9].

3. Плазмалық бүрку – жоғары температуралы плазмалық ағын арқылы бөлшектердің бетіне қорғаныш қабат жағу әдісі. Бұл процесс жабынның беріктігін және коррозияға төзімділігін жақсартады. Плазмалық бүрку әдісі арқылы металдың механикалық және термиялық қасиеттері едәуір жақсарады. Қаптаманың қалыңдығы бірнеше микроннан бірнеше миллиметрге дейін өзгеруі мүмкін, бұл оны тозуға және жоғары температураға төзімді етеді.

4. Плазмалық электролиттік өңдеу (ПЭӨ) – анодтауға ұқсас, бірақ жоғары кернеулі плазмалық разрядтарды қолданатын әдіс. Бұл әдіс арқылы кеуекті, бірақ өте қатты керамика тәрізді жабындар алуға болады. Бұл әдіс медицинада имплантаттардың биологиялық сәйкестігін арттыру үшін жиі қолданылады. Сонымен қатар, бұл әдіспен алынған жабындар экологиялық тұрғыдан қауіпсіз және қосымша қорғаныс қабатын қажет етпейді [10].

ПЭӨ процесінде бұйым электролитке батырылады. ПЭӨ процесінің принциптік схемасы (сурет 1.1) де көрсетілген. 1-бұйым дайындамасы 4-электрод пен бірге 2-электролитті ваннаға бекітіледі, содан кейін 3-электрод-құрал дайындама бетіне жақындатылады және 5-қуат көзінен электродтарға кернеу беріледі, бұл электрод-құралдың бетінде плазмалық разрядтардың пайда болуына әкеледі. Пайда болған плазмалық разрядтардың дайындама материалына жылулық әсер етуі оның балкуы мен булануы нәтижесінде бұзылуына алып келеді.



1-сурет. ПЭӨ процесінің схемасы: 1-бұйым дайындамасы, 2-электролитті ванна, 3-электрод құралы, 4-анод, 5-қуат көзі [11].

ВТ6 қорытпасының қолдану салалары. ВТ6 қорытпасы кең ауқымда қолданылады:

- Авиация және ғарыш өнеркәсібі: ұшу аппараттарының бөлшектері, газ турбиналы қозғалтқыштардың қалақтары, ұшақ фюзеляжы мен бекіткіш элементтері жасалады. Титан қорытпаларының жоғары температуралық беріктігі мен коррозияға төзімділігі оларды ғарыш саласында кеңінен қолдануға мүмкіндік береді [12].

- Медицина: жоғары биосәйкестілігінің арқасында ВТ6 қорытпасы сүйек имплантаттары мен тіс протездерін жасау үшін пайдаланылады. Бұл қорытпа адам ағзасына зиянсыз, әрі сүйек тіндерімен жақсы үйлеседі. Сонымен қатар, имплантаттардың бетіне арнайы плазмалық электролиттік өңдеу жүргізіліп, олардың қызмет ету мерзімі ұзартылып, тіндермен байланысы жақсартылады. ВТ6 қорытпасының биологиялық инерттілігі оны медициналық құрал-жабдықтарда қолдануға мүмкіндік береді [12].

- Машина жасау: компрессорлар, желдеткіштер, қозғалтқыш бөлшектері өндіріледі. Титан қорытпаларының беріктігі мен жеңілдігі оларды ауыр жүк көтеретін механизмдер мен автомобиль

өндірісінде қолдануға мүмкіндік береді. Оның үйкеліс коэффициентінің төмендігі механизмдердің тиімділігін арттырады [12].

- Энергетика саласы: жоғары температураға төзімділігі мен коррозияға төзімділігіне байланысты ВТ6 қорытпасы ядролық энергетика саласында да қолданылады. Бұл материал реактор құрылымдарында және жылу алмастырғыштарда қолданылады [12].

Қорытынды. Титан қорытпалары, әсіресе ВТ6, қазіргі заманғы өнеркәсіпте маңызды орын алады. Оның жоғары беріктігі, коррозияға төзімділігі және механикалық қасиеттері оны авиация, медицина және машина жасау салаларында кеңінен қолдануға мүмкіндік береді. Беткі қабатты модификациялау әдістері бұл материалдың қасиеттерін одан әрі жақсартуға көмектеседі.

Болашақта жаңа технологияларды қолдану арқылы титан қорытпаларының сапасын арттыру және олардың қолдану аясын кеңейту перспективалары зор. Қазіргі зерттеулер бұл материалдың беріктігі мен икемділігін арттыру жолдарын іздеуде. Әсіресе нанокұрылымдық модификациялау әдістері титан қорытпаларының жаңа қасиеттерін ашуға мүмкіндік береді. Бұл зерттеулер болашақта жоғары тиімділікке ие жаңа материалдардың пайда болуына ықпал етпек.

Әдебиеттер тізімі

1. Сидоров И.В., Смирнов А.П. *Поверхностное упрочнение и модификация металлических материалов методом плазменно-электролитического оксидирования.* – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – 256 с. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/28698/1/978-5-7996-1096-8_2014.pdf
2. Тлеубаев Ж.С. *Титан қорытпаларының беткі қабаттарын модификациялау.* – Алматы: КазҰТЗУ, 2020.
3. Ли В.К. *Металдар мен қорытпалардың беттік өңдеу технологиялары.* – Новосибирск, 2019.
4. ГОСТ 19807-91. *Титан және оның қорытпалары. Өндірістік стандарттар.*
5. ASTM B348 – 13 *Титан қорытпаларының құрылымы мен технологиялық қасиеттері.*
6. Смирнов А.В. *Қазіргі заманғы титан технологиялары.* – СПб.: Наука, 2018.
7. Современные методы обработки металлов // *Сборник научных трудов УрФУ.* – 2015. https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/41735/1/sch_met_XVI_2015_1_85.pdf
8. Основы методов обработки металлов // *Донской государственный технический университет.* <https://de.donstu.ru/CDOCourses/TM/Технология%20машиностроения/Основы%20методов%20обработки/Allfiles/gl2.htm>
9. Лазерная обработка металла // *Photonics Expo.* – 2023. <https://www.photonics-expo.ru/ru/articles/lazernaya-obrabotka-metalla/>
10. Plasma electrolytic oxidation // *Wikipedia.* https://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_electrolytic_oxidation
11. Суминов И., Белкин П., Эпельфельд А., Людин В., Крит Б., Борисов А. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. Т. II* / Под ред. И. Суминова. – М.: Техносфера, 2011.
12. Viam. *Титановые деформируемые сплавы* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://viam.ru/wrought_titanium_alloys

IRSTI 29.19.05

L.G. Sulyubayeva¹, Y.Y.Kambarov^{1,2}, S.D.Bolatov³¹S. Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, KazakhstanE-mail: lsulyubayeva@gmail.com²D. Serikbayev East Kazakhstan Technical University, Ust-Kamenogorsk, KazakhstanE-mail: yedilzhan@gmail.com*

**ЖОҒАРЫ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МЕХАНИКАЛЫҚ ЛЕГИРЛЕУ ҰЗАҚТЫҒЫНЫҢ ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ
ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ
EFFECT OF DURATION OF HIGH-ENERGY MECHANICAL ALLOYING ON STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HIGH-
ENTROPY ALLOYS**

Abstract. *This study investigates the effect of mechanical synthesis duration on the production of high-entropy alloys (HEAs) using the mechanical alloying method. The experiments were conducted with a powder mixture of Al-Co-Cr-Fe-Ni subjected to high-energy mechanical alloying (HEMA) for 15, 30, 45, 60, and 120 minutes. The morphology and elemental composition of the powders were examined using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS). The studies revealed a uniform distribution of elements without signs of macrosegregation both before and after mechanical alloying. XRD analysis results showed that the content of phases with a BCC crystal lattice gradually decreased, while the fraction of FCC phases increased with milling time. The findings also demonstrated that with an increase in synthesis duration, metallic phases evolved into more stable and ordered phases, such as B2 and Laves phases.*

Keywords: *high-entropy alloys, mechanical alloying, high-energy ball mill, phase and elemental analysis, particle size distribution.*

Introduction. The history of high-entropy alloys (HEAs) is generally considered to have begun in 2004 when Cantor synthesized these alloys. These alloys differ from conventional multicomponent alloys in that they consist of several principal elements in equimolar or near-equimolar ratios, resulting in high configurational entropy, which facilitates the stabilization of solid solutions [1]. This type of alloy represents a new class of metallic materials. They contain at least five principal elements, each with a concentration ranging from 5 to 35 atomic percent [2-3]. Due to the high-entropy effect, their structure often forms simple solid solutions with either a face-centered cubic (FCC) or body-centered cubic (BCC) crystal lattice. Currently, HEA research is attracting significant attention in the field of metallic materials, and numerous new HEAs with exceptional properties have been developed [4-5]. These alloys are promising for industrial applications as high-performance structural materials and can be utilized in the aerospace industry, marine equipment, energy transportation, and other fields [6-7].

One of the most extensively studied HEAs is the CoCrNi-based alloy, which typically exhibits a single-phase FCC structure [8-10]. However, the properties of such alloys are limited, significantly reducing their potential for practical applications. To address this issue, researchers are exploring the addition of various elements based on 3d transition metals, which exhibit good ductility and high work-hardening rates [11-15]. This enables the formation of multi-component HEAs with multiple phases. These phases play a key role in improving HEA characteristics, making their study a relevant topic in materials science.

HEAs can be synthesized using the same methods as conventional alloys, including casting, rapid solidification, mechanical alloying (MA), and thin-film deposition [16-17]. Each method has its advantages and disadvantages. Among these, mechanical alloying is distinguished by its ability to form a stable microstructure with a homogeneous chemical composition. Enhancing the homogeneity of solid solutions at room-temperature processing conditions is a primary advantage of MA over casting, especially for HEAs with significant differences in the melting temperatures of their constituent elements. Furthermore, mechanical alloying promotes the formation of a nanocrystalline structure, thereby enhancing the mechanical properties of these alloys.

Mechanical alloying (MA) is a widely used method for refining and alloying metallic powders, based on intense plastic deformation and low-temperature synthesis of metallic compounds. The key parameters of the MA process include the ball-to-powder weight ratio, rotation speed, milling duration, and temperature conditions, which significantly influence the final material structure. At high temperatures, recovery and recrystallization processes facilitate the formation of stable phases, such as intermetallic compounds. In contrast, low-temperature conditions lead to the formation of amorphous or nanocrystalline phases, where defect recovery is limited [18].

One of the primary advantages of mechanical alloying is its ability to form stable microstructures with a high degree of homogeneity in the powder state, which can later be consolidated into complex-shaped products [19-

20]. Solid-state reactions occurring during MA are particularly sensitive to defects created by mechanical processing. However, the mechanical alloying process for multicomponent powders often takes considerable time (over 60 hours), which limits its applicability for rapid phase transformation analysis [21-22].

Despite active research, many aspects of phase composition formation and microstructure evolution in multicomponent systems remain insufficiently understood. In particular, the effect of short milling durations (ranging from minutes to hours) on phase formation and microstructure has not been thoroughly investigated. These time intervals are crucial for optimizing synthesis processes as they help identify critical parameters influencing phase transformations and structural changes in the material. Previous studies [23] have shown that during MA of multicomponent metallic powders, a single-phase thermodynamically stable substitutional solid solution with a predominantly FCC or BCC structure can form. However, the mechanisms behind the formation of such structures and the influence of mechanical synthesis parameters on phase transformations in multicomponent systems remain subjects of debate.

The objective of this study is to investigate the stages of phase composition and microstructure formation in the AlCoCrFeNi powder system depending on milling time (from 15 to 120 minutes) using HEMA at temperatures ranging from 23°C to 33°C. The results obtained provide insights into the effect of milling duration on phase state formation mechanisms and the microstructure of multicomponent powders.

Materials and methods of research. The powder material with an equimolar composition of Al, Co, Cr, Fe, and Ni powders was prepared using the mechanical alloying (MA) method. Mechanical alloying was carried out in a high-energy ball mill, Emax (Retsch, Germany), using stainless steel grinding jars and balls. The alloying process was conducted for durations ranging from 15 to 120 minutes under a temperature range of 23°C to 33°C. The starting materials consisted of metallic powders with a purity of 99.7% and particle sizes up to 40 µm, taken in equimolar proportions.

The mechanical alloying conditions included accelerating the milling balls to 1500 rpm with a ball-to-powder mass ratio of 10:1. Prior to alloying, the powders were pre-mixed at a jar rotation speed of 300 rpm for 15 minutes to ensure uniformity of the mixture.

Phase analysis of the synthesized powders was performed using an X'Pert PRO diffractometer with CuK α radiation. The microstructure and elemental composition of the synthesized powders were examined using a Tescan Vega scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy-dispersive spectroscopy (EDS) system. The particle size distribution of the powders before and after mechanical alloying was analyzed using a Winner 2005 A Laser Particle Size Analyzer.

Results and discussion. The equiatomic Al-Co-Cr-Fe-Ni powders synthesized by the mechanical alloying (MA) method were milled at 1500 rpm for various time intervals (0–120 minutes). The initial powder particles were in the form of granules with sizes up to 40 µm. The morphology of the mixed Al-Co-Cr-Fe-Ni powder and the powders after high-energy mechanical alloying (HEMA) are presented in Figure 1. Repeated cycles of fracturing and cold-welding during milling in a high-energy ball mill led to the gradual refinement of powder composites into smaller particles. This process, in turn, is expected to accelerate the interdiffusion of metallic elements and facilitate the alloying process between different components of the powder mixture.

If the powders had a perfectly spherical shape, their size could be determined by measuring the particle diameter using direct measurement techniques such as scanning electron microscopy (SEM). However, in practice, mechanically alloyed powders rarely exhibit a perfect spherical form. At early milling stages, and sometimes even at later stages, particles acquire a flaky morphology. During the initial milling stages (Figure 1a), distinct unconsolidated powder particles are observed. As mechanical alloying progresses, particles begin to consolidate, adopting a characteristic flaky morphology (Figure 1b-f).

For irregularly shaped particles, the equivalent spherical diameter can be determined based on volume measurements, surface area, projected area, or sieving methods. In this study, a Winner 2005 A Laser Particle Size Analyzer was used to analyze the particle size distribution before and after HEMA. Measurements were taken every 15 minutes, enabling real-time monitoring of particle size evolution. This method also allows for the calculation of the weight percentage of each particle fraction, which was used to construct histograms of the particle size distribution. The results of the granulometric analysis confirmed the data obtained through electron microscopy.

Figure 1 shows the sequential evolution of particle sizes during HEMA. Initially, the average particle size was 23.865 µm. After 15 minutes of HEMA, an increase in the fraction of larger particles was observed, with the average size reaching 26.815 µm. By the 30th minute, the average particle size increased to 83.561 µm, exceeding the initial size by a factor of 3.5. However, at 45 minutes, the average particle size decreased to 32.296 µm. By 60 minutes, the average size increased slightly to 37.566 µm, while at 120 minutes, a significant increase was recorded, with the average particle size reaching 559.776 µm.

The particle size distribution after HEMA exhibited features of log-normal (or Gaussian) distribution, forming a bell-shaped curve when plotted on a logarithmic scale. This distribution reflects the complex processes of particle fracturing and agglomeration occurring during mechanical alloying.

The results of the granulometric analysis revealed that in the early stages of HEMA, mechanical fragmentation of particles occurs due to the impact of milling balls, accompanied by cold welding due to their high plasticity. This process leads to the formation of larger agglomerates. In the later milling stages, due to plastic deformation and work hardening, the hardness of the particles increases, promoting their refinement to more uniform sizes. Repeated cycles of fracturing and cold-welding result in the formation of equiaxed particles, facilitating atomic diffusion and accelerating the synthesis of powder components.

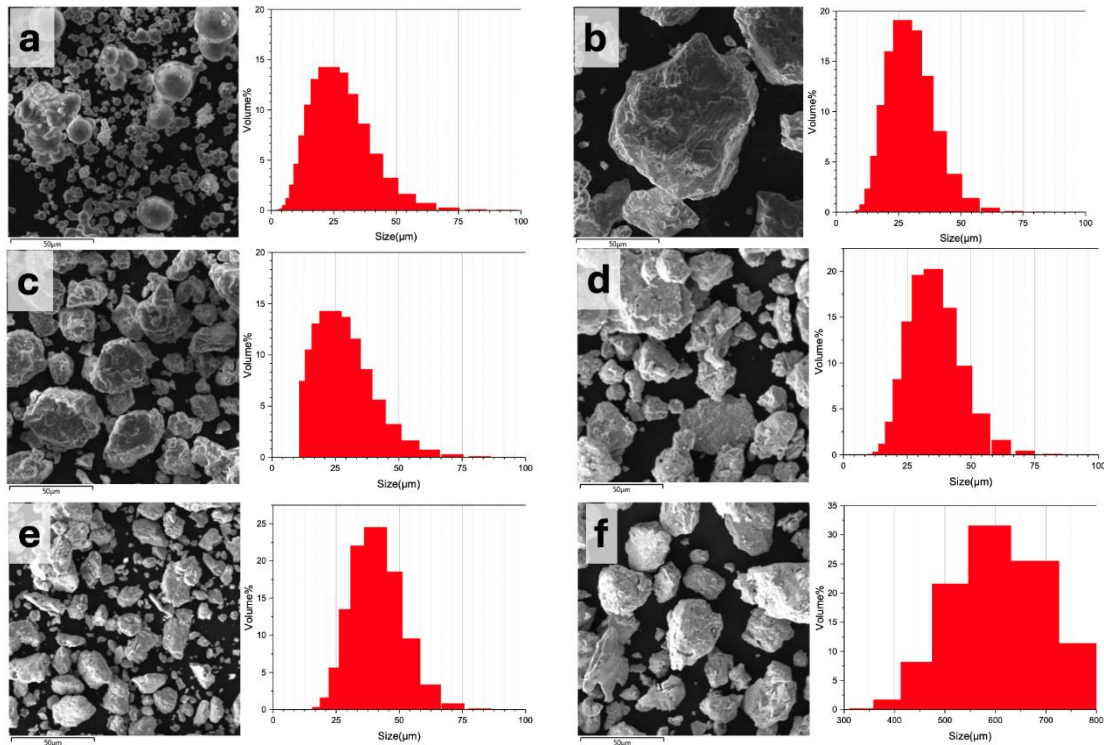


Figure 1. Morphology and granulometric composition of the powders: (a) mixed powder, (b) after 15 minutes of HEMA, (c) 30 minutes, (d) 45 minutes, (e) 60 minutes, and (f) 120 minutes

The chemical composition of the powder before and after high-energy mechanical activation (HEMA) was analyzed using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), employing elemental mapping. The results of the EDS mapping of AlCoCrFeNi powders after HEMA demonstrated a uniform elemental distribution with no signs of macrosegregation (see Figure 2 and Table 1). This indicates a high degree of compositional homogeneity and a successful reaction between the initial powders, leading to the formation of BCC and FCC phases during the mechanical alloying process.

The formation mechanism of such structures can be explained by intense plastic deformation, particle fracturing, and their subsequent cold welding during HEMA. These phenomena promote accelerated atomic diffusion, which in turn leads to the formation of a multicomponent solid solution. The high degree of elemental distribution homogeneity confirms the effectiveness of the mechanical alloying method in creating uniform multicomponent systems.

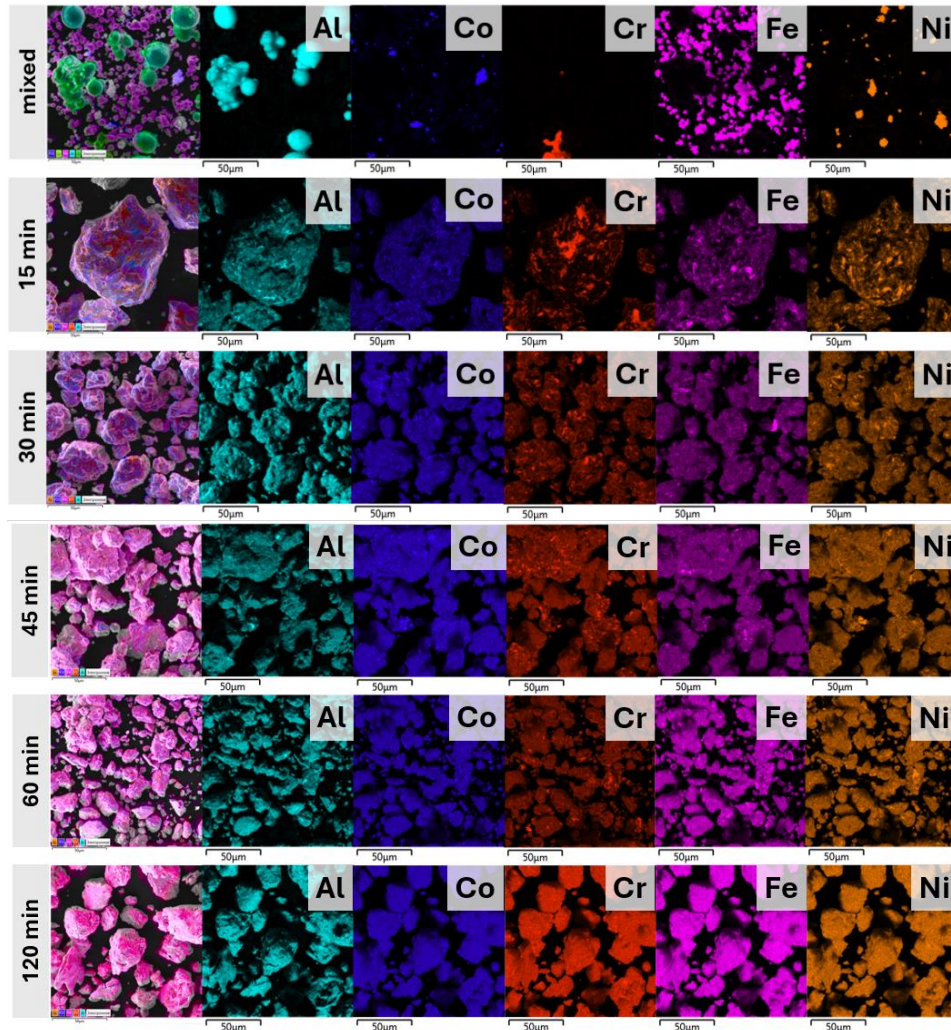


Figure 2. SEM image combined with EDS mapping of AlCoCrFeNi

Table 1. Nominal chemical composition of individual phases of powders

Processing regime		Elements									
Time / min	Speed / rpm	Al		Co		Cr		Fe		Ni	
		t. %	t. %	t. %	t. %	t. %	t. %	t. %	t. %	t. %	t. %
5	500	2.84	5.51	1.37	6.01	4.15	5.19	9.23	2.18	7.42	1.11
10	500	0.09	0.74	0.09	3.46	0.11	0.73	0.07	2.22	9.64	2.85
15	500	2.26	.28	4.53	7.44	3.91	3.60	0.57	1.80	8.74	0.88
20	500	0.12	0.76	0.80	4.29	0.20	4.29	9.60	1.69	9.29	2.44
25	500	7.63	.29	0.94	4.09	0.21	0.52	0.50	2.35	0.73	3.76

Structural analysis was conducted using X-ray diffraction (XRD), and the results are presented in Figure 3. The diffraction peaks of the initial (mixed) powder primarily correspond to the pure elements present in the mixture.

At the early stages of mechanical alloying (MA) using high-energy mechanical activation (HEMA), a significant decrease in the intensity of diffraction peaks was observed. This indicates the initiation of the disruption of the original crystalline structures and the formation of a solid solution.

After 15 minutes of milling, the diffraction peaks corresponding to Al and Co completely disappeared, signifying a high degree of interaction and dissolution of these elements during alloying. This phenomenon can be attributed to the high diffusivity of Al and Co, which actively interact with other elements, facilitating the formation of BCC and FCC crystalline phases.

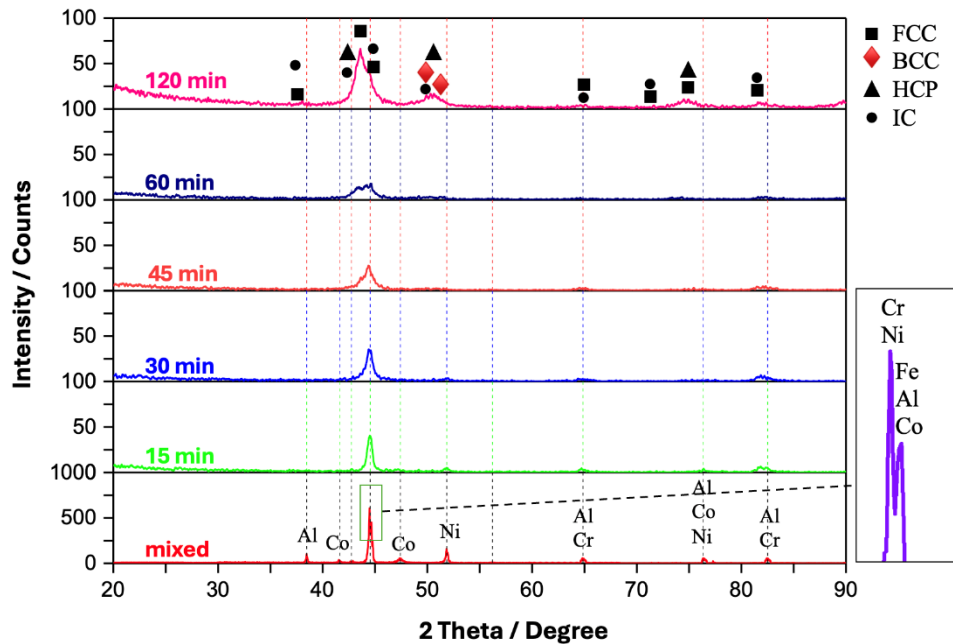


Figure 3. Results of X-ray diffraction analysis of AlCoCrFeNi alloy powders

X-ray diffraction (XRD) analysis of Al-Co-Cr-Fe-Ni samples, performed before and after HEMA at various milling durations, revealed key phase transformations occurring during the mechanical synthesis process.

Across all samples, starting from 15 minutes to 120 minutes of milling, the FCC phase was consistently detected, indicating its stability throughout the synthesis process. At early milling stages (15–30 minutes), the FCC diffraction peaks corresponding to the (111), (200), and (220) planes were highly intense, suggesting a high degree of crystallinity. However, with increased milling time, the intensity of these peaks gradually decreased. This decline can be attributed to partial degradation of the crystalline structure under prolonged plastic deformation and material redistribution into other phases.

The formation of the BCC phase was observed at later synthesis stages. The first indications of BCC phase emergence were detected between 45–60 minutes, confirmed by the appearance of characteristic peaks such as (110) and (200). By 120 minutes, the intensity of these peaks significantly increased, indicating further development of the BCC phase. The increased fraction of the BCC structure is likely associated with the transition of material from the FCC phase into the more thermodynamically stable BCC phase under prolonged mechanical alloying.

At early synthesis stages (15–30 minutes), the HCP phase was detected, as evidenced by diffraction peaks corresponding to the (100) and (002) planes. However, with increasing milling time, the fraction of the HCP phase gradually decreased. This phenomenon is attributed to atomic redistribution and the transformation of the HCP structure into more stable FCC or BCC phases. By 60–120 minutes, the HCP peaks became weakly expressed, indicating a significant reduction in its fraction.

At later mechanical synthesis stages (45–120 minutes), an increase in the fraction of intermetallic compounds and oxides was observed. Diffraction peaks corresponding to intermetallics (such as NiAl) and oxides (such as Al_2O_3) became evident. This could be attributed to chemical reactions between the powder mixture components during alloying, as well as interactions with oxygen that occur under standard atmospheric conditions.

The XRD results demonstrate that prolonged milling leads to the progressive formation and strengthening of FCC, BCC, and HCP structures. At early synthesis stages, individual metallic phases dominate, which gradually transform into more stable and ordered phases, such as B2 or Laves phases, with continued processing. This confirms the complex nature of phase transformations and highlights the formation of multicomponent solid solutions and phase regions during mechanical alloying.

Conclusions. This study analyzed the effect of mechanical alloying time on the phase composition and microstructure of the AlCoCrFeNi system, synthesized via high-energy mechanical alloying (HEMA) at 23–33°C. The AlCoCrFeNi system was chosen for its high compressive strength and hardness, with HEMA enabling rapid synthesis at room temperature. Key findings:

- Particle size increased due to agglomeration (0–60 min), then decreased (120 min) due to fracturing.
- Uniform elemental distribution was confirmed by EDS, with no macrosegregation.

- FCC phase was dominant at early stages (15–30 min), while BCC phase developed at later stages (45–120 min).
- HCP phase formed initially but diminished over time, indicating instability.
- Intermetallics (NiAl) and oxides (Al₂O₃) appeared after 45 min, driven by chemical reactions.
- B2 and Laves phases emerged at later stages, confirming complex phase transformations.

HEMA effectively promotes solid solution formation, stabilizing FCC and BCC phases while enabling B2 and Laves phase formation, making it a promising method for advanced material synthesis.

Acknowledgements. This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP22787411).

References

1. Cantor B., Chang I., Knight P., Vincent A. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2004. – T. 375–377. – P. 213–218.
2. Zhang O., Zhang S., Hou J., Li K., Zhu M., Jie Z., Jian Z. Influence of interstitial carbon content on the microstructure, mechanical, and electrochemical corrosion properties of CoFeNiMn multi-principal component alloys // *J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – T. 27. – P. 5291–5304.
3. Shi Y., Li B., Hou X., Li C., Wu D., Gao Y., Liang C. Microstructure and mechanical properties of CoCrNiVAlx multi-principal component alloy // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – T. 31. – P. 3515–3525.
4. Wei Y., Li Y., Zhu L., Liu Y., Lei X., Wang G., Wu Y., Mi Z., Liu J., Wang H., Gao H. Evading the strength-ductility trade-off dilemma in steel through gradient hierarchical nanotwins // *Nat. Commun.* – 2014. – T. 5, №1. – P. 3580.
5. Shahmir H., Mehranpour M., Shams S., Langdon T. Twenty years of the CoCrFeNiMn high-entropy alloy: Achieving exceptional mechanical properties through microstructure engineering // *J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – T. 23. – P. 3362–423.
6. He B., Zu Y., Mei Y. Design of advanced electrocatalysts for high-entropy alloys: Principle, progress, and perspective // *J. Alloy. Compd.* – 2023. – P. 170479.
7. Chen J., Zhou X., Wang W., Liu B., Lv Y., Yang W., Xu D., Liu Y. A review on fundamentals of high-entropy alloys with promising high-temperature properties // *J. Alloy. Compd.* – 2018. – T. 760. – P. 15–30.
8. An N., Sun Y., Wu Y., Tian J., Li Z., Li Q., Chen J., Hui X. High-temperature strengthening via nanoscale precipitation in wrought CoCrNi-based medium-entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2020. – T. 798. – P. 140213.
9. Bai X., Fang W., Chang R., Yu H., Yan J., Zhang X., Yin F. Effect of Cr content on precipitation behavior of (CoCrNi)₉₄Ti₃Al₃ medium-entropy alloys // *Intermetallics*. – 2021. – T. 132. – P. 107125.
10. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R., Minor A. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy // *Nature*. – 2020. – T. 581, №7808. – P. 283–287.
11. Feng M., Lin T., Lian G., Chen C., Huang X. Effects of Nb content on the microstructure and properties of CoCrFeMnNiNb_x high-entropy alloy coatings by laser cladding // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – T. 28. – P. 3835–3848.
12. Wang E., Li J., Kang F., Jiang F., Lv L., Dai B., Cao Y., Jiang W. Balancing the mechanical properties of Al_{0.45}CoCrFeNiTi_x high-entropy alloys by tailoring titanium content // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – T. 28. – P. 967–979.
13. Kalantari H., Khayati G., Adeli M. High-entropy alloys of AlCrFeNiTiZn synthesized through mechanical alloying and sintering // *Intermetallics*. – 2023. – T. 161. – P. 107981.
14. Chen F., Liu F., Tan Y., Shi W., Xiang S. Breaking the strength-ductility trade-off via heterogeneous structure in FeCoCrNiMo_{0.2} high-entropy alloy // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – T. 29. – P. 265–275.
15. Wang X., Huang B., Li T., Wu Y., Hong X., Zheng J., Zhu Y. Effect of heat treatment on microstructure and properties of CrMnFeCoNiMo high-entropy alloy coatings // *J. Mater. Res. Technol.* – 2024. – T. 29. – P. 311–322.
16. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S.-Y. Advanced engineering materials // *J. Adv. Eng. Mater.* – 2004. – T. 6. – P. 299.
17. Varalakshmi S., Rao G. A., Kamaraj M., Murty B. S. Development of high-entropy alloys through mechanical alloying and sintering // *J. Mater. Sci.* – 2010. – T. 19. – P. 5158.
18. Romankov S., Park Y. C., Shchetinin I. V. Mechanical intermixing of elements and self-organization of (FeNi) and (CoFeNi) nanostructured composite layers on a Ti sheet under ball collisions // *J. Alloy. Compd.* – 2015. – T. 653. – P. 175–186.
19. Vaidya M., Prasad A., Parakh A., Murty B. Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using mechanical alloying // *Mater. Des.* – 2017. – T. 126. – P. 37–46.
20. MacDonald B., Fu Z., Wang X., Li Z., Chen W., Zhou Y., Raabe D., Schoenung J., Hahn H., Lavernia E. Influence of phase decomposition on mechanical behavior of an equiatomic CoCuFeMnNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* – 2019. – T. 181. – P. 25–35.
21. Wei L., Liu X., Gao Y., Peng X., Hu N., Chen M. Phase, microstructure, and mechanical properties evaluation of AlCoCrFeNi high-entropy alloy during mechanical ball milling // *Intermetallics*. – 2021. – T. 138. – P. 107310.
22. Shivam V., Shadangi Y., Basu J., Mukhopadhyay N. K. Evolution of phases, hardness, and magnetic properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy processed by mechanical alloying // *J. Alloy. Compd.* – 2020. – T. 832. – P. 154826.
23. Kumar A., Singh A., Suhane A. Mechanically alloyed high-entropy alloys: Existing challenges and opportunities // *J. Mater. Res. Technol.* – 2022. – T. 17. – P. 2431–2456.

XFTA 55.22.23

М.Т. Қалиасқарова¹ А.Н. Сағидұғұмар²

Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

²E- mail: moldir091003@gmail.com

**ПЛАЗМАНЫҢ ЭЛЕКТРОЛИТТІК ТОТЫҒУЫ (ПЭТ): ҚАСИЕТТЕРІ, ПАРАМЕТР ӘСЕРЛЕРІ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯНЫ
ӘЗІРЛЕУГЕ ШОЛУ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (ПЭО): ОБЗОР СВОЙСТВ, ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ И
РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ
PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO): PROPERTIES, PARAMETER EFFECTS, AND TECHNOLOGY
DEVELOPMENT OVERVIEW**

Андатпа Плазмалық электролиттік тотығу (ПЭТ) технологиясы металдарды анодтау және плазмалық өңдеудің біріктірілген процесіне негізделген қорғаныс жабындарын жасаудың бірегей әдісі болып табылады. ПЭТ титан, алюминий және магний қорытпалары сияқты әртүрлі металл материалдарды коррозиядан, тозудан қорғау және ыстыққа төзімділікті арттыру үшін қолданылады. ПЭТ әдісі беріктік, коррозияға төзімділік, ыстыққа төзімділік және тозуға төзімділік сияқты өнімділік сипаттамалары бойынша дәстүрлі жабындардан айтарлықтай асып түсетін жабындарды қалыптастыруға мүмкіндік береді. Бұл мақалада ПЭТ негізгі механизмдері, оның жабын қасиеттеріне әсері және процестің тиімділігін анықтайтын негізгі процесс параметрлері егжей-тегжейлі талқыланады. ПЭТ технологиясы кең ауқымды қолданбаларда металдардың қасиеттерін қорғау және жақсарту үшін жаңа мүмкіндіктерді ашып, дамуын жалғастыруда.

Түйін сөздер: плазмалық-электролиттік, плазмалық разряд, электролит, тотығу.

Аннотация Технология плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) — уникальный метод создания защитных покрытий, основанный на совмещенном процессе анодирования и плазменной обработки металлов. ПЭО используется для защиты различных металлических материалов, таких как титановые, алюминиевые и магниевые сплавы, от коррозии, износа и повышения термостойкости. Метод ПЭО позволяет формировать покрытия, которые по таким эксплуатационным характеристикам, как прочность, коррозионная стойкость, термостойкость и износостойкость, значительно превосходят традиционные покрытия. В данной статье подробно рассматриваются основные механизмы ПЭО, их влияние на свойства покрытия, а также ключевые параметры процесса, определяющие его эффективность. Технология ПЭО продолжает развиваться и открывает новые возможности для защиты и улучшения свойств металлов в широком спектре применений.

Ключевые слова: плазменно-электролитический, плазменный разряд, электролит, окисление.

Abstract Plasma electrolytic oxidation (PEO) technology is a unique method for creating protective coatings based on a combined process of anodizing and plasma treatment of metals. PEO is used to protect various metallic materials such as titanium, aluminum and magnesium alloys from corrosion, wear and increase heat resistance. The PEO method allows the formation of coatings that significantly exceed traditional coatings in terms of performance characteristics such as strength, corrosion resistance, heat resistance and wear resistance. This article discusses in detail the basic mechanisms of PEO, its effect on coating properties and the key process parameters that determine the efficiency of the process. PEO technology continues to evolve, opening up new opportunities to protect and enhance the properties of metals in a wide range of applications.

Keywords: plasma-electrolytic, plasma discharge, electrolyte, oxidation.

Кіріспе. Плазмалық-электролиттік тотығу процесі туралы негізгі идеялар зерттеулер нәтижесінде қалыптасты. Бұл процесті алюминий, магний және титанды қоса алғанда басқа да металдарда қалың (ондаған немесе жүздеген микрометр) кристалды оксидті жабындарды жасау үшін пайдалануға болады. Әдіс плазмалық разрядтармен жүретін электролиттерде металдарды жоғары вольтты электрохимиялық өңдеуге негізделген, бұл бірегей сипаттамалары бар оксидті қабаттың пайда болуына әкелуімен сипатталады. ПЭТ процесінің негізгі параметрлері электролит құрамы, кернеу мен тоқтың тығыздығы, электр энергиясын беру режимі (тура, импульстік немесе айнымалы ток) және өңдеу ұзақтығы болып табылады. Бұл параметрлерді бақылау қажетті өнімділік сипаттамаларына байланысты оксидті жабындардың қасиеттерін мақсатты өзгертуге мүмкіндік береді. Жоғары қаттылық пен үздіксіз тосқауыл құру қабілетіне байланысты бұл жабындар электрлік оқшаулауды және тозудан, тоттанудан және қызудан қорғауды қамтамасыз ете алады. [1].

Материалдар мен зерттеу әдістері Зерттеудің осы саласындағы жалпы белгі-электролитке батырылған электродтардың бетіндегі электрохимиялық процестердегі жарқырау немесе электр разрядының көрінулерімен сипатталады.

Плазманың электролиттік тотығуы электролиз процесі арқылы жүзеге асады, онда металл беті жоғары ток тығыздығына ұшырап, электролитте плазмалық разряд пайда болғызады. Разряд электролит молекулаларының ыдырауымен бірге жүреді, бұл металда оксидті қабаттардың пайда болуына ықпал етеді. Жоғары температура әсерінен келесі негізгі процестер орын алады:

Беттік тотығу: электролиттегі электродтар металмен әрекеттесіп, алюминий үшін Al_2O_3 немесе титан үшін TiO_2 сияқты оксидтік фазалардың түзілуін тудырады.

Ион алмасу реакциялары: процесс кезінде ерітіндіде ион алмасу жүреді, бұл металл бетінде оксид және гидроксид қабаттарының пайда болуына ықпал етеді.

Электролиттік диссоциация: жабынның түзілу процесі кезінде электролит компоненттерінің диссоциациялануы жүреді. Бұл заттың деполимеризациясын да, жабынның қасиеттерін жақсартып, жаңа химиялық қосылыстардың түзілуін де тудыруы мүмкін. Және айта кету керек, Қазіргі уақытта жоғары температураға төзімділік немесе жақсартылған адгезия сияқты жақсартылған өнімділік сипаттамалары бар жабындарды алуға мүмкіндік беретін жаңа электролиттік композициялар әзірленуде.

Электролит құрамы металдың химиялық құрамын, қалыңдығын, қаттылығын және басқа да қасиеттерін анықтайтын жабынның түзілу процесінде шешуші рөл атқарады. Ең жиі қолданылатын электролиттер туралы айтатын болсақ, олар:

1. Қышқыл электролиттер

Құрамы: Күкірт қышқылы (H_2SO_4), ортофосфор қышқылы (H_3PO_4) сияқты химиялық белсенді қышқылдар. Қышқыл электролиттерде алынған жабындар әдетте жоғары тығыздыққа және жақсы коррозияға төзімділікке ие болып келеді. Себебі қышқылдар тығызырақ және күшті оксидті қабаттардың пайда болуына ықпал ете алады. Дегенмен, мұндай жабындарда жоғары кеуектілік басымдырақ болады.

2. Сілтілік электролиттер

Құрамы: құрамында натрий гидроксиді (NaOH), калий гидроксиді (KOH) және басқа сілтілер бар сілтілі ерітінділер. Бұл жабындар қалыңырақ болуы және негізгі материалға жоғары адгезиясы болуымен сипатталып, оларды арматуралық және қорғаныс қабаттары үшін қолайлы ете алады.

3. Аралас (композициялық) электролиттер

Құрамы: Құрамында қышқылдық және сілтілі компоненттер қоспасы, сондай-ақ кремний, титан, цирконий немесе магний сияқты қоспалар бар композицияларды жатқызамыз [1].

Электролиттердің қосылу мөлшерлемесін айтатын болсақ: фосфат электролиттер: 15-30% фосфат тұздары бар ерітінділер әдетте қолданылады. Силикатты ерітінділер: жабынның қажетті ыстыққа төзімді қасиеттеріне байланысты концентрациясы жиі 5% -дан 20% -ға дейін өзгереді. Бор қышқылы: жабынның беріктігі мен тозуға төзімділігін арттыру үшін 10-20%. Алюминий үшін 20% концентрациясы бар фосфат электролиті жиі пайдаланылады [1].

Электролит температурасы, pH және оның құрамдас бөліктерінің концентрациясы жабынның қасиеттеріне бірталай әсер етеді.

Сонымен қатар, электролиттің құрамы жабынның қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Мысалы, фосфат электролиттерін қолдану коррозияға төзімділігі жоғары жабындарды алуға көмектеседі, ал боросиликатты электролиттер ыстыққа төзімділікті арттырады. Фосфаттар, бораттар, вольфрамдар, силикаттар, алюминаттар бар ерітінділерде ПЭТ процесін жүргізу беттің функционалдық қасиеттерінің қалыптасуына әкеледі: қаттылық, тозуға төзімділік, ыстыққа төзімділік, коррозияға төзімділік. Бұл қоспалардың иондары химиялық, электрохимиялық және микроплазмалық реакцияларға қатыса алатындығын және оксидті қосылыстар түрінде жабынға енетінін көрсетеді. Бұл электролиттер микроплазмалық режимде жабындарды синтездеу үшін кеңінен қолданылады. [2].

Дегенмен, ПЭТ технологиясы қатайтылған оксидті қабаттардың бірдей тозуға төзімділігін алуға мүмкіндік бере бермейді. Металл-оксидті жабынның интерфейсінен сыртқы үстіңгі қабатқа дейін қаттылықтың біркелкі таралуы бар, бұл жұмыс кезінде түйісетін бөліктердің қарқынды тозуына ықпал етеді. ПЭТ әдісі материалдардың күшейтетін өңдеуін жақсартуға бағытталған сапалы жаңа қадам болып табылады, оның процесінде оксид қабатын қалыптастырудың плазмалық және электрохимиялық механизмдері біріктіріледі. ПЭТ жабындарының негізгі сипаттамаларының бірі олардың жоғары қаттылығы саналады. Бұл оларды механикалық тозудан қорғауда, әсіресе үйкеліс және соққы жүктемелері жағдайында тиімді етеді. Дәстүрлі анодталған жабындардан айырмашылығы, ПЭТ жабындары анодталған жабындарға тән стандартты 400-500 HV айтарлықтай асып түсетін 2000 HV дейін қаттылыққа жетуі мүмкін [1]. Жабынның қаттылығы көптеген факторларға, соның ішінде электролиттің құрамына, процесс кезінде қолданылатын кернеуге және металдың түріне байланысты. Кернеу неғұрлым жоғары болса, жабын тығызырақ және қаттырақ болады. Бірақ айта кету керек, тепе-

теңдікті сақтау маңызды болып келеді, өйткені шамадан тыс кернеу жабындағы ақау мен жырықтарға әкелуі мүмкін [3].

Мысалы, ПЭТ әдісімен өндірілген титан жабыны теңіз суының агрессивті әсеріне төтеп бере алады, бұл оны теңіз өнеркәсібінде және кемелер мен су астындағы көліктерге арналған компоненттерді өндіруде пайдалану үшін өте қолайлы қылады [4].

ПЭТ жабындарының тағы бір маңызды артықшылығы олардың жоғары ыстыққа төзімділігі болып табылады. Бұл жабындар құрамы мен қабатының қалыңдығына байланысты 1000°C және одан жоғары температураға шыдамды болып келеді. Бұл жабындарын компоненттері турбиналар, қозғалтқыштар және жылыту жүйесінің құрамдас бөліктері сияқты жоғары температураға ұшырайтын қолданбалар үшін керемет мүмкіндік [5].

Мысалы, силикат электролиттерін пайдаланған кезде, ПЭТ жабындары аэроғарыштық және энергетикалық салаларда қолдануға мүмкіндік беретін ыстыққа төзімділікті үлгіні алуға көмектеседі. Жабында биоүйлесімді Р, Са элементтерінің болуы электролиттерде натрий фосфатының және кальций ацетатының болуына байланысты болып келеді. Натрий силикатының және бор қышқылының қоспалары олардың жабындағы құрамына аз әсер етеді. [2].

Медициналық тәжірибеде ПЭТ жабындары имплантацияланатын медициналық құрылғыларды қорғауға арналған қолданбаны тапқан болатын. Титан мен оның қорытпаларында жасалған ПЭТ жабындары тамаша биоүйлесімділікке ие, бұл оларды буын протездері, стенттер және басқа құрылғылар сияқты имплантаттарда қолдануға өте қолайлы етеді [6]. Бұл жабындардың ең маңызды сипаттамалары - дененің қабылдамау ықтималдығын азайту мүмкіндігі болып табылады. Әртүрлі бөлшектерді нығайту және қалпына келтіру тәжірибесінде де соңғы уақытта өздігінен ағынды қорытпалары бар плазмалық жабындар [5] және әртүрлі композиттік жабындар кеңінен қолданылуда.

Плазмалық-электролиттік тотығу процесі кезінде көптеген параметрлер жабынның қасиеттеріне әсер етуі мүмкін сол үшін оңтайлы нәтиже алуда параметрлердің әрқайсысын дұрыс реттеу маңызды болып табылады.

Процестегі негізгі параметрлердің бірі кернеу болып табылады. Кернеуді жоғарылату арқылы қалың және күшті жабынға қол жеткізуге болады, бірақ кеуектілік пен жырықтар сияқты ақаулардың пайда болуы мүмкін. Мысалы, алюминий қорытпалары үшін кернеу әдетте 300-400 В, титан үшін - шамамен 500 В [7].

Токтың тығыздығын бақылау да маңызды бір бөлік, өйткені жоғары мәндер қызып кетуге және жабын сапасының нашарлауына әкелуі мүмкін.

Плазмалық-электролиттік тотығу процесінде электролит температурасы маңызды рөлге ие. Температура тым жоғары болса, бұл жүйенің қызып кетуіне және шамадан тыс жүктелуіне әкелуі мүмкін, бұл өз кезегінде жабында тесіктердің пайда болуына әкеледі. Көптеген электролиттер үшін оңтайлы температура 20-30 ° C құрайды [7].

Жоғары сапалы жабынды қалыптастыру үшін процестің ұзақтығы да маңызды. Тым қысқа өңдеу уақыты жабын қалыңдығының жеткіліксіздігіне әкелуі мүмкін, ал тым ұзақ уақыт кеуектілік сияқты ақаулардың ықтималдығын арттырады. Әдетте ПЭТ процесі материал түріне және қажетті жабын сипаттамаларына байланысты 10 минуттан 30 минутқа дейін созылады [8].

Жабынды алуда өңдеу уақыты да маңызды болып табылады, мысалы:

- Қысқа уақыт (5-10 мин): жұқа, жоғары тығыздықтағы жабын түзетін болса,
- Орташа уақыт (15–30 мин): қалыңдық, тығыздық және кеуектілік арасындағы оңтайлы үлгіні алады.
- Ұзақ уақыт (30 мин-тан көбірек): жабын қалың, бірақ кеуектілік пен крекинг ықтималдығы жоғары болады.

Сонымен қатар, ПЭТ-да диффузиялық, жылулық, плазмалық-химиялық және электрофизикалық процестер маңызды рөл атқарады, ал және осы аталған маңызды рөлдер процестің әртүрлі кезеңдерінде өзгереді.

Тозуға төзімді, коррозияға төзімді, диэлектрлік, ыстыққа төзімді және жоғары сапалы сәндік жабындарды алу мүмкіндігі жеткілікті жоғары өнімділікпен, аппараттық дизайнның қарапайымдылығымен және электролиттердің экологиялық тазалығымен, үнемділігімен және процесті автоматтандыру мүмкіндігімен үйлеседі-мұның бәрі ПЭТ процесін өнеркәсіпке кеңінен енгізу үшін қолайлы факторлар болып табылады [9].

Плазмалық электролиттік тотығу саласындағы эксперименттік зерттеулер көрсетілген қасиеттері бар функционалды жабындарды жасау үшін бұл әдістің кең мүмкіндіктерін көрсетеді [10]. Процесте параметрлері мен электролит құрамын өзгерту арқылы механикалық, коррозиялық және каталитикалық

сипаттамалары жақсартылған жабындарды алуға болатынын, бұл оларды әртүрлі салаларда қолдану перспективаларын аша алатындығымен сипатталады [11].

Қорытынды: Плазмалық электролиттік тотығу әдісі металдарға қорғаныс жабындарын жасаудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылады. ПЭТ процесі жоғары беріктігі, коррозияға төзімділігі, ыстыққа төзімділігі және тозуға төзімділігі бар жабындарды алуға мүмкіндік береді, бұл оны әртүрлі салалар үшін таптырмас етеді. Кернеу, электролит құрамы және өңдеу уақыты сияқты процесс параметрлерінің әсері қажетті сипаттамаларға байланысты жабын қасиеттерін оңтайландыруға мүмкіндік береді. Плазмалық электролиттік тотығуы бірегей қасиеттері бар жабындарды алудың перспективалы технологиясы болып табылады. Технологияның дамуы, жабдықтың жетілдірілуі және электролиттердің модификациясы жабындардың өнімділік сипаттамаларын жақсартуға және оларды қолдану аясын кеңейтуге мүмкіндік береді. ПЭТ технологиясы кең ауқымды қолданбаларда металдардың қасиеттерін қорғау және жақсарту үшін жаңа мүмкіндіктерді ашып, дамуын жалғастыруда.

Әдебиеттер тізімі

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. 2011. Т. 2.
2. Р.Г. Фаррахов, Е.В. парфенов, В.Р. Мукаева, М.В Горбатков, Влияние состава электролита на защитные свойства ПЭО-покрытия на циркониевом сплаве Zr-1Nb/ 2018г./С.8
3. Рыков Е. В., Влияние состава и свойств алюминиевых сплавов и параметров покрытий, полученных микродуговым оксидированием, на характеристики работоспособности деталей космической техники. 2023.
4. 4 Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь//Наука и жизнь 2012№11. С.16-21
5. Авиация. Энциклопедия. М.:Большая Российская энциклопедия, 1994, с.201
6. Е.В. Парфенов, Л.В. Парфенова/Биомиметические покрытия на основе плазменно-электролитического оксидирования и функциональных органических молекул для имплантатов из титановых сплавов/2022.
7. Н.В.Летягин, А.А.Соколов, В.Н. Кокарев, А. С. Шатров, А. Г. Цыденов, А. С. Финогеев, А. Ф. Мусин, М. И. Петриж Физика металлов и металловедение, 2023, Т. 124, № 2, стр. 248-254
8. Портнова О.С., Минаев А.Н. Плазменное электролитическое оксидирование, как метод формирования защитных покрытий на титане для элементов судового энергооборудования, 2016. С.123-1267
9. Dittrich K.-H., Krysmann W., Kurze P., Schneider H. G. Structure and properties of ANOF layers//Crystal Res. and Technol. 1984. — V. 19. — № 1. — P. 93—99.
10. Шатров А.С., Кокарев В.Н. Новая технология промышленного производства износостойких деталей трубопроводной арматуры из алюминиевых сплавов с защитным керамическим наноструктурным покрытием // Вестник арматурщика. 2014. № 6(19). С. 48—50.
11. Akopyan T.K., Gamin Y.V., Galkin S.P., Prosviryakov A.S., Aleshchenko A.S., Noshin M.A., Koshmin A.N., Fomin A.V. Radial-shear rolling of high-strength aluminum alloys: Finite element simulation and analysis of microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 786. P. 139 424.

XFTA 55.22.19

А.А. Нұрқамзинова, Л.Б. Баятанова

Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

E-mail: nurkamzinova0377@gmail.com

**ГАЗОТЕРМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРМЕН АЛЫНҒАН WC-Co-Cr, WC-Ni Cr, WC-Ni, Al₂O₃-Ni Cr ЖӘНЕ Cr₃C₂-NiCr МЕТАЛЛ КЕРАМИКАЛЫҚ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ WC-Co-Cr, WC-Ni Cr, WC-Ni, Al₂O₃-Ni Cr И Cr₃C₂-NiCr, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
INVESTIGATION OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF METAL-CERAMIC COATINGS Cr₃C₂-NiCr AND Cr₃C₂-NiCr OBTAINED BY GAS-THERMAL METHODS**

Аңдатпа. Газотермиялық бүрку (ГТБ) - көптеген материалдарға қорғаныс және функционалды жабындарды қолданудың кең таралған технологияларының бірі. Бұл процесс жоғары температураға төзімді және жоғары температурада ыдырамайтын сымдар, шыбықтар және ұнтақтар сияқты әртүрлі бастапқы материалдарды пайдалануды қамтуы мүмкін. Бұл мақалада WC-Co-Cr, WC-Ni-Cr, WC-Ni, Al₂O₃-Ni-Cr және Cr₃C₂-NiCr негізіндегі жабындарды қолданудың ең тиімді әдістерінің бірі болып табылатын детонациялық бүркуге баса назар аудара отырып, газотермиялық бүрку әдісі қарастырылады. Детонациялық бүрку газотермиялық әдістің бір түрі бола отырып, өнімділігі жоғары жабындарды алуға мүмкіндік береді. Мысалы, WC-Co-Cr және WC-Ni-Cr негізіндегі жабындар абразивті тозудан тиімді қорғауды қамтамасыз ететін карбидті фазалардың болуына байланысты жоғары тозуға төзімділікпен сипатталады. Өз кезегінде, Al₂O₃-Ni-Cr және Cr₃C₂-NiCr негізіндегі материалдар коррозияға және ыстыққа төзімді қасиеттерге ие, бұл оларды әсіресе агрессивті ортада және жоғары температурада қолдануға жарамды етеді. Жабын бетінің нақты суреттерін алу, ұнтақ бөлшектерінің пішіні мен таралуын, олардың субстратпен өзара әрекеттесуін зерттеу және кеуектілік пен ақауларды сканерлеуші электронды микроскоптың (СЭМ) көмегімен бағалауға болады. СЭМ әртүрлі бүрку техникасы, соның ішінде детонациялық бүрку арқылы жасалған жабындардың микроқұрылымын талдау үшін қолданылады.

Түйін сөздер: детонациялық бүрку, жабындар, металл ұнтақтары.

Аннотация. Газотермическое напыление (ГТН) — одна из самых распространённых технологий нанесения защитных и функциональных покрытий на многочисленные материалы. Этот процесс может включать использование различных исходных материалов, таких как проволока, прутки и порошки, которые обладают высокой термостойкостью и не разлагаются при высоких температурах. В данной статье рассматривается метод газотермического напыления с акцентом на детонационное напыление, которое является одним из наиболее эффективных способов нанесения покрытий на основе WC-Co-Cr, WC-Ni-Cr, WC-Ni, Al₂O₃-Ni-Cr и Cr₃C₂-NiCr. Детонационное напыление, являясь разновидностью газотермического метода, позволяет получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками. Например, покрытия на основе WC-Co-Cr и WC-Ni-Cr характеризуются высокой износостойкостью благодаря наличию карбидных фаз, что обеспечивает эффективную защиту от абразивного износа. В свою очередь, материалы на основе Al₂O₃-Ni-Cr и Cr₃C₂-NiCr отличаются улучшенными коррозионными и термостойкими свойствами, что делает их особенно подходящими для использования в агрессивных средах и при высоких температурах. Получать детализированные изображения поверхности покрытия, исследовать форму и распределение частиц порошка, их взаимодействие с подложкой, а также оценивать пористость и дефекты можно с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). СЭМ используется для анализа микроструктуры покрытий, созданных различными техниками напыления, в том числе детонационным напылением.

Ключевые слова: детонационное напыление, покрытия, металлические порошки.

Annotation. Gas thermal spraying (GTN) is one of the most common technologies for applying protective and functional coatings to numerous materials. This process may involve the use of various raw materials such as wire, rods, and powders that are highly heat resistant and do not decompose at high temperatures. This article discusses the gas thermal spraying method with an emphasis on detonation spraying, which is one of the most effective coating methods based on WC-Co-Cr, WC-Ni-Cr, WC-Ni, Al₂O₃-Ni-Cr and Cr₃C₂-NiCr. Detonation spraying, being a type of gas-thermal method, makes it possible to obtain coatings with high performance characteristics. For example, coatings based on WC-Co-Cr and WC-Ni-Cr are characterized by high wear resistance due to the presence of carbide phases, which provides effective protection against abrasive wear. In turn, materials based on Al₂O₃-Ni-Cr and Cr₃C₂-NiCr are characterized by improved corrosion and heat-resistant properties, which makes them particularly suitable for use in aggressive environments and at high temperatures. It is possible to obtain detailed images of the coating surface, study the shape and distribution of powder particles, their interaction with the substrate, as well as evaluate porosity and defects using a scanning electron microscope (SEM). SEM is used to analyze the microstructure of coatings created by various spraying techniques, including detonation spraying.

Keywords: detonation spraying, coatings, metal powders.

Кіріспе. ГТБ-бұл әртүрлі салаларда кеңінен қолданылатын заманауи әдіс. Әдіс сенімді қорғаныс және материалдардың өнімділігін жақсарту сияқты жақсы қасиеттерді қамтамасыз етеді. Процесс барысында металл немесе металл емес ұнтақтар төсеменің бетіне шашыратылады. Детонациялық бүрку-газотермиялық жабынның бір түрі. Ол материалды жылыту принципіне негізделген, содан кейін ол үдетіліп, детонация өнімдерін пайдаланып бөліктің бетіне тасымалданады. Уильямс және басқалар. (2003) зерттеу нәтижелерінен оңтайлы параметрлерде WC-Co детонациялық бүрку (бөлшектер жылдамдығы > 800 м/с, температура шамамен 1700°C) тығыздығы жоғары және кеуектілігі төмен жабындарға әкелетінін (1% - дан аз) және жабындардың тозуға төзімділігінің жақсартылған өнімділігін

абразивті тозу сынақтарында көрсететінін байқауға болады: WC-Co жабынының тозу коэффициенті кәдімгі таза вольфрам карбидті жабындармен салыстырғанда 2-3 есе төмен болды, сонымен қатар HVOF сияқты басқа әдістермен алынған жабындармен салыстырғанда 1,5-2 есе жоғары болды [1]. Lopez et al., 2022 мақаласында алынған мәліметтер негізінде NiCr детонациялық бүрку кезінде жабындар минималды кеуектілікпен (1% - дан аз) бөлшектердің бетіне біркелкі таралуына ие екендігі анықталды, бұл субстратқа адгезияның жақсаруына және жабынның механикалық қасиеттерінің жоғарылауына ықпал етеді. Детонациялық бүрку арқылы алынған NiCr жабындары басқа бүрку әдістерімен (мысалы, HVOF) алынған жабындармен салыстырғанда тозуға төзімділігін айтарлықтай жақсартты. Абразивті тозуды сынау кезінде жабынның тозу коэффициенті аналогтармен салыстырғанда 1,5 есе төмен болды.[2] Santos et al., 2009 мақаласында , детонациялық тозандандыру әдісімен алынған Al_2O_3 -NiCr жабындары HVOF әдісімен алынған жабындармен салыстырғанда тозу коэффициентінің екі есе төмен екенін анықталды, бұл жоғары трибологиялық қасиеттерді көрсетеді. Жабындар 950 HV дейін қаттылыққа жетті, бұл олардың тозуға төзімділігін және беріктігін айтарлықтай арттырды.[3] Бұл мақаланың мақсаты-детонациялық бүрку әдісінің ерекшеліктерін сипаттау, оның негізгі артықшылықтары мен кемшіліктерін қарастыру, сондай-ақ ұнтақтар құрамы мен процесс параметрлерінің осы әдіспен алынған жабындардың физикалық-механикалық сипаттамаларына әсері туралы бар деректерді қорытындылау.

Материалдар және зерттеу әдістері. Детонациялық бүрку кезінде бүріккіш материалды қыздыру және жеделдету газ-оттегі отынының детонация өнімдерінің энергиясы есебінен жүзеге асырылады. Қаптау процесі келесі қадамдарды қамтиды:

Біріншіден, детонациялық зеңбіректің оқпанын жарылғыш газ қоспасымен толтыру;

Екіншіден, ұнтақты зеңбірек оқпанына беру;

Үшіншіден, бөшкедегі газ қоспасының жарылуы. [4]

Осы кезеңдердің әрқайсысы алынатын жабынның қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Бөлшектердің жоғары жылдамдығына байланысты (600-1000 м/с) детонациялық жабындар жоғары тығыздыққа ие. Бұл әдіс металдар мен олардың қорытпаларын, оксидтерді және карбид негізіндегі қатты қорытпаларды қоса алғанда, көптеген материалдарды шашыратуға мүмкіндік береді.

Детонациялық бүркудің артықшылықтарына мыналар жатады:

- жабынның жоғары адгезиясы (80-250 МПа);

- жабынның төмен кеуектілігі (0,5-1%);

-бүрку кезінде негізгі материалда бүріккіш бөліктің деформациясының және құрылымдық өзгерістердің болмауы;

-тозудан, коррозиядан және эрозиядан қорғау.

Детонация процесінде температура 3000-4000 С дейін жетуі мүмкін, бұл жабын бөлшектерінің еруіне және олардың бетіне сапалы жабысуына ықпал етеді. Бірақ жабынның температурасын процестің параметрлерін реттеу арқылы басқаруға болады, бұл негіздің қызып кету қаупін азайтады. Қаптау бетіне бірнеше рет қатарынан түсіріледі. Әр ату үшін жабынның қалыңдығы 5-8 мкм, секундына 4 ату. Бөлік кесу алдында манипулятор арқылы қозғалады. Тегістеуден кейінгі жабынның қалыңдығы 0,25-0,30 мм-ге дейін баруы мүмкін.

Жабын сипаттамаларына келетін болсақ, бүрку кезінде монолитті құрылым пайда болады, оның беріктігі бүріккіш материалдың беріктігімен салыстырылады. Мұндай жабындар жоғары тозуға төзімділікті, коррозияға төзімділікті, электр беріктігін, жылу қорғанысын және т.б. қоса алғанда, жақсы қорғаныс қасиеттеріне ие.

Детонациялық бүрку кезінде WC-Co-Cr сияқты ұнтақтар жоғары температураға дейін қызады және жоғары жылдамдықты соққы толқындарының әсеріне ұшырайды, бұл бірегей микроқұрылымның қалыптасуына ықпал етеді.

Вольфрам карбидінің (WC) бөлшектері жоғары қаттылықты сақтайды, бірақ детонациялық тозандануға тән жоғары температурада (3000-4000°C диапазонында) жартылай ыдырауға немесе толықтай ыдырауға ұшырауы мүмкін. Бұл микроқұрылымда вольфрам карбиді азайған аймақтардың пайда болуына әкелуі мүмкін. [5]

Детонациялық бүрку кезінде жоғары температураның әсерінен жабынның қаттылығы өзгеруі мүмкін. Осы әдіспен алынған WC-Co-Cr жабынының тозуға төзімділігі оның микроқұрылымына да байланысты. Детонациялық бүрку кезінде пайда болатын жабынның кедір-бұдырлығы ұнтақты беру жылдамдығы мен қысымы, сондай-ақ оның мөлшері сияқты процесс параметрлерімен анықталады. Кедір-бұдыр ұнтақ бөлшектерін төсемеге соғу арқылы пайда болады.

Вольфрам карбиді бөлшектерінің (WC) таралуын және олардың металл матрицасымен (Co немесе Cr) бірігуін СЭМ кескіндерінде жиі байқауға болады. Карбид бөлшектері жоғары жылдамдықты соққылардың әсерінен ішінара деформациялануы мүмкін, бұл олардың микроскопиялық деңгейдегі беріктік пен қаттылық сияқты кейбір қасиеттерін жоғалтуына әкеледі. Микросызаттар мен ақаулардың пайда болуы да көрінуі мүмкін, бұл жабынның тозуға төзімділігі мен беріктігін төмендетеді. Оның ішінде WC бөлшектерінің ыдырау аймақтары байқалады, олар жабын процесінде жоғары температура орындарында аз қатты фазалар түзеді. СЭМ мәліметтері бойынша, WC-Co-Cr ұнтақ жабындарының кеуектілігі төмен, әдетте 0,5-1% аралығында.

Детонациялық бүрку арқылы алынған WC-Co-Cr жабындары осы процеске тән жоғары қысым мен температураның арқасында төсеменде жақсы адгезияға ие. Al_2O_3 -NiCr ұнтақ жабындарымен салыстырғанда, детонациялық бүрку арқылы алынған WC-Co-Cr жабындары температура, қысым, бүрку жылдамдығы және ұнтақ құрамы сияқты параметрлерге байланысты ерекше сипаттамаларға ие болады.

Al_2O_3 және NiCr ұнтақтарын біріктіру жоғары температурада жұмыс істейтін бөлшектерді, сондай-ақ металл өндеуге арналған абразивті материалдарды қорғау үшін кеңінен қолданылатын жабындарды жасауға мүмкіндік береді.

Алюминий оксиді (Al_2O_3) — қатты, берік және химиялық әсерге төзімді материал. Детонациялық бүрку кезінде Al_2O_3 төсеменге жоғары адгезиясы бар тығыз аморфты немесе поликристалды жабындарды құрайды. NiCr негізіндегі жабындар жоғары тотығу мен коррозияға төзімділігімен ерекшеленеді, бұл оларды жоғары температура мен ауыр жүктемелер жағдайында жұмыс істеуге өте ыңғайлы етеді. Алюминий оксиді Мооса шкаласы бойынша шамамен 9 қаттылыққа ие, бұл оны жабын алу үшін қолданылатын ең қатты материалдардың біріне айналдырады. NiCr жабынының қаттылығы қорытпаның құрамына және қолдану температурасына байланысты: мысалы, таза никельдің қаттылығы Мооса шкаласы бойынша шамамен 4-ке тең, бірақ хромды қосу қаттылықты 6-7-ге дейін арттыра отырып, бұл сипаттаманы айтарлықтай арттырады.[6]

Детонациялық бүрку арқылы алынған Al_2O_3 жабындары жоғары қаттылықпен және төмен үйкеліс коэффициентімен сипатталады. Мұндай жабындардың кедір-бұдырлығы қысым, температура және бүрку жылдамдығы сияқты әртүрлі процесс параметрлеріне байланысты және әдетте 1-5 мкм аралығында өзгереді, бұл көптеген қолданбалар үшін оңтайлы.

Детонациялық бүрку арқылы алынған NiCr жабындары қорытпаның құрамына және бүрку жағдайларына байланысты жоғары кедір-бұдырлыққа ие болуы мүмкін. Минималды кедір-бұдырлықты алу үшін жылтырату немесе тегістеу сияқты қосымша қадамдар жиі қолданылады. Әдетте көптеген талаптарды қанағаттандыратын кедір-бұдырлық 5-10 мкм құрайды.

Al_2O_3 -NiCr-мен салыстырғанда Cr_3C_2 -NiCr ұнтағымен алынған жабындар хромкарбидтердің (Cr_3C_2) болуына байланысты қаттылық пен төзімділікке ие. Жабындар ыстыққа төзімді, өйткені хром карбиді жоғары температурада да құрылымы мен механикалық қасиеттерін сақтай алады (900-1000°C дейін). Детонациялық бүрку процесінде жоғары қысым мен температураның арқасында жабынның төсеменге адгезиясы жоғары. Адгезия 80-250 МПа аралығында болуы мүмкін, бұл оларды жүктемелерге төзімді етеді. Детонациялық бүрку кезінде Cr_3C_2 -NiCr ұнтақтары кеуектілігі төмен жабындарды құрайды (әдетте 1% - дан аз), бұл олардың жоғары беріктігіне ықпал етеді. Қысым мен температура сияқты бүрку параметрлері өзгерген кезде кеуектілік жоғарылауы мүмкін. [7]

WC-Ni-Cr ұнтағынан алынған жабындар хромның қосылуына байланысты жоғары қаттылықпен, тозуға төзімділікпен және жоғары температуралы тотығуға жақсы төзімділікпен сипатталады. Құрамындағы Хром абразивті тозудан және жоғары температураның әсерінен қорғауды едәуір арттырады. Мұндай жабындар коррозияға төзімділігі жоғары және тотығуға жақсы төзімділікке ие. Олар төсеменге жақсы адгезияны қамтамасыз етеді, бұл жабынның жоғары тығыздығы және бөлшектер арасындағы байланыстың жақсаруы арқылы қол жеткізіледі.

WC-Ni-Cr ұнтақтарынан алынған жабындарда СЭМ вольфрам карбиді бөлшектерінің таралуын, сондай-ақ хром мен никельдің таралуын көрсетеді. WC бөлшектері пішіні мен қаттылығын сақтайды, бірақ WC-Co-Cr жабындарына қарағанда ыдырауға бейім емес, бұл жабынның қаттылығын жоғарылатады. СЭМ-де WC бөлшектерінің нақты шекараларын анықтауға болады және олар кристалдық құрылымын сақтайды, бұл жабынның жоғары температураға төзімділігін көрсетеді.

Өз кезегінде, WC-Ni ұнтағының қаттылығы мен тозуға төзімділігі біршама төмен. Құрамында хромның болмауы оның қорғаныс сипаттамаларын төмендетеді, сонымен қатар жоғары температуралық тозуға төзімділікті төмендетеді. WC-Ni жабынының коррозияға төзімділігі WC-Ni-Cr-ге қарағанда төмен, бұл оны химиялық әсерлерден және тотығудан аз қорғайды. Осыған қарамастан, оның адгезиясы жақсы, бірақ ол құрамындағы хромы бар жабындарға қарағанда төмен болуы мүмкін. [8]

Қорытынды. Детонациялық бүрку әдісімен әр түрлі ұнтақтарды қолдану арқылы алынған жабындар әртүрлі сипаттамаларға ие, оларды жабынға байланысты таңдауды анықтайды. WC-Co-Cr және WC-Ni-Cr жабындары вольфрам карбидтері мен хром қоспасының арқасында жоғары тозуға төзімділікті, ыстыққа төзімді және коррозияға төзімді қасиеттерді көрсетеді. WC-Ni жабындары жақсы механикалық қасиеттер мен тозуға төзімділікті көрсетеді, бұл оларды түрлі жұмыс жағдайлары үшін жақсы таңдау жасайды. Al_2O_3 -NiCr жабындары жоғары температурада ыстыққа төзімділік пен химиялық төзімділікті қамтамасыз етеді, бірақ олардың тозуға төзімділігі мен механикалық беріктігі карбидті жабындарға қарағанда біршама төмен болып келеді. Cr_3C_2 -NiCr жабындары хром мен карбидтердің қосындысы арқасында жоғары тозуға және жоғары температурадағы төзімділікке ие, бұл оларды механикалық және термиялық жүктемелер жағдайында қорғаныш ретінде өте ыңғайлы етеді. Бұл жабындардың әрқайсысы қажетті сипаттамаларға байланысты өз қолданылуын табады. Детонациялық бүрку арқылы алынған жабындарды талдау үшін СЭМ-ды қолдану олардың микроқұрылымын нақты зерттеуге және кеуектілік, адгезия және бөлшектердің таралуы сияқты маңызды сипаттамаларды анықтауға мүмкіндік береді. Детонациялық бүрку әдісі жабындардың жоғары тығыздығы мен адгезиясына қол жеткізуге мүмкіндік береді, бұл оларды ауыр жұмыс жағдайында әртүрлі бөлшектерді қорғауда тиімді етеді.

Әдебиеттер тізімі

1. Williams, S. L., Baddour, A. L., Gray, K. L. H. R., Townsend, P. D. (2003). Detonation Gun Spraying of WC-Co Coatings: Influence of Process Parameters on Microstructure and Properties. *Surface and Coatings Technology*.
2. "Detonation Gun Spraying of NiCr Coatings: Influence of Process Parameters on Microstructure and Properties" [Lopez et al., 2022]
3. "Microstructure and Wear Resistance of Detonation Sprayed Al_2O_3 -NiCr Coatings" (Santos et al., 2009)
4. В.Ю. Ульяницкий, М.В.Ненашев, В.В.Калашников, И.Д. Ибатуллин, С.Ю.Ганигин, К.П.Якунин, П.В.Рогожин, А.А.Штерцер. Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий// Машиностроение.- Т.12, №1(2), 2010.
5. Я.С. Дружнова. Развитие методов газотермического напыления упрочняющих покрытий на основе карбидов вольфрама и хрома (обзор)// Защитные и функциональные покрытия, Труды Виам 10 (116) 2022.
6. С.Ж.Алоидинов, Л.И.Тилпоев, Хамидов Д.Г. Исследование показателей отработанного оксида алюминия//Химическая технология. - №5 (86) С.2-3,2021.
7. M.Maulet, Zh.B.Sagdoldina, B.K.Rakhadilov, N.E.Berdimuratov. Structure and mechanical properties of the Ni-Cr-Al coating obtained by detonation spraying method// Технические науки. - №2 (6),2022.
8. В.В. Сирота, С.В.Зайцев, Д.С.Прохоренков, М.В.Лимаренко, А.С.Чуриков. Исследование трибологических характеристик композиционных покрытий на основе никеля, формируемых с использованием детонационного газотермического напыления// «Горная промышленность» 5S/2024
9. J. Borowiecka-Jamrozek. Detonation-sprayed WC-12%Co and WC-17%Co diamond-impregnated segments// al. Tysiąclecia PP 7, 25-314 Kielce, 2014.
10. М.В.Ненашев, С.Ю.Ганигин, А.Н.Журавлев, А.С.Дьяконов, С.А.Белокоровкин, Д.Ю.Карякин. Перспективные технологии, свойства и применение детонационных покрытий// Авиационная и ракетно- космическая техника, №3 (27), 2011.

МРНТИ 29.19.22

А.Е.Макаренко¹, И.С.Кульбакин², Т.Д.Перевалов³, А.К.Кузнецова⁴, Л.И.Квеглис⁵, М.Б.Лесков⁶, Г.У.Ерболатова⁷

Восточно-Казахстанский университет имени С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹ E-mail: santerxenon@gmail.com

² E-mail: p3ck.dzzy@gmail.com

⁵ E-mail: kveglis@list.ru

Восточно-Казахский технический университет имени Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

³ E-mail: tim03pereval0407@gmail.com

⁷ E-mail: e.gulnara77@mail.ru

⁴Томский государственный университет, г. Томск, Россия

E-mail: anna_drozdova709@mail.ru

⁶Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

E-mail: leskovmb@gmail.com

АСҚЫН ПЛАСТИКАЛЫҚ НИКЕЛЬДІ ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ СВОЙСТВА СВЕРХПЛАСТИЧНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ PROPERTIES OF SUPERPLASTIC NICKEL-CONTAINING ALLOYS

Аннотация. Работа посвящена сравнению структуры и свойств сплавов 47ХНМ, 40ХНЮ и 67КН5Б, 36НХТЮ, обладающих сверхпластичностью. Показано, что в межзеренных межграницных прослойках в сплавах 40ХНЮ, 47ХНМ, 67КН5Б, 36НХТЮ при сверхпластической деформации формируется системы тетраэдрически плотноупакованных кластеров со структурами Франка-Каспера. Использование кластерных моделей позволяет объяснить появление ферромагнитных свойств в сверхпластичных материалах благодаря изменению электронной плотности. Качественное согласие с экспериментом подтверждается расчетом спектров спин-поляризованных электронов, выполненных для кластерных структур. Природа сверхпластичности может быть связана с зарождением акустических плазмонов при механических нагрузках в никельсодержащих сплавах.

Ключевые слова: Сверхпластичность, структуры Франка-Каспера, магнитные свойства, акустические плазмоны, электронная структура никельсодержащих сплавов.

Введение. Сверхпластичность представляет собой уникальное свойство материалов, позволяющее им деформироваться до экстремально высоких степеней растяжения (до 1000% и более) без разрушения. Это явление активно исследуется в никельсодержащих сплавах благодаря их перспективным механическим и функциональным характеристикам [1]. В основе сверхпластичности лежат сложные процессы на нано- и атомарном уровнях, включая формирование кластерных структур, фазовые переходы и взаимодействие электронов через плазмонный резонанс [2]. Данная работа рассматривает ключевые аспекты сверхпластичности с акцентом на кластерную наноструктуру кристаллической решетки и плазмонные эффекты. Особое внимание уделяется корреляции атомной и электронной структуры с магнитными свойствами. Обсуждается возможность применения таких материалов [3].

Общие сведения о никеле и сверхпластичности. Никель является ферромагнитным металлом и относится к материалам коррелированной системы [4]. Сплавы на основе никеля обладают рядом уникальных свойств, в числе которых особое место занимает сверхпластичность [5]. Это явление связано с возможностью материала изменять свою структуру под воздействием внешних сил, сохраняя при этом целостность [6]. Сверхпластичность позволяет изготавливать сложные детали методом суперпластической формовки, что делает никельсодержащие сплавы востребованными в различных отраслях промышленности [7]. Плазмонный резонанс и спиновые акустические поверхностные плазмоны (SASP). В работе [8] приводятся доказательства существования акустических поверхностных плазмонов (ASP) в Ni(111). Исследования с использованием рассеяния атомов He и Ne показали связь ASP с фононами внутри фононного континуума, спроецированного на поверхность [9]. Анализ, подкрепленный самосогласованным расчетом функции отклика поверхности на столкновения атомов и динамики поверхностных фононов первого принципа Ni(111), показал, что в Ni(111) ASP возникают из состояния поверхности Шокли с преобладающим спином [10]. Это означает, что они являются коллективными колебаниями поверхностных электронов с одинаковым спином, представляя собой новый вид коллективной квазичастицы – спиновый акустический поверхностный плазмон (SASP).

Материалы и методы исследования. Образцы сплава 47ХНМ имели стандартный химический состав: 47%-Cr, 5%-Mo, 48%-Ni были прокатаны на 50%, и затем подвергнуты отжигу в муфельной печи при 700°C. Затем партия образцов была закалена от 1250°C (2 мин) и подвергнута старению при 700 °C.

После этого образцы подвергали СПД при 950 °С.

Образцы сплава 40ХНЮ вакуумной индукционной плавки. Содержание основных элементов в сплаве составило (% по массе): Cr 39,5; Al 3,75; C 0,015, остальное Ni. Пластины толщиной 0,3 мм полученные после обработки (закалка 1250 °С, прокатка 90%, старение при 700 °С) были подвергнуты сверхпластическому растяжению при температуре 1000 °С. Относительное удлинение δ после разрыва составило 400%.

Сплав 67КН5Б подвергали закалке от 950 °С (10 мин) + деформация со степенью обжатия 90% + СПД ($t=870$ °С); относительное удлинение составляло до 1000%.

Исследования микроструктуры образцов осуществляли на просвечивающем электронном микроскопе с микроанализатором. Фазовый состав сплава определяли рентгеноструктурным методом на дифрактометре «Bruker» с использованием излучения меди.

Результаты и их обсуждения. В никельсодержащих сплавах, таких как 40ХНЮ, 47ХНМ, 67КН5Б, при сверхпластической деформации (СПД) формируется межзеренный межграницный слой, представляющий собой систему кластеров. [13] Эти кластеры формируются на основе кристаллических решеток базовых твердых растворов с добавлением атомов легирующих элементов в отдельные части кластеров. Механизм смещения атомов при сверхпластической деформации может изменять удельный атомный объем, что обеспечивает демпфирующий эффект и адаптацию структуры к СПД.

Межзеренные границы и жидкоподобная фаза. При пластической деформации в никельсодержащих сплавах формируется жидкоподобная интерметаллидная фаза на межзеренных границах. Эта фаза состоит из кластеров атомов, которые могут адаптироваться к внешним нагрузкам за счет смещения типа сдвиг-поворот [14]. Межзеренная жидкоподобная фаза снижает вязкость на границах зерен, облегчая их перемещение относительно друг друга и обеспечивая равномерное распределение напряжений. Это позволяет материалу растягиваться без образования трещин даже при значительных степенях деформации.

Фазовые переходы при сверхпластичности. Фазовые переходы играют ключевую роль в механизме сверхпластичности. При нагреве материала до температуры выше 0,5 от его абсолютной температуры плавления происходит динамическая рекристаллизация. Этот процесс сопровождается уменьшением размера зерен и увеличением доли высокоугловых границ зерен (HAGBs), которые способствуют зернограничному скольжению. С помощью электронной микроскопии высокого разрешения было проиллюстрировано наличие тетраэдрической плотной упаковки атомных кластеров со структурой типа 9R [15]

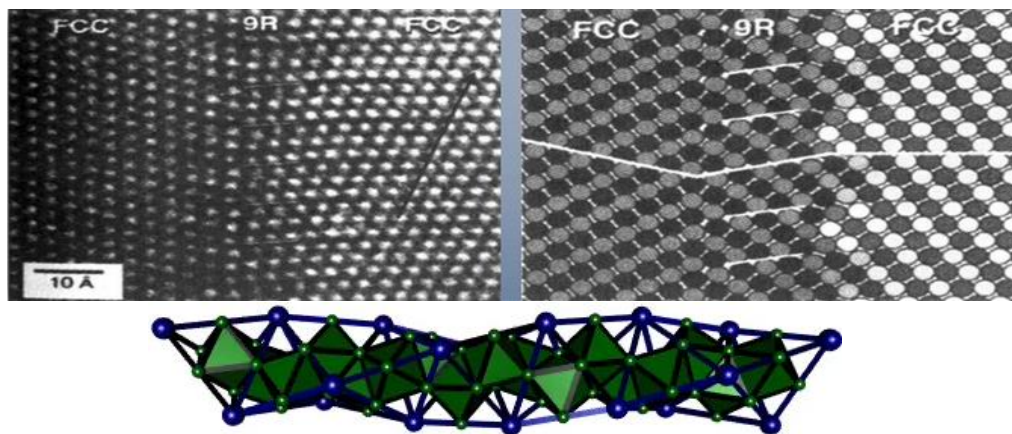


Рисунок 1. Модель плотной упаковки тетраэдров в межзеренной границе, предложенная на основе ПЭМ и кластерная 3D-модель плотной упаковки октаэдров и тетраэдров

В никельсодержащих сплавах фазовые переходы также связаны с образованием вторичных фаз, таких как Cr-Mo-Ni или Al_3Ni . Эти фазы стабилизируют мелкозернистую структуру, предотвращая рост зерен при высоких температурах и улучшая механические свойства материала.

Электронно-микроскопические исследования показывают наличие прерывистого выделения плотноупакованной нанокластерной Р-фазы – Cr-Mo-Ni со сфероидизацией. Модель плотной упаковки тетраэдров в межзеренной границе, предложенная на основе ПЭМ, подтверждает кластерную структуру и ее роль в обеспечении сверхпластичности.

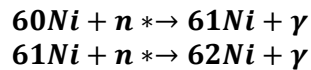
Механизм сверхпластичности. Основным механизмом сверхпластичности является зернограничное скольжение (Grain Boundary Sliding, GBS), при котором зерна перемещаются относительно друг друга без разрушения структуры материала. Этот процесс включает:

- Сдвиг и поворот зерен, что обеспечивает равномерное распределение напряжений.
- Диффузию атомов вдоль межзеренных границ для компенсации локальных напряжений.
- Динамическую рекристаллизацию, которая способствует образованию мелкозернистой структуры.

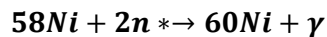
Изменение удельного атомного объема при смещении атомов внутри кластеров обеспечивает демпфирующий эффект и адаптацию структуры материала к внешним нагрузкам.

Изотопный состав и ядерные реакции. Механизм процесса. Захват нейтрона ядром (n, γ -реакция) происходит, когда нейтрон поглощается ядром, увеличивая его массовое число на единицу. Избыточная энергия высвобождается в виде гамма-кванта (γ)

Согласно изотопному анализу, после достаточно долгой работы реактора из изотопов никеля остается в основном Ni-62. Экзотермические ядерные реакции, такие как:



и реакция:



являются важными. В этих реакциях n^* обозначает «мягкий нейтрон», представляющий собой квазинейтрон, захват которого приводит к образованию стабильных изотопов.

Магнитные свойства и сверхпластичность. Природа появления магнитных свойств в сплавах 40ХНЮ и 47ХНМ, обладающих сверхпластичностью, может быть связана с изменением межатомных расстояний и, соответственно, с изменением плотности электронных состояний. Расчеты плотности спин-поляризованных электронных состояний для шестиатомных октаэдрических кластеров различных металлов показали, что намагниченность на атом составляет 0.52 μB для ГЦК никеля и 0.67 μB для ОЦК хрома.

Изменения магнитных свойств при пластической деформации указывают на то, что процессы, происходящие на атомном уровне, оказывают существенное влияние на макроскопические характеристики материала.

Сравнение экспериментальных данных, полученных при исследовании структур 36НХТЮ, 47ХНМ, 40ХНМ, 67КН5Б методами рентгеноструктурного анализа и дифракционной электронной микроскопии выявило формирование протяженных кластерных плотноупакованных наноструктур в зонах локализации пластической деформации. На основании расшифровки картин дифракции электронов и рентгеновских лучей предлагаются 3D-модели кластерной структуры межзеренных границ в сплавах. Например, структура 47ХНМ представляет собой систему октаэдрических кластеров, которые формируются на основе ОЦК-решетки хрома с добавлением атомов никеля в определенные ее узлы. В сплавах на основе никеля малые энергетические возбуждения способны инициировать образование плазмона. Плазмонный резонанс приводит к локальным энергетическим флуктуациям. Эти флуктуации способствуют перераспределению электронной плотности, что, в свою очередь, влияет на межатомные связи.

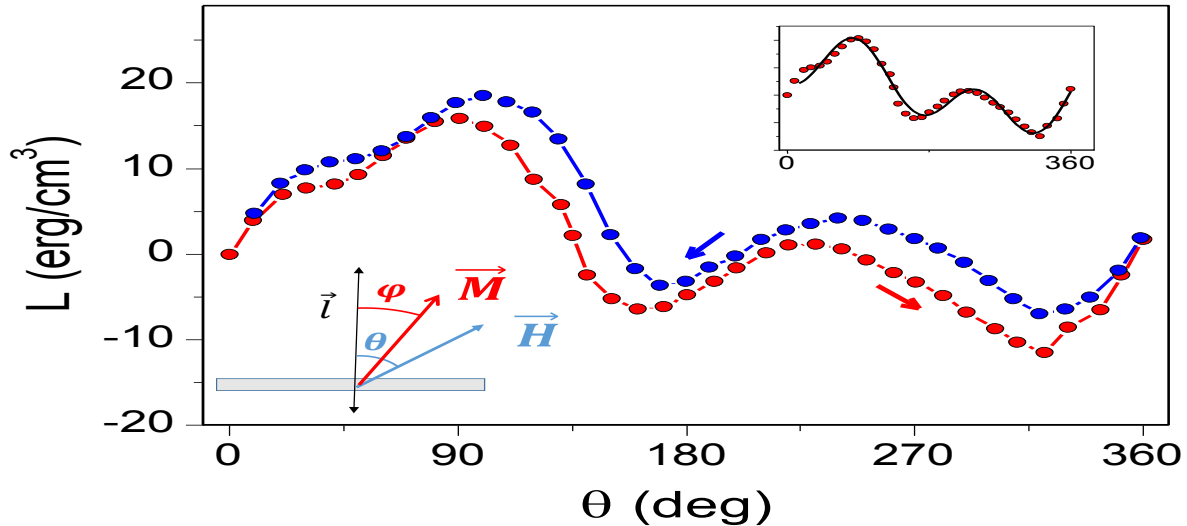


Рисунок 2. Крутящий момент, действующий на образец сплава 40ХНЮ при различных направлениях поля. На вставке – подгонка экспериментальных данных уравнением

$$E(\theta, \varphi) = -M_s H \cos(\theta - \varphi) - K_1 \cos(\varphi - \varphi_1)^2 - K_0 \cos(\varphi - \varphi_0)$$

где M_s – намагниченность насыщения; K_1 , K_0 – константы одноосной и однонаправленной анизотропии, соответственно; φ_1 , φ_0 – углы, соответствующие направлению осей анизотропии.

Предлагаются расчёты плотности спин-поляризованных электронных состояний, позволяющие объяснить природу появления ферромагнетизма в этих сплавах.

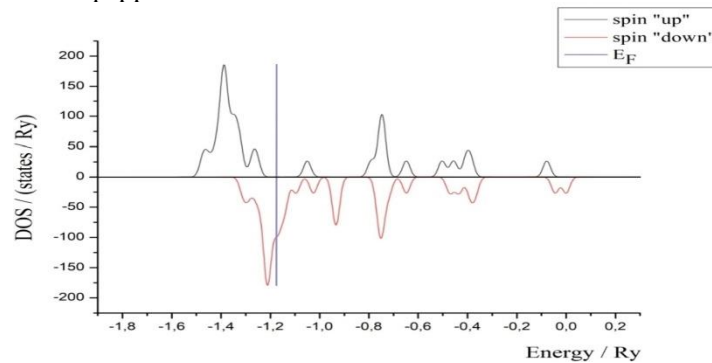


Рисунок 3. Расчет спин-поляризованных электронных состояний для октаэдрического кластера никеля.

Применение сверхпластичных никельсодержащих сплавов. Сверхпластичные никельсодержащие сплавы находят применение в различных отраслях:

- Авиационная промышленность: изготовление сложных деталей методом суперпластической формовки.

- Автомобилестроение: создание легких и прочных конструкций.
- Энергетика: производство компонентов для турбин и других высокотемпературных устройств.
- Медицинская техника: изготовление имплантатов и других медицинских устройств.

Использование этих материалов позволяет снизить затраты энергии при обработке благодаря их способности деформироваться при относительно низких температурах (400–480 °C), а также обеспечивает высокую точность и качество изготавливаемых деталей.

Обобщенные соотношения неопределенностей и кластерные кинетические схемы (ККС). Согласно обобщенным соотношениям неопределенностей для энергии E и времени t Шредингера – Робертсона:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar / (2\sqrt{1-r_c^2})$$

где r_c – коэффициент корреляции. Из этого соотношения следует, что обычные соотношения Гейзенберга относятся к некоррелированным состояниям (при $r_c = 0$). Напротив, для $r_c \rightarrow 1$ при конечном

значении неопределенности времени Δt величина неопределенности энергии ΔE может превысить любое наперед заданное значение.

Допуская существование ККС, способствующих туннелированию в случае действия НЭМИ (неоднородных электромагнитных импульсов), можно предположить механизм захвата ядром энергии ΔE изоэлектрон-изопозитронной пары, способной переходить из виртуального состояния в состояние с большим временем жизни за счет небольшой доли от полной энергии Епол импульса НЭМИ.

Заключение. Сверхпластичность в никельсодержащих сплавах представляет собой сложный комплекс явлений, обусловленных наноструктурными особенностями, фазовыми переходами и электронными процессами. Кластерная система упаковки атомов, жидкоподобная межзеренная фаза и плазмонный резонанс играют ключевую роль в обеспечении уникальных механических свойств этих материалов. Дальнейшие исследования в этой области позволят разработать новые материалы с улучшенными характеристиками и расширить их применение в различных отраслях промышленности.

Благодарности. Авторы благодарят профессора Д.Е. Ерболатулы за любезно предоставленные образцы.

Список литературы

1. Кащенко М.П., Кащенко Н.М. Низкотемпературный ядерный синтез: введение в проблему и ее концептуальное решение // УГЛТУ. – Екатеринбург, 2022. – 180 с.
2. Benedek G., Bernasconi M., Campi D., Silkin I.V., Chernov I.P., Silkin V.M., Chulkov E.V., Echenique P.M., Toennies J.P., Anemone G., Al Taleb A., Miranda R., Farias D. Evidence for a spin acoustic surface plasmon from inelastic atom scattering // Scientific reports. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 1506
3. Кащенко М.П., Кащенко Н.М. Низкотемпературный ядерный синтез: введение в проблему и ее концептуальное решение // УГЛТУ. – Екатеринбург, 2022. – 180 с.
4. Tanaka K. Plasmon Resonance in Metallic Nanostructures // Physical Review B. – 2018. – Vol. 97, No. 12. – P. 125410.
5. Lee S. et al. Correlated Electron Systems in Nickel-Based Alloys // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32, No. 45. – P. 2005312.
6. Johnson M. Magnetic Properties of Transition Metals // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 420. – P. 1-10.
7. Wang Y. Superplasticity in Nickel Alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 700. – P. 123-130.
8. Chen L. Deformation Mechanisms in Metals // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 181. – P. 423-435.
9. Zhang H. Industrial Applications of Superplastic Alloys // Materials Today. – 2021. – Vol. 47. – P. 78-85.
10. Benedek G., et al. Evidence for a Spin Acoustic Surface Plasmon // Physical Review Letters. – 2021. – Vol. 126, No. 2. – P. 026801.
11. Silkin I.V., et al. Phonon-Plasmon Interactions in Ni(111) // Surface Science. – 2020. – Vol. 693. – P. 121540.
12. Chernov I.P., et al. Shockley Surface States in Nickel // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – Vol. 31, No. 35. – P. 355001.
13. Anemone G., et al. Cluster Structures in Metallic Alloys // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, No. 3. – P. 456.
14. Панин В. Е. Солитоны кривизны как обобщенные волновые структурные носители пластической деформации и разрушения // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т.16. – № 3. – С.7–26.
15. Medin D.L., Foiles S.M., Cohen D.A., A dislocation-based description of grain boundary dissociation: Application to a 90° $\langle 110 \rangle$ tilt boundary. – 2001
16. Bernasconi M., et al., Berdijk-Coxeter Helices in Nanostructures // Nano Letters. – 2018. – Vol. 18, No. 8. – P. 5122-5128.
17. Campi D., et al., Intergranular Layers in Superplastic Deformation // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 187. – P. 310-315.
18. Al Taleb A., et al., Electron Microscopy of Cr-Mo-Ni Phases // Micron. – 2021. – Vol. 147. – P. 103055.
19. Farias D., et al., Tetrahedral Packing in Grain Boundaries // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13, No. 1. – P. 789..

МРНТИ 29.03.35

О.Н. Лис¹, Д.П. Козленко², С.Е. Кичанов³, Е.В. Лукин⁴, И.Ю. Зель⁵

Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия

¹E-mail: olis@jinr.ru²E-mail: denk@nf.jinr.ru³E-mail: ekich@nf.jinr.ru⁴E-mail: luvin@jinr.ru⁵E-mail: zel@jinr.ru

**ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМНЫҢ КВАЗИ ЕКІ ӨЛШЕМДІ МАГНИТТІК МАТЕРИАЛДАРДЫҢ КРИСТАЛДЫҚ ЖӘНЕ МАГНИТТІК
ҚҰРЫЛЫМДАРЫНА ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ КВАЗИДВУМЕРНЫХ
МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
THE EFFECT OF HIGH PRESSURE ON THE CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL
MAGNETIC MATERIALS**

Ван-дер-ваальсовы соединения с сохраняющимся дальним магнитным упорядочением в их двумерных формах в настоящее время являются одними из наиболее интересных объектов исследования в области физики конденсированного состояния. Особенностью ван-дер-ваальсовых соединений также является присущая им решетка типа «пчелиные соты», которая состоит из слабо связанных слоев. Свойства структуры ван-дер-ваальсовых соединений приводят к значительной чувствительности их физических свойств к внешним воздействиям, которые могут вызвать множество необычных явлений: зарядовое, орбитальное и спиновое упорядочения, сверхпроводимость, появление аномального эффекта Холла, скирмионные состояния, различные фазовые переходы и др., также важные для разработки, например, перспективных спинтронных устройств. Яркими представителями этого класса соединений являются бромид и хлорид хрома ($\text{CrBr}_3, \text{CrCl}_3$), в которых также наблюдается ряд необычных физических явлений, представляющих как фундаментальный, так и практический интерес.

По сравнению с другими экспериментальными методами, воздействие высокого давления является прямым методом контролируемого изменения магнитных взаимодействий за счет вариации межатомных расстояний и углов.

Проведение исследований при высоких давлениях дают уникальную возможность изучения взаимосвязи изменений структурных параметров кристалла с изменениями магнитной структуры, что необходимо для понимания природы и механизмов физических явлений, наблюдаемых в исследуемых объектах. Нейтронная дифракция в свою очередь предоставляет уникальную возможность исследовать одновременно кристаллическую и магнитную структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию кристаллической, магнитной структуры и колебательных спектров CrBr_3 и CrCl_3 в широких диапазонах температур и давлений. Детальные исследования кристаллической и магнитной структуры соединений проводились с помощью нейтронной дифракции на дифрактометре ДН-6 реактора ИБР-2 (ЛНФ, ОИЯИ, Дубна, Россия).

Исследования с помощью нейтронной дифракции CrBr_3 позволили обнаружить в области ниже $T_C = 37 \text{ K}$ отрицательное тепловое объемное расширение [1], а также аномальное поведение межатомных расстояний, углов и частот колебательных мод, что указывает на проявляющуюся сильную спин-решеточную связь. Воздействие высокого давления приводит к подавлению магнитного упорядочения, а полное подавление ФМ-состояния и магнитный переход либо в АФМ-состояние, либо в магнитно-неупорядоченное состояние ожидается при $P \sim 8,4 \text{ ГПа}$ [2].

Наши результаты также выявили значительные аномалии в поведении межатомных расстояний и углов с увеличением давления, что связано с переходом от исходной квазидвумерной структуры в трехмерную.

CrCl_3 демонстрирует постепенный структурный фазовый переход в ромбоэдрическую фазу при низких температурах, и АФМ-упорядочение также наблюдается при температуре ниже $T_N = 17 \text{ K}$. С увеличением давления происходит структурный переход из исходной моноклинной в ромбоэдрическую структуру. Также высокое давление приводит к значительному подавлению АФМ-упорядочения и возможному переходу к ФМ-упорядочению.

Работа поддержана грантом Объединения молодых ученых и специалистов (ОМУС) ОИЯИ, Дубна, Россия (грант №24-401-05).

Список литературы

1. Kozlenko D.P., Lis O.N., et al., Spin-induced negative thermal expansion and spin–phonon coupling in van der Waals material CrBr_3 // npj Quantum Mater. – 2021. – 6, 19. – 1-5.
2. Lis O., Kozlenko D., Kichanov S., Lukin E., Zel I., Savenko B., Structural, Magnetic and Vibrational Properties of Van Der Waals Ferromagnet CrBr_3 at High Pressure // Materials. – 2023. – 16, 454. – 1-10.

XFTA 29.19.13

Т. Қайсарұлы¹, А.Қ. Мақанова²

С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен қ., Қазақстан

¹ E-mail: kaisaruly@mail.ru² E-mail: makanova.01@bk.ru

**ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ҚОРЫТПАЛАРДЫ АЛУДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ӘДІСТЕРІН ТАЛДАУ
АНАЛИЗ СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ
ANALYSIS OF PROPERTIES AND METHODS FOR OBTAINING HIGH-ENTROPY ALLOYS**

Аңдатпа. Жоғары энтропиялық қорытпалар (ЖЭҚ) - беріктіктің, икемділіктің, коррозияға төзімділіктің және термиялық тұрақтылықтың бірегей үйлесімімен ерекшеленетін көп компонентті материалдардың инновациялық класы. Мақалада ЖЭҚ-тің негізгі сипаттамалары, олардың морфологиялық ерекшеліктері, механикалық қасиеттері, сондай-ақ сутегі энергетикасында қолдану перспективалары қарастырылған.

Түйінді сөздер: жоғары энтропиялық қорытпалар, механикалық қасиеттері, синтез, құрылымы.

Аннотация. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой инновационный класс многокомпонентных материалов, отличающихся уникальным сочетанием прочности, пластичности, коррозионной стойкости и термической стабильности. В статье рассмотрены основные характеристики ВЭС, их морфологические особенности, механические свойства, а также перспективы использования в водородной энергетике.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, механические свойства, синтез, структура.

Abstract. High-entropy alloys (HES) are an innovative class of multicomponent materials characterized by a unique combination of strength, ductility, corrosion resistance, and thermal stability. The article discusses the main characteristics of wind farms, their morphological features, mechanical properties, as well as the prospects for use in hydrogen energy.

Keywords: high-entropy alloys, mechanical properties, synthesis, structure.

Кіріспе. Жоғары энтропиялық қорытпалар (ЖЭҚ) басым элементінсіз көп компонентті материалдар болып табылады. Олардың бірегей құрылымы және араластырудың жоғары энтропиясы қатты ерітінділердің түзілуіне ықпал етіп, механикалық және пайдалану қасиеттерін жақсартады. Соңғы жылдары ЖЭҚ аэроғарыштық, энергетикалық және медициналық салалардағы әлеуетті қолдануларына байланысты өздеріне назар аударды.

Материалдар және зерттеу әдістері. ЖЭҚ қасиеттерін талдау үшін термодинамикалық параметрлерді, механикалық сипаттамаларды және синтез әдістерін зерттеу деректері пайдаланылды. ЖЭҚ алудың негізгі әдістері ретінде вакуумды доғалық балқыту, механикалық легирлеу, лазерлік плакация және ұшқын плазмалық агломерация (SPS) қарастырылады.

ЖЭҚ тұжырымдамасы небәрі 15 жыл бұрын пайда болды, бірақ қазірдің өзінде осы салаға үлкен қызығушылық танытатын 5000-нан астам ғылыми еңбектер жарияланды [1,2]. Жоғары араластыру энтропиясы қарапайым қатты ерітінділердің пайда болуына ықпал етеді және металлді аралық фазалардың түзілуін тежейді деп есептелді. Алайда, одан әрі зерттеулер ЖЭҚ-те кейбір жағдайларда қатты ерітінділер ғана емес, сонымен қатар күрделі көп фазалы құрылымдар, соның ішінде реттелген фазалар мен аморфты түзілімдер де пайда болуы мүмкін екенін көрсетті [3,4,5]. Бұл жоғары араластыру энтропиясы қорытпаның құрылымын анықтайтын жалғыз фактор емес екенін көрсетеді.

Жүйенің S энтропиясы аддитивті: таза элементтер үшін ол атомдардың жылу қозғалысымен анықталады. Қорытпаларда тербелмелі үлестерден басқа, атомдардың орналасуына және бос жұмыс орындарына байланысты конфигурациялық үлестер, сондай-ақ шағын магниттік және электронды үлестер қосылады. Нәтижесінде араластыру энтропиясы төрт компонентті қамтиды: конфигурациялық энтропия ($S_{\text{конф}}$), тербелмелі энтропия (S_v), магниттік энтропия (S_m) және электронды энтропия (S_e) [6].

Осылайша, араластыру энтропиясы:

$$\Delta S_{\text{араластыру}} = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e$$

Автордың айтуы бойынша [1], көп компонентті ЖЭҚ-те (бес немесе одан да көп элементтер) конфигурациялық араластыру энтропиясы басым болып, бос энергияны азайтады. Больцман гипотезасына сәйкес [7], энтропияның бір мольге өзгеруі ($\Delta S_{\text{араластыру}}$) молярлық концентрациясы тең n элементтерінен қатты ерітінді түзілгенде келесі теңдеу арқылы есептеледі:

$$S_{\text{араластыру}} = - k \ln w$$

мұндағы k - Больцман тұрақтысы ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹); w - мүмкін болатын түбегейлі әртүрлі үлестірімдердің саны тең болатын тең ықтимал микростаттардың саны:

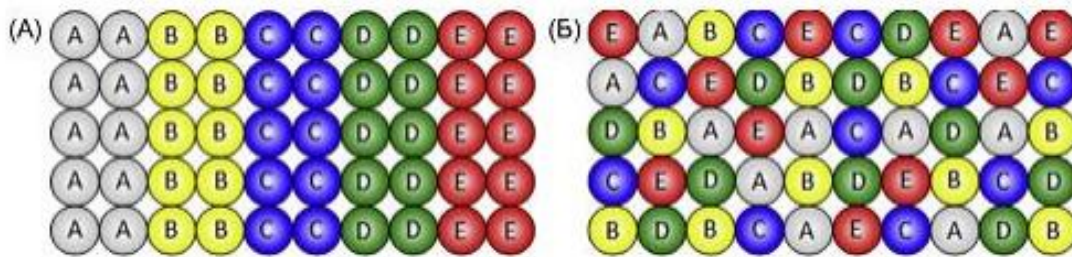
$$w = \frac{N!}{N_A!} \times N_B!$$

$NB=1,2,\dots,n$ үшін оңай есептеуге болады.

Осылайша, әр элементтің молярлық үлестері тең болған кезде, араластыру энтропиясы келесідей болады:

$$\Delta S_{\text{араластыру}} = -R \times \left(\frac{1}{n} \times \frac{\ln 1}{n} + \frac{1}{n} \times \frac{\ln 1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \times \frac{\ln 1}{n} \right) = -R \times \frac{\ln 1}{n} = R \times \ln n$$

мұндағы n - моль саны, R - газ тұрақтысы ($R = 8,314$ кДж/(кмоль·К)) [8]. 1-суретте бес компонентті эквиатомдық қорытпаның түзілуін көрсететін мысал келтірілген.



Сурет 1. (А) араластыруға дейінгі эквиатомдық қатынастағы бес компонент және (В) қарапайым қатты ерітінді түзілетін араластырудан кейінгі күй [8]

Қатты ерітінділердің түзілуіне және интерметаллидтердің басылуына жоғары энтропияның әсерін бағалау үшін араластыру энтальпиясының үлкен теріс мәндері бар элементтермен ЖЭҚ-ті қарастырған жөн. Қарапайым сөз тіркестерінің кішкентай теріс сөздері бар $\Delta H_{\text{араластыру}}$ және $\Delta S_{\text{араластыру}}$, өйткені құрамында бір негізгі элемент бар. Қосылыстар төменірек сипатталады $\Delta S_{\text{араластыру}}$ реттелген құрылымға байланысты, бірақ теріс сипатқа ие $\Delta H_{\text{араластыру}}$. Көп компонентті қатты ерітінділерде орташа теріс $\Delta H_{\text{араластыру}}$ кезде $\Delta S_{\text{араластыру}}$ мәні атомдық жұптардың алуан түрлілігіне байланысты максималды. Мысалы, NiAl (B2) интерметаллидінде толық реттелген кезде Ni-Al байланыстарының үлесі ретсіз қатты ерітіндіге қарағанда жоғары болады.

Кесте 1. Атом радиусы, электртерістігі, валенттілік электрондарының концентрациясы (ВЭК), қорытпаның құрамдас элементтерінің кристалдық құрылымы және балку температурасы. Деректер әдеби көздерден алынған [28].

Элемент	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V	Al	Cu
Атом радиусы, пм	125	128	126	124	127	134	143	128
Сдысу модулі, GPa	75	115	82	76	81	47	26	45
Полинг бойынша электртерісат	1.88	1.66	1.83	1.91	1.55	1.63	1.61	1.90
ВЭК	9	6	8	10	7	5	3	11
Кристалдық құрылым	ГОШ (T>422 °C) Гексагон (T>422 °C)	КОШ	КОШ (T>1394°C), ГОШ (911°C<T<1394°C), КОШ(T<911°C)	ГОШ	КОШ (T>1138°C), ГОШ (1087°C<T<1139°C), Аралас текше (T<911°C)	КОШ	ГОШ	ГОШ

Әдеби деректерді талдау термодинамикалық тәсіл ЖЭҚ-те құрылымдардың қалыптасуын әрдайым дәл болжай бермейтінін көрсетеді. Сондықтан Юм-Розери ережелері қосымша қолданылады [9]:

1. Атомдық радиустардың айырмашылығы $\leq 15\%$;
2. Бірдей кристалдық құрылым;
3. Бірдей валенттілік;
4. Электртерістілік айырмашылығы $\leq 0,2-0,4$.

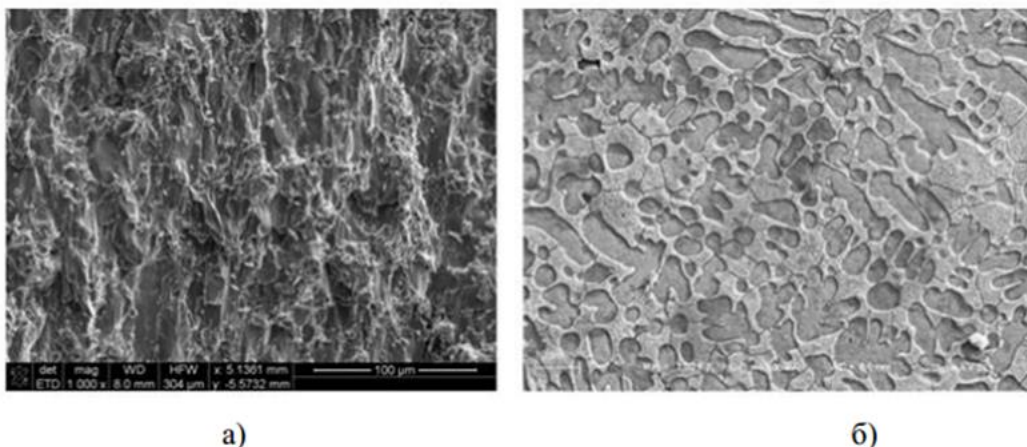
Олардың әрекетін НСС торымен CoCrFeNiMn қорытпасының мысалында қарастырайық [10]. Элементтердің сипаттамалары 1-кестеде келтірілген.

Кестені талдау ЖЭҚ-те қатты ерітінділерді болжау үшін Юм-Розери ережелерін қолдану торлары мен валенттілігі бірдей элементтерді таңдау қиындығына байланысты қиын екенін көрсетеді. Мысалы, осы Ережелерге сәйкес әртүрлі кристалдық құрылымдары бар Co-Cr-Fe-Ni-Mn қорытпасы көп фазалы құрылымды құруы керек еді.

ЖЭҚ алу әдістері дәстүрлі металлургиялық технологиялар мен ұнтақты металлургия мен механосинтездің заманауи әдістерін қоса алғанда, қажетті қасиеттер мен қолдану саласына байланысты. Микроқұрылымды және фазалық құрамды бақылау өте маңызды, өйткені олар механикалық, термиялық және сутегі сақтау сипаттамаларына тікелей әсер етеді.

Құю кең таралған әдіс болып қала береді, бірақ көп компонентті қатты ерітіндінің пайда болуы процесті қиындатады, бұл элементтердің таралуы мен ішкі кернеулердің біркелкі вызывстігін тудырады. Біртектілікті арттыру үшін бірнеше рет балқыту және салқындату жылдамдығын бақылау қажет, бірақ бұл қажетсіз фазалар мен ірі түйіршікті құрылымға әкелуі мүмкін.

Ең көп қолданылатын әдістердің бірі-вакуумды доғалық балқыту, онда таза металдар ($>99\%$) инертті газ атмосферасында бірнеше рет балқытылады және балқытылады. Бұл біркатар зерттеулерде расталған жоғары химиялық біртектілікке қол жеткізуге мүмкіндік береді [11-14].



Сурет 2. Қорытпа құймалары бетінің СЭМ көмегімен алынған суреттері: а) CrNbVTiZr б) $\text{FeCoCuNiSn}_{0.5}$ [15]

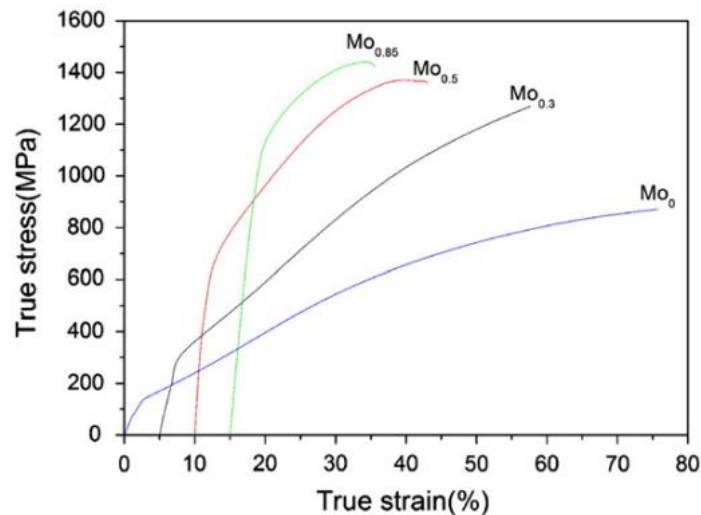
2-суретте вакуумды-доғалы балқыту нәтижесінде алынған құйма бетінің салмағы бейнеленген. Беттің кеуектілігі мен кедір-бұдырлығы бар екенін көруге болады, сондықтан құрылымды жақсарту үшін ыстық изостатикалық престоу (гипс) қолданылады [15]. Қорытпалардың қасиеттеріне балқымалардың саны, салқындату әдісі (ауа немесе су), салқындату жылдамдығы және басқа параметрлер әсер етеді.

Зерттеулер ЖЭҚ құрылымында қатты ерітінділерден күрделі көп фазалы қорытпаларға дейін айтарлықтай айырмашылықтарды анықтады.

CoCrFeNi және CoCrFeNiMn сияқты қарапайым ЖЭҚ жоғары икемділікке (шамамен 40%) және төмен кірістілікке (≈ 200 МПа) ие ретсіз FCC-торлы қатты ерітінділерді құрайды. Криогендік температурада олардың механикалық қасиеттері микродвойникацияны белсендіру арқылы жақсарады. Коррозиялық қасиеттерді зерттеу Co Cr Fe Ni 304L болатпен салыстырғанда коррозияға төзімділігі жақсырақ екенін көрсетті. Дегенмен, Cu қосылуы оның бөлінуіне және дендритті аймақ шекараларының селективті бұзылуына байланысты коррозияға төзімділігін төмендететін интердендритті қабаттардың пайда болуына әкеледі.

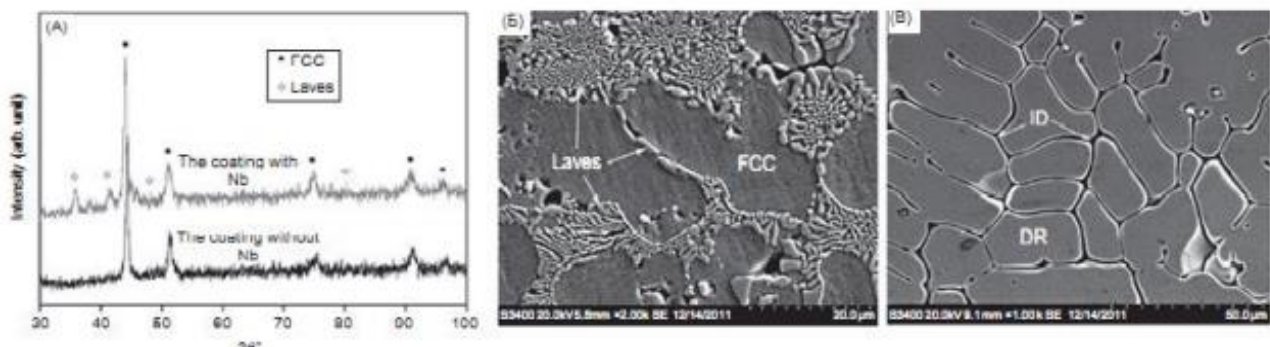
Жоғары энтропиялы металларалық қорытпаларға FCC фазасынан, R фазасынан, σ фазасынан және Лавес фазасынан тұратын микроқұрылымы бар $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ жүйесі жатады. Ті допингі қаттылықты 75% - ға (515 HV-ге дейін) арттырады, қаттылықты қатайту және қайталама фазаларды оқшаулау арқылы. Ұқсас әсер CoCrFeNiMo_x қорытпасында да байқалады ($x = 0-0,85$) [16].

CoCrFeNi-ге Mo ($x = 0,3$) қосу Cr (28 ат.%) және Mo (22 ат.%) байытылған σ фазасының түзілуін тудырады. Mo ($x \geq 0,85$) мазмұнының одан әрі жоғарылауымен қосымша μ -фаза (Cr, Mo – 23 ат.% және 31 ат.% сәйкесінше) қалыптасады. Механикалық қасиеттерді зерттеу көрсеткендей, Mo концентрациясының жоғарылауы қорытпаның кірістілігін 136 МПа-дан 929 МПа-ға дейін арттырады, бірақ сынғыш фазалардың көлемдік үлесін арттыру арқылы оның икемділігін 75% - дан 21% - ға дейін төмендетеді.



Сурет 3. CoCrFeNiMo_x қорытпасын қысу сынақтарынан алынған кернеудің деформацияға тәуелділік қисықтары [16]

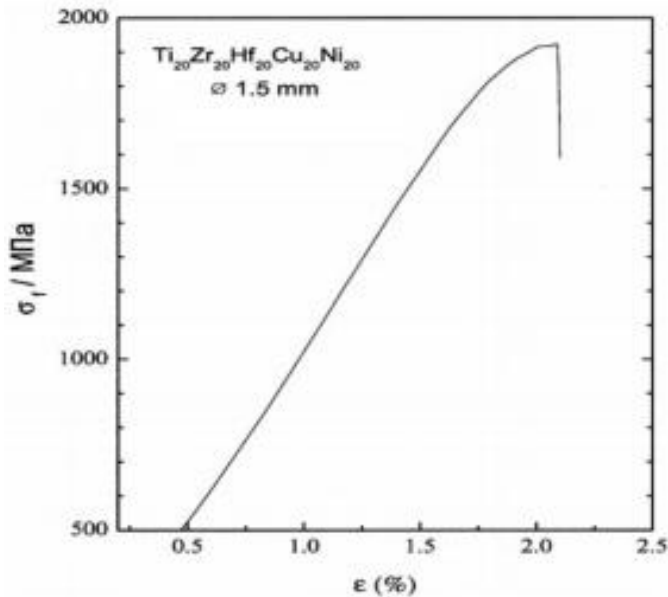
Кунсе және бірлескен авторлар [17] ұнтақтардың лазерлік агломерациясынан алынған CrFeNiTiVZr қорытпасын зерттеді. 1000°C (24 сағ) күйдіру химиялық біртектілікті жақсартып, C14 басым Лавес фазасы және аз α -Ti бар екі фазалы құрылымды қалыптастырды. Ченг және бірлескен авторлары [18] CoCrCuFeNiNb жабынын плазмалық доғалық бүрку әдісімен жасады. Nb болмаса, ол бір фазалы ГОШ құрылымына ие болды, ал Nb -мен бірге Лавес фазасы (CoCr)Nb пайда болды (4-суретті қараңыз). Nb қосу жабынның қаттылығын, Юнг модулін, тозуға төзімділігін және коррозияға төзімділігін арттырды.



Сурет 4. (А) CoCrCuFeNi және CoCrCuFeNiNb қорытпасының жабындарының дифрактограммалары мен микрографтары, (Б) CoCrCuFeNiNb, және (В) CoCrCuFeNi [18]

AlCrMoTaTiZr [19] сияқты аморфты ЖЭҚ ретсіз құрылымға ие. Магнетронды бүрку арқылы алынған бұл қорытпа тегіс қабықша түзеді (кедір-бұдырлығы 0,2 нм). Ол жоғары қаттылықпен (11,2 Кпа), серпімділік модулімен (193 ГПа) және құрғақ жанасу кезінде үйкелісті азайтатын MoO₃ оксиді арқылы тозуға төзімділікпен сипатталады.

Зерттеуде [20] жылдам салқындату әдісімен TiZrHfCuNi ($\varnothing 1,5$ мм, L=50 мм) көлемді аморфты қорытпа алынды. Сығымдау сынақтары ($8,3 \times 10^{-4}$ с⁻¹) 1920 МПа беріктігін және бөлме температурасында 0,3% ұзартуды көрсетті.



Сурет 5. TiZrHfCuNi аморфты қорытпасының сығылу кезіндегі кернеу мен деформация қисықтары [20]

Осылайша, интерметаллидтер мен аморфты құрылымдарға негізделген жоғары энтропиялық қорытпалар жоғары беріктікке, қаттылыққа және тозуға төзімділікке ие, бірақ икемділігі төмен.

Нәтижелері және оларды талқылау. ЖЭҚ жоғары физикалық-механикалық қасиеттерді, соның ішінде жоғары беріктікті (~1000 МПа), қаттылықты (600-900 HV), коррозияға және термиялық төзімділікті көрсетеді. Олардың құрылымы бір фазалы қатты ерітінділерден интерметаллидті және аморфты қосындылары бар күрделі көп фазалы жүйелерге дейін өзгереді.

ЖЭҚ қатты ерітінділерді де, күрделі көп фазалы құрылымдарды да құра алады. CoCrFeNi және CoCrFeNiMn сияқты қарапайым ЖЭҚ жоғары икемділік пен коррозияға төзімділікті көрсетеді, бірақ олардың механикалық қасиеттері белгілі бір элементтерді (мысалы, Cu) қосқанда нашарлауы мүмкін. Құрамында Ti және Mo бар ЖЭҚ икемділіктің жоғалуымен, қаттылық пен беріктіктің жоғарылауын көрсетеді.

ЖЭҚ алу үшін дәстүрлі құю әдістері қолданылады, бірақ олар құрылымның гетерогенділігіне әкелуі мүмкін. Вакуумды доғалық балқыту және ұшқын-плазмалық агломерация (SPS) біртекті фазалық үлестіруді және жақсартылған механикалық қасиеттерді қамтамасыз етеді. Лазерлік плакация және реактивті магнетронды бүрку сізге тозуға және коррозияға төзімділігі жоғары қорғаныс жабындарын жасауға мүмкіндік береді.

Қорытынды. ЖЭҚ алу қасиеттері мен әдістерін талдау келесі қорытындылар жасауға мүмкіндік береді:

- ЖЭҚ олардың көп компонентті құрылымын тұрақтандыратын жоғары араластыру энтропиясына ие. Біртекті құрылымды алу үшін термодинамикалық параметрлерді, мысалы, балку температурасы мен компоненттердің арақатынасын ескеру қажет.

- ЖЭҚ морфологиялық құрылымдарының әртүрлілігі, оның ішінде текше және алтыбұрышты симметриясы бар кристалдық фазалар анықталды. Бұл механикалық және пайдалану қасиеттерінің бірегей үйлесімін қамтамасыз етеді: беріктік, қаттылық, термиялық және тозуға төзімділік, сондай - ақ жоғары коррозияға төзімділік, бұл оларды экстремалды жағдайларда жұмыс істеуге перспективалы етеді.

- ЖЭҚ сорбциялық қабілетін арттыратын кеуекті құрылымы мен химиялық құрамына байланысты сутекті сақтауда әлеуетке ие. Олар төмен қысым мен температурада сутектің тез адсорбциясын, сондай-ақ жоғары гравиметриялық сыйымдылыққа (~4 масса) ықпал ететін десорбцияға арналған шағын энергетикалық тосқауылды қамтамасыз етеді. Және тұрақты тепе-теңдік қысымдарына (35 МПа дейін).

Алғыс. Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырады (BR24992854 Шығыс Қазақстан облысының тау-кен металлургия өнеркәсібінің тұрақты дамуын қамтамасыз ету үшін бәсекеге қабілетті ғылыми негізделген технологияларды әзірлеу және енгізу).

Әдебиеттер тізімі

1. Рогачев А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтروпийных сплавов //Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. – №. 8. – С. 807-841.
2. Yeh J. W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes //Advanced engineering materials. – 2004. – Т. 6. – №. 5. – С. 299-303.
3. Senkov O. N. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys //Intermetallics. – 2011. – Т. 19. – №. 5. – С. 698-706.
4. Chou H. P. et al. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys //Materials Science and Engineering: B. – 2009. – Т. 163. – №. 3. – С. 184-189.
5. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – Т. 561. – С. 1337-1339.
6. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. – 2009.
7. Swalin R. A. Thermodynamics of solids //(No Title). – 1972.
8. Murty B. S. et al. High-entropy alloys. – Elsevier, 2019.
9. Hume-Rothery W., Raynor G. V. The structure of metals and alloys. – Institute of metals, 1936. – С. 98-105.
10. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 375. – С. 213-218.
11. Senkov O. N. et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy //Journal of Materials Science. – 2012. – Т. 47. – С. 4062-4074.
12. Singh S. et al. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy //Acta Materialia. – 2011. – Т. 59. – №. 1. – С. 182-190.
13. Tang W. Y., Yeh J. W. Effect of aluminum content on plasma-nitrided Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys //Metallurgical and materials transactions A. – 2009. – Т. 40. – С. 1479-1486.
14. Ren B. et al. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 493. – №. 1-2. – С. 148-153.
15. Liu L. et al. Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn_x high entropy alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Т. 548. – С. 64-68.
16. Shun T. T., Chang L. Y., Shiu M. H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMox alloys //Materials Characterization. – 2012. – Т. 70. – С. 63-67.
17. Kuncce I., Polanski M., Bystrzycki J. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) //International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Т. 38. – №. 27. – С. 12180-12189.
18. Cheng J. B., Liang X. B., Xu B. S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings //Surface and Coatings Technology. – 2014. – Т. 240. – С. 184-190.
19. Cheng K. H. et al. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering //Thin Solid Films. – 2011. – Т. 519. – №. 10. – С. 3185-3190.
20. Ma L. et al. Bulk glass formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M= Fe, Co, Ni) alloys //Materials Transactions. – 2002. – Т. 43. – №. 2. – С. 277-280.

МРНТИ 29.19.15

Т.Д. Перевалов¹, К.В. Аюбаева², Л.И. Квеглис², Г.У. Ерболатова¹, А.И. Недобитков¹,
А.Б. Садиев¹, И. С. Кульбакин², Г.С. Бектасова², А.Г. Анисимов³, О.А. Масанский⁴

¹Восточно-Казахстанский Технический Университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: ajdarsadibekov@gmail.com

E-mail: a.nedobitkov@mail.ru

E-mail: tim03pereval0407@gmail.com

E-mail: e.gulnara_77@mail.ru

²Восточно-Казахстанский Университет им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: aubaevak@gmail.com

E-mail: p3ck.dzzjy@gmail.com

E-mail: bektasovags@mail.ru

E-mail: kveqlis@list.ru

³Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева, г. Новосибирск, Россия

E-mail: anis@hydro.nsc.ru

⁴Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: pi775@yandex.ru

СОКҚЫ ЖҮКТЕМЕ ӘСЕРІНЕН МЫСТЫҢ КҮЙІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ МЕДИ ПРИ УДАРНОЙ НАГРУЗКЕ FEATURES OF THE STATE OF COPPER UNDER IMPACT LOADING

Аннотация: Бұл жұмыста 780 м/с жылдамдықпен қозғалатын болат шармен соққыдан кейін мыс фольгада пайда болған мырыш бөлшектерін анықтау үшін сканерлеуші электронды микроскопия және микроанализ қолданылды. Мыс фольгасының деформациясы оның қалыңдығын екі есеге жуық қысқартқаны анықталды. Деформацияланған мыс фольгасының көлденең жарылған жерінде диаметрі шамамен 1 мкм болатын сфералық мырыш бөлшектері анықталды. Механикалық энергияның трансмутация энергиясына айналуы шар бетіндегі кедір-бұдыр нүктелер мен мыс фольга арасындағы адиабаталық әрекеттесу арқылы жүреді. Соққы толқындары арқылы ядролық өзгерістерді бастау жоғары энергияны қажет етпейді. Мыстың мырышқа айналуының физикалық табиғатын түсіндіру механикалық әсер ету кезінде акустикалық плазмондардың пайда болу позициясынан ұсынылады. Плазмондар электронды тығыздықтың тербелісі ретінде мыстың мырышқа ядролық түрленуін бастауы мүмкін.

Түйін сөздер: Мыс, мырыш, плазмон, трансмутация, микроанализ, трансформация, энергия

Аннотация: В данной работе для обнаружения частиц цинка, возникающих в медной фольге после удара стальным шариком, движущимся со скоростью 780 м/с использовали сканирующую электронную микроскопию и микроанализ. Обнаружено, что деформация медной фольги уменьшила ее толщину почти вдвое. В локальных областях поперечного разрыва деформированной медной фольги идентифицированы сферические частицы цинка диаметром около 1 мкм. Происходит преобразование механической энергии в энергию трансмутации посредством адиабатического взаимодействия между шероховатыми точками поверхности шарика и медной фольги. Для инициирования ядерных превращений при воздействии ударных волн не требуется высокой энергии. Предлагается объяснение физической природы трансмутации меди в цинк с позиции зарождения акустических плазмонов при механическом ударе. Плазмоны как колебания электронной плотности могут инициировать ядерное превращение меди в цинк.

Ключевые слова: Медь, цинк, плазмон, трансмутация, микроанализ, превращение, энергия

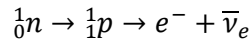
Abstract: In this paper, scanning electron microscopy and microanalysis were used to detect zinc particles that appeared in copper foil after impact with a steel ball moving at a speed of 780 m/s. It was found that the deformation of the copper foil reduced its thickness by almost half. Spherical zinc particles with a diameter of about 1 μm were identified in local areas of transverse rupture of the deformed copper foil. The mechanical energy is converted into transmutation energy by adiabatic interaction between rough points of the ball and copper foil surfaces. High energy is not required to initiate nuclear transformations under the influence of shock waves. An explanation of the physical nature of copper-to-zinc transmutation is proposed from the position of the emergence of acoustic plasmons under mechanical impact. Plasmons as oscillations of electron density can initiate the nuclear transformation of copper into zinc.

Keywords: Copper, zinc, plasmon, transmutation, microanalysis, transformation, energy.

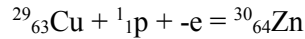
Введение. В последнее время учёные всё больше начали интересоваться трансмутацией. Трансмутация — процесс превращения атомов одного химического элемента в атомы другого в результате ядерных превращений.

Низкоэнергетические ядерные превращения в биологических объектах описаны в работе [1], в котором при создании оптимальных условий имеет место реакция синтеза D+D без придания взаимодействующим дейтеронам большой кинетической энергии, требуемой в реакциях горячего (термоядерного) синтеза для преодоления кулоновского барьера. В работе [2] наблюдалась обратная трансмутация ^{64}Zn в ^{65}Cu при легировании кристаллов ZnO медью. Приведено соотношение числа ядерных превращений и требуемой энергии. В этой работе показано, что для многих элементов (^{42}K , ^{56}Fe ,

^{60}Co , ^{94}Nb , ^{107}Cd , ^{127}Te , ^{148}Pm , ^{155}Eu , ^{161}Dy , ^{162}Dy , ^{172}Yb , ^{194}Ir , ^{237}U , ^{239}Pu) требуемая энергия для инициирования ядерных превращений не превышает 500 КэВ [3]. Как указано в [4], спектр энергии нейтронов может находиться в диапазоне от 1 кэВ до 30 кэВ. Во время ударного сжатия может возникнуть паразитный фоновый шум. Фоновая генерация нейтронов возможна в конструкционных материалах, таких как медная подложка [5]. Нейтрон, находящийся вблизи атома меди, может спонтанно трансформироваться в протон и электрон [6].

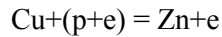


Энергия, необходимая для такой реакции, может составлять порядка 1175 кэВ [7]. Вновь образованные частицы могут инициировать реакцию трансмутации меди в цинк:



В работе [2] продемонстрирована «Ядерная трансмутация» ${}^{64}\text{Zn}$ в ${}^{65}\text{Cu}$. Гамма-спектр, полученный через 10 дней после 20-часового облучения нейтронами, показывает пики на 1115,5 и 511 кэВ, что подтверждает зарождение ${}^{65}\text{Zn}$, который распадается в ${}^{65}\text{Cu}$. В экспериментах с электрическими разрядами в воде при использовании медных электродов в частицах порошка, возникшего из экстрагированного материала электродов, обнаружено значительное содержание цинка [9].

Простейший вариант синтеза соответствует процессу захвата протонов ядрами материала электродов. В случае захвата протона проблема преодоления кулоновского барьера снимается при учете существования квазинейтронных состояний (p+e):



Более того, поскольку в природе имеется два стабильных изотопа меди Cu-63 (69.15%), Cu-65 (30.85%), можно ожидать, что отношение количества изотопа Zn-66 и Zn-64 будет близким к соотношению долей соответствующих изотопов меди в природе, то есть:

$$\text{Zn-66} / \text{Zn-64} \approx \text{Cu-65} / \text{Cu-63} \approx 0.446 \text{ [10, 11, 12]}$$

В связи с вышесказанным, целью работы является обоснование возможности перехода меди в цинк под влиянием сильного кинетического воздействия.

Для достижения поставленной цели нами был исследован процесс удара стального шарика и медной фольги. Для этого были исследованы фрагменты медной фольги, подвергнутые удару стальным шариком. В исследуемой фольге были обнаружены частицы цинка диаметром приблизительно 1 мкм.

В работе предлагается объяснение природы трансмутации меди в цинк при кинетическом ударе стального шарика о медную фольгу, а также физической природы трансмутации меди в цинк с позиции зарождения акустических плазмонов при механическом ударе. Плазмоны могут инициировать ядерное превращение меди в цинк в твердом теле.

Материалы и методы исследования. Шарик летит со скоростью 780 м/с, и ударяется в пластину из дюралюминия Д16. Перед ударом между шариком и дюралюминиевой пластиной помещалась медная фольга марки М1. Микроанализ показал, что при соударении шарика с дюралюминиевой пластиной и медным слоем частицы железа переносились как в структуру пластины. После эксперимента было обнаружено, что диаметр отверстия, оставленного шариком в пластине, меньше диаметра самого шарика (Рисунок 1 а, б).

Для исследования результатов эксперимента применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), в частности, с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV, оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Penta FETx3. Химический состав шарика и медной фольги соответствует (ГОСТ 801) [15] и (ГОСТ 1173-2006) [16].



а) б)
Рисунок 1. Стальной шарик, застрявший в дюралюминиевой пластине:
(а) вид сбоку; (б) вид со стороны возможного отправления.

Результаты и их обсуждения. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента медной фольги, извлеченной из-под стального шара, полученное при большем увеличении с микроанализатором, показано на рисунке 2.

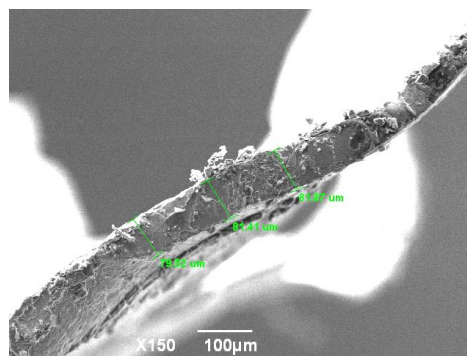


Рисунок 2. Фрагмент медной фольги, извлеченной из-под стального шарика

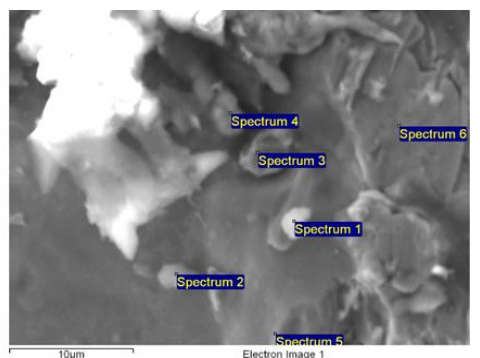


Рисунок 3. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента разорванной медной фольги с зоны разрыва, с четко обозначенными областями, где были получены спектры

Таблица 1. Таблица, соответствующая рисунку 3

Спектр	В статистике	O	Al	Si	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Cu	Zn	Общий
Спектр 1	Да	39.94	5.71	2.03	0,63	0,47	0,37		37.51	13.34		100.00
Спектр 2	Да	40.97	10.72	19.44		6.93			0.81	21.14		100.00
Спектр 3	Да	6.57	3.21						20.02	70.20		100.00
Спектр 4	Да	9.44	2.62	0,75				0,63	50.19	28.62	7.74	100.00
Спектр 5	Да	2.22	7.53						1.01	89.24		100.00
Спектр 6	Да	3.77	1.11						0,59	94,52		100.00
Макс.		40.97	10.72	19.44	0,63	6.93	0,37	0,63	50.19	94,52	7.74	
Мин.		2.22	1.11	0,75	0,63	0,47	0,37	0,63	0,59	13.34	7.74	

На рисунке 2 представлены точки измерения элементного состава по сечению фольги, подтверждающие наличие соединений цинка после удара. Следует отметить, что в нескольких точках измерения элементный состав фрагмента фольги соответствует ГОСТ 1173-2006.

В работе [13] автор выдвинул гипотезу о том, что низкоэнергетические ядерные реакции в конденсированных средах происходят за счет резонансных интерференционных обменных взаимодействий. Эта новая парадигма основана на новых ядерных реакциях, новом состоянии вещества: спин-нуклеид-электронный конденсат, и, прежде всего, на новых резонансных интерференционных обменных взаимодействиях.

Важно отметить, что на начальном этапе в медной пластине происходило пластическое течение, приводящее к уменьшению локальной толщины медной фольги. При достижении расчетного значения предела текучести $\sigma_T = 29574,4 \text{ МПа (N/mm}^2\text{)}$ стали очевидны механохимические и ядерные процессы [10].

Протекающие в ходе эксперимента механохимические реакции объясняются кинетической теорией прочности, основная формула которой была представлена в [14]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{\text{Binding}} - \sigma \gamma}{k_B T_{\text{Melting}}}}$$

где: τ - срок службы металлического предмета, его прочность;

τ_0 - время переключения химической связи, экспериментально измеренная величина, равная 10^{-13} секунд;

e - основание натурального логарифма (число Эйлера);

σ - локальная нагрузка или напряжение, приложенное с момента растяжения, в нашем случае превышающее 40 ГПа;

γ - объем активированных атомов, изменивших свою химическую связь, в нашем случае составляет от нескольких до нескольких десятков микрометров;

k_B - постоянная Больцмана;

T_{melting} - температура плавления.

В данном эксперименте при контакте стального шарика с медной фольгой образовалась частица, содержащая цинк, которого не было в соударяющихся телах. Формула Журкова предполагает существование твердого тела, в котором процессы изменения не короче 10^{-13} с. Процессы превращения меди в цинк носят ядерный характер и для таких процессов требуется время порядка 10^{-18} с. Кинетическая энергия преобразуется в процесс трансмутации за счет адиабатического взаимодействия точек шероховатой поверхности шарика и медной фольги. В нашем эксперименте как механохимические превращения, так и ядерные процессы происходили при механическом воздействии стального шарика на медную фольгу. Невозможно непосредственно наблюдать движение элементарных частиц экспериментально, поэтому нужно «конструировать» процессы их взаимодействия, рассматривая все известные эмпирические данные, исходя из классических физических принципов и общих законов природы. Новое положение должно быть представлено как часть общей картины движения частиц в исследуемом структурном образовании, дающей объяснение сути изучаемого явления. Необходимо сосредоточиться не на раскрытии всего многообразия элементарных частиц в природе, а на понимании механизма энергогенерирующего внутриядерного процесса, обеспечивающего пульсацию и сохранение структурного образования. Существенной проблемой в решении этой проблемы является ограниченность возможностей экспериментальных исследований в микромире, где взаимодействие частиц происходит на расстояниях менее 10^{-15} метров [14].

Заключение. Были описаны низкоэнергетические ядерные превращения в твердотельных объектах. В статье наблюдалось превращение ^{63}Cu в ^{64}Zn . Для инициирования ядерных превращений не требуется высокой энергии. С помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV было установлено, что деформация медной фольги уменьшила ее толщину почти вдвое, с 200 мкм до 100 мкм. С помощью приставки энергодисперсионного анализа INCA Penta FETx3 в локальных областях деформированной медной фольги выявлено образование сферических частиц цинка диаметром около 1 мкм.

Список литературы

1. Корнилова А.А. Экспериментальное обнаружение явления низкоэнергетической ядерной трансмутации изотопов (Mn^{55} в Fe^{57}) в растущих биологических культурах / И.И. Самойленко, В.И. Высоцкий // Труды 6-й Международной конференции по холодному синтезу. — Япония. — 1996. — № 2. — С. 687–693.

2. Recker MC Легирование кристаллов ZnO медью путем превращения ^{64}Zn в ^{65}Cu : исследование электронного парамагнитного резонанса и гамма-спектроскопии / JW McClory; MS Holston; EM Golden; NC Giles; LE Halliburton // Журнал прикладной физики.— 2014. — Том.115.— П.243706.
3. Капоте Р. RIPL - Библиотека эталонных входных параметров для расчета ядерных реакций и оценки ядерных данных / М. Херман, П. Обложинский, П.Г. Янг, С. Гориели, Т. Бельгия, А. В. Игнатюк, А. Дж. Конинг, С. Хилэр, В. А. Плужко, М. Авригану, О. Берсильон, М.Б. Чедвик, Т. Фукахори, Чжиганг Ге, Йинлу Хан, С. Кайлас, Я. Копецкий, В.М. Маслов, Г. Реффо, М. Син, Э.Ш. Суховицкий, П. Талов // Ядерные паспорта.—2009.—Том 110, Нет.12.—С. 3107-3214. ISSN 0090-3752.
4. Нейтронно-захватная терапия Sauerwein WAG. Принципы и приложения / А. Виттиг, Р. Мосс, Ю. Накагава // Springer.—2012.—С. 553.
5. Алейник В.И. Измерение воздействия нейтронов ускорительного источника временпролетным методом / Д.А. Касатов, А.Н. Макаров, С.Ю. Таскаев // Техника обеспечения эксперимента.—2014.—С. 9-13. DOI:10.7868/s0032816214030021.
6. Audi G. Оценка атомной массы AME2003 - (II). Таблицы, графики и ссылки. / AH Wapstra, C. Thibault // Ядерная физика, раздел А. — 2003.—Том 729, № 1.—С. 337-676. DOI:10.1016/j.nuclphysa.2003.11.003.
7. Бета-распад нейтрона [электронный ресурс]. — Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Бета-распад_нейтрона
8. Селим Ф.А. Легирование ZnO медью путем ядерной трансмутации / М.С. Тарун; Д.Е. Уолл; Л.А. Боутнер; М.Д. МакКласки // Письма в журнал «Applied Physics». — 2011. — Т. 99, № 20. <https://doi.org/10.1063/1.3662014>.
9. Кашченко М.П. и Кашченко Н.М. Низкотемпературные ядерные реакции (курс лекций)
10. https://www.researchgate.net/publication/371251228_Fusion_Rate_Formulas_of_Bosonized_Condensates_for_Basic_and_Interim_Steps_of_TSC_Theory
11. М. Р. Kashchenko, N. M. Kashchenko, Letters on Materials. 9 (3), 316-321 (2019).
12. М. Р. Kashchenko, N. M. Kashchenko, Letters on Materials. 10 (3), 266-271 (2020).
13. Мышинский Г.В. На пути к новой парадигме / Мышинский Г.В. // РЭНСИТ.— 2020. — Т. 12, № 4, — С. 529-544. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.529.
14. Журков С.Н. Связь между прочностью и ползучестью металлов и сплавов / Санфирова Т.П // Журнал технической физики.—1958.—Т. 28. — С.1719-1726.
15. Батуев Г.С. Инженерные методы исследования ударных процессов / Голубков Ю.В., Ефремов А.К., Федосов А.А. // Машиностроение. — Россия. — 1977. — С. 240.
16. Майер, А.Е.; Леканов, М.В.; Грачева, Н.А.; Фомин, Е.В. Модель упругопластической деформации меди на основе машинного обучения для решения задачи ударной волны. Металлы 2022, 12, 402.<https://doi.org/10.3390/met12030402>

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ МАТЕРИАЛДАР ЖӘНЕ НАНОТЕХНОЛОГИЯЛАР
НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
NANOSTRUCTURED MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

МРНТИ 29.27.43

А.У. Утегенов^{1,2*}, А. Абдрахманов², Ж. Онайбергенов^{1,2}, Е. Ерланұлы¹, С.А. Оразбаев², Т.С. Рамазанов^{2,3}

¹ Институт прикладных наук и ИТ, г. Алматы, Казахстан

² КазНУ им. Аль-Фараби, ННЛОТ, г. Алматы, Казахстан

³ Казахстанское Физическое Общество, г. Алматы, Казахстан

E-mail: *almasbek@physics.kz

Ar/C₂H₂ ҚОСПАСЫНДА ЖАНАТЫН ГАЗ РАЗРЯДЫНЫҢ ПЛАЗМАСЫНДА СИНТЕЗДЕЛГЕН НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ
СИПАТТАМАСЫ
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В СМЕСИ
Ar/C₂H₂
CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS SYNTHESIZED IN A GLOW-GAS DISCHARGE PLASMA IN AN Ar/C₂H₂ MIXTURE

В данной работе мы представляем экспериментальные результаты по изучению характеристик пылевой плазмы с углеродными наночастицами в качестве пылевого компонента в плазменной среде газовой смеси Ar/C₂H₂ тлеющего разряда постоянного тока. Для получения плазменной среды использовалась экспериментальная установка, состоящая из стеклянной трубки П-типа (аналогично установки эксперимента РК-4, функционирующий на борту МКС [1]) с вакуумной системой из форвакуумного и турбомолекулярного насосов и системой ввода газа из регуляторов массового расхода 100 и 1 куб. см для Ar и C₂H₂, соответственно. Для наблюдения за наночастицами в процессе их синтеза в плазменной среде, использовалась лазерная система с длиной волны 532 нм с возможностью управления выходной мощности LSR-PS-II. Материалы продуктов синтеза собирались в приэлектродных областях, т.е. кремниевые пластины располагались в области анода и катода. Для получения большого количества наноматериалов проводился циклический синтез, то есть плазма включалась на 30 секунд и выключалась на 60 секунд с общим числом циклов 25. Таким образом, за счет циклического синтеза обеспечивался постоянный рост монодисперсных наночастиц.

Экспериментальные результаты показали, что помимо циклического управления зажиганием самой плазмы, рост наночастиц протекает по поколениям, что соответствует характерному синтезу наночастиц в плазменной среде, выявляемому при непосредственном наблюдении [2]. Кроме того, было установлено, что наличие наночастиц в положительном столбе тлеющего разряда оказывает существенное влияние на интенсивность люминесценции плазмы, как показано на рисунке 1 [3,4]. Помимо этого, в ходе экспериментов наблюдалась зависимость временного интервала между генерациями наночастиц от напряжения разряда.

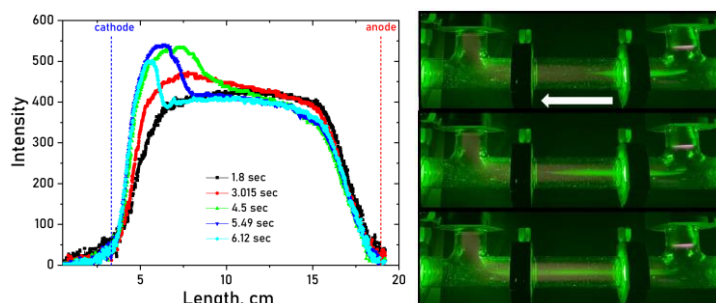


Рисунок 1. Изменение интенсивности свечения плазмы из-за движения пылевых частиц

Список литературы

1. M.Y. Pustynnik et al. *Rev. Sci. Instr.* **87** (2016) 093505
2. L. Worner et al. *New Journal of Physics* **14** (2012) 023024.
3. S. Orazbayev et al. *Nanotechnology* **32** (2021) 455602.
4. J. Beckers et al. *Physics of Plasmas* **30** (2023) 120601

XFTA 29.19.11, 29.19.13, 29.29.29

Н.Н. Юсупбекова¹, А.К. Даулетбекова², Д.А. Джунисбекова³, З.К. Баймуханов⁴, А.Т.Акилбеков⁵

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті» КеАҚ, Астана қ., Қазақстан

¹ E-mail: nazira.yussupbekova@mail.ru² E-mail: alma_dauletbek@mail.ru³ E-mail: diana911115@gmail.com⁴ E-mail: zeinb77@mail.ru⁵ E-mail: akilbekov_at@enu.kz

**SiO₂/Si ТРЕКТІК ТЕМПЛЭЙТІНДЕГІ ТИТАН ОКСИДІ ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАРЫН СИНТЕЗДЕУ
СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОКСИДА ТИТАНА В ТРЕКОВОМ ТЕМПЛЕЙТЕ SiO₂/Si
SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDE SEMICONDUCTOR MATERIALS IN SiO₂/Si TRACK TEMPLATE**

Аңдатпа. Бұл жұмыста SiO₂/Si тректік темплэйтін золь-гель әдісі арқылы алынған титан оксиді (TiO₂) нанокристалдарының морфологиялық, элементтік сипаттамалары және комбинациялық шашырау спектрлерінің зерттеу нәтижелері ұсынылған. SiO₂ қабатындағы латентті тректер $\Phi = 108 \text{ см}^2$ флюенсте энергиясы 200 МэВ Хе жылдам ауыр иондарымен сәулелендіру және фтор қышқылының (HF) 4% сулы ерітіндісінде өңдеу арқылы жасалды. Золь-гель синтезі төмен температурада наноматериалдарды алудың тамаша әдісі болып табылады. Бұл синтездің ерекшелігі - ультрадыбыстық өңдеуді қолдану, бұл өте төмен температурада жоғары фотокаталитикалық белсенділікке ие нанокристалдарды алуға мүмкіндік берді. Золь-гель процесінен кейін кеуектердің толтырылу деңгейін талдау үшін Hitachi SU-70 сканерлеуші микроскопының көмегімен үлгілердің беттік морфологиясы және элементтік құрамы зерттелді. Үлгілердің өңдеу температурасын ұлғайтқан сайын, нанокеуектердің толтыру дәрежесінің артатыны айқындалды. Әртүрлі температурада өңделген TiO₂ үлгілерінің раман спектрлері, 800 °C аяқталатын анатаздан рутилге фазалық ауысуды көрсетеді.

Түйін сөздер: SiO₂/Si тректік темплэйті; TiO₂ нанобөлшектері; титан оксиді; темплэйттік синтез.

Кіріспе. Наноматериалдар жаңа технологияларды жетілдіретін және инновациялар үшін шексіз мүмкіндіктер ашатын ерекше қасиеттеріне байланысты әртүрлі қолданыстарда айтарлықтай қызығушылық танытуда. Наноөлшемді титан оксиді (нано-TiO₂) өз әмбебаптығы мен ерекше оптикалық [1-3], диэлектрлік [4-6], фотокаталитикалық [7-9], энергия жинақтауыш [2,10, 11] және биомедициналық [12 - 18] қасиеттеріне байланысты қазіргі заманғы материалдардың, құрылғылардың және жүйелердің кең ауқымындағы негізгі элемент болып табылады. Ультрадисперстік титан диоксиді талшықты-оптикалық байланыста, микроэлектроникада, жартылай өткізгіш, ядролық және ғарыштық технологияларда, көптеген тотығу процестерінің катализаторы ретінде, сонымен қатар отын элементтері үшін катализатор ретінде кеңінен қолданылады. Титан диоксидінің фотохимиялық қасиеттері, атап айтқанда TiO₂ бетінде суға және CO₂-ге дейін фотокаталитикалық тотығу арқылы улы қалдықтарды және басқа да зиянды заттарды минерализациялау мүмкіндігі үлкен қызығушылық тудырады [19]. Жоғары диэлектрлік өтімділік коэффициенті бұл материалды шағылыстыруға қарсы беттерде және металл-оксид-жартылай өткізгіш өрістік транзисторларда диэлектрлік бекітпе материалы ретінде пайдалану сияқты көптеген қолданбаларға әкеледі [20-24]. Осылайша, титан диоксиді ғылым мен техниканың заманауи салаларында пайдалану үшін өте перспективті көп функционалды материал болып табылады.

Наноөлшемді титан диоксиді диэлектрик бола отырып, спектрдің көрінетін облысындағы мөлдірлігіне және жоғары сыну көрсеткішіне байланысты электроникада және электрооптикада қолдану мүмкіндігі жоғары. Титан диоксиді жартылай өткізгіш қосылыс болғандықтан, оның әрбір кристалдық модификациясы тыйым салынған зона енінің өзіндік мәнімен сипатталады: анатаз – 3,2 эВ, жұтылу шегі 388 нм болатын спектрдің ультракүлгін аймағында орналасқан (100–400 нм) [25–29]; рутил фазасы үшін 3,02 эВ, көрінетін аймақта орналасқан жұтылу шегі 410 нм болады (400–700 нм), ал бруцит фазасының ені 2,96 эВ, ол жақын көрінетін жарықты жұтады. Титан диоксидінің жұқа қабықшалары көрінетін толқын ұзындығы диапазонында жоғары мөлдірлікке ие, бірақ ультракүлгін сәулелерді жақсы сіңіреді [30]. Екеуі де тетрагональды құрылымға ие, атап айтқанда: анатаз (TiO₂ (A): тор параметрі $c/a > 1$; фотокаталитикалық белсенді) және рутил (TiO₂ (R): тор параметрі $c/a < 1$; оптикалық белсенді) [9]. Анатаз бен рутилдің негізгі айырмашылығы - оттегі атомдарының айналасындағы симметрия, сонымен қатар оттегі иондарының поляризациясындағы айырмашылықтар [31].

TiO₂-ні наноөлшемге дейін келтіру оның бөлшектерінің бетіндегі оттегі бос орындарының мөлшерін ұлғайтады және бөлшектердің бетінің ауданы мен бетінің энергиясын арттырады. Бөлшектерді нанобөлшектерге әртүрлі әдістермен түрлендіруге болады, мысалы, гидротермиялық әдістер [32, 33], электронды-сәулелік булану [34, 32], тұрақты токпен және радиожиілікті магнитронды шашырату [35, 22, 24], солвотермиялық синтез [36] және золь-гель әдістері [37, 38].

Золь-гель процесі - әртүрлі наноқұрылымдарды, әсіресе металл оксидінің нанобөлшектерін синтездеуге арналған химиялық әдіс (дымқыл химиялық әдіс). Бұл әдісте молекулалық прекурсор (әдетте металл алкоксиді) суда немесе спиртте ерітіліп, қыздыру және гидролизбен араластыру арқылы гелге айналады. Металл алкоксидтері ең танымал, өйткені олар сумен оңай әрекеттеседі [38]. Бұл әдіс сонымен қатар процесс жағдайларын, демек, алынған бөлшектердің мөлшерін икемді реттеуге мүмкіндік береді. Бұл алдын ала анықталған физикалық және химиялық қасиеттері бар материал алуға мүмкіндік береді. Золь-гель технологиясы үлкен шығындарды қажет етпейді, сонымен қатар ерекше тазалықтағы өнімдерді алуға мүмкіндік береді.

Материалдар және зерттеу әдістері. Зерттеу барысында келесі жоғары таза химиялық заттар қолданылды. Титанның прекурсоры ретінде титан изопропоксиді ($C_1_2 H_2_8 O_4 Ti$; TTIP, 97,0%, Sigma-Aldrich) пайдаланылды. Бұл прекурсор басқа аналогтарға қарағанда пайдалануды ыңғайлы етіп, өңдеудің қарапайымдылығына және сумен салыстырмалы түрде төмен реактивтілігіне байланысты таңдалды. Төмен булану температурасы бар TiO_2 түзілуі қосымша оттегімен қамтамасыз етілмей жүргізілді. Катализатор ретінде азот қышқылы (HNO_3 ; 69,0%, Merck) қолданылды. Сонымен қатар, синтез процесінің параметрлерін бақылауды қамтамасыз ету үшін этанол ($C_2 H_5 OH$; Sigma-Aldrich) және деионизацияланған су пайдаланылды.

Бұл жұмыста SiO_2/Si (p-типті) құрылымы кремний пластинасын ылғалды оттегі атмосферасында $T = 900^\circ C$ температурада термиялық тотығуы арқылы қалыптастырылды. Эллипсометриялық мәліметтер бойынша оксид қабатының қалыңдығы 700 нм. SiO_2 қабатында жасырын іздерді құру мақсатында өлшемі 10×10 мм SiO_2/Si үлгілерін сәулелендіру DC-60 циклотронында (Астана, Қазақстан) жүргізілді. Үлгілер қалыпты жиілікте 200 МэВ ^{132}Xe иондарымен 10^8 см^{-2} флюенсімен сәулелендірілді. Жылдам ауыр иондармен сәулеленген кремний диоксидінің нанокеукті қабаттарын алу үшін 4% сулы HF ерітіндісінде өңдеу жүргізілді. Өңдеу белгілі бір уақыт ішінде бөлме температурасында жүргізілді. Нанокеуктердің өлшемдері өңдеу уақытына байланысты басқарылды. HF ерітіндісінде өңдеуден кейін үлгілер деионизацияланған суда (18,2 МΩ) тазартылды.

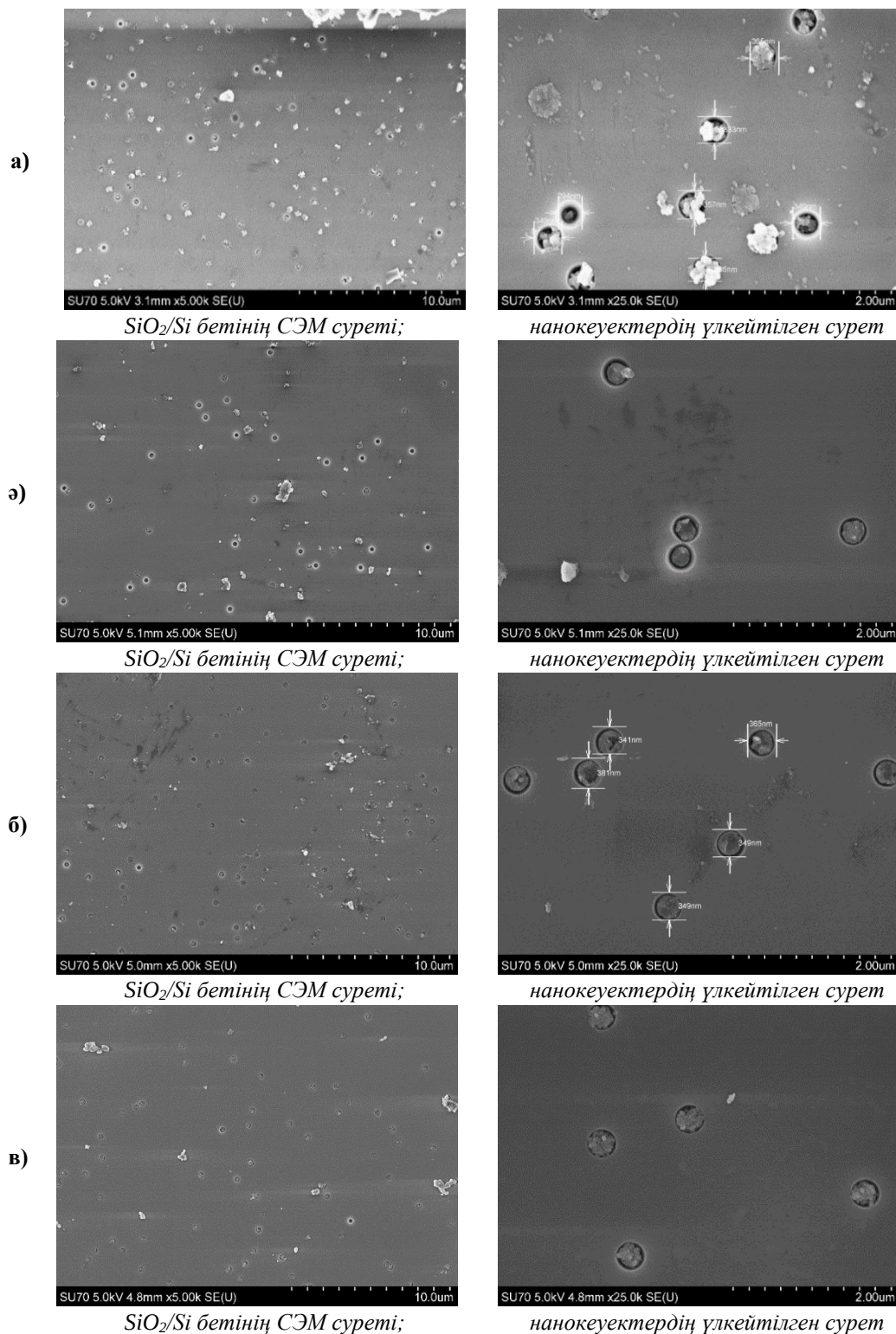
Синтезде кремний темплэйттерін қолданбас бұрын, беті абсолютті таза болу мақсатында үлгілер арнайы әдіспен тазартылды. Осы мақсатта 70:30 қатынасында H_2SO_4 және H_2O_2 концентрлі ерітінділерінің қоспасы қолданылды. Бұл ерітінді химиялық тәжірибеде беттерді кез келген органикалық ластаушы заттардан тазарту үшін жиі қолданылады. Содан кейін үлгілер бетті тазалау және оны плазмамен белсендіру үшін плазмалық тазалау және полимерлеу жабдығына (Nano Diener Electronic) орналастырылды.

Наноарналарды толтыру үшін золь-гель әдісі арқылы наноқұрылымдық титан оксиді синтезделді. TiO_2 -HK/ SiO_2/Si алу үшін прекурсорлық ерітінділер шамамен он минут бойы бөлме температурасында ($25,0^\circ C$) 5,0 мл TTIP және 50,0 мл Eth бар лабораториялық стаканда (50,0 мл) эксперименталды түрде араластырылды. Басқа 500,0 мл стаканға (2,0, 2,5) pH бар 50,0 мл деионизацияланған су қосылды, ол анатаза, рутил, брукит TiO_2 басым полиморфы үшін кондициялау реакциясының ортасын өзгерту үшін гидролиз катализаторы болып табылатын азот қышқылы ерітіндісімен ұсталды. Қышқылдың қосылуы H^+ иондарының қолжетімділігін арттырады, осылайша гидролиз реакциясын жылдамдатады [30, 37, 38]. Гельді дайындау процесі екі ерітіндіні бөлме температурасында ($25,0^\circ C$) 450,0 айн/мин қарқынды араластыру арқылы жүргізілді. pH процесінің шарттарына байланысты суспензияның сыртқы түрі ақ-көк немесе жоғары тұтқырлығы бар мөлдір емес болды, ол одан әрі кремний темплэйтін салу үшін пайдаланылды. Қоспа ультрадыбыспен (жиілік 20,4 кГц, меншікті қуат 0,1-1 Вт/см³) 20 минут бойы өңделді. Нанобөлшектердің біркелкі таралуы немесе дисперсиясы, бетінің сәл жоғары болуы, жақсы термиялық тұрақтылық, фазалық тазалық және салыстырмалы жеңіл бөлшектердің өлшемін нанометрлік деңгейге дейін азайту ультрадыбыстық өңдеу арқылы нанокристалды титан алудың кейбір артықшылықтары болып табылатыны анықталды [31]. Прекурсорлардың гидролизі TiO_2 нанокристалының түзілуіне байланысты бұлдыр ертіндіге айналды, ол төмен булану жылдамдығын бақылау мақсатында $60,0$ – $65,0^\circ C$ дейін қыздырылды. Ол коллоидты ерітінді түзу үшін 11,0-13,0 сағ дерлік пептизацияда жалғастырылады. Толық пептизация процесінен кейін ерітіндінің көлемі азайып, шектеуші прекурсорды қамтамасыз етіп, ашық ақ суспензия пайда болды. $120^\circ C$ температурада әрі қарай термиялық өңдеуден кейін TiO_2 бес аликвотаға бөлініп, олардың әрқайсысы әр түрлі температурада муфельді пеште өңделеді. Температура бөлме температурасынан $500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$ және $800^\circ C$ дейін $10^\circ C/\text{мин}$ жылдамдықпен көтерілді. Үлгілер осы температураларда 2 сағат бойы тұрақты күйде қалдырылады [39].

Нанокеуктердің толтырылуы және синтезделген үлгілердің морфологиялық ерекшеліктері Hitachi SU-70 (FE-SEM) өрістік эмиссиялық сканерлеуші электрондық микроскоп арқылы зерттелді. Раман

спектрлері бөлме температурасында, 532 нм қоздыру лазер көзімен жабдықталған, құрамдастырылған рамандық және сканерлеуші жақын өрістік оптикалық микроскоп (SNOM) WiTec Alpha 300 R көмегімен тіркелді.

Нәтижелері және оларды талқылау. Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісі арқылы зерттелген нанокеукті үлгілердің морфологиялық сипаттамалары олардың температуралық өңдеу режиміне тәуелді екендігі анықталды. 1-суретте әр түрлі температурадағы синтезден кейінгі беттің СЭМ суреттері көрсетілген.



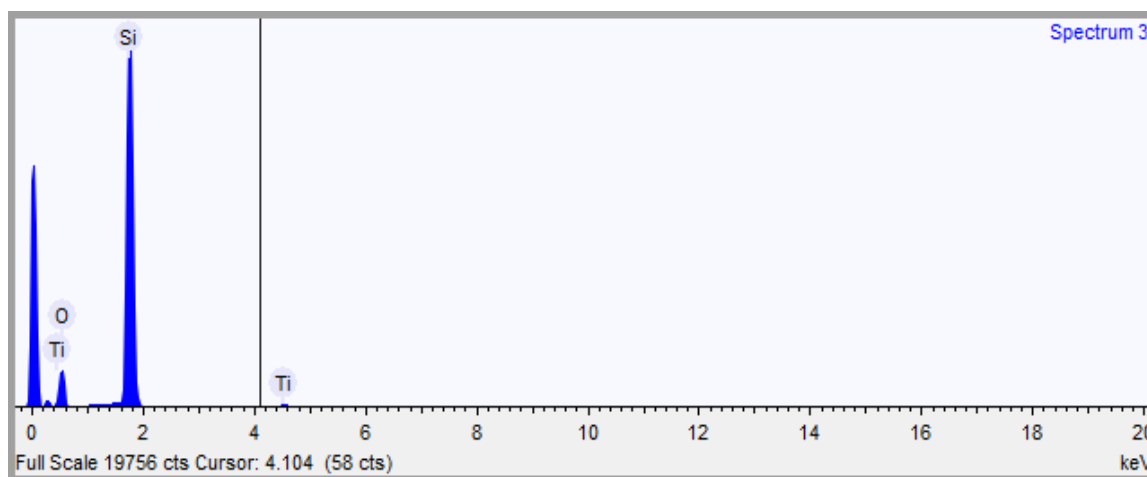
Сурет 1. Әртүрлі температурадағы золь-гель синтезінен кейінгі темплэйт бетінің СЭМ суреттері: а) 1 үлгі – 500 °С; ә) 2 үлгі – 600 °С; б) 3 үлгі – 700 °С; в) 4 үлгі – 800 °С

500 °C температурада термиялық өңдеуден өткен үлгі үшін нанокеуектердің толтыру дәрежесі 95% құрады (1а-сурет). СЭМ талдауы нәтижесінде нанокеуектердің диаметрі 286 нм-ден 365 нм-ге дейінгі диапазонда өзгертінін көреміз. 600 °C температурада өңделген үлгіде нанокеуектердің толтыру дәрежесі 89% болғаны байқалды (1ә-сурет). Масштабы 2μм болатын СЭМ суретін талдау нәтижесінде осы температурадағы нанокеуектердің диаметрі 285 нм мен 428 нм аралығында екендігі анықталды. 700 °C температурада өңделген үлгілерде нанокеуектердің диаметрі 340–381 нм диапазонында өзгерді (1б-сурет). Бұл жағдайда нанокеуектердің толтыру дәрежесі 98% жетті. Келесі үлгіде (1в-сурет) нанокеуектердің толтыру дәрежесі 98,9% дейін артқаны анықталды, ал олардың диаметрі 350–430 нм аралығында өзгерді.

Осылайша, температураның жоғарылауына байланысты нанокеуектердің толтыру дәрежесі мен өлшемдік параметрлерінде өзгерістер байқалды, бұл олардың құрылымдық ерекшеліктеріне тікелей әсер етеді.

Элементтік құрамы мен тазалық дәрежесі EDX детекторымен жабдықталған сканерлеуші электрондық микроскопты (TM3000; Hitachi) пайдаланып, энергодисперсиялық рентгендік талдау (EDX) арқылы расталды. EDX Ti және O болуын анықтады, золь-гель процесінде металл оксидінің түзілуін растады, соңғы нәтижелер Раман спектрлеріне сәйкес келеді.

Элементтік талдаудың алынған нәтижелері 2-суреттер және 1-кестеде келтірілген. EDX деректері, сәйкесінше, 65,645, 33,308 және 1,047 ат.% мөлшерінде кремний, оттегі және титанның болуын көрсетеді.

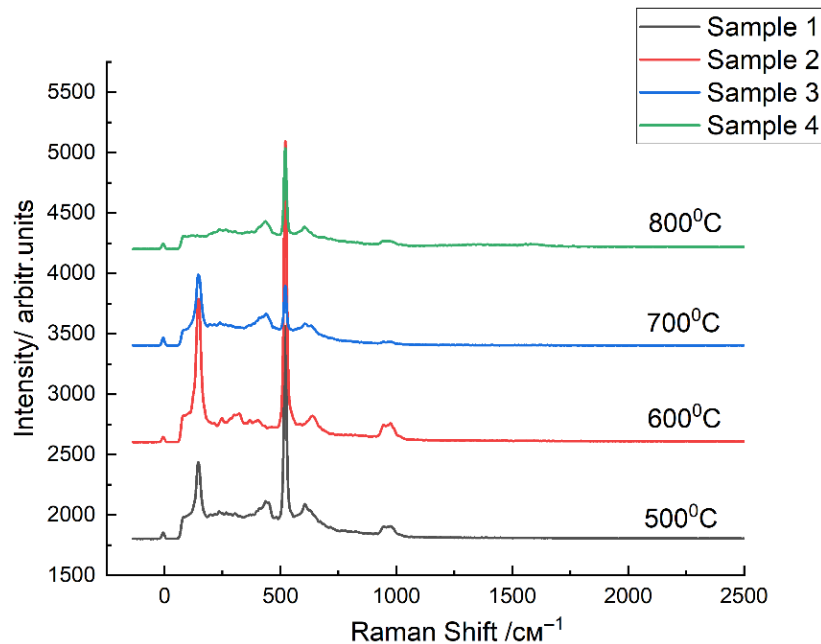


Сурет 2. Синтезделген үлгілерді EDX талдау

1-кесте. Синтезделген үлгілердің энергодисперсиялық рентгендік (EDX) талдауының нәтижелері

Элемент	Салмағы, %	Салмағы, % σ	Атом, %
Оттегі	33.308	0.362	46.879
Кремний	65.645	0.361	52.629
Титан	1.047	0.084	0.492

Раман спектроскопиясы – материалдардың тұрақтылығы мен деградация қасиеттерін зерттеу үшін қолданылатын аналитикалық әдіс. Раман спектрлері металл-TiO₂-p-Si құрылымдарының құрылымдық және беттік химиясы туралы толық ақпаратты аша алады, TiO₂ құрылымдарын анықтай алады, тотығу мен тордың деградациясын бағалай алады.



Сурет 3. Әр түрлі температурадағы TiO_2 үлгілерінің комбинациялық шашырау спектрлері

3-суретте әртүрлі температурада өңделген TiO_2 үлгілерінің Раман спектрлері көрсетілген. 500 °C жоғары температурада өңделген үлгілердің раман спектрлері сәйкесінше комбинациялық шашырау жиіліктері 144 (A), 248 (R), 445 (R) және 612 (R) cm^{-1} орталықтары бар аралас анатаз және рутил фазаларын көрсетеді. Бұл сызықтардың қарқындылығы өңдеу температурасының жоғарылауымен ұлғаяды. Раманның шашырау спектрінде көрсетілген 144 cm^{-1} -дегі айқын қарқынды шың анатаз фазасының болуын растайды, ал басқа максимумдар, [40] жұмыста хабарланғандай, рутил полиморфына сәйкес келеді. 800 °C-қа дейінгі температурада анатаз фазасына тән шыңдардан басқа 144, 235, 443 және 610 cm^{-1} -де жаңа Раман шыңдары байқалады, олар TiO_2 рутилдік фазасынан пайда болады, яғни осы температурадағы үлгілер анатаз және рутил құрылымдарынан тұратынын білдіреді. Бақыланған жолақтардың орналасуы, анатаз бен рутил ұнтақтары мен монокристалдарына арналған алдыңғы зерттеулердегі нәтижелермен толық сәйкес келеді [41-43]. 800 °C температурада TiO_2 анатазының шыңдары жойылады, бұл TiO_2 үлгілерінің анатаз фазасынан рутилдік фазаға түрленуінің аяқталғанын көрсетеді. Шамамен 515 cm^{-1} болатын жолақ кремний темплэйти және Si-O созылу жолағына жатады.

Қорытынды. Қорытындылай келе, 25–800 °C диапазонында әртүрлі температурада SiO_2/Si тректік темплэйтинде анатаз және рутил TiO_2 нанобөлшектерін тұндыру үшін золь-гель әдісі сәтті қолданылғанын атап өткен жөн. СЭМ суреттерін талдау барысында нанобөлшектердің өңдеу температурасын жоғарылатқан сайын нанокеуектердің TiO_2 нанобөлшектерімен толтыру дәрежесінің ұлғаятыны байқалды. 500 °C температурада тұндырылған үлгілердің раман спектрлері TiO_2 нанобөлшектерінің аралас фазасын растады. Дегенмен, анатаз фазасы 800 °C температурада рутил фазасына толық өзгереді.

Әдебиеттер тізімі:

1. Hsu C. Y. et al. Nano titanium oxide (nano- TiO_2): A review of synthesis methods, properties, and applications // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2024. – V. 9. – P. 100626.
2. Malumi S. O. et al. Enhance and performance evolution of silver-doped titanium dioxide dye-sensitized solar cells using different dyes // Journal of Engineering in Industrial Research. – 2023. – V. 4. – №. 4. – P. 189-200.
3. Kim M. A. et al. Co-sedimentation of TiO_2 nanoparticles and polymer beads to fabricate macroporous TiO_2 photoelectrodes // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – V. 12. – №. 4. – P. 3247-3251.
4. Yin H. et al. Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO_2 using TiCl_4 aqueous solutions // Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – №. 2. – P. 378-383.
5. Abd Shahoodh M., Ibrahim F. T., Guermazi S. Investigations on $\text{TiO}_2\text{-NiO@In}_2\text{O}_3$ nanocomposite thin films (NCTFs) for gas sensing: synthesis, physical characterization, and detection of NO_2 and H_2S gas sensors // Chem. Methodol. – 2023. – V. 7. – P. 994-1010.

6. Ahmadlouydarab M. et al. Evaluation of thermal stability of TiO₂ applied on the surface of a ceramic tile to eliminate Methylene Blue using silica-based doping materials // *Advanced Journal of Chemistry, Section A*. – 2023. – V. 6. – №. 4. – P. 352-365.
7. Ibrahim F. T. et al. Studying the structural and optical properties of thin compound oxide films based on TiO₂: NiO: In₂O₃ nanostructure // *Chemical Methodologies*. – 2023. – V. 7. – №. 11. – P. 871-882.
8. Zainul A., Alif M. F., Mulyasuryani R. Advancements in plasma-enhanced chemical vapor deposition of a multi-walled carbon nanotubes on Si/SiO₂ substrates: A comprehensive review // *Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry Research*. – 2023. – T. 5. – №. 11. – C. 1013-1033.
9. Landmann M. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂ / Landmann M, Rauls E., Schmidt W. G // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. -V. 24. - № 19. -P. 1-6.
10. Falanga A. et al. Niobium-treated titanium implants with improved cellular and molecular activities at the tissue–implant interface // *Materials*. – 2019. – V. 12. – №. 23. – P. 3861.
11. Karbassi M. et al. Microemulsion-based synthesis of a visible-light-responsive Si-doped TiO₂ photocatalyst and its photodegradation efficiency potential // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 220. – P. 374-382.
12. Pant B., Park M., Park S. J. Recent advances in TiO₂ films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities // *Coatings*. – 2019. – V. 9. – №. 10. – P. 613.
13. Jasim S. A. et al. Engineered nanomaterials, plants, plant toxicity and biotransformation: a review // *Egyptian Journal of Chemistry*. – 2022. – V. 65. – №. 12. – P. 151-164.
14. Mahmoud Z. H. et al. Synthesis and characterization of chitosan sheet modified by varied weight ratio of anatase (TiO₂) nano mixture with Cr (VI) adsorbing // *Kuwait Journal of Science*. – 2023. – V. 50. – №. 3. – P. 290-299.
15. Jassim L., Mahmood K. Study of some physicochemical, microbial and sensory properties of low-fat butter produced by titanium dioxide (TiO₂) nano particles // *Eurasian Chemical Communications*. – 2022. – V. 4. – №. 3. – P. 241-55.
16. Ziental D. et al. Titanium dioxide nanoparticles: prospects and applications in medicine // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – №. 2. – P. 387.
17. Wang Q. et al. TiO₂ nanotube platforms for smart drug delivery: a review // *International journal of nanomedicine*. – 2016. – P. 4819-4834.
18. Xu J. et al. Visible-light-triggered drug release from TiO₂ nanotube arrays: a controllable antibacterial platform // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – V. 55. – №. 2. – P. 593-597.
19. Moayeripour S. S., Behzadi R. Experimental investigation of the effect of titanium nano-particles on the properties of hydrophobic self-cleaning film // *Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry Research*. – 2023. – V. 5. – №. 4. – P. 303-316.
20. Sikkander A. M. et al. Synthesis of zinc oxide and lead nitrate nanoparticles and their applications: comparative studies of bacterial and fungal (E. coli, A. Niger) // *Journal of Applied Organometallic Chemistry*. – 2023. – V. 3. – №. 4. – P. 255-267.
21. Swami M. B. et al. A magnetically recoverable and highly effectual Fe₃O₄ encapsulated MWCNTs nano-composite for synthesis of 1, 8-dioxo-octahydroxanthene derivatives // *J. Appl. Organomet. Chem*. – 2023. – V. 3. – P. 184-198.
22. Taheri A., Rezayati-Zad Z. Characterization of tribological and electrochemical corrosion behavior of GO coatings formed on 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation // *Prog Chem Biochem Res*. – 2023. – V. 6. – P. 261-276.
23. Ullah R. Semiconductor ZnFe₂O₄ as efficient photocatalyst for the degradation of organic dyes: an update // *Journal of Chemical Reviews*. – 2023. – V. 5. – №. 4. – P. 466-476.
24. Zainul A., Alif M. F., Mulyasuryani R. Advancements in plasma-enhanced chemical vapor deposition of a multi-walled carbon nanotubes on Si/SiO₂ substrates: A comprehensive review // *Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry Research*. – 2023. – V. 5. – №. 11. – P. 1013-1033.
25. Puri J., Dhuldhaj U. P., Shaikh A. Nano-biochar production and its characteristics: overview. – 2023.
26. El Baakili S. et al. Synthesis method effect on acellular bioactivity of bioglasses: structural analysis and solid-state NMR // *Journal of Applied Organometallic Chemistry*. – 2023. – V. 3. – №. 4. – P. 268-283.
27. Ezzatzadeh E. Chemoselective oxidation of sulfides to sulfoxides using a novel Zn-DABCO functionalized Fe₃O₄ MNPs as highly effective nanomagnetic catalyst. – 2023.
28. Farahani E., Haddadi M. Effects of fluorescent quantum dots on COVID-19 Detection: A survey on present Findings, challenges, and future viewpoints // *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*. – 2022. – V. 10. – №. 4. – P. 288-298.
29. Farajpour M. et al. Ag-SiO₂ nanoparticles: benign, expedient, and facile nano catalyst in synthesis of decahydroacridines. – 2023.
30. Abdulmajeed B. A., Hamadullah S., Allawi F. A. Synthesis and characterization of titanium dioxide nanoparticles under different pH conditions // *Journal of Engineering*. – 2019. – V. 25. – №. 1. – P. 40-50.
31. Kumar P. M., Badrinarayanan S., Sastry M. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states // *Thin solid films*. – 2000. – V. 358. – №. 1-2. – P. 122-130.
32. Ruiz A. M. et al. Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2004. – V. 103. – №. 1-2. – P. 312-317.
33. Kolen'ko Y. V. et al. Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – V. 54. – №. 1. – P. 51-58.
34. Ding Z. et al. Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition // *Catalysis Today*. – 2001. – V. 68. – №. 1-3. – P. 173-182.

35. Poelman H. et al. Effect of the oxygen deficiency of ceramic TiO_2-x targets on the deposition of TiO_2 thin films by DC magnetron sputtering // *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films.* – 2004. – V. 36. – №. 8. – P. 1167-1170.
36. Kim C. S. et al. Synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene by a solvothermal route // *Journal of crystal growth.* – 2003. – V. 254. – №. 3-4. – P. 405-410.
37. Bokov D. et al. Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application // *Advances in materials science and engineering.* – 2021. – V. 2021. – №. 1. – P. 5102014.
38. Tryba B. et al. Influence of pH of sol-gel solution on phase composition and photocatalytic activity of TiO_2 under UV and visible light // *Materials Research Bulletin.* – 2016. – V. 84. – P. 152-161.
39. Simonsen M. E., Søgaaard E. G. Sol-gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products // *Journal of sol-gel science and technology.* – 2010. – V. 53. – P. 485-497.
40. Mazza T. et al. Raman spectroscopy characterization of TiO_2 rutile nanocrystals // *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics.* – 2007. – V. 75. – №. 4. – P. 045416.
41. Wang X., Shen J., Pan Q. Raman spectroscopy of sol-gel derived titanium oxide thin films // *Journal of Raman Spectroscopy.* – 2011. – V. 42. – №. 7. – P. 1578-1582.
42. Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO_2 // *Journal of Raman spectroscopy.* – 1978. – V. 7. – №. 6. – P. 321-324.
- Zhang W. F. et al. Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2000. – V. 33. – №. 8. – P. 912.

IRSTI 29.19.22

A. Turlybekuly^{1*}, M. Sarsembina², Y. Shynybekov¹, A. Mentbayeva^{2*}¹National Laboratory Astana, Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan²Department of Chemical and Materials Engineering, School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, Astana, KazakhstanE-mail: *amanzhol.turlybekuly@nu.edu.kz

**НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ p-n ИНТЕРФЕЙСІН УЛЬТРА ЖОҒАРЫ СЕЗІМТАЛДЫҚ МАҚСАТЫНДА МАНИПУЛЯЦИЯЛАУ
СТРАТЕГИЯСЫ
СТРАТЕГИЯ МАНИПУЛИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ p-n-ИНТЕРФЕЙСАМИ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ
СВЕРХВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
THE NANOSTRUCTURED p-n INTERFACES MANIPULATION STRATEGY TOWARD ULTRA-HIGH SENSITIVITY**

Nitrous oxide (N₂O) is a dangerous gas commonly used as an anesthetic in surgeries and released into the atmosphere without any treatment [1]. Although it exists in low concentrations, it has a greenhouse warming coefficient that is 300 times higher than CO₂ [2]. While there have been limited studies on the development of N₂O gas sensors, there are none specifically for detecting it at room temperature and ultra-low concentrations [3-5]. In this research, we created a highly sensitive gas-sensing device that operates at RT. The device is based on CuO/TiO₂ nanointerfaces, which were produced using a scalable reactive magnetron sputtering technique with glancing angle deposition.

The CuO/TiO₂ nanointerfaces exhibited 9% response to N₂O gas, which is two times higher than a TiO₂ mono-layer. Additionally, the device demonstrated exceptional performance with a detection limit of 50 parts per billion (ppb) at room temperature and quick response/recovery times of approximately 36 seconds and 50 seconds, respectively. The sensitivity/temperature coefficient was evaluated over a 20-30°C temperature range, showing an impressive value of 0.014 ppm/°C, demonstrating outstanding stability. Likewise, the sensitivity/room humidity coefficient was determined for a range of 25-75% humidity, resulting in a coefficient value of -0.019 ppm/RH, indicating remarkable stability even under varying humidity conditions. The long-term stability test of CuO/TiO₂ heterostructures was evaluated over a period of six months. The sensor exhibited minimal fluctuations in response, which was less than 1.8%.

The outstanding sensitivity of the gas sensor was achieved by controlling the nanoarchitecture and ensuring that the nanorods-like structure had a comparable size to double the Debye lengths, which ranged from 70 to 80 nanometers. This nanoarchitecture design offers a versatile platform for various gas sensing devices, utilizing an efficient and technologically simple array of p-n heterojunction nanorods. The statistical analysis of the obtained data indicates increased confidence and reproducibility.

References

1. Y. Jin, M.C. Veiga, C. Kennes, Bioprocesses for the removal of nitrogen oxides from polluted air, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 80 (2005) 483–494. <https://doi.org/10.1002/jctb.1260>.
2. National Institute for Occupational Safety & Health | NIOSH, Immediately Dangerous To Life Or Health Concentrations (IDLH) values, 1994. <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/10102440.html> (accessed January 5, 2023).
3. J. Milam-Guerrero, B. Yang, D.T. To, N. V. Myung, Nitrous Oxide Is No Laughing Matter: A Historical Review of Nitrous Oxide Gas-Sensing Capabilities Highlighting the Need for Further Exploration, *ACS Sens.* 7 (2022) 3598–3610. <https://doi.org/10.1021/acssensors.2c01275>
4. E. Kanazawa, G. Sakai, K. Shimanoe, Y. Kanmura, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, Metal oxide semiconductor N₂O sensor for medical use, *Sens Actuators B Chem.* 77 (2001) 72–77. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00675-X](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00675-X).
5. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sens Actuators B Chem.* 3 (1991) 147–155. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80207-Z](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80207-Z).

XFTA 29.31.21

Ж. Досмагамбетов¹, Г. Баубекова², А.К. Даулетбекова³, Н.Н. Пірзадаева⁴, Г.Б. Ергешбай⁵,
Б.Ғ. Сұлтан⁶, Д.А. Джунисбекова⁷

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті» КеАҚ, Астана қ., Қазақстан

¹ E-mail zag7686@gmail.com

² E-mail guldar_87@mail.ru

³ E-mail ak.dauletbekova@gmail.com

⁴ E-mail: nuraim.np@gmail.com

⁵ E-mail: vergesbay.gulim@icloud.com

⁶ E-mail: beybaarystan@gmail.com

⁷ E-mail: diana911115@gmail.com

ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫ Хе ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН $Y_3Al_5O_{12}$ (100) МОНОКРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y_3Al_5O_{12}$ (100), ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе
OPTICAL PROPERTIES OF $Y_3Al_5O_{12}$ (100) MONOCRYSTALS IRRADIATED WITH HIGH-ENERGY Хе IONS

Аңдатпа. Бұл зерттеу жылдам ауыр иондармен сәулеленген иттрий-алюминий гранаты ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) монокристалдарының беткі қабатының өзгерістерін талдауға бағытталған. Жылдам ауыр иондармен өзара әрекеттесу нәтижесінде кристалл торында ақаулардың түзілуі, құрылымдық және оптикалық қасиеттерінің өзгеруі мүмкін. Зерттеу барысында сәулеленудің әсерін анықтау үшін заманауи сипаттау әдістері қолданылды. Алынған нәтижелер YAG негізіндегі материалдардың радиациялық тұрақтылығын жақсартуға және олардың болашақ технологиялық қолдану мүмкіндіктерін кеңейтуге ықпал етеді.

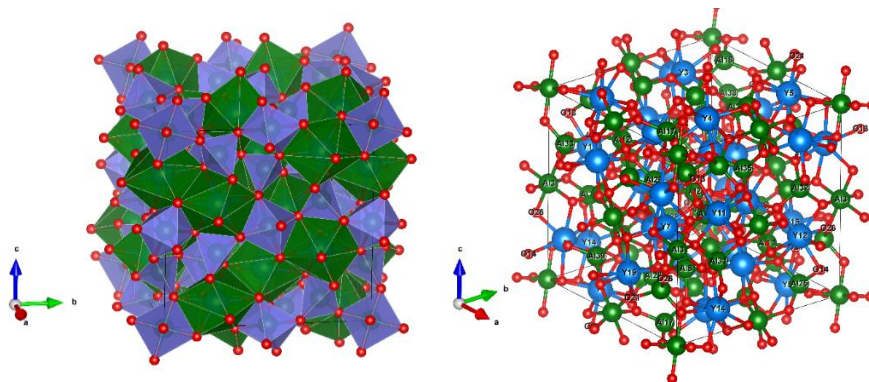
Түйін сөздер: иттрий-алюминий гранаты, YAG, иондық сәулелену, жылдам ауыр иондар, Раман спектрлер.

Кіріспе. Соңғы жылдары бірегей физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) монокристалдарын зерттеу және қолдану айтарлықтай артты. Бұл материалдар жоғары термиялық тұрақтылығы, механикалық беріктігі және оптикалық сипаттамаларының арқасында оптоэлектроника, лазерлік жүйелер және қатты денелік электроника сияқты түрлі салаларда кеңінен қолданылады. YAG негізіндегі технологияларды дамытудың маңызды аспектісі – олардың электрондық, кристалдық құрылымын және механикалық қасиеттерін терең түсіну болып табылады, бұл өз кезегінде заманауи зертханалық құрылғыларды қолдану арқылы мүмкін болады.

Гранат кристалдары $A_3B_2C_3O_{12}$ түріндегі күрделі оксидтер болып табылады, мұнда А, В және С — әдетте әртүрлі өлшемдегі металдық катиондар, ал В мен С бір элемент болуы мүмкін. Бұл катиондар оттегі иондарымен додекаэдрлік (А орны), октаэдрлік (В орны) және тетраэдрлік (С орны) үйлестіруде ұйымдастырылады. Гранаттың элементар ұяшығы кубтық құрылымға ие және құрамында 8 $A_3B_2C_3O_{12}$ молекуласы немесе 160 жеке атом бар, сондай-ақ, Ia3d кеңістіктік тобына жатады.

Оптикалық қолданбаларда кеңінен қолданылатын гранат кристалы — иттрий-алюминий гранаты ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG). Бұл кристалда иттрий ионы додекаэдрлік орынға, ал алюминий ионы октаэдрлік және тетраэдрлік орындарға орналасады, оның торлық тұрақтысы 12 Å [1]. Катиондар бекітілген орындарда орналасқан, ал оттегі кішігірім бұрмалануға ұшырайды, ол ішкі параметрлерге байланысты.

Элементарлы ұяшық сегіз формулалық бірліктен тұрады және оның құрамына 24 додекаэдрлік Y позициясы, 16 октаэдрлік Al(1) позициясы және 24 тетраэдрлік Al(2) позициясы кіреді.



1-сурет. Полиэдрлік құрылымындағы иттрий-алюминий-гранатының кристалдық құрылымы. Сурет Vesta бағдарламасында жасалынды

YAG фотондық кристал ретінде алғаш рет 1964 жылы Geusic және оның әріптестері [2] ашқаннан кейін, оның оптика саласында көптеген артықшылықтарға ие екендігі айқын болды. Бұл механикалық тұрғыдан қатты кристалл, Моос шкаласы бойынша қаттылығы шамамен 8, тығыздығы $4,55 \text{ г/см}^3$, төмен термиялық кеңеюге ие және химиялық және механикалық тұрақтылық көрсетеді. YAG кристалы оптикалық изотропты, жоғары оптикалық мөлдірлікке және төмен акустикалық шығынға ие, сонымен қатар үшвалентті сирек жер элементтері (RE) мен темір топтарының иондарын алмастырып қабылдай алады. RE қоспаланған бір кристалды (SC) YAG лазерлік материал, сцинтиллятор және люминофор ретінде кеңінен қолданылады.

YAG-тың тыйым салынған аймағы шамамен 6,5 эВ (190 нм) құрайды. Бұл диапазонда қоспалар мен ақаулардың энергия деңгейлері орналасқандықтан, оларды спектроскопиялық әдістер арқылы анықтауға болады. YAG кристалдарын лазерлік материал немесе сцинтиллятор ретінде қолдану кезінде сәулелену нәтижесінде пайда болатын ақаулар мен оның радиациялық төзімділігі туралы ақпарат өте маңызды. Себебі сәулелену әсерінен пайда болатын зақымданулар кристалдардың оптикалық қасиеттерін едәуір өзгертеді, олардың лазерлік және сцинтилляциялық сипаттамаларын төмендетеді. Бұл зерттеу YAG-тың ақаулық сипаттамасын жақсарту арқылы сцинтилляторлар мен басқа фотондық құрылғылардың тиімділігін арттыруға бағытталған.

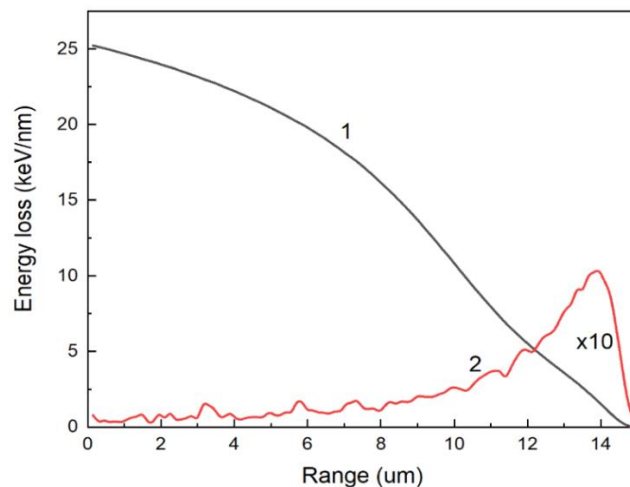
Материалдар және зерттеу әдістері. Осы мақалада ALINEASON (Германия) компаниясының (100) бағытталған $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, (YAG) кристалдары зерттелді. 1-суретте YAG монокристалдарының құрылымы көрсетілген. Чохральский әдісімен өсірілген [3] номиналды қоспаланбаған (YAG) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, (100) монокристалдары DC-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) 10^{10} – 10^{13} ион/см² флюенс диапазонында 230 МэВ Хе иондарымен сәулелендірілді. 230 МэВ Хе иондарының параметрлері SRIM [4] кодына сәйкес 1-кестеде және 2-суретте көрсетілген.

1-кесте. YAG кристалдарындағы 230 МэВ Хе иондарының радиациялық параметрлері

Ион	$E_{\text{ион}}, \text{ МэВ}$	Ион заряды, элементар заряд бірліктерінде	Ионның орташа жүгірісі, мкм	Электрондық шығындар Se, кэВ/нм	Ядролық шығындар Sn, кэВ / нм
^{132}Xe	230	22^+	14,25	25,2	0,08

Se/Sn қатынасы = $25,2/0,08 = 315$, яғни меншікті ионизациялық шығындар басым.

Оптикалық сіңіру спектрлері Agilent Cary 7000 UMS әмбебап спектрофотометрі (Agilent, Santa Clara, USA) көмегімен өлшенді. Комбинациялық шашырау спектрлері TriVista 777 үш торлы спектрометрін (TELEDYNE, USA) пайдалану арқылы тіркелді.



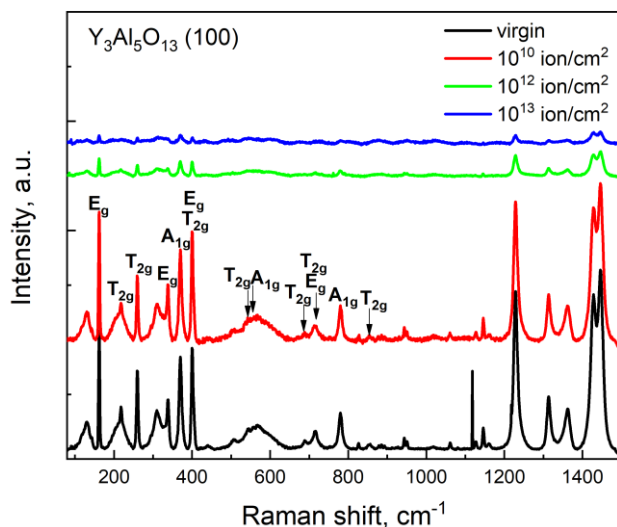
2-сурет. 1,75 МэВ Хе ионының YAG кристалдарындағы энергия жоғалтуы

1 – меншікті ионизациялық шығындар Se (электрондық), 2 – серпінді энергия шығындары Sn (ядролық)

Нәтижелері және оларды талқылау. Раман спектроскопиясы материалдардың кристалдық құрылымындағы өзгерістерді жоғары дәлдікпен талдауға мүмкіндік беретін әдістердің бірі болып

табылады. Осы зерттеуде 230 МэВ энергиялы Хе иондарымен сәулелендірілген YAG монокристалдарының құрылымдық өзгерістері Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді.

Балқымадан өсірілген сәулеленбеген YAG кристалдарында әртүрлі нүктелік ақаулар кездеседі. Әдеби деректерге сәйкес, олардың ішінде ең кең таралғаны – $Y_{Al}^{(3+)}$ анти-сайт ақаулары, себебі гранат құрылымында бұл ақаудың түзілу энергиясы ең төмен болып есептеледі. [5, 6] Осындай ақаулардың концентрациясы 0,1–0,2 ат. % дейін жетуі мүмкін. [7] Сонымен қатар, кристалдарда оттегь вакансиялары кездесіп, олар электрондар үшін тиімді тұзақтар ретінде әрекет етеді. Бұл вакансиялар зарядталған F^+ және бейтарап F орталықтарын түзе алады. Сондай-ақ, күрделі ақаулардың бірі – F^+ ($Y_{Al}^{(3+)}$) орталықтары, онда иттрий ионы алюминий ионын алмастырып, октаэдрлік торда орналасады. (2-сурет) [8].



3-сурет. (100) бағытындағы YAG монокристалының Раман спектрлері, бөлме температурасында 230 МэВ энергиялы Хе иондарымен және флюенстері 10^0 – 10^{13} ион/см² дейінгі диапазонда сәулелендірілген

3 суретте (100) бағытында өлшенген YAG монокристалдарының Раман спектрлері әртүрлі сәулелену дозаларында зерттелді. Сәулеленбеген таза үлгілерде E_g , T_{2g} және A_{1g} симметриялы тербеліс модаларына сәйкес келетін айқын және тар шыңдар байқалады, бұл олардың жоғары кристалдық тәртібін көрсетеді.

2-кесте. Раманның белсенді режимінің эксперименттік жиіліктері [10, 13]

Симметрия модасы	Эксп., ω_{exp} (cm ⁻¹) [10]	Эксп. ω_{exp} (cm ⁻¹) [13]	Эксп. ω_{exp} (cm ⁻¹) Virgin	Флюенс 6×10^{10} см ⁻²	Флюенс 1×10^{12} см ⁻²	Флюенс 1×10^{13} см ⁻²	Тербелістер [13]
A_{1g}	370	373	370	370	370	370	
A_{1g}	559	556	567	566			
A_{1g}	783	784	780	780	780		
E_g	163	164	162	162	162	162	Y
E_g	310		310	310	310		
E_g	340	340	339	338	337		
E_g	402		400	400	400	401	

E_g	523						
E_g	536						
E_g	712	720	716.5	715			
E_g	754						
T_{2g}	45						
T_{2g}	220	220	218	218	218		Translation
T_{2g}	243						
T_{2g}	261	263	259	259	260	260	Translation + Rotation + ν_3 (AlO_4)
T_{2g}	295						
T_{2g}	361						
T_{2g}	372						
T_{2g}	406	403	400	400			
T_{2g}	438						
T_{2g}	545	544	545	545			ν_3 (AlO_4)
T_{2g}	691	690	689	689			$\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4)
T_{2g}	718	720	716	715			
T_{2g}	857	857	854	854			

Сәулелену нәтижесінде құрылымдық өзгерістер анықталды. 10^{10} ион/см² флюенсте кейбір спектрлік сызықтардың қарқындылығы өзгеріп, шыңдардың кенеюі байқалды. Бұл құбылыс сәулелену-индуцирленген ақаулардың түзілуімен түсіндіріледі, соның ішінде оттегі вакансиялары мен анти-сайт ақауларының концентрациясының артуы.

Флюенстің жоғарылауымен сәулелену әсері күрделене түседі. 10^{12} ион/см² және 10^{13} ион/см² дозаларында Раман шашырау сигналының қарқындылығы айтарлықтай әлсіреп, кейбір шыңдар толықтай жойылды. Бұл құбылыс жоғары сәулелену дозасы кезінде құрылымдық бұзылудың қарқын алып, материалдың аморфизациялану процесінің басталғанын көрсетеді.

Зерттеу [9] нәтижелеріне сәйкес, A_{1g} симметрия модальары молекулалық сипатқа ие және оларды AlO_4 тетраэдрлік кіші бірліктерінің ішкі және сыртқы модальары ретінде жіктеуге болады. Сәулеленбеген кристалда және 10^{10} ион/см² флюенсіне дейін сәулелендірілген үлгіде үш қарқынды айқын A_{1g} модасы байқалады, ал сәулелендірілген үлгіде 1200-1500 см⁻¹ аймағында жолақтардың кенеюі көрінеді.

Талдауға [9,10,11] сәйкес, төмен жиілікті модальар негізінен ауыр Y атомдарының трансляциялық қозғалысына сәйкес келеді, сонымен қатар айналмалы және трансляциялық қозғалыстардың аздаған үлесі және AlO_4 тетраэдрлерінің ν_3 тербелмелі модальары да әсер етеді. Орташа энергетикалық модальар квадрупольдік (ν_2) молекулалық модаға байланысты, ал жоғары энергетикалық модальар негізінен AlO_4 молекулалық модальарының тыныс алу (ν_1) және ν_4 тербелістерінен тұрады [12].

Флюенс 1×10^{12} см⁻² жеткенде, Раман спектрінде 566, 715, 400, 545 ν_3 (AlO_4), 689 $\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4), 715, 854 см⁻¹ жолақтары жойылады. Ал флюенс 1×10^{13} см⁻² дейін артқанда, Раман спектрінде тек келесі тербеліс модальары қалады: 370, 162 Y, 401 және 260 (трансляция + айналу + ν_3 (AlO_4)) см⁻¹.

Айта кететін жайт, жоғары энергетикалық модальар 10^{10} ион/см² флюенсінен бастап кеңейе бастайды, яғни олар материалдың аморфталу процесінің басталуына аса сезімтал. ЖАИ-дың жоғары әсерін ескере

отырып, 10^{12} ион/см² флюенсінен бастап барлық байланыстардың іс жүзінде бұзылатынын, бұл радиациялық тректердің қабаттасуынан болатынын айтуға болады.

Қорытынды. Монокристалды YAG (100) үлгілері Хе иондарымен 230 МэВ энергияда ДЦ-60 үдеткіші арқылы $6 \times 10^{10} - 10^{13}$ ион/см² флюенстеріне дейін сәулелендірілді. Se/Sn қатынасы 315-ке тең, бұл 14,5 мкм диапазонында иондану шығындарының басым екенін көрсетеді. Төмен жиілікті модалар негізінен ауыр Y атомдарының трансляциялық қозғалысына сәйкес келеді, сонымен қатар тыныс алу және трансляциялық қозғалыстардың аздаған үлесі және AlO₄ тетраэдрлерінің ν_3 тербелмелі модалары да әсер етеді. Орташа энергетикалық модалар квадрупольдік (ν_2) молекулалық модаға байланысты, ал жоғары энергетикалық модалар негізінен AlO₄ молекулалық модаларының тыныс алу (ν_4) тербелістерінен тұрады.

Флюенс 1×10^{13} см⁻² жеткенде, Раман спектрінде тек келесі тербеліс модалары қалады: 370, 162 Y, 401 және 260 (трансляция + айналу + ν_3 (AlO₄)) см⁻¹. Бұл барлық тректердің қабаттасуын көрсетеді.

Зерттеу нәтижелері сәулеленудің YAG монокристалдарының құрылымына әсерін сипаттады. Иондық сәулелену дозасының артуы материалдағы ақаулар концентрациясын жоғарылатып, құрылымдық өзгерістерді тереңдететінін көрсетті. Алғашында локализацияланған ақаулар жоғары флюенстерде күрделі құрылымдық қайта құруларға ұласуы мүмкін. Бұл өзгерістер материалдың механикалық, электрлік және оптикалық қасиеттеріне тікелей ықпал етеді.

Жүргізілген зерттеулер сәулеленуге төзімді материалдарды дамыту үшін маңызды мәліметтер ұсынады. Раман спектрлеріндегі өзгерістер сәулеленген YAG кристалдарының тұрақтылығын бағалауға және олардың функционалдық қолдану мүмкіндіктерін айқындауға негіз болады. Бұл бағыттағы зерттеулер болашақта жоғары радиациялық жүктемелерге төзімді жаңа материалдарды әзірлеу үшін ғылыми негіз қалыптастырады.

Алғыс. Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды (грант № AP19574768).

Әдебиеттер тізімі

1. S. Geller, "Crystal chemistry of the garnets," Zeitschrift für Kristallographie 125 (1967) 1-47;
2. J.E. Geusic, H.M. Marcos, and L.G. Van Uitert, "Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets," Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 182-184;
3. H. Saeedi, M. Yadegari, S. Enayati, M. Asadian, M. Shojaei, Y. Khodaei, N. Mirzaei, I. Mashayekhi Asl, J. Cryst. Growth 363 (2013) 171-175.
4. Ziegler J. F., Biersack J. P. The stopping and range of ions in matter // Treatise on heavy-ion science: volume 6: astrophysics, chemistry, and condensed matter. – Boston, MA: Springer US, 1985. – P. 93-129.
5. Stanek C.R., McClellan K.J., Levy M.R., Milanese C., Grimes R.W. The effect of intrinsic defects on RE3Al5O12 garnet scintillator performance // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – V. 579. – №. 1. – P. 27-30. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.006>
6. Nikl M. et al. Scintillator materials—achievements, opportunities, and puzzles // IEEE transactions on nuclear science. – 2008. – V. 55. – №. 3. – P. 1035-1041. <https://doi.org/10.1109/TNS.2007.9134806534>
7. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Mandowski A., Xia Q., Batentschuk M., Friedrich J. Luminescence of F⁺ and F centers in Al2O3-Y2O3 oxide compounds // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2010. – V. 15. – №. 1. – P. 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/15/1/012060>
8. Springis M., Pujats A., Valbis J. Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1991. – V. 3. – №. 28. – P. 5457. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/28/021>
9. Papagelis K., Kanellis G., Arvanitidis J., Kourouklis G.A., Ves S. Phonons in rare-earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO4 // Physica status solidi (b). – 1999. – V. 215. – №. 1. –P. 193-198. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199909\)215:1%3C193::AID-PSSB193%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215:1%3C193::AID-PSSB193%3E3.0.CO;2-G)
10. Poulos Markos, Giaremis Stefanos, Kioseoglou Joseph, Arvanitidis John, Christofilos Dimitris, Ves Sotirios, P. Hehlen Markus, Neil L. Allan, Chris E. Mohn, and Papagelis Konstantinos. Lattice dynamics and thermodynamic properties of Y3Al5O12 (YAG) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2022. – V. 162. – P. 110512. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110512>
12. Papagelis K., Kanellis G., Ves S., Kourouklis G.A. Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets (RE3Al5O12) // Physica status solidi (b). – 2002. – V. 233. – №. 1. – P. 134-150. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200209\)233:1%3C134::AID-PSSB134%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200209)233:1%3C134::AID-PSSB134%3E3.0.CO;2-Z)
13. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure I // Spectra of diatomic molecules. – 1950.
14. Kostić S., Lazarević Z.Ž., Radojević V., Milutinović A., Romčević M., Romčević N.Ž., Valčić A. Study of structural and optical properties of YAG and Nd: YAG single crystals // Materials Research Bulletin. – 2015. – V. 63. – P. 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>

IRSTI 29.19.22

D.H. Daurenbekov¹, A.Zh. Kainarbay¹, A.K. Ospanova¹, D.R. Salim¹, N.B. Ermekova¹

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

¹ E-mail: duke.ddx@yandex.ru*² E-mail: kainarbai_azh@enu.kz³ E-mail: aygerim-ospanova-00@mail.ru⁴ E-mail: ds.dilnaz@gmail.com⁵ E-mail: nmuhametzanova4@gmail.com

**МЫС ҚОСЫЛҒАН CDSE НАНОКРИСТАЛЛАРДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТАБИҒАТЫН ЗЕРТТЕУ
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ CDSE, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE NATURE OF LUMINESCENCE OF CDSE NANOCRYSTALS DOPED WITH
COPPER**

Abstract. Interest in the synthesis and study of nanoscale semiconductor particles, i.e. quantum dots (QDs), is caused by the study of their energy spectra and future practical applications. Of particular interest to the researchers are luminescent QDs embedded in different matrices. Depending on the method of synthesis and the size of active QDs it is possible to get a luminescent matrix with predetermined spectral characteristics. A key role in the optical properties of quantum dots is played by quantum-dimensional effects, which enable us to easily control absorption or luminescence wavelengths by varying the size of quantum dots. The dependence of the energy spectrum of semiconductor nanocrystals on their size gives a great potential for their practical application [1,2].

One of the ways of increasing the efficiency of solar cells is the use of colloidal quantum dots (CQD) directly in the construction of photovoltaic cells (solar cells), which can lead to a significant widening of the total bandgap of the solar cell and thus to extend the spectral range of its effective electric conversion. These effects are achieved by down- and up-shifts in the solar radiation spectrum in the region of the most efficient photoelectric conversion and concentration of the solar energy flux [3,4].

In this research, synthesized semiconductor quantum dots CdSe, CdSe-Cu and CdSe-CdS have been studied using spectroscopic methods. We measured the absorption spectrum of CdSe-Cu quantum dots. Based on the experimental data, the diameter of quantum dots, band gap and concentration were calculated. Photoluminescence spectra were measured for five samples of quantum dots with different copper concentration 1, 3, 6, 10, 15%. It was shown experimentally that the maximum luminescence exciton emission band is observed in the CdSe-Cu quantum dot with 1% impurity concentration. We determined that a decrease in the intensity of the intrinsic luminescence is caused by the radiative recombination of defects on copper impurities localized near the surface. Accordingly, an increase in the long-wave radiation with a maximum at 780 nm is caused by the radiative decay of excitons near surface defects.

References

1. A.P. Alivisatos. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – №100. – P. 13226-13239.
2. S.V. Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals // Cambridge University Press, Cambridge. – 1998. – P. 245.
3. A. Goetzberger, W. Greubel, Solar energy conversion with Fluorescent collector // Applied Physics. – 1977. – № 14 (2). – P. 123-139.
4. A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2007. – № 91 (9). – P. 829-842.

IRSTI 29.19.22

A.K. Ospanova¹, D.H. Daurenbekov¹, Y.G. Koshkinbayev¹, A.Zh. Kainarbay¹, A.S. Akhmetova¹.

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

¹ E-mail: aygerim-ospanova-00@mail.ru² E-mail: duke.ddx@yandex.ru*³ E-mail: kainarbai_azh@enu.kz⁴ E-mail: koshkinbayev17@gmail.com⁵ E-mail: aizhan.s.akhmetova@yandex.kz

КОЛОИДТЫ CDTE ЖАРТЫЛАЙӨТКІЗГІШ НАНОПЛАСТИНАЛАРЫНЫҢ ӨЛШЕМГЕ ТӘУЕЛДІ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
МЕН СИНТЕЗ ПАРАМЕТРЛЕРІ
РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
НАНОПЛАСТИНОК CDTE
SIZE-DEPENDENT OPTICAL PROPERTIES AND SYNTHESIS PARAMETERS OF COLLOIDAL CDTE SEMICONDUCTOR
NANOPLATELETS

Abstract. Colloidal two-dimensional (2D) semiconductor nanocrystals are an important research object due to their outstanding optical and electronic properties. With a pronounced quantum thickness limitation, NPLs exhibit an electronic structure similar to quantum wells, and their thickness, which determines these properties, can be precisely controlled at the atomic level [1].

The high oscillator strength and short emission lifetime make these nanoplatelets promising for practical applications in devices such as LEDs, lasers, photodetectors, and field-effect transistors [2]. The objects of study are samples of semiconductor nanoplatelets (NPLs) based on CdTe, synthesized using the colloidal method. This solution-based synthesis method provides access to colloidal 2D structures and offers several advantages. It is fast and allows for the production of large quantities of material with controlled thickness, which, in some cases, can be achieved with atomic precision [3]. NPLs, in particular, are characterized by a lack of spectral tunability, as the band edge energy can change only discretely with increasing thickness. Secondly, the photoluminescence (PL) of nanoplatelets consisting solely of a core remains insufficiently high, at approximately 20%. These two issues may be attributed to the surface chemistry of NPLs. In the case of the photoluminescence quantum yield (QY), this dependence is particularly evident, as it is known that the reduction in luminescence is associated with partial surface passivation [4].

In this work, we investigate the optimal synthesis method for CdTe nanoplatelets using a cadmium precursor, aiming to ensure high-quality growth at the initial stage. Additionally, we analyze their optoelectronic properties, as well as the influence of temperature, concentration, and the chemical reactivity of the tellurium precursor on the CdTe nanoplatelet formation process. Cadmium propionate is used as the cadmium precursor, and the synthesis temperature [5] is varied to study its effect on nanoplatelet growth. Optical characteristics, such as photoluminescence, were measured using a CM 2203 spectrofluorimeter, while absorption spectra were recorded with a Jasco V-770 spectrophotometer. Hexane was used as a solvent for sample measurements in quartz cuvettes.

The aim of this work is to study the optical properties of nanoplatelets, which are directly related to their thickness and size. The increase in monolayer thickness, variation in precursor concentrations, and the influence of temperature on growth play a crucial role in further research and applications.

References

1. Cho W. et al. Direct synthesis of six-monolayer (1.9 nm) thick zinc-blende CdSe nanoplatelets emitting at 585 nm //Chemistry of Materials. – 2018. – T. 30. – №. 20. – C. 6957-6960.
2. Vasiliev R. B. et al. Spontaneous folding of CdTe nanosheets induced by ligand exchange //Chemistry of materials. – 2018. – T. 30. – №. 5. – C. 1710-1717.
3. Bouet C. et al. Two-dimensional growth of CdSe nanocrystals, from nanoplatelets to nanosheets //Chemistry of Materials. – 2013. – T. 25. – №. 4. – C. 639-645.
4. Dufour M. et al. Halide ligands to release strain in cadmium chalcogenide nanoplatelets and achieve high brightness //ACS nano. – 2019. – T. 13. – №. 5. – C. 5326-5334.
5. Ospanova A. et al. Investigation of the Influence of Structure, Stoichiometry, and Synthesis Temperature on the Optical Properties of CdTe Nanoplatelets //Nanomaterials. – 2024. – T. 14. – №. 22. – C. 1814.

МРНТИ 29.19.22

Р.А. Соколов¹, Г.У. Ерболатова²

Восточно-Казахстанский Технический Университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹E-mail: r7690285@gmail.com²E-mail: e.gulnara_77@mail.ru

ПОЛИМЕРЛІ ҚҰМДЫ МАТЕРИАЛЫНЫҢ ҚҰРАМЫНЫҢ ОЛАРДЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ БЕРІКТІГІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРПЕСЧАННОГО МАТЕРИАЛА НА ИХ МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ
INVESTIGATION OF THE EFFECT OF POLYMER-SANDED MATERIAL COMPOSITION ON THEIR MECHANICAL STRENGTH

Аннотация. Бұл жұмыс пластикалық қалдықтарды қайта өңдеу арқылы алынған полимерлі-құмды материалды зерттеуге арналған. Бастапқы компоненттер ретінде полиэтилентерефталат (PET) және жоғары қысымды полиэтилен (HDPE) қолданылады. Ұсақталған пластик еленген құммен араласып, полимерлі құмды материалдан кірпіш алу үшін термиялық өңдеуден өтті. Сондай-ақ, жұмыста технологиялық процестің негізгі кезеңдері және пластиктің қыздыру кезінде құммен әрекеттесу ерекшеліктері қарастырылады. Нәтижелер полимерлі құмды материалдың механикалық қасиеттері жақсарғанын көрсетті, бұл оны тұрақты және әртүрлі салаларда қолдануға жаңа мүмкіндіктер ашады. Сонымен қатар, жұмыс Қоршаған ортаны пластикпен ластаудың өзекті мәселесіне және қалдықтарды қайта өңдеудің маңыздылығына назар аударады.

Түйін сөздер. Полимерлі құмды материал, пластмассаны қайта өңдеу, микроқаттылық, құрылыс материалдары, экологиялық қауіпсіздік, қалдықтарды қайта өңдеу.

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию полимерпесчанного материала, полученного путем переработки пластиковых отходов. В качестве исходных компонентов использованы полиэтилентерефталат (PET) и полиэтилен высокого давления (HDPE). Измельченный пластик был смешан с просеянным песком и подвергнут тепловой обработке для получения кирпичей из полимерпесчанного материала. В работе также рассмотрены основные этапы технологического процесса и особенности взаимодействия пластика с песком при нагревании. Результаты показали, что полимерпесчаный материал обладает улучшенными механическими свойствами, что открывает новые возможности для его применения в строительстве и в различных отраслях. Кроме того, работа акцентирует внимание на актуальной проблеме загрязнения окружающей среды пластиком и важности переработки отходов.

Ключевые слова. Полимерпесчаный материал, переработка пластика, микротвердость, полиэтилентерефталат, переработка отходов.

Abstract. This work is devoted to the study of polymer-sanded material obtained by processing plastic waste. Polyethylene terephthalate (PET) and high-pressure polyethylene (HDPE) were used as the initial components. The crushed plastic was mixed with sifted sand and subjected to heat treatment to produce bricks made of polymer-sanded material. The paper also examines the main stages of the technological process and the features of plastic interaction with sand during heating. The results showed that the polymer-sanded material has improved mechanical properties, which opens up new possibilities for its use in construction and in various industries. In addition, the work focuses on the urgent problem of environmental pollution by plastic and the importance of waste recycling.

Keywords: Polymer sand material, plastic recycling, microhardness, building materials, environmental safety, waste recycling.

Введение. Пластмасса, также известная как пластиковая масса или пластик, представляет собой разнообразие синтетических или полусинтетических материалов, основным компонентом которых являются полимеры. Термин «пластмасса» происходит от слова «пластичность» и указывает на способность этого материала изменять свою форму под воздействием тепла и давления, а затем сохранять заданную форму после охлаждения.

Существует несколько типов пластмасс, которые отличаются своими химическими и физическими свойствами, структурой и способом получения:

1. Термопласты - могут многократно перерабатываться и принимать новую форму при повторном нагревании. Пример: полиэтилен, полипропилен, полистирол.

2. Термореактивные пластмассы - не могут многократно перерабатываться, так как они полимеризуются при нагревании и не могут вернуться к своей первоначальной форме. Пример: эпоксидные, полиэфирные и фенолоформальдегидные смолы.

3. Эластомеры - имеют высокую гибкость и прочность при растяжении. Используются в производстве уплотнительных материалов, резиновых изделий, резиновой обуви и т.д.

4. Пеноматериалы - пластмассы, которые содержат в своей структуре пустоты, что делает их легкими и удобными для использования в упаковке, изоляции и т.д.

5. Композитные материалы - содержат в своей структуре усилители, такие как стекловолокно, углеродное или арамидное волокно, что повышает их прочность и жесткость. Они используются в производстве автомобилей, лодок, самолетов и др.

Маркировка пластика – это специальная система обозначений, которая используется для идентификации типа пластика и упрощения его переработки. Каждый тип пластика имеет свой уникальный код, который представляет собой цифру в треугольнике со стрелками.

1. PET (полиэтилентерефталат) - легкий, прочный и удобный в использовании термопластичный полимер. Он широко используется для производства бутылок для напитков и упаковки продуктов. PET - экологически безопасный тип пластика, который не содержит вредных веществ и легко перерабатывается механически или химически. Он характеризуется высокой прочностью, устойчивостью к ударам, химическим воздействиям, влаге и гниению.

2. HDPE (полиэтилен высокой плотности) — это термопластичный полимер, отличающийся высокой прочностью, устойчивостью к химическим воздействиям, низкой плотностью и ударопрочностью. Он широко используется в упаковке, строительстве, автомобильной промышленности и медицине. Является экологически безопасным материалом, который может быть легко переработан.

3. PVC (поливинилхлорид) - жесткий полимер, устойчивый к атмосферным воздействиям и износу. Подходит для производства труб, оконных профилей, электротехнических изделий и других элементов. Однако переработка может быть сложной из-за возможных вредных добавок.

4. LDPE (полиэтилен низкой плотности) - прозрачный полимер с высокой молекулярной массой и хорошей устойчивостью к воде, кислотам, щелочам и ультрафиолетовым лучам. Может использоваться для производства различных изделий, включая упаковку и конструкционные материалы. Также поддается переработке.

5. PP (полипропилен) - термопластичный полимер с высокой прочностью, устойчив к химическим воздействиям и обладает жаростойкостью до 120°C. Он используется в упаковке, автомобильной и электротехнической промышленности, медицине и т. д. PP можно перерабатывать механически, химически и термически.

6. PS (полистирол) — это полимер, который используется в качестве упаковочного материала. Обладает хорошей устойчивостью к свету и воздействию УФ-лучей, химической стойкостью к кислотам и щелочам, а также прочностью. Однако переработка PS может быть сложной из-за его хрупкости и низкой стойкости к ударам, что приводит к разрушению во время переработки.

7. Other полимеры - все остальные виды пластмасс, не входящие в категории 1-6. Они имеют разные свойства и характеристики, используются в разных отраслях и могут быть переработаны, но методы переработки могут различаться в зависимости от конкретного материала. Примеры: поликарбонаты, ацетаты целлюлозы, нейлон и полиимиды [1-4].

Недостатки пластмассы: низкая механическая прочность и химическая нестойкость. Опасность для здоровья и окружающей среды: ранее получение полистирола было сопряжено с выделением трихлорфторметана (фреона), который разрушал озоновый слой Земли. Полистирол получают в результате полимеризации стирола, который является канцерогеном.

У пластиков не так много недостатков, но они есть. В первую очередь, это небольшой диапазон температурной стабильности. При повышении температур пластики плавятся, теряя форму. Лишь некоторые виды пластмасс способны выдерживать нагрев выше 80-100°C. При отрицательных температурах пластиковые изделия становятся хрупкими, теряют упругость, подвергаются растрескиванию и разрушению даже при незначительных механических воздействиях [2].

Целью данной работы является исследование влияния состава полученных опытных образцов полимерпесчанного материала (кирпича) на микротвердость.

На данный момент загрязнение окружающей среды пластиком всё ещё является большой проблемой, несмотря на то, что уже ведётся переработка отходов. Это одна из причин почему заинтересовала данная тема. Лидирующими странами в области переработки пластика являются Германия, Уэльс, Швейцария, Япония, Литва, США. В Германии отдельный сбор мусора практикуется уже давно и весьма активно. Отказ от сортировки мусора гражданами может обернуться высоким штрафом. Утилизация отходов регулируется на законодательном уровне, поэтому Германия имеет хорошие показатели в этой области.

В Швейцарии пластиковые и стеклянные отходы не только выбрасывают отдельно, но и сортируют, в том числе, по цвету. Более того, существуют контейнеры даже для пластиковых крышек. Такая продуманная сортировка на нижнем уровне существенно облегчает и удешевляет дальнейшую переработку отходов.

В Японии мусор сортируют уже более 20 лет. Стимулом для граждан являются различные льготы, например, скидки на коммунальные платежи для физических лиц или налоговые льготы для предпринимателей, занимающихся утилизацией мусора.

В США тоже практикуется стимулирование граждан в форме налоговых послаблений и различных материальных поощрений. Кроме того, там активно используется упаковка, произведенная из вторсырья, а в некоторых городах, например, Миннеаполисе и Сент-Поле, продукты питания в пластиковой таре вообще запрещены к продаже.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе в качестве материала исследования выбран полимерпесчаный материал. Данный материал был получен способом измельчения 474 г полиэтилентерефталата (15 бутылок по 0.5 л и 3 бутылки по 1л), а также 50 г полиэтилена высокого давления (20 крышек). Для создания строительных кирпичей необходимо просеять песок и начать разогревать его при температуре 250 °С, после этого добавляем измельчённый пластик, помешивая смесь. Если же в начале засыпать пластик после того, как он расплавится, то песок начнет на него прилипать. Таким способом получится пластик, покрытый песком сверху – полимерпесчаный материал (или хрупкий кирпич) (Рисунок 1). Состав полимерпесчаного материала показан в таблице 1.

Таблица 1. Состав полимерпесчаного материала

№	Смесь	Пропорция	Время в воде	Время плавления. мин	Температура. °С
1	Полиэтилентерефталат + песок	70/30	1 минута в форме, 2-3 минуты в воде	20	250
1.2	Полиэтилентерефталат + песок	60/40	1 минута в форме, 2-3 минуты в воде	20	253
2	Полиэтилентерефталат + полиэтилен высокого давления +песок	35/35/35	1 минута в форме, 2-3 минуты в воде	25	252
3	Полиэтилентерефталат + песок (в более жидком состоянии)	70/30	1 минута в форме, 2-3 минуты в воде	32	260

После того как пластик расплавится и смесь станет однородной её переложить в форму и спрессовать. Далее необходимо остудить смесь, для этого кирпич поливается водой в течение 1 минуты. После этого его можно достать из формы и полностью погрузить в воду ещё на 2–3 минуты до полного остывания.



Рисунок 1. Образцы полимерпесчаного материала

Результаты и их обсуждения. По данным исследования были получены смеси параметров, которых были показаны в таблице 1. Из полученной смеси пластика изготовили опытные образцы в форме кирпича. Основными свойствами полимерпесчаных материалов являются жёсткость, твёрдость, стойкость к деформациям, термостойкость. Исходя из этого, полученные образцы кирпичей были проверены на механическую прочность, результаты измерения, которых показаны на рисунке 2.

По данным микротвердости поверхности полимерпесчаного материала, свидетельствуют об увеличении микротвердости в смеси образца 1, что свидетельствует о том, что он может стать самым прочным материалом для применения его в строительстве и в различных отраслях, в составе, которого 70% полиэтилентерефталата и 30% песка.



Рисунок 2. Диаграмма распределения микротвердости полимерпесчанного материала

Заключение. На данный момент цель работы достигнута, были созданы варианты опытных образцов полимерпесчанного материала (кирпича) из смеси пластика с песком, которые были проверены на механическую прочность. Увеличение микротвердости в смеси образца 1, свидетельствует о том, что он может стать прочным материалом для применения его в строительстве и в различных отраслях. Кроме того, работа акцентирует внимание на актуальной проблеме загрязнения окружающей среды пластиком и важности переработки отходов.

В будущем планируется попробовать изготовление кирпичей из новых вариантов смеси пластика с глиной, гудроном, золой, пеплом и другими.

Список литературы

1. Т.П. Медведева, Е.Г. Кащенко, Н.Е. Рябикова "Товароведение и экспертиза промышленных товаров из пластмасс" Оренбург 2007, с. 4.
2. T.P. Medvedeva, E.G. Kashchenko, N.E. Ryabikova "Commodity science and expertise of industrial goods made of plastics", Orenburg, 2007, p. 4
3. Тарасенко А.М., Жуков А.И., Манес Михаил "Песчанно полимерный материал", 2001, с. 5.
4. Tarasenko A.M., Zhukov A.I., Manes Michael "Sand polymer material", 2001, p. 5

МРНТИ 29.19.49

В.Д. Жакетов^{1,2,3}¹Объединённый институт ядерных исследований, г. Дубна, Россия²Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, РоссияE-mail: [*zhaketov@nf.jinr.ru](mailto:zhaketov@nf.jinr.ru)**ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТИЗМА И СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ И КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ НАНОСИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ**

Квазикристалл – твёрдое тело, структура которого характеризуется наличием дальнего порядка, но не является периодической, т.е. описывается симметрией, запрещённой в классической кристаллографии [1]. При этом для квазикристаллов наряду с обычными кристаллами характерна дискретная дифракционная картина. Геометрической абстракцией описывающей квазикристаллы является мозаика Пенроуза. На данный момент широко известно множество материалов обладающих квазикристаллическостью, как искусственно синтезированных, так и натуральных. Отметим, что возможно создание искусственных слоистых систем, обладающих квазикристаллическостью в направлении перпендикулярном плоскости структуры. С другой стороны, являются интригующими сверхпроводящие и магнитные свойства квазикристаллов. В работе [4] описывается наблюдение сверхпроводящего перехода в объемном квазикристалле Al-Zn-Mg при температуре $T_c < 0.05$ К. Таким образом авторы показали возможность существования сверхпроводящих корреляций в квазиупорядоченных системах, а данный вид сверхпроводимости назвали "фрактальным". Говоря о магнитном поведении в ряде квазикристаллов, наблюдалось состояние спинового стекла, но в работе [5] показано, что в квазикристаллах Au-Ga-Gd и Au-Ga-Tb возможен "экзотический" дальний магнитный порядок. При этом характерные температуры Кюри для данных материалов относительно низкие $T_{Curie} < 25$ К. Описанные материалы имеют сложную химическую и электронную структуры, а для исследования сверхпроводящих и магнитных эффектов предпочтительнее более простые системы. Так в работах [6,7] было показано, что когерентный магнитный сверхпроводник можно реализовать чередованием слоёв сверхпроводящего Nb и магнитных редкоземельных металлов Gd, Dy или Ho. Данные модельные системы проще для изготовления и исследований, чем, например, сложно упорядоченные урановые ферромагнитные сверхпроводники [8]. Поэтому в данной работе предлагается создать слоистые квазикристаллы из чередующихся сверхпроводящих и ферромагнитных слоёв. Данные модельные системы просты для изготовления и исследований, но позволят изучать нетривиальные явления, такие как фрактальная сверхпроводимость и дальний магнитный порядок в квазипериодической системе, а также их сосуществование. Отметим, что прежде в слоистых квазипериодических структурах исследовался только электронный перенос для различных полупроводников [9], авторами работы сделан вывод, что различного типа квазипериодичность сверхрешётки Фибоначчи влияет на электронный спектр. В данной работе предлагается создать слоистые квазикристаллы из чередующихся сверхпроводящих и ферромагнитных слоёв, оптимальные для исследования с помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов. Данные системы позволят изучать нетривиальные сильнокоррелированные явления, такие как фрактальная сверхпроводимость и дальний магнитный порядок в квазипериодической системе, а также их сосуществование. Проведены нейтронные расчеты, показано, что коэффициент отражения нейтронов перестает изменяться, начиная с порядка Фибоначчи F_{10} . Для квазипериодической структуры наблюдаются более явно выраженные "квази-брэгговские" пики.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-72-00124.

Список литературы

1. Векилов Ю.Х. и др. // УФН, том 180, №6 (2010)
2. Z. Valy Vardeny et al. // Nature Photonics, Vol. 7, pp. 177-187 (2013)
3. Аксёнов В.Л. и др. // ЭЧАЯ, т. 54, вып. 4, с. 898-935 (2023)
4. Kamiya K. et al. // Nature Communications, 9:154 (2018)
5. Ryuji Tamura et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 19938–19944
6. Zhaketov V.D. et al. // Physics of the Solid State, 2023, Vol. 65, No. 7
7. Khaydukov Yu.N. et al. // Phys. Rev. B, 2019, 99, 140503(R)
8. Dai Aoki et al. // Journal of the Physical Society of Japan 88, 022001 (2019)
9. M. Dinu et al. // Physical Review B, vol. 56, no. 4, pp. 1987-1995.

IRSTI 29.19.22

Y. Koshkinbayev¹, A. Ospanova², A. Akhmetova³, A. Kainarbay⁴, D. Daurenbekov⁵

L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

¹ E-mail: koshkinbayev17@gmail.com*² E-mail: aygerim-ospanova-00@mail.ru³ E-mail: aizhan.s.akhmetova@yandex.kz⁴ E-mail: kainarbai_azh@enu.kz⁵ E-mail: duke.ddx@yandex.ru

COLLOIDAL QUASI-TWO-DIMENSIONAL CDSE NANOPATELETS: INFLUENCE OF SYNTHESIS AND POST-SYNTHETIC PURIFICATION ON OPTICAL PROPERTIES
КОЛЛОИДТЫ КВАЗИЕКІӨЛШЕМДІ CDSE НАНОПЛАСТИНАЛАРЫ: СИНТЕЗ ШАРТТАРЫ ЖӘНЕ ПОСТСИНТЕТИКАЛЫҚ ТАЗАРТУДЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРГЕ ӘСЕРІ
КОЛЛОИДНЫЕ КВАЗИДВУМЕРНЫЕ НАНОПЛАСТИНЫ CDSE: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Keywords: *CdSe nanoplatelets, colloidal synthesis, FTIR, spectroscopy*

Colloidal semiconductor CdSe nanoplatelets have attracted great interest due to their unique optical and electronic properties [1]. Their atomically controlled thickness and significant lateral dimensions impart a quasi-two-dimensional structure [2]. This structure enhances absorption and emission properties, provides narrow photoluminescence (PL) lines, and exhibits high oscillator strengths, making them promising for optoelectronic applications [3,4].

Controlling the concentration, temperature, and duration of the synthesis of CdSe nanoplatelets is crucial for achieving the desired optical properties. A deep understanding of the correlation between synthesis conditions and the final optical properties of materials enables the development of nanostructures with predictable and tunable characteristics.

This study investigates the influence of synthesis conditions and post-synthetic purification of colloidal solutions on the optical properties of synthesized CdSe nanoplatelets using Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy.

The synthesis method was adapted from [5]. CdSe nanoplatelets were synthesized at high temperatures ranging from 160°C to 200°C by introducing a selenium precursor into a solution with a cadmium precursor.

The study of synthesis conditions revealed that increasing temperature and synthesis duration leads to structural changes in the nanoplatelets, affecting their spectral characteristics. Additionally, the influence of the purification process on the quality of the nanoplatelets was investigated. It was found that a multi-step purification process involving precipitation and re-dispersion in a solvent minimizes residual organic compounds and improves the optical properties of the material, as confirmed by FTIR spectroscopy data, as well as absorption and luminescence spectra in the UV and visible regions.

References

1. Ithurria S. et al. Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure // Nature Mater. Nature Publishing Group, 2011. Vol. 10, № 12. P. 936–941.
2. Ithurria S., Dubertret B. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130, № 49. P. 16504–16505.
3. Dutta A. et al. 2D CdSe/CdS Core–Shell Nanoplatelets for High-Performance Photodetectors // ACS Appl. Nano Mater. 2022. Vol. 5, № 8. P. 11679–11688.
4. Bai B. et al. Atomically flat semiconductor nanoplatelets for light-emitting applications // Chem. Soc. Rev. 2023. Vol. 52, № 1. P. 318–360.
5. Kurtina D.A. et al. Atomically Thin Population of Colloidal CdSe Nanoplatelets: Growth of Rolled-up Nanosheets and Strong Circular Dichroism Induced by Ligand Exchange // Chem. Mater. American Chemical Society, 2019. Vol. 31, № 23. P. 9652–9663.

XFTA 29.19.22

К.А. Мантиева, А.К. Даулетбекова, З.К. Баймуханов, А.Т. Акилбеков, А.А. Абдрахметова, Г.М. Аралбаева, Ш.Н. Айсағали

Евразийский Национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Республика Казахстан

¹E-mail:askarovna_mk@mail.ru

²E-mail:alma_dauletbek@mail.ru

³E-mail:zeinb77@mail.ru

⁴E-mail:akilbekov_at@enu.kz

⁵E-mail:abdrakhmetova_aa@enu.kz

⁶E-mail:agm_555@mail.ru

⁷E-mail:shapaghataisa23w@gmail.com

**ХИМИЯЛЫҚ ТҮНДЫРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ SiO_2/Si ТРЕК ШАБЛОНДАРЫНДА АЛЫНҒАН CdS НАНОСЫМДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫ
СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПРОВОЛОК CdS ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ В ТРЕКОВОМ ШАБЛОНЕ SiO_2/Si
STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CdS NANOWIRES PRODUCED BY CHEMICAL DEPOSITION IN A SiO_2/Si TRACK TEMPLATE**

Аңдатпа. Бұл мақалада CdS наносымдарын SiO_2/Si трек темплейтінде алудың химиялық түндыру әдісін қарастырамыз. SiO_2/Si шаблондары *n*-типті Si субстратының бетінде қалыңдығы 700 нм кремний диоксиді пленкасы термиялық түрде дайындалды, Xe 200 МэВ жылдам ауыр иондарымен сәулелендіру арқылы, шаблондарда флюенциясы 10^8 см^{-2} болатын нанокеуектер пайда болады. SiO_2/Si шаблонды бетінде түзілген нанокеуектерді кадмий сульфидімен толтыру химиялық түндыру әдісі арқылы жүзеге асты. Химиялық түндырудан кейін, нанокеуектердің көлемін және олардың толтырылу дәрежесін анықтау үшін сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) қолданылды. СЭМ талдаулар нәтижесінде 30 минуттық химиялық түндырудан кейін CdS наносымдарымен толтырылу дәрежесі шамамен 85-90 % құрады және нанокеуектердің орташа диаметрі 260 нм тең. Наносымдардың құрылымдық зерттеу нәтижелерінен анық болғандай, симметрия тобы орторомбты құрылымы бар CdS нанокристалдарының түзілуін көрсетті. Бөлме температурасындағы фотолюминесценция спектрі өлшеніп, орталықтары 2.53 эВ, 2.45 эВ және 2.37 эВ энергияларына жақын сәулелену жолақтары анықталды.

Түйін сөздер: темплейтті синтез SiO_2/Si ; химиялық түндыру; химиялық түндыру; электрохимиялық түндыру; нанокристалл CdS ; рентгендік құрылымдық талдау.

Аннотация. В данной статье рассматривается метод химического осаждения для получения нанопроволок CdS на шаблоне трека SiO_2/Si . Шаблоны SiO_2/Si были приготовлены путем термического осаждения пленки диоксида кремния толщиной 700 нм на поверхность подложки Si *n*-типа и облучения ее быстрыми тяжелыми ионами Xe с энергией 200 МэВ и плотностью потока 10^8 см^{-2} , в шаблонах были сформированы нанопоры. Заполнение нанопор, образовавшихся на поверхности SiO_2/Si , CdS достигалось методом химического осаждения. После химического осаждения с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) определяли размер нанопор и степень их заполнения. Анализ СЭМ показал, что после 30 минут химического осаждения нанопроволок CdS степень заполнения составила приблизительно 85–90%, а средний диаметр нанопор составил 260 нм. Как следует из результатов структурного исследования нанопроволок, группа симметрии указала на наличие нанокристаллов CdS с орторомбической структурой. Спектр фотолюминесценции измерялся при комнатной температуре, и были идентифицированы полосы излучения с центрами вблизи энергий 2.53 эВ, 2.45 эВ и 2.37 эВ.

Ключевые слова: темплейтный синтез SiO_2/Si ; химическое осаждение; электрохимическое осаждение; нанокристаллы CdS ; рентгеноструктурное исследование.

Annotation. This paper deals with the chemical deposition method for the preparation of CdS nanowires on SiO_2/Si track template. SiO_2/Si templates were prepared by thermal deposition of a 700 nm thick silicon dioxide film on the surface of an *n*-type Si substrate and irradiating it with fast heavy Xe ions with an energy of 200 MeV and a flux density of 10^8 cm^{-2} , nanopores were formed in the templates. The filling of nanopores formed on the SiO_2/Si , CdS surface was achieved by chemical deposition. After chemical deposition, the size of nanopores and their filling degree were determined using scanning electron microscope (SEM). SEM analysis showed that after 30 min of chemical deposition of CdS nanowires, the filling degree was approximately 85-90%, and the average diameter of nanopores was 260 nm. According to the results of the structural study of the nanowires, the symmetry group indicated the presence of CdS nanocrystals with orthorhombic structure, with 59 Pmmn. The photoluminescence spectrum was measured at room temperature, and emission bands with centres near 2.53 eV, 2.45 eV and 2.37 eV were identified.

Keywords: SiO_2/Si template synthesis; chemical deposition; electrochemical deposition; CdS nanocrystals; X-ray diffraction study.

Kipicne. Қазіргі таңда бір өлшемді нанотүтіктер, нанокеуектер, наносымдар, наноматериалдар іргелі физика үшін ғана қолданып қоймай, сонымен бірге наноқұрылғыларда да кең ауқымды қолданысқа ие [1-2]. Жартылай өткізгіш материалдардың ішінде кадмий сульфиді (CdS) кедергі аймағының тиімділігімен, ультракүлгін және көрінетін толқын ұзындық аймағында жатуымен ерекшеленіп, ауқымды жұмыс істеуге мүмкіндік беретін арзан коммерциалық өнімге айналуы мүмкін. CdS

наносымдары оптоэлектронды құрылғыларда, фотокатализ, лазер, жарық диодтары және өріс транзисторларында қолданылуда.

CdS нанокұрылымдарын алудың көптеген әдістері бар. Коллоидтық синтез, зол-гель әдісі, физикалық тұндыру, химиялық және электрхимиялық әдістері бар. Әдістердің әрқайсысын белгілі-бір жағдайлар үшін қолданылады. Мысалы, фототүрлендіргіштер немесе фотодетекторлар үшін пленканың максималды біртектілігі маңызды, ал сенсорлы қолданыста нанокұрылымдардың жоғарғы бетінің ауданы мен реактивтілігі маңызды [3]. Химиялық тұндыру (ХТ) әдісі жіңішке нанокұрылымды материалдарды әр түрлі шаблондарда (шыны, кремний, полимерлер) CdS наносымдарын алуға мүмкіндік беретін, қымбат емес салыстырмалы түрде қарапайым әдістердің бірі [4]. Бірнеше зерттеушілер көптеген күн батареяларының тиімділігі CdS буферлік қабатының қасиетіне өте тәуелді екенін және бұларды химиялық тұндыру әдісі қабаттарды тұндырудың ең қолайлы әдісі екенін көрсетті [5]. Мақалада химиялық тұндыру әдісімен, SiO_2/Si трек тәмплейті шаблондарын пайдаланып, нанокұрылымға ие CdS наносымдарын аламыз. ХТ-дан кейін Zeiss Crossbeam 540 қос сәулелі сканерлеу микроскопының көмегімен үлгілер үшін СЭМ кескіндері алынды және Rigaku SmartlabSE дифрактометрі арқылы CdS құрылымдық ерекшеліктерінің морфологиясы зерттелді. Бұл зерттеуде біз CdS наносымдарының құрылымдық, морфологиялық, оптикалық және электрлік қасиеттерін хабарлаймыз.

CdS наносымдарының құрылымдық ерекшеліктері және алу әдістері. Ұсынылып отырған жаңа наноматериал Si қабатынан және CdS наносымдарымен толтырылған SiO_2 нанокеукті қабатынан тұрады. Қалыңдығы ~ 700 нм кремний диоксиді (SiO_2) пленкасы n-Si (100) пластинасында термиялық түрде өсірілді. Өлшемдері шамамен 5×5 мм және 20×20 мм SiO_2/Si үлгілер дайындалды. SiO_2 қабатындағы жасырын иондық тректер 200 МэВ энергиясы бар және 10^8 см^{-2} флюенске дейін ауыр жылдам иондарымен (Xe) сәулелену арқылы жасалды. Фтор қышқылындағы жасырын жолдарды ою әр түрлі диаметрлі кесілген конустар түрінде стохастикалық бөлінген кеуктердің пайда болуына әкелді. Тректерді ою алдында 6.SB25-12DTS ультрадыбыстық тазартқышында 15 минут бойы бетті ультрадыбыстық тазалау жүргізілді. Барлық үлгілерді өңдеуден кейін ионсыздандырылған суда (18.2 МОм) жуылды.

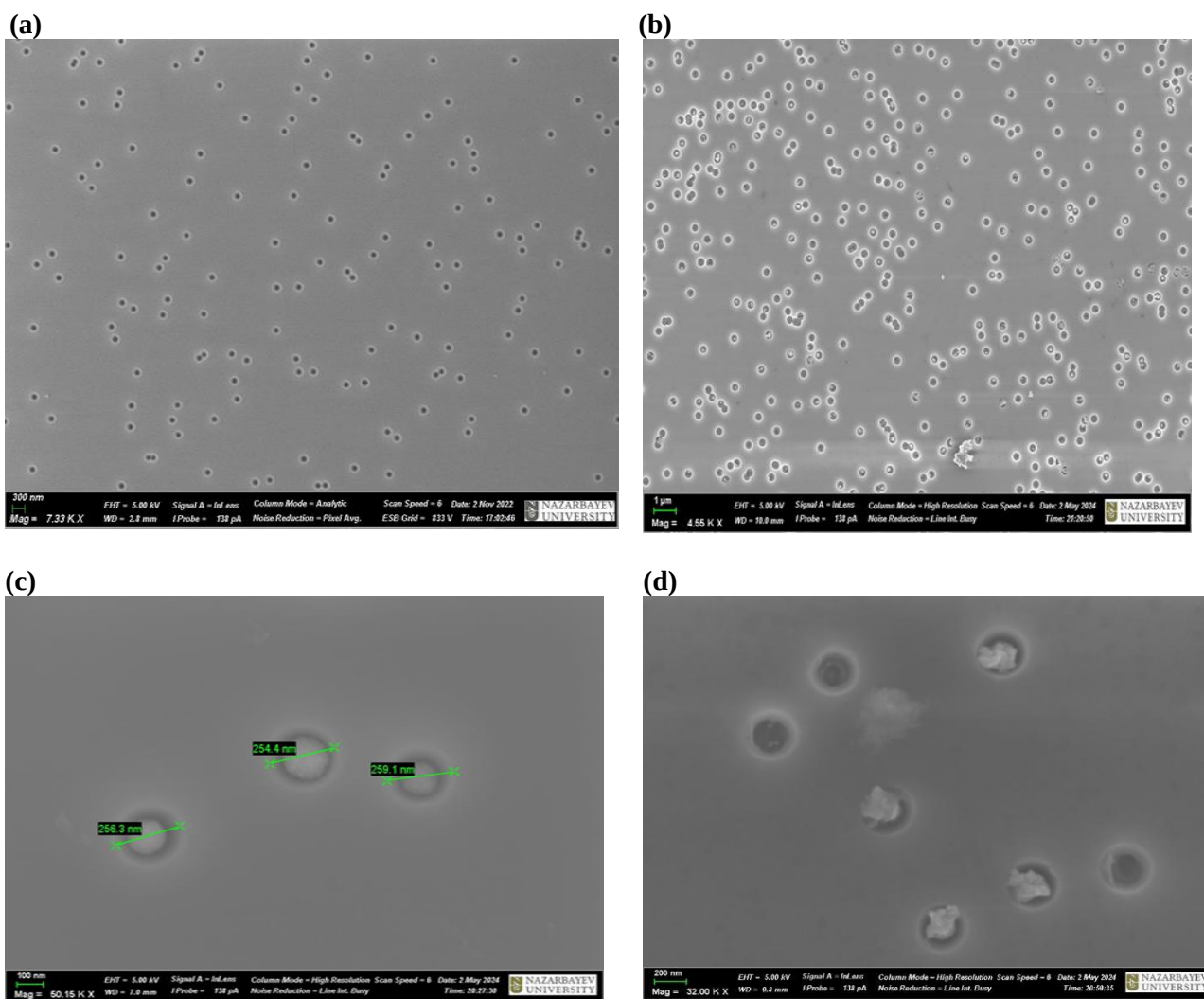
Жіңішке қабатты CdS наносымдарын химиялық тұндыруға арналған ерітінді 100 мл дистилденген суда келесідей құрамда болды: кадмий хлориді (CdCl_2) – 3,66 г/л; аммоний хлориді (NH_4Cl) – 2.67 г/л; тимочевина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) – 3.8 г/л. Кейін рН теңгерімін 11-ге жету үшін, тамшылап 38 мл аммиак гидридін құйып отырылды. Барлық тәжірибе барысында ерітіндінің температурасы $70 \pm 3^\circ \text{C}$ құрады. Дайын болған ерітіндіде шаблондар 20,30,40 мин аралықтарында тұндырылды.

Химиялық әдіспен тұндырылған CdS наносымдарының морфологиясы Zeisscrossbeam 540 сканерлеуші электронды микроскоп (СЕМ) көмегімен зерттелді. Ал кристалдық құрылымы RigakuSmartLab дифрактометрінде (Токио, Жапония) рентгендік дифракциялық талдау арқылы зерттелді. Түсіру 40° -тан 70° -қа дейінгі бұрыштар диапазонында $0,01^\circ$ кадаммен сканерлеу режимінде жүргізілді. Тор тұрақтылары өлшенді және TOPAS 4.2 бағдарламасы көмегімен тұндырылған кадмий сульфидінің құрылымдық параметрлері нақтыланды.

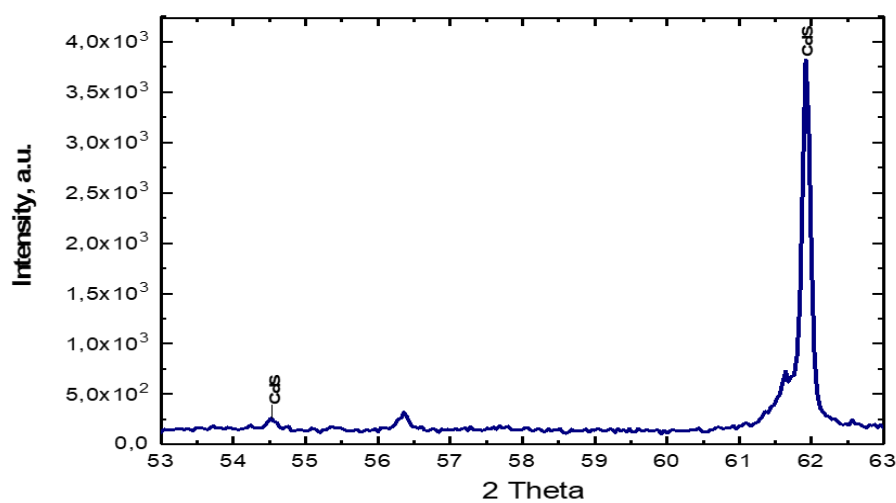
Фотолюминесценция спектрлері 240 нм толқын ұзындығында козу кезінде 300-ден 800 нм-ге дейінгі спектрлік диапазонда CM 2203 (SOLAR) спектрофлюориметрі арқылы бөлме температурасында өлшенді.

Беттік, құрылымдық және оптикалық талдау нәтижелері. CdS наносымдарының бетінің морфологиялық зерттеуінің нәтижелері 1(a,b,c,d) суретте көрсетілген, тиісінше 1a суретте SiO_2/Si шаблондарының тұндыруға дейінгі жағдайы, 1 b,c және d суреттерінде CdS наносымдарымен химиялық тұндырудан кейінгі СЭМ суреттері көрсетілген.

Барлық үлгілер үшін құрамы бірдей ерітінді қолданылды, тұндыру температурасы $70 \pm 3^\circ \text{C}$, тұндыру уақыты 30 минутты құрайды. SiO_2/Si трек шаблондарында CdS наносымдарының толық отырғызылуы тікелей ерітіндінің химиялық құрамына және сілтілі ортаның болуына байланысты екенін атап өткен жөн, біздің жағдайымызда рН теңгерімін 11 – ге жету үшін шамамен 38 мл аммиак гидридін қолданылды. Көріп отырғанымыздай 1 b,c және d суреттерінде CdS наносымдарымен 30 минуттық химиялық тұндырудан кейін толтырылу дәрежесі шамамен 85-90 % құрайды және нанокеуктердің орташа диаметрі 260 нм тең.



Сурет 1. SiO₂/Si трек шаблондарында CdS наносымдарын СЭМ суреттері: (а) химиялық тұндыруға дейінгі, (b,c) және (d) химиялық тұндырудан кейінгі. Тұндыру уақыты 30 минут, T=70° C



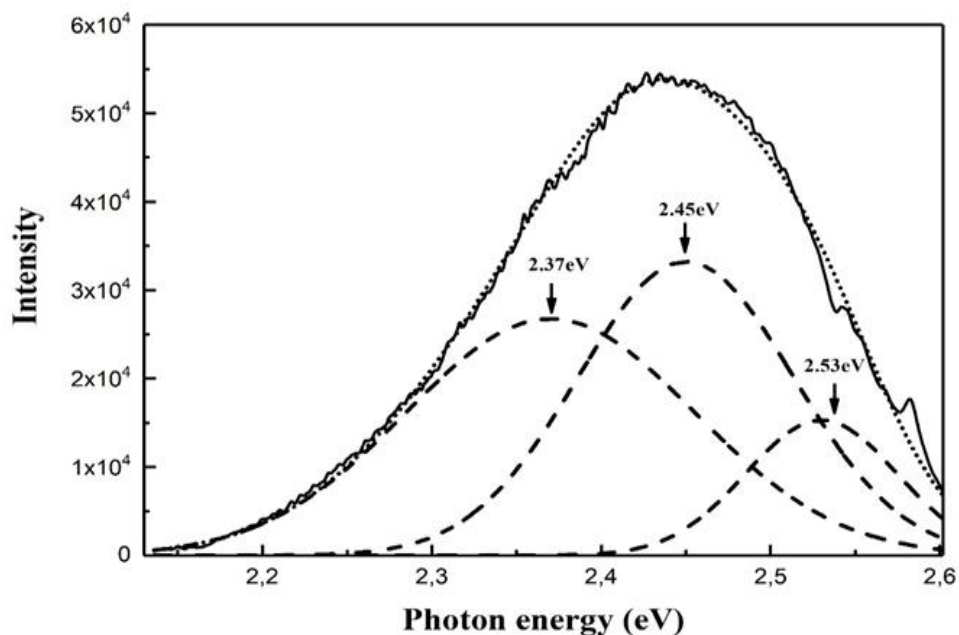
Сурет 2. CdS наносым үлгілерінің рентгенографиясы: тұндыру уақыты 30 мин, T=70° C

Кесте 1. Рентгендік құрылымдық талдау мәліметтері бойынша SiO₂/Si темплейтіндегі CdS наносымының кристаллографиялық параметрлері

Фаза атауы	CdS
Құрылым түрі	Орторомбты
Кеңістік тобы	59: Pmmn
2 θ	54.58, 62.24
d, Å	1.6801 1.4903
L, нм	8.415
FWHM	0.22 0.14
Параметры решетки, Å	a=3.536320 b=4.799425 c=3.359600
Көлемі, Å ³	57.020
Тығыздығы, г/см ³	8.415

Құрылымдық қасиеттерін зерттеу рентген құрылымдық талдау әдісімен жүргізілді. Рентгенограммада 54.58 және 62.24 бұрыштарында CdS құрылымы байқалып, 59 Pmmn орторомбты кристалдық құрылымы анықталды (сурет 2. 1 кесте). Бүгінгі күні көптеген авторлар CdS пленкаларының текше және алтыбұрышты кристалдану құрылымын алса, бұл жұмыста SiO₂/Si шаблондарында химиялық тұндыру әдісі арқылы жаңа кристалдық орторомбты құрылым алынды.

3-суретте зерттелетін CdS наносымдарының фотолюминесценция спектрлері берілген. Гауссиандарға жіктеу нәтижесінен көріп отырғанымыздай сәулелену жолақтары көрінетін аймақта байқалды (E=2,53 эВ, E=2,45 эВ, E=2,37 эВ). Кадмий сульфиді нанокристалдары ортасы шамамен 2,53 эВ орналасқан көк сәуле шығару жолағын және энергиялары шамамен 2,45 эВ және 2,37 эВ шеттерінде жасыл сәуле шығару жолағын көрсетеді.



Сурет 3. CdS наносымдарының фотолюминесценциясының спектрлері, 30 минуттық ХТ-дан кейін

Тәжірибелік талдаулар мен әдебиет деректерінен 2,37 эВ және 2,45 эВ сәйкес келетін жасыл сәуле шығару жолақтары әдебиетте күкірт вакансиясының (V_S) валенттік аймаққа өтуіне және донор-акцепторлық жұптардың рекомбинациясына жатқызылғаны туралы қорытынды жасауға болады [8, 9]. Егер кристалды артық күкіртпен өсірсе, тек 2,45 эВ жетекші сызықпен әлсіз қатар байқалады. Біздің алынған нәтижелерімізді [10,11] авторлардың деректерімен салыстыратын болсақ, олар 70°C синтез температурасында алынған CdS наноқабықшаларының қозу-шашырауы нәтижесінде 2,53 эВ энергиясында стимуляцияланған пик пайда болуын анықтаған. CdS наносымдар түйіршік шекараларында күкірт (S) пен кадмий (Cd) байланысты беткі және көлемді ақаулар көбірек болады. Олар CdS наносымдарының фотолюминесценция қасиеттеріне әсер етеді [12]. CdS ФЛ спектрі 2,37 эВ кезінде әлсіз және өткір сәулеленуді көрсетеді. Қысқа толқын ұзындықтарындағы әлсіз сәуле шығару диапазоны өткізгіштік аймағынан валенттік зонаға тікелей өтумен түсіндіріледі [13]. Бұл бөлшектердің кристалдылығының жеткілікті жоғары дәрежесін көрсетеді. Негізгі люминесценция диапазонының кең болуы CdS тұзақтарының сәулеленуімен түсіндіріледі. Электрондар мен саңылаулар жолақ жиегі арқылы қозудан кейін жолақ саңылауы аймағында жатқан беттік күйлерге радиациялық емес түрде енеді. CdS наносымдарындағы беттік күйлер арқылы сәулелік қозу шамамен 2,37 эВ толқын ұзындығында байқалатын жасыл флуоресценцияға әкеледі.

Қорытынды. Алғаш рет CdS наносымдары SiO_2/Si шаблонды химиялық тұндыру әдісі арқылы синтезделіп, беттік құрылымдық, оптикалық зерттеу жұмыстары жүргізілді. СЭМ талдаулар нәтижесінде CdS наносымдарымен 30 минуттық химиялық тұндырудан кейін толтырылу дәрежесі 85-90% құрады және нанокеуектердің орташа өлшемдері анықталды. Зерттеу нәтижесі CdS наносымдары ортормбты кристалдық құрылымы бар 59 Pmmn кеңістіктік тобына тиесілі екендігін көрсетті. Химиялық тұндыру әдісі барлық дерлік нанокеуектерді толтыруға мүмкіндік беретін қолайлы және қолжетімді әдіс болып табылады. Фотолюминесценция спектрлеріне жасалған талдау нәтижелерінен энергиялары 2.37 эВ, 2.45 эВ және 2.53 эВ сәйкес келетін жолақтық аймақтардың бар екендігі анықталды.

Әдебиеттер тізімі

1. Morales, A. M., & Lieber, C. M. (1998). A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279(5348), 208-211.
2. Duan, X., Wang, J., & Lieber, C. M. (2000). Synthesis and optical properties of gallium arsenide nanowires. *Applied Physics Letters*, 76(9), 1116-1118.
3. Ларионов А. И., Ромашкин В. А. Химическое осаждение пленок CdS: управление структурой и оптическими свойствами // Журнал технической физики. 2002. 72(3).С.45–52.
4. Dona, J. M., & Herrero, J. (1997). Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanism through study of the film microstructure. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 4081.
5. Ortuño-López, M. B., Sotelo-Lerma, M., Mendoza-Galván, A., & Ramirez-Bon, R. J. T. S. F. (2004). Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium–sodium citrate system. *Thin Solid Films*, 457(2), 278-284.
6. Routkevitch, D., Bigioni, T., Moskovits, M., & Xu, J. M. (1996). Electrochemical fabrication of CdS nanowire arrays in porous anodic aluminum oxide templates. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(33), 14037-14047.
7. Жмуркин С. Ю. и др. Методика расчёта размеров кристаллитов и микродеформаций в наноматериалах с использованием функций Коши и Гаусса //Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2017. – Т. 1. – С. 244-246.
8. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
9. Pan, A., Wang, S., Liu, R., Li, C., & Zou, B. (2005). CdS nanowires. *Small*, 1(11), 1058-1062.
10. Jindal, Z., & Verma, N. K. (2010). Effect of Mn doping on solvothermal synthesis of CdS nanowires. *Materials Sciences and Applications*, 1(04), 210.
11. Wang, Y., Meng, G., Zhang, L., Liang, C., & Zhang, J. (2002). Catalytic growth of large-scale single-crystal CdS nanowires by physical evaporation and their photoluminescence. *Chemistry of materials*, 14(4), 1773-1777.
12. Lozada-Morales, R., Zelaya-Angel, O., & Torres-Delgado, G. (2001). Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films. *Applied surface science*, 175, 562-566.
13. Tao, G., Guo-Wen, M., & Tai-Hong, W. (2004). Blue Luminescence of CdS Nanowires Synthesized by Sulfurization. *Chinese Physics Letters*, 21(5), 959.
14. Levy, L., Feltn, N., Ingert, D., & Pileni, M. P. (1997). Three Dimensionally Diluted Magnetic Semiconductor Clusters $\text{Cd}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}$ with a Range of Sizes and Compositions: Dependence of Spectroscopic Properties on the Synthesis Mode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(45), 9153-9160.

МРНТИ 29.19.16

Д.Р. Байжан^{1,2*}, Ж.Б. Сағдолдина^{1,2}, Д.Б. Буйткенов¹¹ НАО «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова», НИЦ «Инженерия поверхности и трибология», Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: daryn.baizhan@mail.ru*E-mail: buitkenovd@mail.ru² НАО «Университет имени Шакарима города Семей», Исследовательская школа физических и химических наук, Семей, КазахстанE-mail: zh.sagdollina@gmail.com

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ТИТАННЫҢ БЕТІНДЕ ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ БҮРКУ ӘДІСІМЕН КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТ ЖАБЫНДАРЫН АЛУ
ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА
МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
PRODUCTION OF CALCIUM PHOSPHATE COATINGS ON THE SURFACE OF NANOSTRUCTURED TITANIUM BY
DETONATION SPRAYING

Аннотация. Коммерчески чистый титан широко применяется в качестве материала для зубных имплантатов. Однако его низкая статическая и динамическая прочность является значительным недостатком. Этот недостаток можно устранить с помощью интенсивной пластической деформации. В данном исследовании для получения титана в наноструктурном состоянии использовался метод многократного одноосного прессования (abc-прессование) в сочетании с прокаткой. Эволюция микроструктуры и механизмы упрочнения чистого титана после деформации изучались с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты исследования показали значительное уменьшение размера зерен до 200 нм, что привело к увеличению прочности на разрыв на 95%. Однако титан обладает биоинертными свойствами, что ограничивает его взаимодействие с биологическими тканями. Чтобы улучшить адгезию новой костной ткани к имплантату и усилить его остеоинтеграцию, на поверхность наноструктурированного титана методом детонационного напыления нанесли кальций-фосфатные покрытия.

Ключевые слова: интенсивная пластическая деформация, наноструктурное состояние, структура, твердость, детонационное напыление.

Введение. Чистый титан (Ti) и его сплавы в настоящее время широко применяются в качестве ортопедических материалов и материалов для дентальных имплантатов благодаря их превосходным механическим свойствам, биосовместимости и коррозионной стойкости [1]. Однако чистый титан обладает меньшей прочностью по сравнению с титанами сплавами, что ограничивает его области применения. В связи с этим сплавы Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb в настоящее время являются основными биомедицинскими титановыми сплавами благодаря своим выдающимся механическим характеристикам [2]. Однако их применение сопровождается рядом недостатков, связанных с наличием токсичных легирующих элементов. Ванадий является цитотоксичным и признан канцерогенным веществом, а алюминий, как сообщается, может способствовать развитию нейротоксичности и нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера [3]. Известно, что модуль упругости кортикальной кости составляет примерно 10–30 ГПа, тогда как модуль упругости сплава Ti-6Al-4V достигает приблизительно 110 ГПа. Такое значительное несоответствие может приводить к неравномерному распределению напряжений в имплантатах, известному как эффект защиты от напряжений. В результате возникает риск расшатывания и/или разрушения имплантатов. Разработка новых имплантационных материалов на основе чистого титана с повышенной прочностью на разрыв и модулем упругости, сопоставимым с костной тканью, является актуальной задачей. В последнее время растет интерес к созданию ультрамелкозернистых (УМЗ) металлов и сплавов с размером зерен менее 1 мкм. Измельчение зерен способствует упрочнению материала без добавления легирующих элементов, что делает возможным достижение оптимальных механических характеристик [4]. Одним из наиболее перспективных методов получения УМЗ-структуры является интенсивная пластическая деформация (ИПД). На данный момент проведено множество исследований, посвященных методам ИПД и формированию УМЗ-структур в титане и его сплавах [5].

В настоящее время предложен ряд технологических подходов, направленных на модификацию поверхности имплантата. Это включает активацию поверхности и нанесение покрытий для улучшения адгезии новой костной ткани к имплантату и усиления остеоинтеграции имплантата. В связи с этим в качестве выгодного подхода для ускорения заживления костей было предложено нанесение покрытий из фосфатов кальция на титановые имплантаты. Эти покрытия не только обеспечивают

функционирование имплантатов в окружающей среде живого организма, но и способствуют интеграции с его тканями. Одним из наиболее важных материалов, широко используемых для этой цели, является гидроксиапатит (ГА) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Учитывая высокую важность биосовместимых покрытий, важным аспектом поэтому является выбор соответствующей технологии нанесения покрытий. Наиболее распространенные методы нанесения покрытий включают термическое напыление, нанесение методом погружения, метод динамического смешивания, золь-гель метод, импульсное лазерное осаждение и другие. Среди других методов напыления широко используются методы газо-термического напыления для получения различных биосовместимых покрытий. Для большинства методов низкая или промежуточная адгезионная прочность покрытия и низкая кристалличность полученных покрытий являются одними из важных факторов, ограничивающих их применение. В связи с этим необходимо разработать новые методы или подходы для улучшения свойств покрытий.

Материалы и методы исследования. В данном исследовании в качестве исходного материала использовали коммерчески чистый титан марки BT1-0, характеризующийся крупнозернистой структурой с размером зерен около 35 мкм. Химический состав титана марки BT1-0 (масс. %): Fe - 0,25; O - 0,20; Si - 10; C — 0,07; N — 0,04. Объемные заготовки наноструктурного титана марки BT1-0 получали в два этапа. На первом этапе заготовки подвергали абс-прессованию при температуре 500–400 °C. Каждый цикл включал однократное прессование с последующей сменой оси деформации путем поворота заготовки вокруг продольной оси на 90°. Степень деформации образца на каждом этапе прессования составляла 40–50 %. В результате прессования размеры заготовок составляли 20 × 20 × 40 мм. На втором этапе заготовки подвергали деформации прокаткой в ручьевых валках при температуре 300 °C. После прокатки заготовки приобретали форму прутков сечением 10 × 10 мм и длиной до 140 мм. Полученные заготовки наноструктурного титана подвергали отжигу при температуре 300 °C в течение 1 часа.

Для нанесения покрытий применялась установка детонационного напыления CCDS-2000 с компьютерным управлением. Ствол детонационной пушки имеет длину 450 мм и диаметр 26 мм. В качестве топлива использовался ацетилен C_2H_2 , а в качестве окислителя – кислород (O). Газообразный азот использовался для продувки системы перед каждым выстрелом и для подачи исходных порошков через устройство подачи порошка. Для получения покрытий был выбран порошок гидроксиапатита (НА), поставляемый компанией Medicoat (Швейцария). Порошок гидроксиапатита обладает средним размером частиц около 37,5 мкм и характеризуется преимущественно сферической морфологией.

Микроструктура образцов исследовалась с использованием оптического микроскопа Olympus BX53 (Olympus, Токио, Япония), а также сканирующего электронного микроскопа (SEM) MIRA3 LMU (TESCAN, Брно, Чешская Республика) при увеличениях ×500, ×1000 и ×3000. Детальный анализ микроструктуры ультрамелкозернистого титана (УМЗ-Ti) проводился с применением просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ, JEM-2100, JEOL Ltd., Токио, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Испытания на прочность при растяжении выполнялись на механической испытательной машине Instron (AG-X plus, Shimadzu Corporation, Киото, Япония) при скорости деформации 0,06 мм/с. Твердость образцов титана определялась методом Виккерса с использованием микротвердомера МЕТОЛАБ-502 (Россия) при нагрузке 9,8 Н и времени выдержки 10 с.

Результаты и обсуждение. Титан марки BT1-0 является одним из самых универсальных материалов, включая применение в хирургии для изготовления протезов. Он обладает биологической инертностью, коррозионной стойкостью, высокой механической прочностью, пластичностью и малым удельным весом, поэтому широко используется для производства костных имплантатов. Микроструктура титана BT1-0 представляет собой поликристаллическую структуру с равномерным распределением зерен, преимущественно равноосных, что характерно для технически чистого титана. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) демонстрирует однородность структуры с локальными участками мелких дефектов и различиями в контрасте, что подтверждает наличие границ зерен.

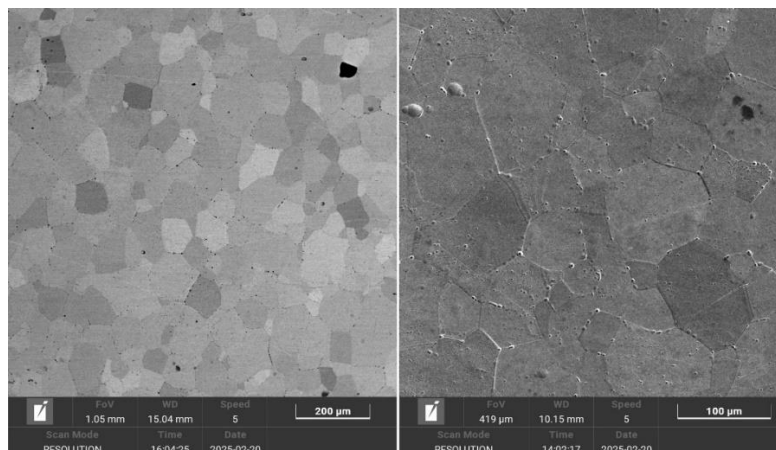


Рисунок 1. Микроструктура титана BT1-0 при различных увеличениях

Представленные микроснимки, полученные методом растровой электронной микроскопии (SEM), демонстрируют изменения микроструктуры титана BT1-0 после интенсивной пластической деформации. На изображениях наблюдается неоднородная структура с большим количеством дислокационных скоплений и дефектов, характерных для деформированного металла. На правом микроснимке представлена детализированная структура поверхности, где можно заметить выраженную зернограничную и внутризеренную дислокационную активность, а также формирование ультрамелкозернистой структуры, что свидетельствует о перераспределении зерен и интенсивной рекристаллизации. Такая микроструктурная морфология указывает на высокую степень деформационного упрочнения и является характерной для титана после процессов интенсивной пластической деформации.

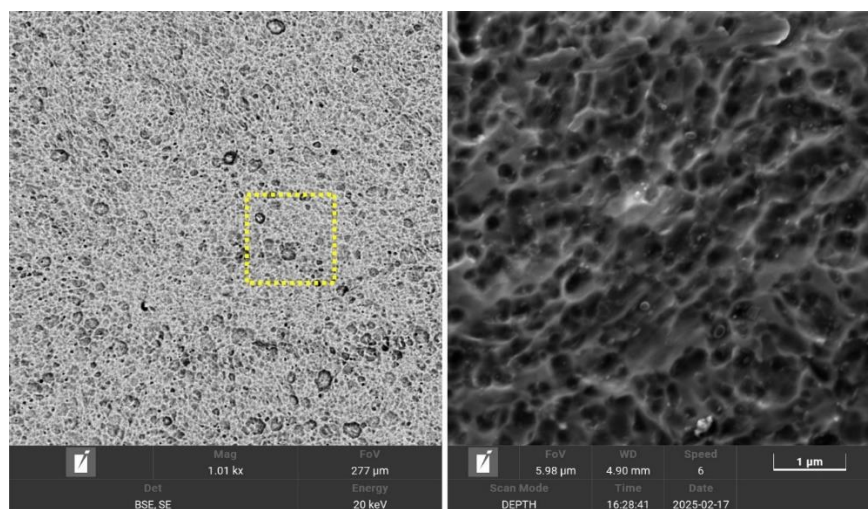


Рисунок 2. Микроструктура титана BT1-0 после интенсивной пластической деформации

На изображении представлен график зависимости механического напряжения (σ , МПа) от относительной деформации (ϵ , %) для титана марки BT1-0 в двух различных состояниях: исходном и после интенсивной пластической деформации (ИПД). Красная кривая на графике отражает механические характеристики титана BT1-0 в его исходном состоянии, до проведения каких-либо упрочняющих обработок. Видно, что при небольших значениях относительной деформации напряжение быстро растет, достигая значения порядка 400 МПа. Это указывает на то, что в исходном состоянии титан BT1-0 обладает умеренной прочностью, но довольно высокой пластичностью, так как график простирается далеко вправо, что свидетельствует о значительной деформационной способности без резкого разрушения. Черная кривая представляет собой механическое поведение титана после его обработки методом интенсивной пластической деформации (ИПД). Видно, что максимальное механическое напряжение после ИПД значительно возрастает, превышая 900 МПа, что более чем в два

раза выше по сравнению с исходным состоянием. Однако, при этом кривая приобретает иную форму: наблюдается резкий рост напряжения на начальных стадиях деформации, достигая максимального значения уже при малых деформациях, после чего начинается постепенное снижение. Это свидетельствует о том, что материал стал существенно прочнее, но его пластичность снизилась – график заканчивается раньше, чем в исходном состоянии, а разрушение происходит при меньших значениях относительной деформации. В целом, представленный график демонстрирует, что применение методов интенсивной пластической деформации приводит к значительному упрочнению титана BT1-0, что делает его более прочным, но менее пластичным.

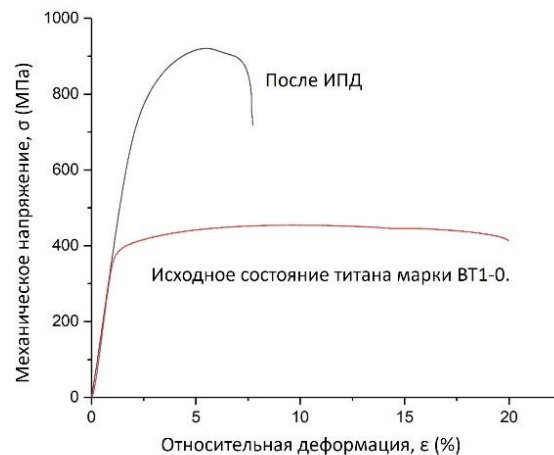


Рисунок 3. Влияние интенсивной пластической деформации (ИПД) на механические свойства титана BT1-0

В исходном состоянии титан BT1-0 имеет относительно низкие механические характеристики. Его микротвердость составляет 1940 МПа, временное сопротивление разрыву достигает 452 МПа, а предел текучести равен 383 МПа. При этом материал обладает высокой пластичностью – относительное удлинение составляет 19,6 %, что свидетельствует о хорошей способности к деформации без разрушения. Это обусловлено крупнозернистой структурой материала (размер зерна 35 мкм), которая способствует высокой пластичности, но снижает прочность. После проведения интенсивной пластической деформации (ИПД) механические свойства титана значительно изменяются. Размер зерна уменьшается до 200 нм, что приводит к значительному увеличению прочности материала. Микротвердость возрастает до 2756 МПа, временное сопротивление разрыву увеличивается более чем в два раза, достигая 921 МПа, а предел текучести также существенно возрастает, достигая 795 МПа. Однако существенное упрочнение материала сопровождается снижением пластичности – относительное удлинение снижается до 5,3 %, что означает, что материал становится менее способным к значительным деформациям без разрушения. Таким образом, представленные данные демонстрируют эффект упрочнения титана BT1-0 при значительном уменьшении размера зерна в результате ИПД. Хотя материал становится гораздо прочнее и тверже, его способность к пластическому удлинению заметно снижается. Это важно учитывать при выборе обработки титана для конкретных инженерных применений, где необходимо учитывать баланс между прочностью и пластичностью.

Таблица 1. Изменение механических свойств титана BT1-0 после интенсивной пластической деформации (ИПД)

Состояние	Микротвердость, МПа	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ϵ , %
Исходный BT1-0 с размером зерна 35 мкм	1940	452	383	19.6
После ИПД с размером зерна 200 нм	2756	921	795	5.3

Одним из этапов в развитии применения металлоконструкций для замещения костных дефектов является нанесение на поверхность металлов слоя ГА с целью придания имплантатам биоактивных свойств. На изображении представлены микроструктурные и топографические характеристики поверхности покрытия гидроксиапатита, полученного методом детонационного напыления. Слева представлена микрофотография поверхности, выполненная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Видно, что покрытие имеет неоднородную структуру с выраженными порами, микротрещинами и шероховатостью. Справа представлена трехмерная топографическая карта поверхности покрытия, полученная с помощью профилометрического анализа. Можно наблюдать, что поверхность покрытия обладает значительной шероховатостью, достигающей 4–5 мкм по высоте. Такая текстура может быть благоприятной для биомедицинских применений, поскольку увеличивает площадь контакта покрытия с биологическими тканями, способствуя лучшему срастанию с костью при имплантации. В целом, детонационное напыление позволяет получать гидроксиапатитные покрытия с высокой адгезией и выраженной шероховатостью, что делает данный метод перспективным для создания биосовместимых покрытий в имплантологии и ортопедии.

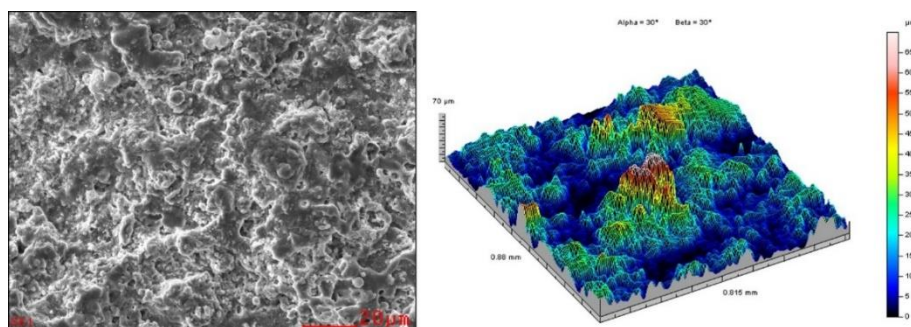


Рисунок 4. Морфология и топография поверхности гидроксиапатитного покрытия, полученного методом детонационного напыления

На изображении представлено поперечное сечение гидроксиапатитного покрытия, нанесенного на ультрамелкозернистый (УМЗ) титан методом детонационного напыления. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показывает, что покрытие обладает неоднородной микроструктурой с наличием микротрещин и пористости, что характерно для детонационного метода нанесения. Справа представлены карты распределения химических элементов, где голубым цветом обозначено содержание кальция (Ca Kα1), зеленым – фосфора (P Kα1), а фиолетовым – кислорода (O Kα1). Видно, что элементы распределены равномерно по всей площади покрытия, что подтверждает сохранение химической целостности гидроксиапатита после детонационного напыления. Несмотря на наличие микротрещин и пор, покрытие хорошо прилегает к титановому субстрату, а его состав отвечает требованиям к биосовместимым материалам. Таким образом, метод детонационного напыления позволяет получить гидроксиапатитные покрытия с равномерным распределением элементов, однако дальнейшая оптимизация технологических параметров может улучшить их механические свойства, снизить пористость и повысить адгезию к подложке, что особенно важно для применения в имплантологии и биомедицине.

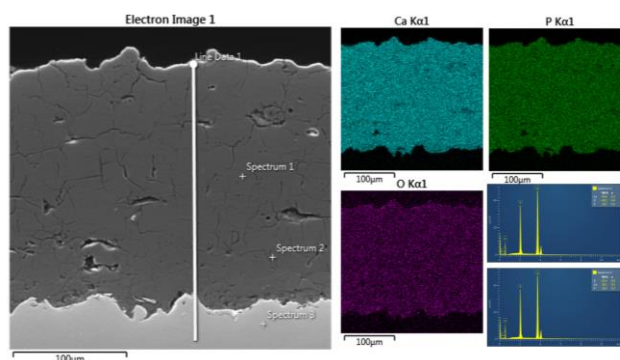


Рисунок 5. Поперечное сечение гидроксиапатитного покрытия, нанесенного детонационным методом на поверхность УМЗ титана

Выводы. В результате проведенного исследования установлено, что интенсивная пластическая деформация (ИПД) позволяет существенно улучшить механические свойства коммерчески чистого титана ВТ1-0. Уменьшение среднего размера зерна до 200 нм привело к увеличению временного сопротивления разрыву более чем в два раза (с 452 МПа до 921 МПа) и значительному повышению микротвердости материала. Однако при этом наблюдалось снижение пластичности, что следует учитывать при разработке конструкционных материалов для медицинских имплантатов. Для улучшения остеоинтеграции наноструктурированного титана было применено детонационное напыление кальций-фосфатных покрытий. Исследование морфологии покрытия показало наличие развитой микрорельефной структуры с шероховатостью порядка 4–5 мкм, что способствует повышенной адгезии к костной ткани и ускоренному процессу регенерации кости. Таким образом, комбинация методов ИПД и детонационного напыления кальций-фосфатных покрытий является перспективным подходом для создания новых биосовместимых материалов, обладающих высокой механической прочностью и улучшенными остеоинтеграционными свойствами, что делает их эффективными для применения в области дентальной и ортопедической имплантологии.

Благодарность. Данная работа выполнена в рамках грантового финансирования научных исследований Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан. AP23490355

Список литературы

1. Attarilar, S., Ebrahimi, M., Djavanroodi, F., Fu, Y., Wang, L., & Yang, J. (2021). 3D printing technologies in metallic implants: A thematic review on the techniques and procedures. *International Journal of Bioprinting*, 7(1), 306. <https://doi.org/10.18063/ijb.v7i1.306>
2. Chen, Q. Z., & Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
3. Zhang, B., Pei, X., Zhou, C., et al. (2018). The biomimetic design and 3D printing of customized mechanical properties porous Ti6Al4V scaffold for load-bearing bone reconstruction. *Materials & Design*, 152, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.065>
4. Accioni, F., Vázquez, J., Merinero, M., Begines, B., & Alcudia, A. (2022). Latest trends in surface modification for dental implantology: Innovative developments and analytical applications. *Pharmaceutics*, 14(2), 455. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14020455>
5. Jardini, A. L., Larosa, M. A., Filho, R. M., et al. (2014). Cranial reconstruction: 3D biomodel and custom-built implant created using additive manufacturing. *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, 42, 1877–1884. <https://doi.org/10.1016/j.jcms.2014.07.006>

XFTA 29.19.22

Т.Е. Қабдыманова¹, М. Маралбекұлы¹, С.А. Пазылбек², Д.К. Ескермесов^{*1}¹Д.Серікбаев ат. Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., ҚазақстанE-mail: tolqanai200412@gmail.comE-mail: miras.m0000@gmail.comE-mail: dyeskermessov@edu.ektu.kz*²Ж.А.Тәшенев атындағы Университет, Шымкент, ҚазақстанE-mail: sapargali.pa@gmail.com

**ЭЛЕКТРОСПИННИНГ ӘДІСІМЕН НАНОТАЛШЫҚТЫ ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛЫ ПОЛИМЕРЛІ ЖАБЫНДАРДЫ АЛУ
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА
OBTAINING NANOFIBRE THIN-FILM POLYMER COATINGS BY ELECTROSPINNING**

Аңдатпа. Нанотехнологиялар мен заманауи зерттеу әдістерінің дамуымен адам өмірінің әртүрлі салаларында биологиялық ыдырайтын полимерлі материалдарды қолдану ғылыми әлемдік қауымдастықты ғана емес, сонымен қатар ресурстарды үнемдеуге және қоршаған ортаны қорғауға байланысты жаһандық мәселелердің бірін шешудің бір жолы болып табылады. Поливинил спиртті негізіндегі материалдар биологиялық және физикалық қасиеттеріне байланысты биоүйлесімділік, биологиялық ыдырау, микробқа қарсы қабілеті, ұйымшылдығы және пленканы оңай қалыптастыру қабілеті сияқты әртүрлі салаларда кеңінен қолданылды. Бүгінгі таңда бар полимерлі пленкаларды алу әдістерінің бірі электроспиннинг болып табылады, оның артықшылығы технологиялық процестің салыстырмалы қарапайымдылығы және синтетикалық және табиғи полимерлерден үздіксіз наноталшықтарды алу мүмкіндігі болып табылады. Бұл жұмыста электроспиннинг әдісімен биологиялық ыдырайтын синтетикалық полимерден наноталшықты төсеніштердің түзілуіне әртүрлі технологиялық параметрлердің әсері зерттелді.

Түйін сөздер: Электроспиннинг, технологиялық параметрлер, наноталшықтар, поливинил спиртті (PVOH), жұқа жабындар, биоыдырайтын полимерлік материал.

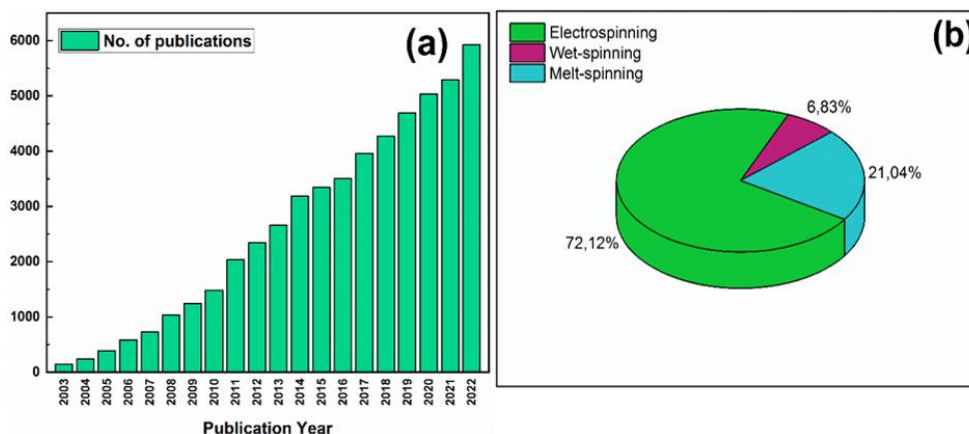
Аннотация. С развитием нанотехнологий и современных методов исследований использование биоразлагаемых полимерных материалов в различных сферах жизнедеятельности человека представляет интерес не только для научного мирового сообщества, но и является способом решения одной из глобальных проблем, связанных с ресурсосбережением и охраной окружающей среды. Материалы на основе поливинилового спирта получили широкое применение в различных областях благодаря своим биологическим и физическим свойствам, таким как биосовместимость, биоразлагаемость, антимикробная способность, нетоксичность и способность легко образовывать пленку. Одним из существующих на сегодняшний день методов получения полимерных пленок является электроспиннинг, преимуществами которого являются относительная простота технологического процесса и возможность получения непрерывных нановолокон как из синтетических, так и из природных полимеров. В данной работе было изучено влияние различных технологических параметров на формирование нановолоконных матов из биоразлагаемого синтетического полимера методом электропрядения.

Ключевые слова: Электроспиннинг, технологические параметры, нановолокна, спирт поливинил (PVOH), тонкие пленки, биоразлагаемый полимерный материал.

Abstract. With the development of nanotechnology and modern research methods, the use of biodegradable polymer materials in various sectors of human life is of interest not only to the scientific world community, but also is a way to solve one of the global problems related to resource conservation and environmental protection. Polyvinyl alcohol-based materials have been widely used in various fields due to their biological and physical properties, such as biocompatibility, biodegradability, antimicrobial ability, non-toxicity and the ability to easily form a film. One of the methods of obtaining polymer films that exist today is electrospinning, the advantages of which are the relative simplicity of the technological process and the possibility of obtaining continuous nanofibers from both synthetic and natural polymers. In this work, the influence of various process parameters on the formation of nanofiber mats from a biodegradable synthetic polymer by electrospinning was studied.

Keywords: Electrospinning, technological parameters, nanofibers, polyvinyl alcohol (PVOH), biodegradable polymer material

Кіріспе. Соңғы бірнеше онжылдықта наноматериалдар зерттеулері нанотехнология саласындағы ең танымал тақырыптардың біріне айналды. Бүгінгі таңда наноматериалдар өздерінің ерекше қасиеттері арқасында әртүрлі зерттеу және өнеркәсіп салаларында әлеуетті қолданылуын тапты. Мұнай негізіндегі полимерлер әртүрлі коммерциялық, машина жасау және перспективалық мақсаттар үшін әртүрлі полимер өнімдерін өндіруде кеңінен қолданылады. Алайда, табиғи ресурстардың сарқылуы және полимер негізіндегі материалдарға сұраныстың артуы синтетикалық полимерлердің одан арғы өндірісі туралы сұрақтар туындатады. Сонымен қатар, қолданылатын мұнай негізіндегі полимерлердің көбі биоыдырайтын емес және қоршаған ортада ыдырамайтын қалдықтар ретінде сақталады. Осы мәселелерді шешу үшін көптеген зерттеулер жаңартылатын ресурстардан биоыдырайтын полимерлерді өндіруге және олардың бірі электроспиннинг болып табылатын наноструктураланған полимерлік талшықтар өндірісін дамытуға бағытталған [1-5].

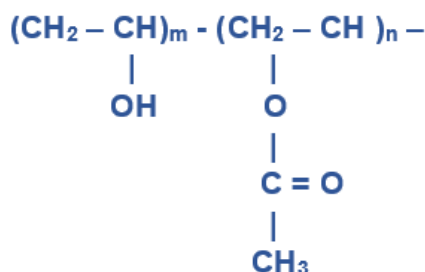


Сурет 1. (а) Электроспиннинг саласындағы ғылыми жарияланымдардың жылдық санының соңғы екі онжылдықтағы салыстырмасы және (b) электротехниканың негізгі салаларындағы жарияланымдардың қатынасы

Технологиялық процестің салыстырмалы қарапайымдылығы, ол наноталшықтардан көпфункционалды полимерлік төсемдер алуға мүмкіндік береді, бұл технологияны әлемдік ғылыми қауымдастықтың өсіп келе жатқан назарын аудартады, бұл саладағы ғылыми жарияланымдардың соңғы екі онжылдықта артып келе жатқан санымен дәлелденген (Сурет 1-ді қараңыз). Спиннинг – табиғи немесе синтетикалық материалдарды тарту және бұрау арқылы талшықтар жасау технологиясы, ол талшықтың түріне байланысты механикалық және химиялық иіру деп бөлінеді. Электроспиннинг – еріткіштің жоғары кернеуде булануымен жүзеге асатын құрғақ иіру әдісі [6-10]. Бұл әдіс субмикронды немесе нанометрлік мөлшердегі түрлі полимерлерден ультратұрақты талшықтар алуға мүмкіндік береді. Электроспиннинг принципі күшті электр өрісі арқылы зарядталған полимердің деформациялануына негізделген. Полимер ерітіндісі саптамаға (мысалы, гравитация арқылы) электродқа қарсы беріледі.

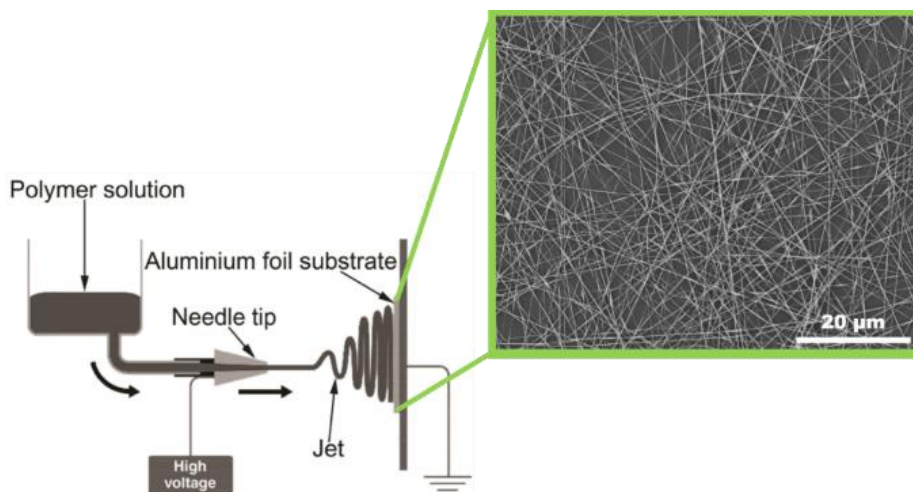
Сонымен, бұл жұмыстың мақсаты құрғақ электроспиннинг әдісімен наноталшықтар алу және полимерлік жұқа жабындарды өндіруде кернеу, саптама мен жинағыш арасындағы қашықтық және түзілу уақытының әсерін зерттеу болып табылады.

Материалдар және зерттеу әдістері. Халықаралық Инженерия Мектебіне қарасты Физика Орталығында құрастырылған құрылғыда наноталшықтар атмосфералық ортада төсеніштердің бетінде электроспиннинг әдісімен алынды (материал: Deltalab зертханалық әйнегі, өлшемі 26 x 76 мм²) 20 °C бөлме температурасында және 33% ылғалдылықта жұмыс жүргізілді. Булайтын материал ретінде поливинил спирті "PVON" қосылған антимикробты консерванттармен (концентрация: 8wt% PVON ерітіндісі; 0.1wt% Натрий бензоаты; 0.1wt% Калий сорбат) экологиялық таза биобыдырайтын синтетикалық полимер алынды. Бұл материал жоғары сападағы жұқа қабықша түзу және физикалық қасиеттері, сондай-ақ жоғары гидрофильділігі, өндеуге жарамдылығы, биосәйкестігі және химиялық тұрақтылығы арқасында кеңінен зерттеледі. Сурет 2-те PVON молекулалық формуласын схемалық түрде көрсетілген (C₂H₄O)_nX [2-3].



Сурет 2. PVON полимерінің жалпы химиялық құрылымы

Электроспиннинг процесі кезінде қолданылатын электростатикалық күштер сұйықтықтың беткейлік керілуін жеңеді, сондықтан электрленген сұйықтық капиллярдың ұшынан жерге қосылған фильтрге дейін шашырау түзіп, жұқа қабықшалы наноталшықты материал пайда болады. Электроспиннинг процесінің жалпы схемасы Сурет 3-те көрсетілген.



Сурет 3. Электроспиннинг әдісімен наноталшық алу диаграммасы

Нәтижелері және оларды талқылау. Бұл жұмыстың авторларының зерттеу барысында алынған алғашқы нәтижелер электроспиннинг әдісімен алынған наноталшықты жұқа қабықша болып табылады. Қолданылатын электрлік кернеу, процесс уақыты және жинағыш пен ине арасындағы қашықтықтың өзгеруі сияқты айнымалылар зерттелді. Осыған орай алынған жаңа жұқа қабықшалы талшықтардың микроқұрылымымен байланысы қысқаша түрде төменде сипатталған. Кесте 1-де түрлі кернеулерде электроспиннинг процесі үшін зерттеуде қолданылған технологиялық параметрлер көрсетілген, нәтижелері Сурет 1-де көрсетілген.

1-кесте. Электроспиннинг процесінің технологиялық параметрлері

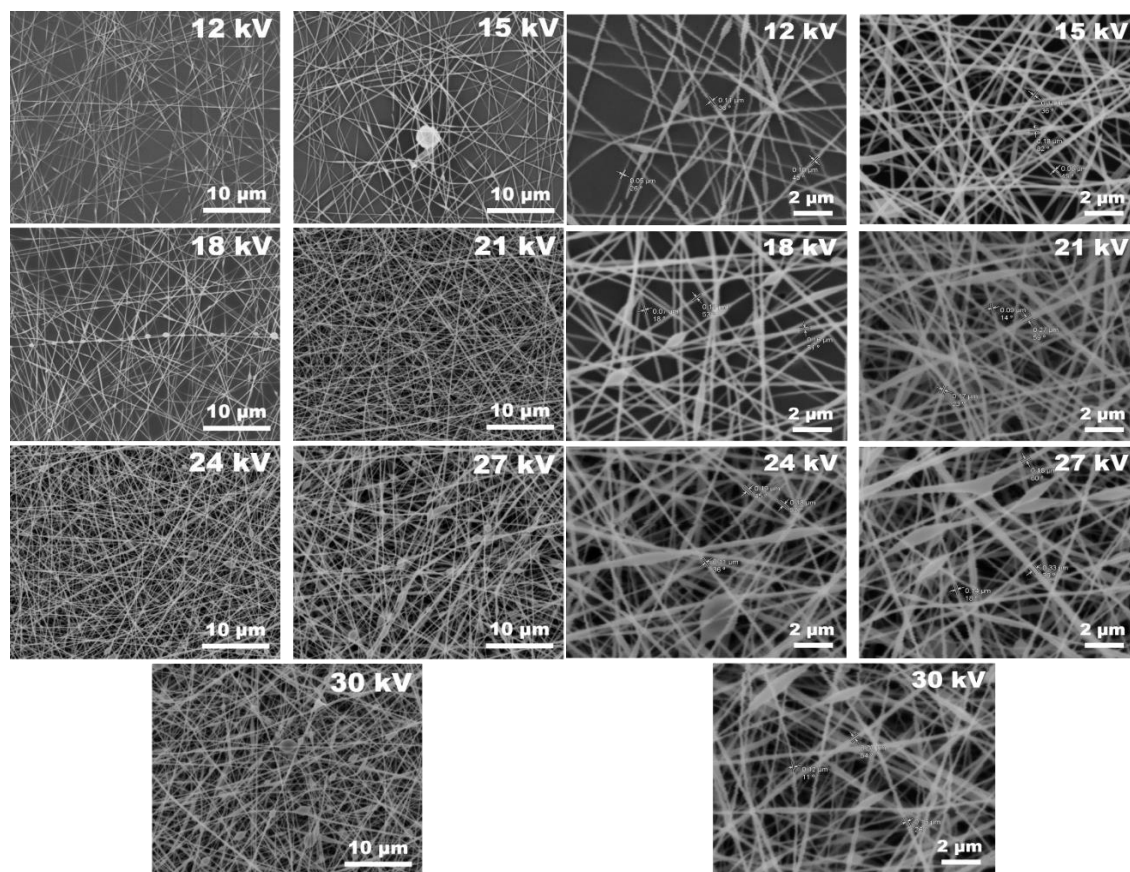
№	Кернеу, $\pm 0,1$ кВ	Электроспиннинг уақыты, $\pm 0,1$ мин	Қашықтық, ± 2 мм
Үлгі 1	12,0	5,0	140
Үлгі 2	15,0	5,0	140
Үлгі 3	18,0	5,0	140
Үлгі 4	21,0	5,0	140
Үлгі 5	24,0	5,0	140
Үлгі 6	27,0	5,0	140
Үлгі 7	30,0	5,0	140

Қолданылатын кернеу электроспиннинг процесінде маңызды фактор болып табылады, өйткені ол саптаманың ұшы мен жинағыш арасындағы электрлік өріс күшін басқарады, демек полимерлі шашырандының үдеуі жылдамдығын бақылайды. Негізінде, неғұрлым жоғары үдеу болса, соғұрлым көп созылу болады, бұл жұқа талшықтардың түзілуіне әкеледі. Алайда, бұл жоғары үдеу сондай-ақ саптама мен электрод арасындағы ұшу уақытын қысқартады, бұл жоғары электроспиннинг кернеулерінде күтілгеннен де қалың талшықтарға әкелуі мүмкін. Бұл факторлардың қайсысының жалпы маңыздылығы анық емес және нәтижелер басқа процесс параметрлеріне байланысты өзгеруі мүмкін. Наноталшықтардың диаметрі Start JCM-5000 ашық көзді бейнемазмұнды талдау бағдарламалық қамтамасыздандыруын қолданып, бағдарламалық құралмен өлшенеді, бұл электроспиннинг әдісімен алынған наножіптердің өлшемі мен орташа диаметрін анықтауға мүмкіндік береді. Сканерлік электронды микроскоппен алынған суреттер негізінде, тұрақты ұлғайтқыш $\times 8000$ және 10 кВ кернеуінде, әрбір электроспиннинг кернеуінде (12,0, 15,0, 18,0, 21,0, 24,0, 27,0 және 30,0 кВ) кездейсоқ таңдалған 30 PVON наноталшықтың диаметрі өлшеніп, орташа мәні есептелді. Нәтижелер Кесте 2-де көрсетілген және Сурет 1-де көрсетілген.

2-кесте. Саптама мен жинағыш арасындағы кернеуге байланысты PVON талшығының орташа диаметрі

Электроспиннингтік кернеу, $\pm 0,1$ кВ	12,0	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0
PVON наноталшықтарының орташа диаметрі (± 5 нм)	120	133	193	174	182	190	205

Зерттеу нәтижесінде, егер кернеу критикалық мәннен жоғары болса, зарядталған полимер шашырандылары Тейлор конусынан ағылады. Егер полимер ерітіндісінің тамшысы саптаманың ұшында электр өрісі әсеріне ұшыраса, тамшының беті зарядталады, және электрлік күш беткейлік керілу күшін жеңеді. Нәтижесінде электрмен зарядталған шашырау пайда болады. Жоғары кернеу зарядталған шашырандының электростатикалық тебілу күшін арттырады, бұл электроспиннинг әдісімен алынған полимер наноталшықтарының диаметрлерінің салыстырмалы біркелкілігін қамтамасыз етеді [11-13]. Алайда, қолданылатын кернеудің белгілі бір мәнінен кейін саптама ұшында сұйық полимер тамшылары пайда болып, бұл кейіннен наножіптердің барлық бетінде моншақтар немесе тамшылар түрінде ақаулардың пайда болуына әкелді, бұл Сурет 2-де көрсетілген.

**1-сурет.** Өртүрлі электроспиннинг кернеу мәндерінде алынған наноталшықты жұқа қабықшалардың беттік SEM кескіні**2-сурет.** PVON наноталшықтарының ұлғайтылған SEM кескіндері

Сондықтан PVON (8wt%) полимері үшін SEM зерттеуі 21 кВ кернеудің қолданылуының маңызды екенін және электроспиннинг полимер наножіптерінің диаметрінің салыстырмалы біркелкілігін көрсеткенін дәлелдеді (Сурет 1 мен 2 қараңыз).

Қорытынды. Зерттелген полимер талшықтары PVON полимерінің ерітіндісінен құрғақ электроспиннинг әдісі арқылы алынды. Электрлік иіру кернеуінің, шөгу уақытының және саптама мен

коллектор арасындағы қашықтықтың әсері қолдан құрастырылған электроспиннинг құрылғысы көмегімен зерттелді. Зерттеу нәтижесінде наноталшықтардың кіші диаметрін алу үшін саптама ұшы мен коллектор арасындағы қашықтық пен қолданылатын кернеу деңгейінің оңтайлы үйлесімі маңызды екені анықталды. Біркелкі және ақаусыз диаметрі 120-174 нм болатын нано талшықтарды алу үшін келесі электроспиннинг параметрлері қолданылды: Саптама мен коллектор арасындағы қашықтық – 140 мм және қолданылған кернеу – 12-21 кВ. Көрсетілген электроспиннинг параметрлері қолданылған полимер ерітіндісінің концентрациясы мен түріне тікелей байланысты. Бұл қосымша факторлардың наноталшықтардың түзілуіне әсері болашақ зерттеулерде қарастырылатын болады.

Әдебиеттер тізімі

1. Nofar M. Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications / M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, M.R. Kamal, M.C. Heuzey // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019.– Vol. 125. – P. 307–360. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2018.12.002
2. Sun J. Humidity-Responsive Guar Gum Fibers by Wet Spinning / J. Sun, J.Y. Guo, F. Qian, Y. Guan, J. He Zhang, Sh. Feng // *Langmuir*. – 2022.– Vol. 38. – P. 15327-15339. DOI:10.1021/acs.langmuir.2c02552
3. Grisley R. Polymer Process Engineering // Chapman & Hall. New-York. – 1995. – Chapter 5.
4. Weisser P. Characterization of the coagulation process: wet-spinning tool development and void fraction evaluation / P. Weisser, G. Barbier, C. Richard, J.Y. Dren // *Textile Research Journal*. – 2016.– Vol. 86. – P. 1210-1219. DOI:10.1177/0040517514551469
5. Wente V.A. Superfine Thermoplastic Fibers // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1956.– Vol. 48 – P. 1342-1346. DOI:10.1021/IE50560A034
6. Pötschke P. Orientation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Composites with Polycarbonate by Melt Spinning / P. Pötschke, H. Brüning, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen // *Polymer*. – 2005.– Vol. 46– P. 10355 - 10363. doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.106
7. Wei W. Bio-Inspired Capillary Dry Spinning of Regenerated Silk Fibroin Aqueous Solution / W. Wei, Y. Zhang, Y. Zhao, J. Luo, H. Shao, X. Hu // *Materials Science and Engineering*. – 2011.– Vol. 31– P. 1602-1608. doi.org/10.1016/j.msec.2011.07.013
8. Sorkhabi T.S. Electrospinning of Poly (Acrylamide), Poly (Acrylic Acid) and Poly (Vinyl Alcohol) Nanofibers: Characterization and Optimization Study on the Effect of Different Parameters on Mean Diameter Using Taguchi Design of Experiment Method / T.S. Sorkhabi, M.F. Samberan, K.A. Ostrowski, P. Zajdel, A. Stempkowska, T. Gawenda // *Materials*. – 2022.– Vol. 15– P. 5876. doi.org/10.3390/ma15175876
9. Haider A. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology / A. Haider, S. Haider, I.K. Kang // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2018.– Vol. 11– P. 1165–1188. doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.11.015
10. Jung Y.H. Characterization of PVOH Nonwoven Mats Prepared from Surfactant-Polymer System via Electrospinning / Y.H. Jung, H.Y. Kim, D.R. Lee, S.Y. Park // *Macromolecular Research*. – 2005.– Vol. 13 – P. 385-390. DOI: 10.1007/BF03218470
11. Aslam M. Polyvinyl alcohol: a review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites / M. Aslam, M.A. Kalyar, Z.A. Raza // *Polymer Engineering and Science*. – 2018.– Vol. 58 – P. 2119–2132. doi.org/10.1002/pen.24855
12. Zhang J. Corrosion protection properties of an environmentally friendly polyvinyl alcohol coating reinforced by a heating treatment and lignin nanocellulose / J. Zhang, Y. Huang, H. Wu, S. Geng, F. Wang // *Progress in Organic Coatings*. – 2021.– Vol. 155– P. 106224. doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106224
13. Hou Q. The effect of PVA foaming characteristics on foam forming / Q. Hou, X. Wang // *Cellulose*. – 2017.– Vol. 24 – P. 4939–4948. doi.org/10.1007/s10570-017-1452-1

БЕТТІК ӨНДЕУ ЖӘНЕ ЖАБЫНДАР МЕН ЖҰҚА ПЛЕНКАЛАРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫ

ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ, ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

SURFACE TREATMENT AND PRODUCTION OF COATINGS, THIN FILMS AND THEIR CHARACTERISTICS

МРНТИ 29.19.04

М.К. Скаков¹, М.Б. Баяндинова^{2*}, Д.И. Бексолтанова²

¹ «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», г. Курчатов, Казахстан

² «Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова», г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: shohmanova_m@mail.ru*

ТҰЗДЫ ОРТАДАҒЫ АЖМПЭ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ЖАБЫНДАРДЫҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМЫ МИКРОСТРУКТУРА КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ В СОЛЯНОЙ СРЕДЕ MICROSTRUCTURE OF COMPOSITE COATINGS BASED ON UHMWPE IN A SALINE ENVIRONMENT

Аннотация. В данной работе изучено влияние кислотной среды на структуру композитных покрытий на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированного минеральным наполнителем в виде диабаз. Устойчивость покрытий исследована в растворе соляной (HCl) кислот с концентрациями 10 мас% при комнатной температуре в течение 16 недель. Установлено, что введение 10 мас% диабаз в матрицу СВМПЭ значительно повышает устойчивость композитного покрытия к воздействию агрессивных сред, что подтверждается минимальной степенью набухания по сравнению с чистым СВМПЭ и композитами с более высоким содержанием наполнителя.

Наилучшую химическую стойкость продемонстрировали композиты с содержанием 10 мас% диабаз, что связано с формированием барьерной структуры, препятствующей диффузии кислот. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения СВМПЭ с наполнителем из диабаз для создания покрытий, устойчивых к воздействию агрессивных сред.

Ключевые слова: СВМПЭ, диабаз, агрессивная среда, ИК-анализ, рентгеноструктурный анализ

Введение. Разработка и исследование композитных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, включая коррозионную стойкость, представляют собой одну из ключевых задач современной науки и техники. Одним из перспективных направлений в этом контексте является создание полимерных матриц, модифицированных твердыми неорганическими наполнителями. Такие композиты демонстрируют улучшенные механические свойства, повышенную износостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных химических сред.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) благодаря своим уникальным свойствам, включая низкий коэффициент трения, высокую износостойкость и химическую инертность [1–3], находит широкое применение в защитных покрытиях, в том числе антикоррозионных покрытиях для углеродистых сталей, используемых в нефтегазовой и нефтехимической промышленности [4–6]. Однако в реальных условиях эксплуатации такие покрытия подвергаются разрушению под воздействием агрессивных факторов окружающей среды и радиации [7, 8]. Это обуславливает необходимость разработки материалов с улучшенными механическими характеристиками и повышенной стойкостью к коррозии.

Анализ современных исследований показывает, что композиты на основе СВМПЭ, модифицированные различными наполнителями, представляют значительный интерес для применения в агрессивных средах. Например, исследование [8] продемонстрировало повышение коррозионной стойкости композитов СВМПЭ, усиленных графеновыми наночастицами (ГН), на подложках из нержавеющей стали. Использование наполнителя в концентрациях 0,15–1 мас.% позволило значительно уменьшить коррозионное воздействие 3,5%-ного раствора NaCl. В работе [9] показано, что армирование СВМПЭ графеновыми нанокompозитами обеспечивает снижение износа и трения на 29% и 36% соответственно, а также повышение коррозионной стойкости алюмо-магниевого сплава в условиях воздействия хлоридных растворов. Эти результаты подтверждают эффективность применения наполнителей для повышения функциональных характеристик композитов на основе СВМПЭ.

Согласно данным литературного анализа [1–15], СВМПЭ является одним из наиболее перспективных полимеров благодаря своим выдающимся механическим и химическим свойствам.

Вместе с тем использование минеральных наполнителей, таких как диабаз, открывает новые возможности для повышения эксплуатационных характеристик композитов. Диабаз, как природный минерал, обладает высокой механической прочностью, устойчивостью к химическим воздействиям, доступной стоимостью и экологичностью [16]. Его химический состав, включающий оксиды кремния, кальция, магния и алюминия [17], способствует улучшению коррозионной стойкости и износостойкости материала, что делает его привлекательным кандидатом для усиления полимерных матриц.

Несмотря на перспективность использования диабаза в качестве наполнителя, влияние его добавления на структуру и коррозионные свойства покрытий из СВМПЭ остается недостаточно изученным. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела. Основное внимание уделено исследованию микроструктуры композитов СВМПЭ с различным содержанием диабаза и их поведения в условиях воздействия кислотных сред.

Целью данной работы является изучение влияния кислотной среды на структуру и свойства композита на основе СВМПЭ с добавлением минерального наполнителя в виде диабаза.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Материалы и метод получения композита на основе СВМПЭ

В качестве основного материала для получения покрытий выбрали коммерческий порошок СВМПЭ (Yangzhou Guotai Fiberglass Co., Ltd.), плотностью 930 kg/m^3 , с молекулярной массой $2 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1}$, $T_{\text{пл}} = 135\text{--}150^\circ\text{C}$, насыпная плотность $>0,4 \text{ г/см}^3$. В качестве наполнителя - дисперсный порошок диабаза с содержанием 10, 20, 30 и 40 мас. %, средний размер частицы диабаза составляет 14 мкм. Смешивание частиц СВМПЭ и частиц диабаза - наполнителя проводили в шаровой мельнице при скорости 1500 об/мин, время смешивания составляло 5 минут в соответствии с [18].

Покрытия получали газопламенным методом соответственно с [19]. В качестве подложки была использована стандартная алюминиевая фольга. Для проведения последующих испытаний и исследований покрытия были механически отделены от подложки. Полученные образцы имеют квадратную форму с размерами $50 \times 50 \times 1 \text{ мм}$.

2.2 Методы испытаний

2.2.1 Устойчивость к кислотным средам

Устойчивость к кислотным средам образца СВМПЭ с диабазом наполнителем исследовали в соответствии с рекомендациями ГОСТ 12020-2018 (ISO 175:2010)[20]. Исследование проводили при комнатной температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Массу образцов из СВМПЭ и с диабазом наполнителем измеряли на аналитических весах «Crystal» точностью до $0,0001 \text{ г}$. В процессе испытаний использовали испытательную жидкость с концентрацией 10 vol% HCl. Измеряемые образцы помещали в химические стаканы вместимостью 500 см^3 в которые наливали 200 см^3 испытательной жидкости. Время выдержки образцов в испытательной жидкости - 16 недель. Контрольные измерения проводились с интервалом в семь дней. Образцы извлекались из среды, промывались проточной водой, затем дистиллированной водой, и тщательно высушивались с помощью фильтровальной бумаги или безворсовой ткани. Кроме того, каждую неделю в соответствии с ГОСТ 12020-2018 [20] испытательная жидкость заменялась объемом равным исходной.

Устойчивость к кислотным средам (α -степень набухания) рассчитывали по известной формуле:

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_t} * 100\% \quad (1)$$

где m_t – набухшая масса в течение определенного периода времени, г; m_0 – первоначальная масса, г.

2.3 Методы исследований

2.3.1 ИК - анализ

СВМПЭ и композиты на его основе и после воздействия агрессивных сред были изучены с помощью инфракрасного спектрометра с преобразованием Фурье (FTIR-801 Simex) в лаборатории Amanzholov University с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $600\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ в соответствии со стандартным методом и с использованием вспомогательного оборудования для измерения ослабленного полного отражения (ATR) и зеркально-диффузного отражения (SDR) [21].

2.3.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ порошков и композитного полимера проводили на дифрактометре Xpert PRO PANalytical. В ходе исследования на анодную медную трубку подавалось напряжение 40 кВ и ток 30 мА, излучение Cu-K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), шаг съемки составлял $0,02^\circ$, время счета - $0,5 \text{ с/шаг}$. Фазовый

анализ по полученным линиям дифрактограмм проводили с помощью программных комплексов HighScore Plus. Подготовку образцов, выбор режимов съемки и расчет дифрактограмм проводили по методикам, изложенным в работе [22-23].

Степень кристалличности (χ) определяли по методу РФА, описанному в работе [24], диапазон углов дифракции 2θ 10-60°, который характеризует соотношение кристаллической и аморфной фаз в полимере по формуле:

$$\chi(\%) = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100\% \quad (2)$$

где $S_{кр}$ – площадь кристаллической части (над гало); S_a – площадь аморфной части (под гало).

2.3.3 СЭМ - анализ

Микроструктуру из СВМПЭ и с диабаз-наполнителем до и после воздействия агрессивной среды исследовали методом сканирующей электронной микроскопии CrossBeam XB 540 (Carl Zeiss, Германия) с системой энерго-дисперсионного микроанализа INCA Energy. Рабочее расстояние между поверхностью образца и нижней частью объектива составила 4,7 мм, ускоряющее напряжение 20 кВ. Перед исследованием на СЭМ, поверхности исследуемых образцов были покрыты токопроводящей пленкой из Au.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 СЭМ – анализ порошков

Морфология исходного СВМПЭ представляет собой белый порошок, как показано на рис. 1а, со средним размером частиц 150 мкм и сферической формой. Ожидается в энергодисперсионном анализе присутствует только углеродный спектр.

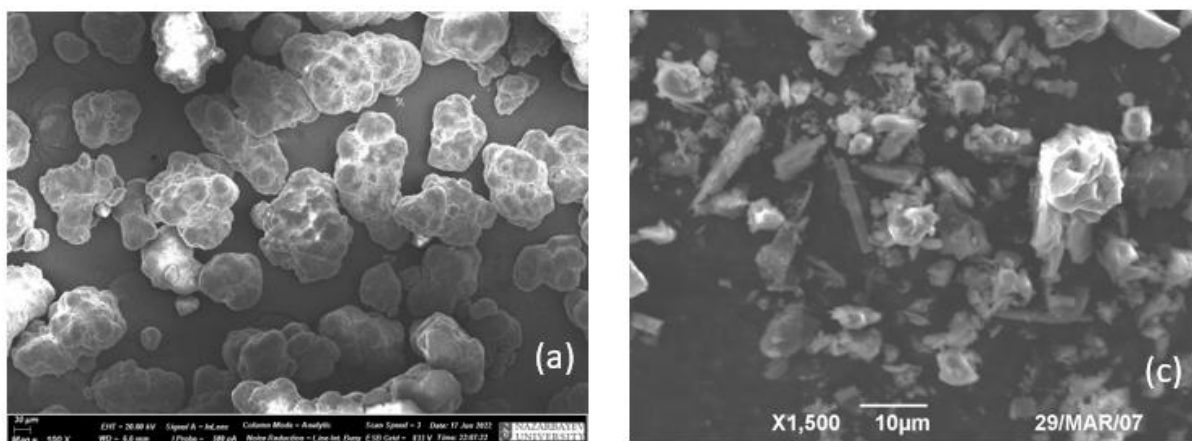


Рисунок 1. СЭМ- изображения порошков с элементными анализами: (а) СВМПЭ и (б) диабаз

Структура диабазового порошка смешанная (см. рис. 1с), с пластинчатыми, игольчатыми и сферическими частицами с средним размером 14 мкм.

3.2 Результаты определения устойчивости композитных образцов в кислотных средах

Из рисунка 2 видно, что композиционные покрытия из СВМПЭ с добавлением диабаза демонстрируют повышенную химическую стойкость в соляной кислоте по сравнению с покрытиями из чистого СВМПЭ. Добавление наполнителя снижает степень набухания покрытия за счет создания барьерной структуры, препятствующей проникновению молекул кислоты. Однако при повышении содержания наполнителя наблюдается ухудшение химической стойкости, по-видимому, это связано с нарушением целостности полимерной матрицы.

При содержании диабаза на уровне 10% покрытие демонстрирует наилучшую стойкость, что связано с равномерным распределением наполнителя и усилением барьерных свойств. С увеличением содержания диабаза до 20% химическая стойкость покрытия остается высокой, однако степень набухания увеличивается из-за начального нарушения межмолекулярных связей в матрице. При содержании диабаза в 30% и 40% химическая стойкость резко снижается. Можно предположить, что это связано с избыточным количеством наполнителя, который создает дефекты в структуре покрытия и снижение межфазного взаимодействия между матрицей и наполнителем, увеличивая пористость и позволяя кислоте проникать глубже.

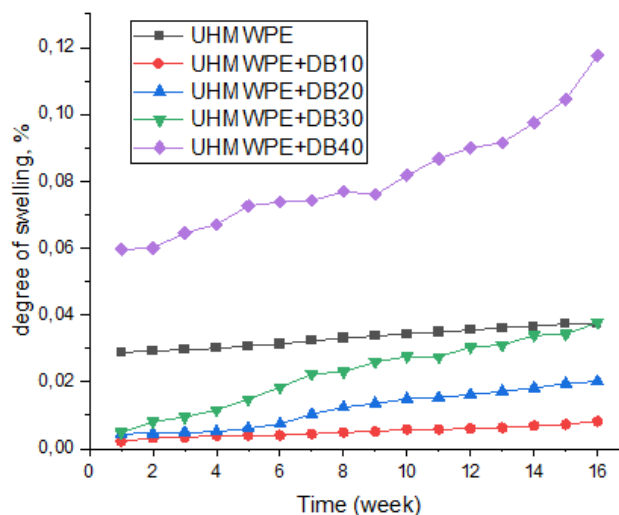


Рисунок 2. Временные зависимости стабильности покрытия композитные покрытия СВМПЭ с разным процентным содержанием диабаз в 10 мас% соляной кислоте

Диабаз, будучи инертным неорганическим материалом, при низком содержании (10–20%) повышает химическую стойкость покрытия благодаря созданию физического барьера, затрудняющего проникновение кислоты. При высоком содержании диабаз разрушает полимерную матрицу, что приводит к увеличению набухания покрытия и снижению стойкости к воздействию кислоты.

На графике видно, что покрытия с низким содержанием диабаз (10% и 20%) сохраняют стабильные показатели степени набухания на протяжении 16 недель испытаний, что свидетельствует о их долговременной химической стойкости. Таким образом, покрытия из СВМПЭ с содержанием диабаз в пределах 10–20% могут быть успешно применены в условиях умеренно агрессивных сред.

3.3 Результаты ИК- анализа

На рисунке 3 приведены результаты исследования поверхности композиционных покрытий на основе СВМПЭ методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах видны деформационное колебания C–H групп при 2915 см^{-1} , 2844 см^{-1} и валентное колебания C–H группы при 1560 см^{-1} [25]. А также можем наблюдать карбонильную функциональную группы при 1248 см^{-1} , и пик 721 см^{-1} отражающий двойную связь C=C. Выше указанные полосы являются характерными для полос поглощения исходного СВМПЭ, как показано в работе [26].

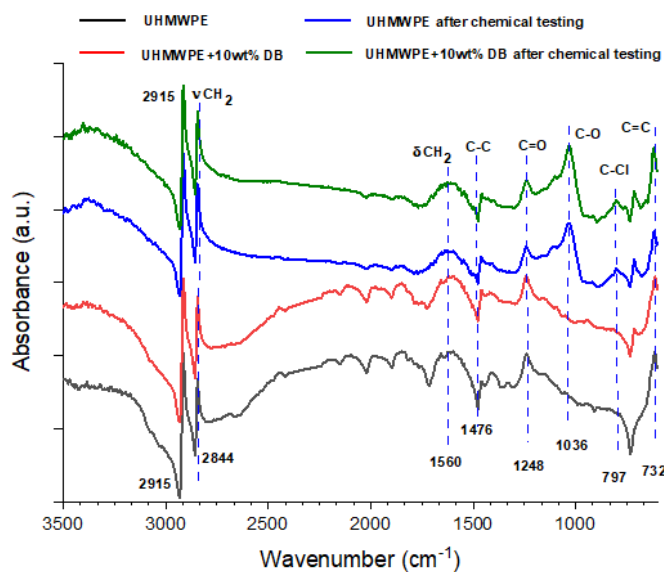


Рисунок 3. ИК-спектры образцов из чистого СВМПЭ и с 10 процентным диабаз-наполнителем до и после воздействия кислотной среды

Полоса поглощения, отмеченная при 1476 см^{-1} , представляет собой пик поглощения С-С - связей, которые характеризуют структуру СВМПЭ. Пики поглощения, расположенные в диапазоне 1248 см^{-1} могут отражать валентные колебания групп $\text{C}=\text{O}$ в соответствии с [27].

Появление полосы поглощения при 1036 см^{-1} в спектре после химической обработки связано с образованием связей, характерных для группы С-О (карбонильной группы). Эта полоса возникает в результате взаимодействия поверхности материала (СВМПЭ) с реагентами, используемыми в процессе обработки, что приводит к появлению функциональных групп, содержащих связь С-О. Появление пика при 797 см^{-1} , соответствующего связям С-Cl, может быть следствием реакции между СВМПЭ и хлорсодержащей средой, что проявляется на спектре после химической обработки образца раствором HCl.

Согласно полученным ИК-спектрам образцов СВМПЭ и композитов на его основе, можно сделать вывод, что после химического воздействия в агрессивных средах наблюдаются незначительные изменения в спектрах. Однако основная связь между компонентами образцов осталась неизменной, что объясняется отсутствием смещений основных пиков. Это говорит о том, что СВМПЭ и композиты на его основе не подвергались заметной деградации в результате воздействия агрессивной среды.

3.4 Результаты рентгеноструктурного анализа

На рис. 4 приведена рентгеновская дифракционная картина образцов из чистого СВМПЭ и композита СВМПЭ с диабаз наполнителем с содержанием 10 мас.% до и после взаимодействия с кислотной средой. На рентгенограммах наблюдаются два интенсивных рефлекса (110) при $2\theta = 21,76^\circ$ и (200) при $24,15^\circ$ которые характеризуют кристаллическую часть структуры СВМПЭ. СВМПЭ имеет орторомбическую решетку в соответствии с [28]. Пики диабаза из-за сложного химического состава имеют малую интенсивность. Наиболее интенсивные рефлексы диабаза (004), (420) и (111) наблюдаются при углах дифракции $12,49^\circ$, $25,11^\circ$ и $27,91^\circ$ соответственно.

Видно, что интенсивность дифракционных линий образцов после химического воздействия несколько уменьшается.

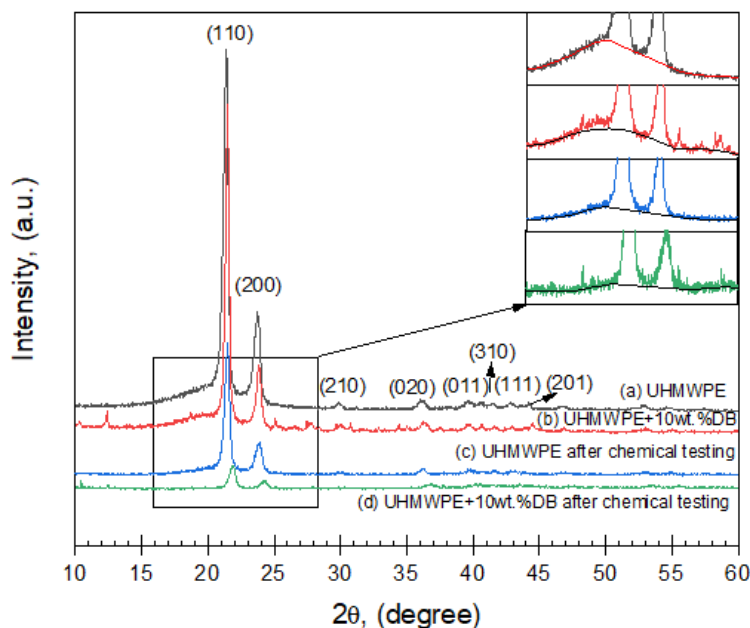


Рисунок 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов из чистого СВМПЭ и композита СВМПЭ с диабаз наполнителем с содержанием 10 мас.% в исходном состоянии и после воздействия кислотной среды

Из проведённого анализа рентгенодифракционных данных установлено, что степень кристалличности образца из чистого СВМПЭ до химического воздействия составляет 67% (рис. 5), а для композита на основе СВМПЭ с добавлением диабаз наполнителя в количестве 10 мас.% степень кристалличности составляет 60%. После химического воздействия процент кристалличности образцов из СВМПЭ и композита на его основе падает, и составляет 52 и 49%, соответственно. Кислоты могут вызывать осаждение ионов на поверхности СВМПЭ, что может привести к образованию поверхностных пленок или отложений, которые могут уменьшить степень кристалличности материала. Как известно

[29,30], в результате радиационно-химических воздействий степень кристалличности полимера может значительно уменьшиться.

4 Заключение. Таким образом, с помощью ряда экспериментальных методов было изучено влияние кислой среды на микроструктуру СВМПЭ и композиционных образцов на его основе с минеральным наполнителем в виде диабазы. Было установлено, что образцы из чистого СВМПЭ и композита из СВМПЭ с содержанием диабазы 10 обладают наилучшей устойчивостью к воздействию кислой среды. Полученные результаты показывают, что СВМПЭ и композиты на его основе не разлагаются под воздействием агрессивной среды, и свидетельствуют о низкой реакционной способности исследуемого материала к кислотам. Однако с увеличением содержания диабазы устойчивость композита СВМПЭ к воздействию кислотных сред несколько снижается. По-видимому, это связано с уменьшением доли матричного материала СВМПЭ в композите.

Также было установлено, что после воздействия агрессивной среды кристалличность чистого СВМПЭ снижается с 67 до 52%, а для композита СВМПЭ с 10% диабазовым наполнителем - с 60 до 49%. ИК-спектроскопия образцов СВМПЭ и композитов на его основе не выявила существенных изменений или сдвигов основных пиков в результате химического воздействия агрессивной среды. Это свидетельствует о том, что СВМПЭ и композиты на его основе не подвергались заметной деградации в результате воздействия химической среды. Отсутствие видимых дефектов на поверхности образца также свидетельствует о том, что микроструктура композиционного материала не подвержена значительной химической деградации или коррозии при воздействии кислой среды. По нашему мнению, благодаря высокой умеренной стойкости, структурные изменения в СВМПЭ и его композитах с диабазовым наполнителем происходят в меньшей степени, чем в других полимерах, что делает его более привлекательным для использования в агрессивных средах.

References

1. Abdul Samad, M. Recent Advances in UHMWPE/UHMWPE Nanocomposite/UHMWPE Hybrid Nanocomposite Polymer Coatings for Tribological Applications: A Comprehensive Review. *Polymers* 2021, 13, 608. <https://doi.org/10.3390/polym13040608>
2. Baena, J.C.; Wu, J.; Peng, Z. Wear Performance of UHMWPE and Reinforced UHMWPE Composites in Arthroplasty Applications: A Review. *Lubricants* 2015, 3, 413-436. <https://doi.org/10.3390/lubricants3020413>
3. Bracco, P.; Bellare, A.; Bistolfi, A.; Affatato, S. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review. *Materials* 2017, 10, 791. <https://doi.org/10.3390/ma10070791>
4. Wenchao Pang, Zifeng Ni, JiaLiang Wu, Yongwu Zhao. Investigation of tribological properties of graphene oxide reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene under artificial seawater lubricating condition. *Applied Surface Science*. 2018. Volume 434, pp. 273-282. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.115>
5. Armenovich, T.Z., Dmitrievich, Z.A. Short Overview of Practical Application and Further Prospects of Materials Based on Crosslinked Polyethylene. Springer, Singapore. 2021. pp 349-377. https://doi.org/10.1007/978-981-16-0514-7_12
6. Darvish M.S. Behaviour of UHMWPE material in water supply systems with consideration of water quality // *Journal of Piping Systems Engineering and Practice*. - 2021. - Vol. 12. - №. 4. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)PS.1949-1204.0000612](https://doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000612)
7. Varley RJ, Leong KH. In *Polymeric Coatings for Oil Field Pipelines*, Hughes AE, Mol JMC, Zheludkevich ML, Buchheit RG, Eds., Act. Prot. Coatings, Springer: New York, 2016, pp. 385-428.
8. Skakov, M.; Tuyakbayev, B.; Kozhakhmetov, Y.; Sapatayev, Y. The Neutron Absorption Capacity of a Composite Material Based on Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Under Reactor Radiation Conditions. *Polymers* 2024, 16, 3425. <https://doi.org/10.3390/polym16233425>
9. Jing Han, Siyue Ding, Wenge Zheng, Wenya Li and Hua Li. Microstructure and anti-wear and corrosion performances of novel HMWPE/grapheme-nanosheet composite coatings deposited by flame spraying // *polymers advanced technologies/* 2013, Online Library: <https://doi.org/10.1002/pat.3161>
10. Aliyu I. K., Mohammed, A. S. Wear and corrosion resistance performance of UHMWPE/GNPs nanocomposite coatings on AA2028 Al alloys // *Progress in Organic Coatings*. – 2021, 151, 106072.
11. A.Y. Adesina, M.F. Khan, M.U. Azam, M. A. Samad and A. A. Sorour. Characterization and corrosion resistance of ultra-high molecular weight polyethylene composite coatings reinforced with tungsten carbide particles in hydrochloric acid medium. *J Polym Eng* 2019; 39(10), pp. 861-873
12. Chhetri S., Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties // *Composites Part A: applied science and manufacturing*. - 2021. - Vol. 140. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106146>
13. Dong P., Zhang Q., Wang K., Zhu B. H., Su W., Li J. F. Pursuit of the correlation between yield strength and crystallinity in sintering-molded UHMWPE // *Polymer*. – 2021, 215.
14. Hussain, M.; Naqvi, R.A.; Abbas, N.; Khan, S.M.; Nawaz, S.; Hussain, A.; Zahra, N.; Khalid, M.W.. Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene (UHMWPE) as a Promising Polymer Material for Biomedical Applications: A Concise Review. *Polymers* 2020, 12, 323. <https://doi.org/10.3390/polym12020323>
15. Egorov V. M., Ivan'kova, E. M., Kulik, V. B., Lebedev, D. A. V., Myasnikova, L. P., Marikhin, V. A. Features of the amorphous-crystalline structure of UHMWPE // *Polymer Science Series C*. – 2011, 53. - pp. 75-88.

16. Patil N. A., Njuguna J., Kandasubramanian B. UHMWPE for biomedical applications: Performance and functionalization //European polymer journal. – 2020, 125, 109529. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109529>
17. Paffenholtz, K.N. Diabase. Geological Dictionary: In 2 Volumes; Nedra. 1978. Available online: <https://www.geolib.net/petrography/diabaz.html>.
18. Skakov, M.; Bayandinova, M.; Ocheredko, I.; Tuyakbayev, B.; Nurizinova, M.; Gradoboev, A. Influence of diabase Filler on the Structure and Tribological Properties of Coatings Based on Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. *Polymers* 2023, 15, 3465. <https://doi.org/10.3390/polym15163465>
19. M.K. Skakov, I. A. Ocheredko, M. B. Bayandinova, B.T. Tuyakbaev. The impact of technological parameters of the torch to physical and chemical properties of a gas-thermal burner for spraying ultra-high molecular weight polyethylene. *Physical Sciences and Technology*. 2022, Vol. 9, pp. 59-68. <https://doi.org/10.26577/phst.2022.v9.i2.08>
20. Skakov, M.; Ocheredko, I.; Tuyakbayev, B.; Bayandinova, M.; Nurizinova, M. Development and Studying of the Technology for Thermal Spraying of Coatings Made from Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene. *Coatings* 2023, 13. <https://doi.org/10.3390/coatings13040698>
21. GOST 12020-2018 (ISO 175:2010) ISO 175:2010, Plastics - Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals, MOD. Moscow Standardinform. 2018.
22. Rakhadilov, B., Muktanova, N., Kakimzhanov, D., Adilkanova, M., Kurbanbekov, S., & Abdulina, S. (2024). Influence of Varying the Spraying Distance on the Structural-Phase State and Mechanotribological Properties of 86WC-10Co-4Cr-Based Coatings Obtained by the HVOF Method. *Coatings*, 14(3), 264. <https://doi.org/10.3390/coatings14030264>
23. Bauyrzhan Rakhadilov, Moldir Bayandinova, Rinat Kussainov and Almasbek Maulit. Electrolyte-plasma surface hardening of hollow steel applicator needles for point injection of liquid mineral fertilizers. *AIMS Materials Science*, 11(2): 295-308. DOI: 10.3934/matricsci.2024016
24. E.V. Tudriy, I.V. Galkina. Physico-chemistry of polymers// Kazan. 2015. - 45 pages.
25. Hodul, J.; Mészárosóvá, L.; Žlebek, T.; Drochytka, R.; Dufek, Z. Impact of Aggressive Media on the Properties of Polymeric Coatings with Solidification Products as Fillers. *Coatings* 2019, 9, 793. <https://doi.org/10.3390/coatings9120793>
26. Sanchis, M.R.; Blanes, V.; Blanes, M.; Garcia, D.; Balart, R. Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O₂ plasma treatment. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, pp. 1558-1568.
27. Ye, S. Q.; He, F.; Chen, J.; Yang, H.; Liu, X. Q.; Xie, J. L. Effect of Al/Si on Structure and Properties of SiO₂-Al₂O₃-MgO Glass. *J. Wuhan Univ. Technol.* 2017, 36, pp. 22-25
28. S.N. Danilova V. Liansai, C. Yang. Development of wear-resistant polymer-polymer composite materials based on UHMWPE / Metallurgy and Materials Science. 2020. 25(3) DOI 10.31242/2618-9712-2020-25-25-3-X

МРНТИ 29.27.51

С.А. Оразбаев^{1,2}, Б.А. Қырықбай^{1,2}, С.С. Үсенхан², Е. Ерланұлы², А.У. Утегенов^{1,2}, Т.С. Рамазанов¹¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан²Институт прикладных наук и информационных технологий, Алматы, КазахстанE-mail: sagi.orazbayev@physics.kz

АТМОСФЕРАЛЫҚ ҚЫСЫМДА ПЛАЗМАЛЫҚ ӘДІСПЕН СУПЕРГИДРОФОБТЫ ЖАБЫНДАРДЫ АЛУ
ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ
OBTAINING SUPERHYDROPHOBIC COATINGS BY PLASMA TREATMENT AT ATMOSPHERIC PRESSURE

В последние годы обработка плазмой атмосферного давления привлекает значительное внимание как эффективный метод создания супергидрофобных поверхностей на различных материалах. Такие поверхности находят широкое применение в самоочищающихся окнах, противообледенительных покрытиях, наружных текстильных изделиях, самоочищающихся антеннах, ультрасухих поверхностях, защитных покрытиях и сетках, медицинских устройствах, а также в различных оптических системах [1,2].

В данной работе изучается долговечность супергидрофобных покрытий, полученных методом плазменной полимеризации при атмосферном давлении с использованием аргона (Ar) в качестве плазмообразующего газа и гексаметилдисилоксана (HMDSO) в качестве прекурсора. В работе основное внимание уделяется механической и экологической стабильности этих покрытий в условиях запотевания, образования льда и температурных колебаний. Супергидрофобные свойства анализировались путем измерения контактных углов воды и шероховатости поверхности [3].

Результаты показывают, что покрытия, созданные этим методом, демонстрируют высокую водоотталкивающую способность и сохраняют свои сверхгидрофобные свойства в течение длительного времени. Дальнейший анализ подтверждает, что комбинация Ar и HMDSO в плазменной полимеризации при атмосферных условиях является эффективным способом формирования стабильных и долговечных сверхгидрофобных поверхностей, подходящих для различных применений. Кроме того, исследование показывает, что оптимизация параметров обработки улучшает гидрофобные характеристики, обеспечивая покрытия с контактным углом воды более 154 ± 2 градуса при сохранении высокой оптической прозрачности до 98% в видимом диапазоне.

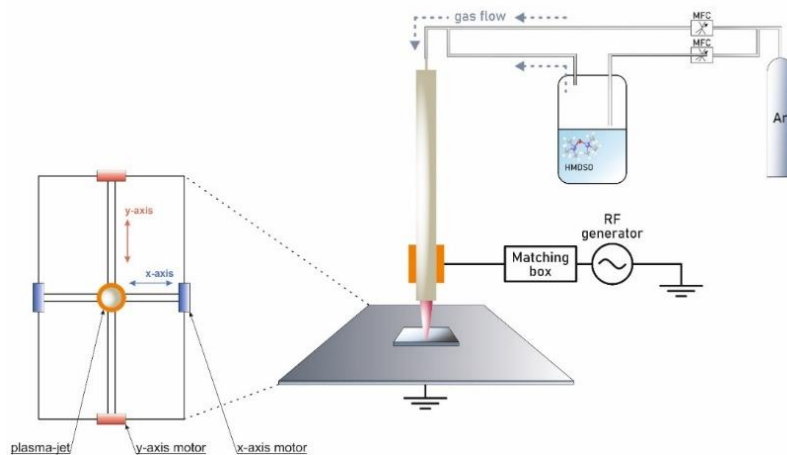


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для осаждения супергидрофобной пленки методом плазменной полимеризации при атмосферном давлении

Список литературы

1. Chattopadhyay S., Huang Y.F., Jen Y.J., et al. Anti-reflecting and photonic nanostructures. Materials Science and Engineering: R: Reports 69, 1-35 (2010).
2. Orazbayev S., Zhumadilov R., Zhunisbekov A., Gabdullin M., Yerlanuly Y., Utegenov A. and Ramazanov T. Appl. Surf. Sci. 515 146050(2020).
3. Ussenkan S.S., Kyrykbay B.A., Yerlanuly Y., Zhunisbekov A.T., Gabdullin M.T., Ramazanov T.S., Orazbayev S.A., Utegenov A.U. Heliyon, 10(1), e23844(2024).

МРНТИ 55.22.19; 29.19.16

А.Б. Шынарбек^{1*}, Б.К. Рахадиллов², А. Б. Леонидова¹, А.А. Бектемисов, Н. Е. Кадырболат¹¹Инжиниринговый центр «Упрочняющие технологии и покрытия» Университет Шакарима, г. Семей, Казахстан
E-mail: aibeek-99@list.ru*²ТОО «PlasmaScience», г. Усть-Каменогорск, Казахстан
E-mail: rakhadilovb@mail.ru

ЭЛЕКТР ДОГАЛЫҚ МЕТАЛДАНДЫРУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ЖАБЫНДАРДЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ-ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
МЕХАНИКО-ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ
MECHANICAL-TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF COATINGS PRODUCED BY ELECTRIC ARC METALLIZATION

Аңдатпа. Мақалада жабындардың қаттылығы мен тозуға төзімділігіне әсер ететін 30ХГСА болаттан жасалған сымның берілуіне байланысты электр доғасын металдандырудың технологиялық режимдері қарастырылған. Электрлік доғалық бүрку Metalcoat жүйесінің доғалық бүріккіші арқылы жүзеге асырылды. Зерттеу барысында сымның берілу жылдамдығының өзгеруімен бірқатар эксперименттер жүргізілді. Әр түрлі аналитикалық әдістерді қолдана отырып, беттік және құрылымдық өзгерістер талданды. Зерттеу нәтижелері металдандыру кезінде сымның берілу жылдамдығының жоғарылауы уақыт бірлігінде алынған жабынның қалыңдығының артуына әкелетінін көрсетеді. Болат 45 бетінде таңдалған режимге байланысты қалыңдығы 50 мкм-ден 370 мкм-ге дейінгі 30ХГСА болаттан жасалған жабындар пайда болды. Электр доғалы металдандыру жабындарын 30ХГС сыммен бүрку кезінде беткі қабаттың микроқаттылығы болат 45 микроқаттылығына қатысты артатыны анықталды. Электрлік доғалық бүрку процесінің әртүрлі факторларының жабындардың құрылымы мен қасиеттерін қалыптастыруға әсерін зерттеу негізінде 30ХГСА Болат сыммен электрлік доғалық металдандыруды қолдану қаттылығы жоғары жабындарды алуға мүмкіндік береді деген қорытынды жасауға болады.

Түйін сөздер: Электр доғасын металдандыру, сым, жабын, болат, микроқаттылық, тозуға төзімділік.

Аннотация. В статье рассмотрены технологические режимы электродуговой металлизации в зависимости от подачи проволоки из стали 30ХГСА, влияющие на твердость и износостойкость покрытий. Электродуговое напыление осуществляли с использованием дугового распылителя системы Metalcoat. В ходе исследования были проведены серия экспериментов с варьированием скорости подачи проволоки. С использованием различных аналитических методов были проанализированы поверхностные и структурные изменения. Результаты исследования показывают, что увеличение скорости подачи проволоки при металлизации приводит к увеличению толщины получаемого покрытия в единицу времени. На поверхности стали 45 в зависимости от выбранного режима формировались покрытия из стали 30ХГСА толщиной в диапазоне от 50 мкм до 370 мкм. Установлено, что при напылении покрытий электродуговой металлизацией проволокой 30ХГСА микротвердость поверхностного слоя увеличивается относительно микротвердости стали 45. На основании исследования по изучению влияния различных факторов процесса электродугового напыления на формирование структуры и свойств покрытий можно сделать вывод, что использование электродуговой металлизации проволокой из стали 30ХГСА позволяет получать покрытия повышенной твердости.

Ключевые слова: Дуговая металлизация, наплавка, проволока, покрытие, микротвердость, износостойкость.

Abstract. The article considers the technological modes of electric arc metallization depending on the wire feed of 30KhGSA steel, affecting the hardness and wear resistance of the coatings. Electric arc spraying was carried out using an arc sprayer of the Metalcoat system. During the study, a series of experiments were carried out with varying the wire feed rate. Using various analytical methods, surface and structural changes were analyzed. The results of the study show that an increase in the wire feed rate during metallization leads to an increase in the thickness of the resulting coating per unit of time. On the surface of steel 45, depending on the selected mode, coatings of 30KhGSA steel with a thickness in the range from 50 μm to 370 μm were formed. It has been established that when spraying coatings by electric arc metallization with wire 30KhGSA, the microhardness of the surface layer increases relative to the microhardness of steel 45. Based on the study of the influence of various factors of the electric arc spraying process on the formation of the structure and properties of coatings, it can be concluded that the use of electric arc metallization with wire made of steel 30KhGSA allows obtaining coatings of increased hardness.

Keywords: Electric arc metallization, wire, coating, steel, microhardness, wear resistance.

Введение. Электродуговая металлизация (ЭДМ) — это процесс получения покрытия поверхности, который включает использование электрической дуги для расплавления металлической проволоки или порошка и нанесения их на подложку. Процесс обычно включает следующие основные шаги: подготовку поверхности и нанесение металлического покрытия. Во время процесса металлическая проволока или порошок подаются в электродуговую горелку, которая создает высокотемпературную дугу, плавящую материал. Затем расплавленный материал распыляют на поверхность подложки с помощью сжатого воздуха или инертного газа. Капли расплавленного материала затвердевают при ударе о подложку, образуя покрытие. Свойства получаемых покрытий зависят от нескольких параметров

металлизации, таких как скорость подачи проволоки или порошка, напряжение, ток, расстояние отвода и геометрия сопла. Электродуговая металлизация имеет ряд преимуществ по сравнению с другими процессами нанесения покрытий. [1-2]. Это относительно недорогой и быстрый процесс, который можно использовать для покрытия больших поверхностей. Его также можно использовать для покрытия широкого спектра материалов, включая металлы, керамику и пластик. Полученные покрытия обычно плотные, однородные и имеют хорошую адгезию к подложке. Они также обладают хорошей устойчивостью к износу, коррозии и высоким температурам. [3-5]. Покрытия могут наноситься для улучшения свойств поверхности материала для различных применений, включая аэрокосмическую, автомобильную и промышленную технику [6-8].

Одним из применений ЭДМ является ремонт коленчатых валов после износа, превышающих значения допуска, которые считаются одними из наиболее нагруженных и ответственных деталей двигателей внутреннего сгорания и механизмов вращения. Их надежность и прочность играют решающую роль в обеспечении безопасной и эффективной работы транспортных средств и машин. Исследования влияния режимов ЭДМ является актуальной задачей и результаты исследования позволят оптимизировать режимы электродуговой металлизации при восстановлении поверхностей коленчатых валов из стали 45. Это может привести к повышению эффективности и долговечности восстановленных коленчатых валов, а также улучшить их механические свойства. Данные результаты имеют важное практическое применение в автомобильной и промышленной отраслях, где коленчатые валы играют критическую роль в работе различных механизмов и оборудования.

Целью данной работы является исследование влияния рабочих параметров, таких как ток и скорость подачи проволоки электродуговой металлизации на механические свойства получаемого покрытия из стали 30ХГСА на подложке из стали марки 45.

Материалы и методы исследования. Покрытия были созданы с использованием дугового распылителя системы Metalcoat. В качестве основного оборудования использовался распылитель Metalcoat 100AD и блок питания с пультом управления Metalcoat 400AMP. Этот комплекс включает в себя источник питания, дуговой распылитель, систему управления и систему подачи сжатого воздуха. Детальное описание и визуализация данных устройств представлены на рисунке 1.

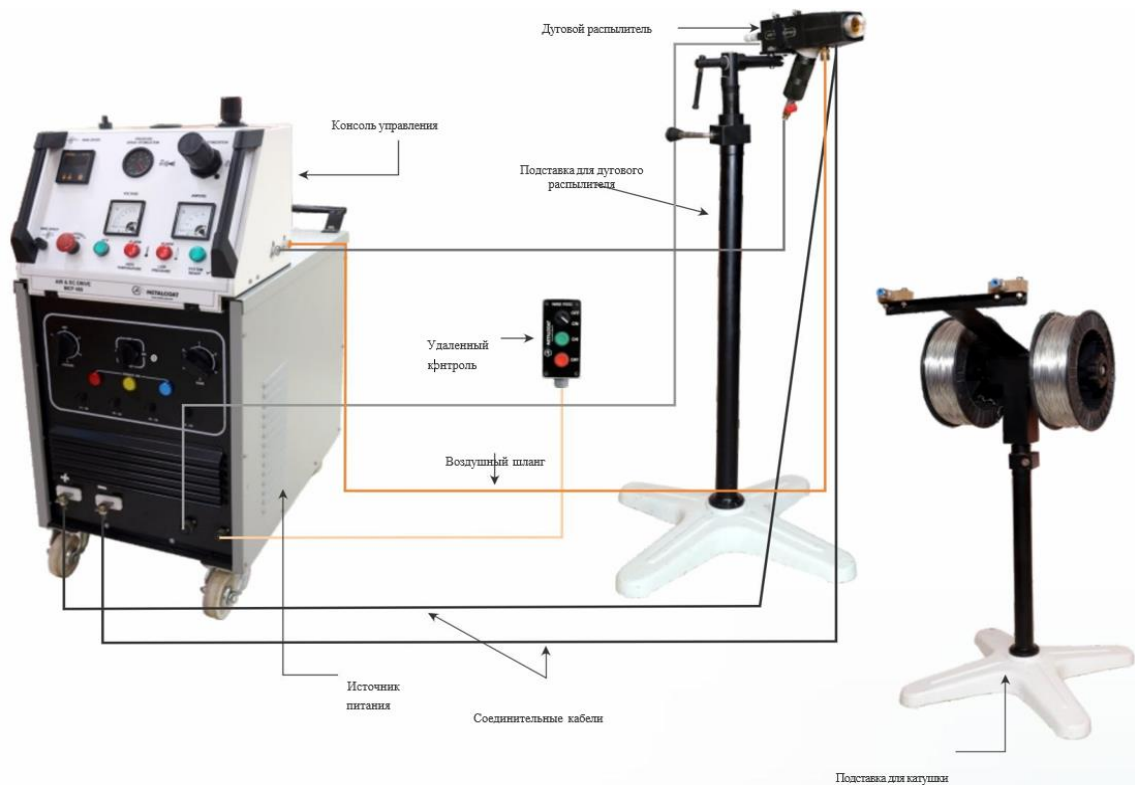


Рисунок 1. Схема системы дугового распыления

В качестве проволоки наплавки использовалась сталь марки 30ХГСА. Для эксперимента образцы вырезались в виде дискового сегмента одной четверти из диска диаметром 60 мм и толщиной 10 мм из

прутка стали марки 45 (ГОСТ 1050-2013). Перед ЭДМ проведена подготовка образцов путем механической (шлифовка) и пескоструйной обработки (кварцевый песок). Получение покрытий проводилось с выбранными параметрами, которые указаны в таблице 1.

Таблица 1. Режимы нанесения покрытий 30ХГСА электродуговой металлизацией

Наименование образца	Напряжение, В	Ток, А	Скорость подачи проволоки, см/с	Давление сжатого воздуха, атм	Дистанция напыления, мм	Время нанесения, с
№1	43	100	4	8	150	10
№2	43	200	8			
№3	43	300	12			

Для морфологического анализа и определения толщины покрытий, а также для испытаний микротвердости, образцы были подготовлены путём распиливания на поперечные сечения. Морфология и толщина покрытий изучались с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV, а микротвердость измерялась на микротвердомере HLV-1DT по методу Виккерса с приложением нагрузки 0,2 Н в течение 10 секунд.

Трибологические свойства покрытий тестировались на трибометре Anton Paar TRB3. Во время испытаний образец закреплялся так, чтобы покрытая поверхность была перпендикулярна плоскости движения испытуемого стержня. На конец стержня крепился стальной шарик диаметром 3 мм, изготовленный из стали 100Cr6 (ШХ15). Регулировка датчика перемещения позволяла установить радиус кривизны поверхности износа, а датчик компенсации силы трения помогал фиксировать коэффициент трения в реальном времени. Испытания проводились при комнатной температуре с нагрузкой 6 Н и скоростью 2 см/с, где радиус кривизны износа составлял 1,5 мм, а длина пути трения — 60 м. Перед началом трибологических испытаний все образцы подвергались шлифовке с использованием наждачной бумаги с зернистостью 240Р.

Результаты и их обсуждения. Исследование растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало, что покрытия, полученные методом электродуговой металлизации (ЭДМ), имеют плотную lamellarную структуру (Рисунок 2). Эти покрытия формируются за счет интенсивного воздействия сжатого воздуха, который направляет капли расплавленного металла с высокой скоростью на подложку, способствуя их сильному расплющиванию и последующему образованию lamellar [9,10].

Анализ показал, что толщина покрытия варьируется в зависимости от ряда операционных параметров, таких как скорость подачи проволоки и длительность процесса металлизации (Таблица 2). Было замечено, что толщина покрытия нелинейно увеличивается при росте скорости подачи проволоки, что связано с увеличением силы тока электрической дуги. Это повышение тока ведет к большему тепловыделению и, следовательно, более высокому уровню уплотнения покрытия. Это подтверждается уменьшением пористости в образцах, что способствует формированию плотной структуры с низкой пористостью. Таким образом, образцы №2 и №3, подвергавшиеся обработке при более высоких токах, продемонстрировали более высокую плотность и толщину покрытий.

Таблица 2. Режимы нанесения покрытий 30ХГСА электродуговой металлизацией

Наименование образца	Толщина покрытия, мкм	Твердость покрытия, HV _{0,2}
№1	54,03±4,5	321,27±27,81
№2	173,69±2,3	289,83±23,93
№3	371,71±1,6	272,21±18,15
Сталь 45 без покрытия	-	190,00±19,5

Сравнительный анализ границ раздела покрытий и подложек показал, что у образцов №2 и №3 границы мелкие и редкие поры, что указывает на более высокое качество нанесения покрытий. В отличие от них, у образца №1 границы раздела были более выраженными и неровными, что может свидетельствовать о недостаточной адгезии покрытия к подложке.

В таблице 2 и на рисунке 3а представлены результаты измерений микротвердости покрытий из стали 30ХГСА, нанесенных на сталь 45 с использованием метода электродуговой металлизации (ЭДМ). Исследование показало, что твердость покрытий варьировалась в пределах 272-321 HV0.2, превосходя исходную твердость используемой проволоки (286 HV). Это повышение твердости может быть объяснено механизмом мгновенной закалки частиц металла при их ударе о холодную подложку и последующим быстрым охлаждением сжатым воздухом, способствующим формированию мартенситной структуры, подтвержденной РЭМ-анализом (Рисунок 3б).

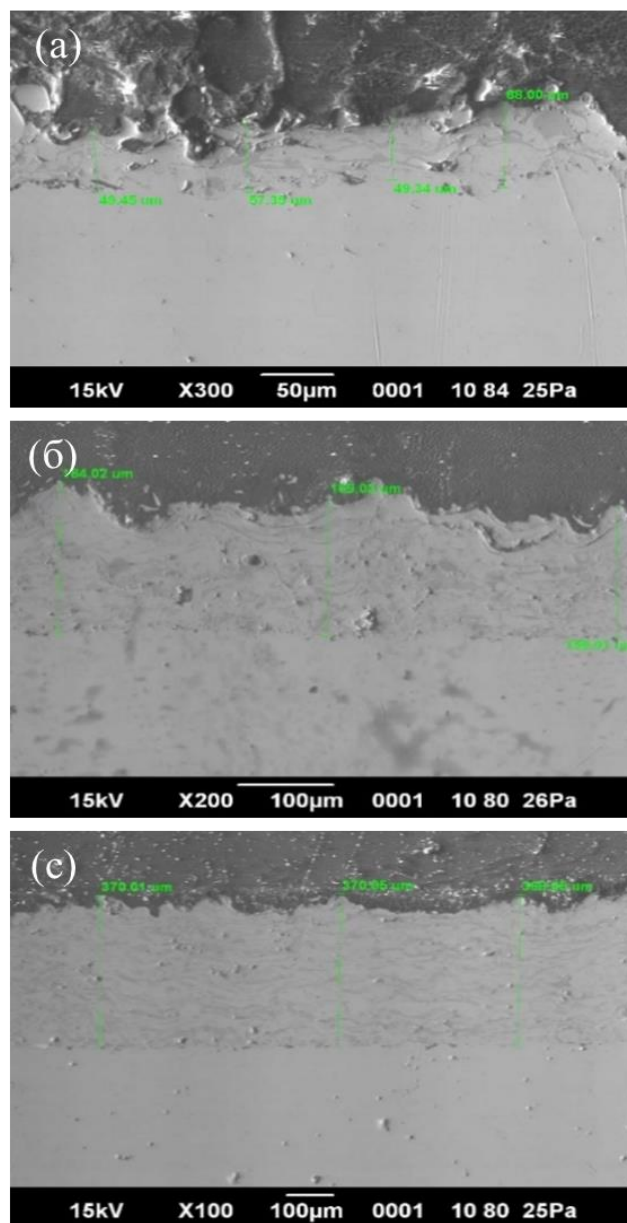


Таблица 2. Название РЭМ изображения поперечного сечения покрытий 30ХГСА на стали 45, полученных при разных режимах напыления: а) №1; б) №2; в) №3

Более детальный анализ показал, что максимальное увеличение твердости наблюдалось у образца №2, обработанного при скорости подачи проволоки 8 см/с и токе 200 А. Этот режим способствовал оптимальному сочетанию условий для закалки металла. В то время как в образце №1, где твердость осталась сопоставимой с исходной твердостью проволоки, и в образце №3, где было зарегистрировано снижение твердости, различия в результатах могут быть обусловлены разными режимами напыления. В частности, при более высокой производительности и мощности тока, как в случае с образцом №3, частицы металла, подвергаясь более длительному воздействию высоких температур, окислялись и охлаждались медленнее, что препятствовало эффективной закалке.

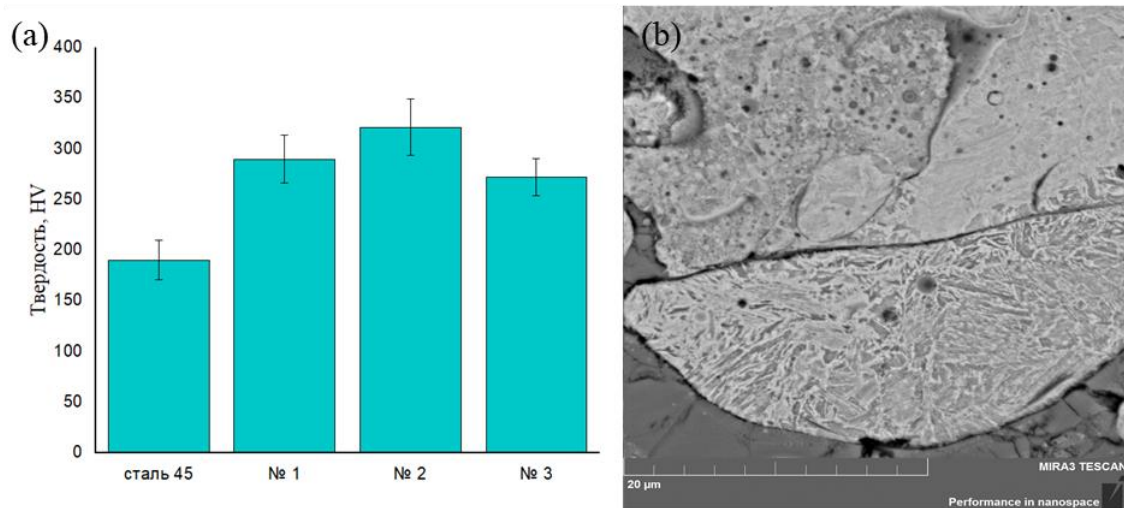


Рисунок 3. а) результаты исследование на микротвердость б) изображения мартенсита полученных с помощью РЭМ

Испытания на износостойкость покрытий из стали 30ХГСА, выполненные по стандартной схеме «шар-диск», продемонстрировали, что несмотря на сохранение твердости, сопоставимой с исходной твердостью используемой проволоки, износостойкость покрытия в образце №1 ухудшилась по сравнению со сталью 45. Средний коэффициент трения для чистой стали 45 составил 0,454 (см. Рисунок 4). После применения покрытий средний коэффициент трения варьировался от 0,372 до 0,555 в зависимости от параметров электродуговой металлизации (ЭДМ).

В частности, образец №2, обработанный при напряжении 43 В и силе тока 200 А, показал средний коэффициент трения 0,482, что близко к значению исходного материала (0,454). В то время как образец №3 демонстрировал значительно более низкий коэффициент трения, равный 0,372, что указывает на лучшую износостойкость. Высокие трибологические свойства покрытий, нанесенных методом ЭДМ, можно объяснить повышенным пластическим индексом материала покрытия [11].

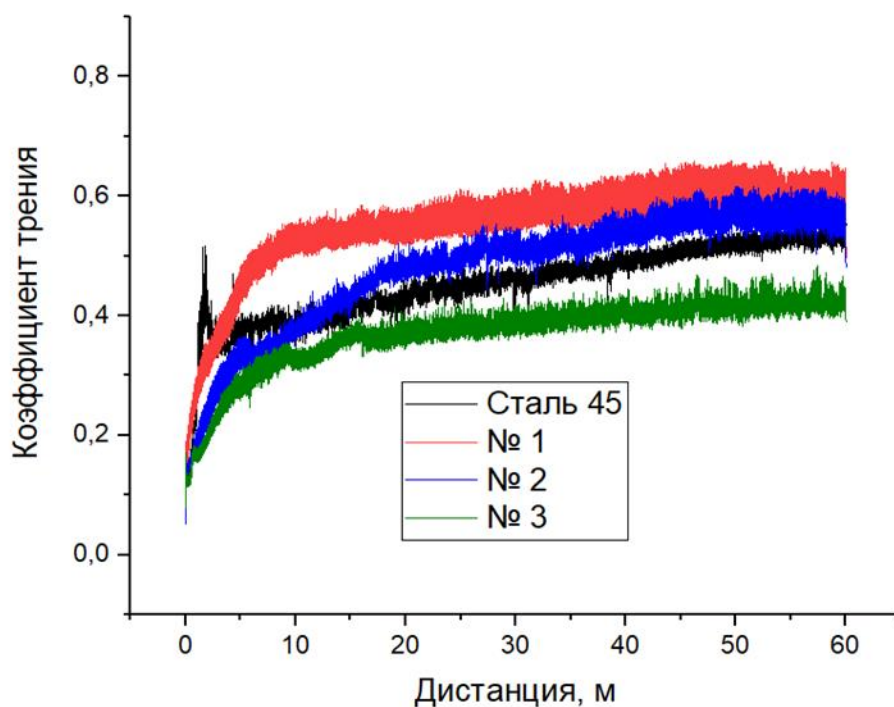


Рисунок 4. Результаты трибологических испытаний

Закключение. Исследования показали, что покрытия, полученные методом электродуговой металлизации (ЭДМ), обладают высокой твердостью и плотностью за счет уникальной ламельной структуры, формируемой под воздействием сжатого воздуха. Это подтверждается РЭМ-анализом, который выявил интенсивное расплющивание и быстрое охлаждение металлических капель, способствующее закалке и формированию мартенситной структуры. Управление процессными параметрами, такими как скорость подачи проволоки и сила тока, оказывает решающее влияние на характеристики покрытий, включая твердость и пористость. Образцы, обработанные при оптимальных условиях, демонстрируют повышенные значения твердости и уменьшенную пористость, что напрямую коррелирует с улучшенными износостойкими свойствами.

Также, как показали испытания на трение по схеме «шар-диск», трибологические свойства покрытий в значительной степени зависят от их микроструктурных характеристик. В частности, уменьшение пористости материала способствуют уменьшению коэффициента трения и улучшению износостойкости. Результаты также указывают на значимость оптимизации процессных параметров ЭДМ для достижения желаемых свойств покрытий, что имеет большое практическое значение для промышленных приложений, требующих повышенной долговечности и надежности.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования Комитета науки МНВО РК BR24992870 «Обеспечение устойчивого развития машиностроительной отрасли Казахстана на основе разработки, научного обоснования и реализации промышленных технологий инженерии поверхности».

Список литературы

1. Матюшкин Б. А., Денисов В. И., Толкачев А. А. (2016). Технологические особенности электродуговой металлизации в отрасли АПК. Сварочное производство, (12), 46-50.
2. Логачев В. Н., Литовченко Н. Н. (2014). Электродуговая металлизация: пути совершенствования оборудования и технологии. Труды ГОСНИТИ, 117, 228-234.
3. Коломейченко А. В., Кравченко И. Н., Логачев В. Н., Литовченко Н. Н., Пузряков А. Ф. (2015). Улучшение физико-механических свойств покрытий, полученных электродуговой металлизацией. Строительные и дорожные машины, (7), 25-29.
4. Логачев В. Н. (2017). Улучшение физико-механических свойств покрытий, полученных электродуговой металлизацией. Техника и оборудование для села, (3), 28-31.
5. Коломейченко А. В., Логачев В. Н., Литовченко Н. Н. (2015). Совершенствование оборудования и технологии при электродуговой металлизации. Образование, наука и производство, (4), 27-32.
6. Толкачев А. А., Денисов В. И., Матюшкин Б. А. (2017). Применение электродуговой металлизации для восстановления гильз цилиндров дизельных двигателей сельскохозяйственной техники. Труды ГОСНИТИ, 126, 179-182.
7. Роянов В. А., Захарова И. В. (2015). Из опыта применения электродугового напыления для восстановления и ремонта деталей металлургического оборудования. Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки, (31), 93-97.
8. Radyuk A. G., Gorbatyuk S. M., Gerasimova A. A. (2011). Use of electric-arc metallization to recondition the working surfaces of the narrow walls of thick-walled slab molds. Metallurgist, 55, 419-423.
9. Newbery A. P., Grant P. S. (2009). Arc Sprayed Steel: Microstructure in severe substrate features. Journal of thermal spray technology, 18, 256-271.
10. Ageev M., Solovuch E., Lopata V., Burlachenko O., Vihilianska N. (2021). Study influence factors of the spraying process on the properties of electric arc spraying coatings. Problems of Tribology, 26(1/99), 74-83.
11. Похмурский В. И., Студент М. М., Рябцев И. А., Сидорак И. И., Дзьоба Ю. В., Довгунь В. М., Форманек Б. (2006). Влияние режимов электродуговой металлизации и составов, применяемых порошковых проволок на структуру и абразивную износостойкость покрытий. Автоматическая сварка.

МРНТИ 29.19.13

З.Е. Арингожина¹, Б.К. Рахадиллов², А. Аманов³, Г.К. Уазырханова⁴, Е.Е. Батанов¹¹Научный центр «Защитные и функциональные покрытия», Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева г.Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: zaringozhina@edu.ektu.kz*, Batanelman1234@gmail.com²ТОО "Plasmascience", г.Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: rakhadilovb@gmail.com³Факультет инженерных и естественных наук, Университет Тампере,E-mail: quezhan.amanov@tuni.fi⁴Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева г.Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: quazyrhanova@edu.ektu.kz

**TI-6AL-4V ТИТАН ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҚ НАНОКРИСТАЛДЫ БЕТТІК
МОДИФИКАЦИЯНЫҢ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА
ТИТАНОВОГО СПЛАВА TI-6AL-4V
EFFECT OF ULTRASONIC NANOCRYSTALLINE SURFACE MODIFICATION ON THE PROPERTIES OF TI-6AL-4V TITANIUM
ALLOY**

Аңдатпа. Бұл зерттеуде Ti-6Al-4V титан қорытпасының механикалық қасиеттеріне ультрадыбыстық нанокристалдық бет модификациясы әсері зерттелді. Өлшемі 80×10×5 мм үлгілер әртүрлі амплитудаларда (20–40 мкм), статикалық жүктемелерде (20–60 Н) және 400 °С дейінгі өңдеу температурасында өңделді. Негізгі мақсат механикалық қасиеттерін жақсарту және Ti-6Al-4V қорытпасының пайдалану сипаттамаларын арттыру үшін УНБМ өңдеудің оңтайлы параметрлерін анықтау болды. Жүйелі эксперименттер барысында ультрадыбыстың амплитудасы, өңдеу температурасы және статистикалық жүктеме сияқты негізгі параметрлер өзгерді. Нәтижелері УНБМ оңтайлы параметрлері - амплитуда 30 мкм, өңдеу температурасы 400 °С және статикалық жүктеме 40–60 Н - механикалық қасиеттерін айтарлықтай жақсартқанын көрсетті. Қаттылық 394 НВ-дан (өңделмеген үлгі) 475 НВ-ға дейін ұлғайды, ал серпімділік модулі 156 ГПа-ға жетті, бұл жақсартуларды көрсетеді. Микроструктуралық талдау УНБМ өңдеу астық құрылымын жақсартуға ықпал ететінін растады, бұл қорытпаның үстіңгі қабатының механикалық сипаттамаларын жақсартуға әкеледі. Бұл нәтижелер жоғары тозуға төзімділікті, беттің беріктігі мен ұзақ уақытқа төзімділігін талап ететін салаларда қолдану үшін УНБМ технологиясының әлеуетін көрсетеді. Бұл зерттеу тиімділігі жоғары материалдар қажет аэроғарыш, биомедицина және автомобиль жасау салалары үшін құнды ұсынымдар береді.

Түйін сөздер: Ti-6Al-4V қорытпасы; қаттылық; нанокристалдар бетінің ультрадыбыстық модификациясы; серпімділік модулі; микр құрылым.

Аннотация. В данном исследовании изучено влияние ультразвуковой нанокристаллической модификации поверхности на механические свойства титаново-алюминиевого сплава Ti-6Al-4V. Образцы размером 80×10×5 мм обрабатывались при различных амплитудах (20–40 мкм), статических нагрузках (20–60 Н) и температурах обработки до 400 °С. Основной целью было определить оптимальные параметры обработки УМГН для улучшения механических свойств и повышения эксплуатационных характеристик сплава Ti-6Al-4V. В ходе систематических экспериментов были варьированы ключевые параметры, такие как амплитуда ультразвука, температура обработки и приложенная статическая нагрузка. Результаты показали, что оптимальные параметры УМГН — амплитуда 30 мкм, температура обработки 400 °С и статическая нагрузка 40–60 Н — значительно улучшили механические свойства. Твердость увеличилась с 394 НВ (необработанный образец) до 475 НВ, а модуль упругости достиг 156 ГПа, что свидетельствует о значительных улучшениях. Микроструктурный анализ подтвердил, что обработка УМГН способствует улучшению зерновой структуры, что приводит к улучшению механических характеристик поверхностного слоя сплава. Эти результаты подчеркивают потенциал технологии УМГН для применения в областях, требующих повышенной износостойкости, прочности и долговечности поверхности. Данное исследование предоставляет ценные рекомендации для таких отраслей, как аэрокосмическая, биомедицинская и автомобилестроительная, где необходимы высокоэффективные материалы.

Ключевые слова: Сплав Ti-6Al-4V; твердость; ультразвуковая модификация поверхности нанокристаллов; модуль упругости; микроструктура.

Abstract. This study investigated the impact of ultrasonic nanocrystalline surface modification (UNSM) on the mechanical properties of Ti-6Al-4V titanium alloy. Samples measuring 80 × 10 × 5 mm were treated with varying amplitudes (20–40 μm), static loads (20–60 N), and processing temperatures up to 400 °C. The primary objective was to determine the optimal UNSM parameters for enhancing the mechanical properties and performance of Ti-6Al-4V alloy. Through systematic experiments adjusting key factors like ultrasonic amplitude, temperature, and applied load, the results indicated that the optimal conditions—30 μm amplitude, 400 °C temperature, and 40–60 N load—led to significant improvements. Hardness increased from 394 HV (untreated) to 475 HV, and the elastic modulus reached 156 GPa, showcasing notable enhancements. Microstructural analysis confirmed that UNSM treatment induced grain refinement, enhancing the surface layer's mechanical properties. These results underscore the potential of UNSM for applications demanding improved surface durability, strength, and wear resistance. This research offers valuable insights for industries such as aerospace, biomedical, and automotive, where high-performance materials are essential.

Keywords: *Ti-6Al-4V alloy; hardness; ultrasonic nanocrystalline surface modification; modulus of elasticity; microstructure.*

Введение. Титановые сплавы, такие как Ti-6Al-4V, находят широкое применение в различных отраслях, включая аэрокосмическую, биомедицинскую и автомобильную промышленности, благодаря их отличным механическим свойствам, высокой стойкости к коррозии и оптимальному соотношению прочности и массы. В последние годы активно проводятся исследования, направленные на улучшение механических и трибологических характеристик этих сплавов с помощью модификации поверхности или нанесения защитных покрытий. Перспективным подходом для достижения этих целей является ультразвуковая модификация поверхности нанокристаллов (УМПН) [1]. УМПН — это современный метод обработки, использующий высокочастотные ультразвуковые волны для формирования нанокристаллической структуры на поверхности материала. Процесс включает воздействие ультразвука с частотой 20–40 кГц, что вызывает интенсивную пластическую деформацию металла. В результате этого зерна уменьшаются до нанометровых размеров, а плотность дислокаций увеличивается, улучшая механические свойства материала. Метод существенно изменяет микроструктуру поверхности титановых сплавов, приводя к образованию нанокристаллической структуры с размером зерен менее 100 нм. Эти результаты подтверждаются исследованиями Gao и соавт. [2] и Kishore и соавт. [3], которые показали, что уменьшение размера зерен до нанометров улучшает механические свойства за счет увеличения границ зерен, что ограничивает движение дислокаций и повышает прочность материала. Например, работа Ye и соавторов [5] продемонстрировала, что после обработки методом УМПН модуль упругости Ti-6Al-4V увеличился на 10–15%, что связано с повышением плотности дислокаций и образованием нанокристаллической структуры, которая улучшает сопротивление пластической деформации. Исследования, проведенные Cao и соавторами. [8] и Ye с соавторами. [5] показали, что после обработки УМПН усталостная прочность Ti-6Al-4V увеличилась на 20–30%, что особенно важно для аэрокосмической промышленности. Нанокристаллическая структура способствует более равномерному распределению остаточных напряжений, снижая вероятность образования и распространения микротрещин. Сочетание нанокристаллической структуры, повышенной плотности дислокаций и равномерного распределения остаточных напряжений приводит к увеличению модуля упругости, повышению износостойкости и усталостной прочности материала. Для достижения наилучших результатов обработки УМПН важно оптимизировать такие параметры, как амплитуда и частота ультразвуковых волн, скорость подачи инструмента и время обработки. Разработка оптимальных параметров обработки УМПН позволит в полной мере реализовать потенциал титановых сплавов в высокотехнологичных отраслях промышленности [8,10]. Учитывая вышеизложенное, целью данного исследования является изучение влияния УМПН при различных температурах на механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V. Данное исследование основано на экспериментальных данных, полученных путем систематического изменения параметров обработки УМПН. Полученные данные подтверждают микроструктурным анализом, измерениями твердости и оценками модуля упругости, которые непосредственно подтверждают сделанные выводы. В данной работе исследуются механизмы, лежащие в основе изменений механических свойств Ti-6Al-4V под воздействием УМПН. Последние достижения в области гибридных методов обработки подчеркивают потенциал сочетания нескольких методов обработки поверхности для улучшения механических свойств титановых сплавов. Новизна этой работы заключается в определении оптимального сочетания параметров УМПН — амплитуды, статической нагрузки и температуры обработки, — которые приводят к значительному улучшению эксплуатационных характеристик материала. Кроме того, это исследование дает ценную информацию о взаимосвязи между изменениями микроструктуры поверхности и улучшенными механическими свойствами. Структура статьи такова: сначала описываются материалы и методы, использованные в экспериментах, а затем приводятся результаты, включая измерения механических свойств и микроструктурный анализ. Затем полученные результаты обсуждаются в контексте их потенциального применения с акцентом на то, как это исследование может способствовать промышленному внедрению технологии УМПН в таких секторах, как аэрокосмическая, биомедицинская и автомобильная промышленность.

Материалы и методы исследования. Обработка поверхности образцов из титановых сплавов проводилась на оборудовании УМПН. На рисунке 1 показана принципиальная схема оборудования УМПН. Работа системы УМПН основана на генерировании ультразвуковых частот с помощью пьезоэлектрического преобразователя. В данном исследовании эксперименты проводились на фиксированной частоте 20 кГц. Ультразвуковые волны передаются на инструмент, находящийся в контакте с поверхностью обрабатываемого материала. Инструмент колеблется с высокой частотой и малой амплитудой. При контакте с поверхностью материала ультразвуковые колебания создают высокочастотные удары и трение, вызывая интенсивную пластическую деформацию поверхностного слоя. В результате пластической деформации структура поверхностного слоя материала значительно измельчается и формируется ультрамелкозернистая структура. Статическая нагрузка регулируется посредством гирь, а ультразвуковой генератор создает ультразвуковые волны заданной частоты. Эти волны передаются на индентор с карбидно-вольфрамовым шариковым наконечником через преобразователь и вспомогательное оборудование. В результате на индентор воздействует совокупная нагрузка, включающая статическую составляющую от гирь и динамическую составляющую от вибрационной энергии ультразвуковых волн. В таблице 1 приведены условия обработки УМПН и экспериментальные параметры. Контролируемыми параметрами были шариковый наконечник из карбида вольфрама диаметром 2,38 мм, частота 20 кГц, шаг линейного перемещения 0,01 мм и амплитуды 20, 30 и 40 мкм. Эти амплитуды были установлены и точно контролировались с помощью встроенного программного

обеспечения ультразвуковой системы. Амплитуда непрерывно контролировалась встроенными датчиками в ультразвуковом генераторе для обеспечения стабильности и точности. Перед каждым экспериментом параметры системы калибровались для поддержания желаемых амплитуд во время обработки. Статическая нагрузка и скорость сканирования варьировались от 20 до 60 Н и 2000 мм/мин или 2000 мм/мин соответственно.

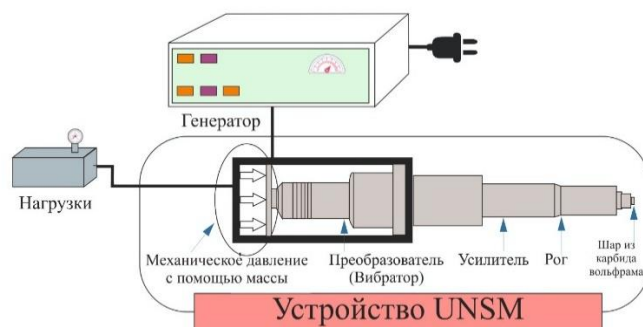


Рисунок 1. Принципиальная схема оборудования УМПН

В качестве испытуемого материала использовали образцы титана Ti-6Al-4V размерами 80 мм в длину, 10 мм в ширину и 5 мм в высоту. УМПН проводили при следующих температурных условиях: при комнатной температуре, 350 и 400 °C. В таблице 1 представлена сводка экспериментальных параметров, использованных для обработки образцов Ti-6Al-4V методом УМПН, включая амплитуду, статическую нагрузку, температуру и скорость обработки. После проведения эксперимента были подготовлены образцы размером 1 × 1 см² для дальнейшего исследования. Твердость образцов измеряли с помощью прибора Fischerscope HM2000S (Fischerscope, Амстердам, Нидерланды), оснащенного индентором Виккерса (четырёхгранной алмазной пирамидкой с углом между гранями 136°). Измерения проводились по шкале Виккерса (HV), и каждый тест повторялся пять раз для обеспечения точности. Фазовый состав определяли с помощью рентгеновского дифрактометра X'Expert Pro (Panalytical, Амстердам, Нидерланды) с излучением Cu-Kα, работающего при напряжении 40 кВ и токе 30 мА. Параметры сканирования были установлены на 35° < 2θ < 85°, с шагом 0,02° и временем экспозиции 5 с. Для анализа микроструктуры были подготовлены поперечные сечения образцов. Сначала была произведена механическая резка с использованием отрезных кругов из карбида кремния. Затем образцы были отшлифованы и отполированы алмазной пастой для получения гладкой поверхности, свободной от механических деформаций. Химическое травление проводили реактивом Кролла, состоящим из 100 мл воды, 1-3 мл плавиковой кислоты и 2-3 мл азотной кислоты, в течение 10 секунд. Микроструктура была охарактеризована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega (Tescan, Брно, Чехия).

Таблица 1. Параметры УМПН, использованные в данном исследовании

Номер образца	Амплитуда (μm)	Нагрузка (N)	Температура °C
Ti1	20	30	RT
Ti 2	30	30	RT
Ti 3	40	30	RT
Ti 4	30	30	350
Ti 5	30	20	400
Ti 6	30	30	400
Ti 7	30	40	400
Ti 8	30	50	400
Ti 9	30	60	400

Результаты и их обсуждения. Одним из основных параметров УМПН является амплитуда. При низких амплитудах происходит умеренная пластическая деформация поверхности, приводящая к сглаживанию поверхности и небольшому увеличению твердости за счет образования субмикронных структур. Увеличение амплитуды усиливает пластическую деформацию, увеличивает глубину модифицированного слоя, улучшает структуру поверхности и значительно повышает твердость за счет увеличения плотности дислокаций и уменьшения размера зерен [12]. При высоких амплитудах достигается максимальная твердость поверхности за счет образования нанокристаллических структур в результате интенсивной пластической деформации поверхностного слоя. Результаты этого исследования демонстрируют значительное влияние параметров обработки на механические свойства сплава Ti-6Al-4V, обработанного УМПН.

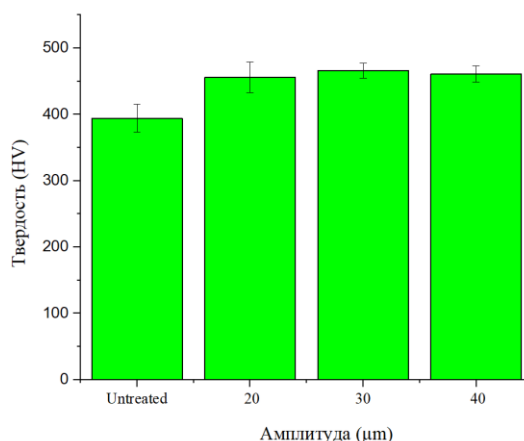


Рисунок 2. Изменение твердости образцов сплава Ti-6Al-4V при трех различных амплитудах (20, 30, 40 мкм)

Параметры обработки играют ключевую роль в эффективности УМПН в улучшении механических свойств сплава Ti-6Al-4V. Такие параметры, как амплитуда, статическая нагрузка и температура обработки, напрямую влияют на изменения микроструктуры материала и, как следствие, на твердость. Ниже подробно рассматривается влияние каждого параметра, выделяя оптимальные условия для достижения максимальной твердости без ущерба для целостности материала. На рисунке 2 показаны изменения твердости образцов сплава Ti-6Al-4V, обработанных методом УМПН при различных амплитудах (20, 30 и 40 мкм). Наибольшая твердость наблюдается при амплитуде 30 мкм, что объясняется оптимальным балансом между глубиной пластической деформации и структурной стабильностью материала. При этой амплитуде происходит значительное измельчение зерен и увеличение плотности дислокаций, что способствует упрочнению материала. Меньшие амплитуды не обеспечивают достаточную деформацию для значительного упрочнения, в то время как более высокие амплитуды могут вызвать избыточную деформацию поверхности, приводя к возникновению микротрещин или перегреву, что снижает твердость материала. Таким образом, амплитуда 30 мкм является оптимальной, так как она обеспечивает максимальную твердость без риска повреждения материала. На рисунке 3 показаны результаты измерений твердости поверхности образцов, обработанных при различных температурах (RT, 350, 400 °C). Измерения твердости показали увеличение твердости после обработки при различных температурах, варьирующихся от RT до 400 °C. Поверхностная твердость контрольного образца составила 394 ± 10 HV. Обработка УМПН при комнатной температуре привела к увеличению твердости до $465,96 \pm 11$ HV. Однако при повышении температуры до 350 °C твердость немного снизилась до $462,58 \pm 10$ HV по сравнению с обработкой при комнатной температуре. Снижение твердости титанового сплава при температуре 350 °C может быть связано с началом рекристаллизации и размягчением материала. При этой температуре вероятно частичное восстановление деформаций, накопленных во время предыдущей обработки, что уменьшает дефекты кристаллической решетки и, следовательно, снижает твердость. Максимальное значение твердости $475,08 \pm 10$ HV было достигнуто после обработки при температуре 400 °C.

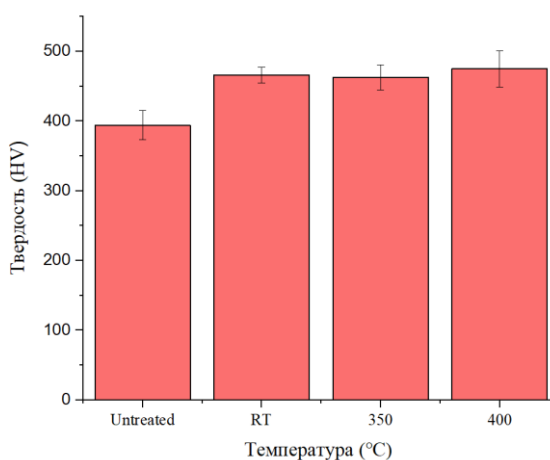


Рисунок 3. Изменение твердости образцов сплава Ti-6Al-4V при трех различных температурах (комнатная температура, 350 °C, 400 °C)

При температуре 350 °C происходит частичное восстановление деформаций, вызванных предыдущей обработкой, что приводит к уменьшению дефектов кристаллической решетки и соответствующему снижению

твердости. Различия в твердости между этими температурами относительно незначительны, вероятно, из-за роста зерен при температуре 350 °С, что несколько снижает прочность материала. Однако при повышении температуры до 400 °С происходит другой процесс, повышающий твердость материала.

Увеличение твердости после обработки УМПН можно объяснить несколькими факторами. Один из них — измельчение зерен в поверхностном слое, что способствует повышению твердости [13]. Кроме того, в ходе обработки на поверхности материала формируются остаточные сжимающие напряжения, что дополнительно увеличивает твердость. При повышенных температурах, например 400 °С, подвижность дислокаций возрастает, что способствует более эффективному измельчению зерен [14] и повышению твердости. Также, при высоких температурах и сильной деформации, титановые сплавы могут испытывать динамическую рекристаллизацию, в процессе которой образуются новые зерна. Повышение твердости поверхности при обработке УМПН, особенно при температуре 400 °С, свидетельствует о высокой эффективности этого метода в повышении износостойкости и механических свойств деталей из сплава Ti-6Al-4V. Наблюдаемое увеличение твердости после обработки УМПН непосредственно подтверждается данными, представленными на рисунках 2 и 3, где обработанные образцы демонстрируют статистически значимые улучшения по сравнению с необработанными. Например, при амплитуде 30 мкм и нагрузке 50 Н твердость увеличивается примерно на 30% по сравнению с необработанным образцом. Эти изменения объясняются измельчением зерен и увеличением плотности дислокаций, вызванным обработкой. Еще одним ключевым параметром процесса УМПН, который существенно влияет на твердость поверхности и другие механические свойства материалов, является нагрузка. На рисунке 4 показаны результаты измерений твердости поверхности образцов, обработанных методом УМПН, при различных нагрузках (10, 20, 30, 40, 50, и 60 Н). Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением нагрузки твердость поверхности образцов также возрастает.

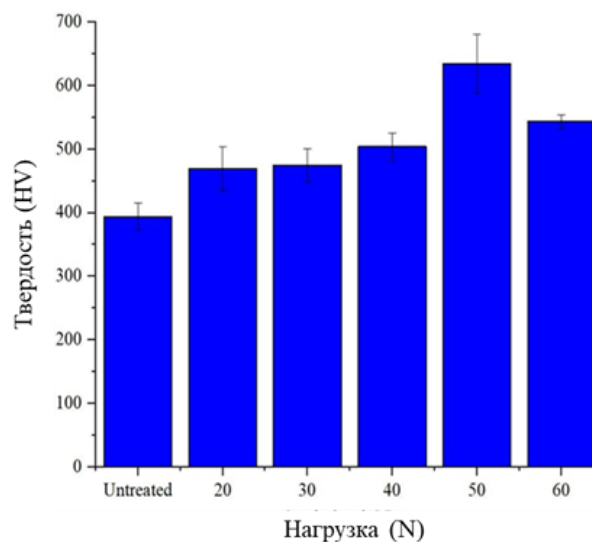


Рисунок 4. Изменение твердости образцов из сплава Ti6-Al-4V при пяти различных нагрузках (20, 30, 40, 50, 60 Н)

Когда нагрузка увеличилась до 20, 30 и 40 Н, твердость увеличилась до $469,42 \pm 10$, $475,08 \pm 10$ и $503,92 \pm 11$ HV. При дальнейшем увеличении нагрузки до 50 Н произошло повышение твердости до $634,58 \pm 11$ HV, что свидетельствует о существенном улучшении механических свойств материала. Однако при нагрузке 60 Н твердость снизилась до $543,56 \pm 11$ HV по сравнению с 50 Н. Увеличение нагрузки способствует более интенсивной пластической деформации и измельчению зерен на поверхности материала. Это приводит к образованию ультрадисперсной зернистой структуры, которая повышает твердость [16]. Полученные результаты показывают, что увеличение нагрузки при применении технологии УМПН положительно влияет на твердость поверхности образцов.

Модуль упругости, или модуль Юнга, играет решающую роль в оценке упругих свойств материалов. Это ключевой показатель, который помогает предсказать поведение материала при механических нагрузках. УМПН — это эффективный метод повышения модуля упругости и других механических свойств титановых сплавов, таких как Ti-6Al-4V. Модуль упругости титана и его сплавов зависит от конкретного состава сплава. Для чистого титана (марка 2) модуль упругости обычно составляет около 105 ГПа. В случае сплава Ti-6Al-4V (марка 5) модуль упругости может варьироваться от 110 до 120 ГПа [18,19]. В этом исследовании был получен модуль упругости для образцов из сплава Ti-6Al-4V, подвергнутых УМПН при различных значениях амплитуды, статической нагрузки и температуры. Как показано на рисунке 5, модуль упругости варьировался в зависимости от параметров обработки. Максимальное значение модуля упругости наблюдалось для образца Ti9 (156 ± 2 ГПа), обработанного

при амплитуде 30 мкм, статической нагрузке 50 Н и температуре 400°C. УМПН - перспективный метод модификации поверхностей металлических материалов, позволяющий значительно улучшить их механические свойства, включая твердость и модуль упругости.

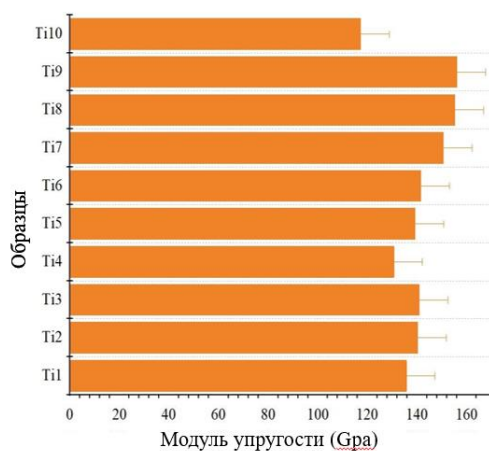


Рисунок 5. Модуль упругости образцов из сплава Ti-6Al-4V при различных параметрах обработки в УМПН

Представленные данные подтверждают эффективность использования данной технологии для контроля механических свойств сплава Ti-6Al-4V. Особое внимание следует уделить тому факту, что изменения температуры обработки от комнатной до 400 °C в сочетании с изменениями амплитуды и статической нагрузки оказывают значительное влияние на модуль упругости. Это может быть связано с изменениями в микроструктуре сплава, вызванными перепадами температур, а также с характеристиками нанокристаллической структуры, формирующейся при различных условиях обработки. УМПН может повысить модуль упругости за счет модификации микроструктуры, в частности, за счет формирования нанокристаллической структуры. В то время как плотность дислокаций в первую очередь коррелирует с прочностью металлов, препятствуя движению дислокаций и повышая сопротивление пластической деформации, увеличение модуля упругости, наблюдаемое в этом исследовании, вероятно, является результатом нанокристаллической структуры и других микроструктурных изменений, вызванных УМПН. Эти результаты согласуются с исследованиями Аманов и др. [6] и Сао и др. [8], в которых подчеркивается роль измельчения зерна и структурных модификаций в улучшении механических свойств.

Оптимизация параметров обработки УМПН позволяет существенно увеличить модуль упругости, что, в свою очередь, повышает долговечность и надежность изделий из сплава Ti-6Al-4V. Увеличение модуля упругости, как показано на рисунке 6, можно объяснить уменьшением размера зерен и образованием нанокристаллической структуры в обработанном поверхностном слое. Эти микроструктурные изменения в первую очередь влияют на модуль упругости, который определяет жесткость материала. В то время как сопротивление деформации на стадии упругости определяется модулем упругости, повышение прочности является результатом ограничения движения дислокаций, вызванного уточнением границ зерен.

Для выявления изменений фазового состава и подтверждения микроструктурных изменений, вызванных обработкой УМПН, был проведен рентгеноструктурный анализ. На рисунке 6 показаны рентгенограммы сплава Ti-6Al-4V при различных параметрах обработки УМПН. Рентгеновские дифрактограммы образцов показывают пики, соответствующие α -фазе (гексагональная структура) и β -фазе (объемноцентрированная кубическая структура). После термической обработки при разных температурах были замечены изменения интенсивности пиков этих фаз. При низких температурах наблюдается увеличение доли α -фазы, что подтверждается повышенной интенсивностью пиков, указывающих на стабильность этой фазы. Обработанные образцы показали большую долю α -фазы, что связано с повышенной прочностью, в то время как β -фаза сохраняет пластичность. На рентгенограммах образцов Ti2 и Ti7 видны пики α - и β -фаз титана, а также TiO₂. Для всех образцов после обработки изменялась интенсивность и форма пиков. Например, α -фаза имеет пик с межплоскостным расстоянием $d = 1,726 \text{ \AA}$, а β -фаза — $d = 1,641 \text{ \AA}$. Эти изменения подтверждают, что увеличение интенсивности пиков связано с изменением содержания фаз. При обработке УМПН происходит пластическая деформация, измельчение зерен и улучшение структуры, что повышает интенсивность дифракционных пиков, так как мелкозернистая структура более эффективно преломляет рентгеновские лучи. В процессе обработки может снижаться количество дефектов, таких как дислокации и вакансии, что способствует увеличению интенсивности пиков. Уменьшение дефектов улучшает упорядочение атомов, что повышает четкость и интенсивность рентгеновских пиков. Таким образом, увеличение интенсивности связано с улучшением кристаллической структуры, уменьшением дефектов и возможными фазовыми изменениями, вызванными обработкой УМПН. Для образцов Ti6, Ti7, Ti8 и Ti9, обработанных при более высоких параметрах (температуре и нагрузке), наблюдаются изменения интенсивности пиков оксида титана, что может быть связано с образованием нанокристаллических структур или изменением фазового распределения.

Увеличение интенсивности пиков в Ti6 и Ti7 указывает на улучшение кристаллической структуры и увеличение доли α -фазы титана после обработки, что способствует повышению твердости и прочности сплава. Наиболее интенсивный пик свидетельствует о максимальной упорядоченности в этом направлении. В α -титане атомы титана находятся в положении Вайкоффа 2с, что указывает на определенную симметрию структуры [20]. Это подтверждает высокосимметричную гексагональную структуру, типичную для многих металлов, с плотной упаковкой атомов в гексагональных кристаллах. Рентгеновский анализ подтверждает гексагональную структуру α -титана с высокой симметрией и хорошей кристаллическостью образца. После обработки методом УМПН рентгеноструктурный анализ показал умеренное уширение пиков (увеличение FWHM), что свидетельствует о снижении размера зерен и увеличении плотности дислокаций. Также было замечено смещение пиков на более высокие углы, что может указывать на уплотнение материала и накопление внутренних напряжений, вызванных пластической деформацией. Рентгенограммы показывают влияние параметров УМПН на микроструктуру сплава Ti-6Al-4V. Эти изменения, включая сдвиг пиков, изменение их интенсивности и возможные фазовые преобразования, могут быть использованы для дальнейшей оптимизации обработки и улучшения механических свойств сплава. По результатам рентгенографии можно сделать вывод, что термообработка и УМПН-обработка способствуют достижению оптимального соотношения α - и β -фаз, что улучшает механические свойства материала. Изменения интенсивности пиков и небольшие сдвиги указывают на наличие остаточных напряжений и изменений в кристаллической структуре, что подтверждается данными СЭМ и измерениями механических свойств, подтверждая эффективность метода УМПН.

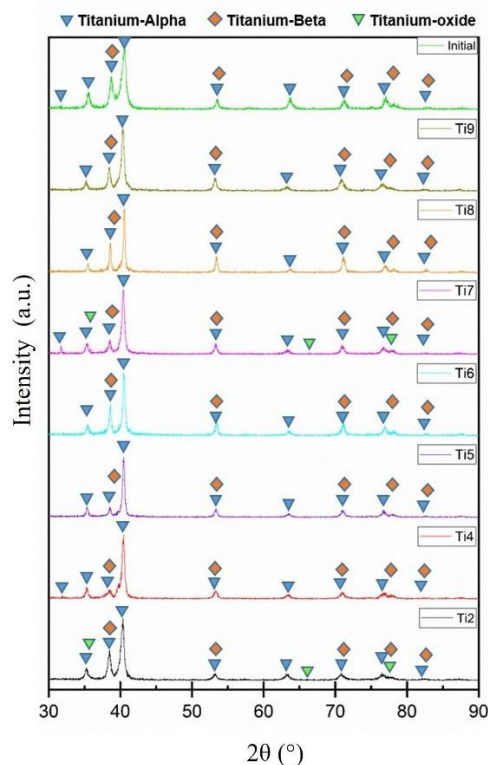


Рисунок 6. Рентгеновские снимки сплава Ti-6Al-4V при различных параметрах обработки УМПН

Изменения в микроструктуре материала, вызванные термической и механической обработкой, играют ключевую роль в улучшении механических свойств металлов. В связи с этим был проведен микроструктурный анализ для выявления структурных изменений после обработки. В зависимости от параметров обработки, таких как амплитуда, ультразвуковые колебания и приложенная нагрузка, могут наблюдаться значительные различия в структуре поверхности. На рисунке 7 показаны СЭМ-изображения поверхности сплава Ti-6Al-4V, полученные с использованием различных параметров УМПН: (а) исходная структура без обработки, (б) обработанная при комнатной температуре с амплитудой 20 мкм и статической нагрузкой 30 Н, (в) обработанная при температуре 400°C с амплитудой 30 мкм и статической нагрузкой 40 Н, и (д) обработаны при температуре 400°C с амплитудой 30 мкм и статической нагрузкой 50 Н. Эти изображения иллюстрируют постепенное измельчение зерен и микроструктурные изменения, вызванные процессом УМПН при различных условиях обработки. При комнатной температуре с амплитудой 20 мкм и нагрузкой 30 Н (рис. 7б) наблюдается значительное измельчение зерен по сравнению с исходной структурой (рис. 7а). Это говорит о том, что даже при умеренных параметрах обработки УМПН вызывает существенные изменения в микроструктуре, увеличивая плотность границ зерен и потенциально

повышая твердость материала. При повышенной температуре 400°C, амплитуде 30 мкм и нагрузке 40 Н (рис. 7с) становится очевидным дальнейшее измельчение зерен. Такое поведение указывает на то, что повышение температуры активирует процессы рекристаллизации и ускоряет пластическую деформацию, что приводит к более выраженным структурным изменениям. Эти результаты согласуются с исследованиями, показывающими, что при повышенных температурах процесс измельчения зерна происходит более интенсивно из-за усиления диффузии и рекристаллизации.

При той же температуре, но с более высокой нагрузкой в 50 Н (рис. 7d) структура поверхности становится еще более плотной, что указывает на экстремальные микроструктурные изменения. Однако чрезмерное увеличение нагрузки может привести к образованию микротрещин и других дефектов, которые снижают общую прочность материала. Это подтверждается исследованиями Сао и соавторов [8], которые показали, что чрезмерная пластическая деформация при ультразвуковой обработке может привести к образованию дефектов, ухудшающих общие механические свойства материала, несмотря на уменьшение размера зерен. В необработанных образцах при исследованных параметрах не наблюдалось трещин или дефектов поверхности. Однако предыдущие исследования показали, что экстремальные условия обработки или специфические характеристики материала могут привести к возникновению и распространению трещин [21,22]. Отсутствие трещин в этом исследовании подтверждает, что применяемые параметры были оптимизированы таким образом, чтобы избежать подобных дефектов.

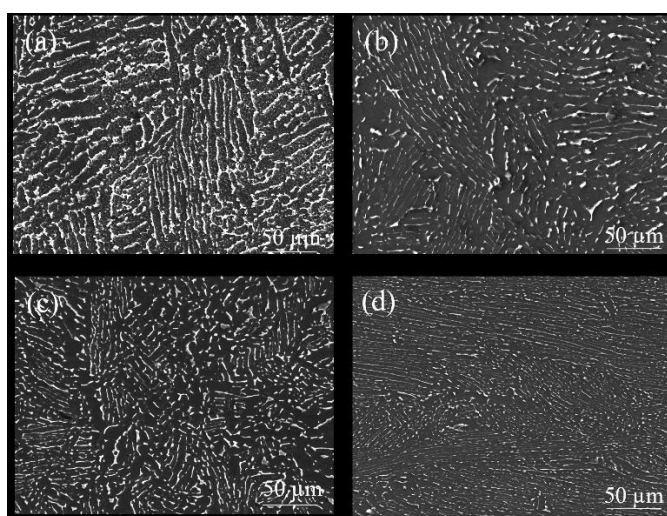


Рисунок 7. СЭМ-изображения поверхности сплава Ti-6Al-4V при различных параметрах обработки методом УМПН

Заключение Результаты этого исследования подтверждают значительное влияние параметров УМПН на микроструктуру и механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V. Оптимальное сочетание амплитуды ультразвука, температуры обработки и статической нагрузки приводит к заметному повышению твердости и модуля упругости сплава. Этот эффект достигается за счет измельчения зерен и увеличения плотности дислокаций в поверхностном слое материала. Обработка методом УМПН приводит к значительному повышению твердости сплава Ti-6Al-4V, достигая значений, превышающих 466 HV при оптимальных параметрах. Модуль упругости значительно повышается за счет формирования нанокристаллической структуры, что способствует повышению жесткости и долговечности материала. Микроструктурный анализ показывает, что обработка УМПН способствует измельчению зерен, что объясняет улучшение механических свойств сплава. Микроструктурный анализ показывает, что обработка УМПН приводит к измельчению зерен, что объясняет улучшение механических свойств сплава. Оптимальные параметры обработки, включая амплитуду ультразвуковых колебаний 30 мкм, температуру обработки 400°C и статическую нагрузку 40-50 Н, обеспечивают наилучшие результаты. Технология УМПН показала свою эффективность в улучшении механических свойств титановых сплавов, особенно с точки зрения твердости и модуля упругости. Однако для достижения оптимальных результатов необходимо тщательно контролировать параметры обработки, избегая чрезмерных нагрузок, которые могут привести к появлению дефектов. Эти результаты открывают новые возможности для применения УМПН в аэрокосмической, медицинской и других отраслях промышленности, где важны высокие механические свойства материалов. Эти результаты подчеркивают значимость исследования и демонстрируют потенциал УМПН для улучшения эксплуатационных характеристик титановых сплавов.

Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19680457).

1. Magazov N, Satbaeva Z, Rakhadilov B, et al. A Study on Surface Hardening and Wear Resistance of AISI 52100 Steel by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification and Electrolytic Plasma Surface Modification Technologies. // *Materials*. – 2023 – 16: – 6824. <https://doi.org/10.3390/ma16206824>
2. Gao JB, Ben DD, Yang HJ, et al. Effects of electropulsing on the microstructure and microhardness of a selective laser melted Ti6Al4V alloy. // *J Alloys Compd*. – 2021 – 875: 160044. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160044>
3. Kishore A, John M, Ralls AM, et al. Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification: Processes, Characterization, Properties, and Applications. // *Nanomaterials*. – 2022 – 12: 1415. <https://doi.org/10.3390/nano12091415>
4. Ye Y, Wang H, Tang G, et al. Effect of Electropulsing-Assisted Ultrasonic Nanocrystalline Surface Modification on the Surface Mechanical Properties and Microstructure of Ti-6Al-4V Alloy. // *J Mater Eng Perform* – 2018 – 27: 2394–2403. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3248-3>
5. Cao X, Xu L, Xu X, et al. Fatigue Fracture Characteristics of Ti6Al4V Subjected to Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification. // *Metals*. – 2018 – 8: 77. <https://doi.org/10.3390/met8010077>
6. Ao N, Liu D, Xu X, et al. Gradient nanostructure evolution and phase transformation of α phase in Ti-6Al-4V alloy induced by ultrasonic surface rolling process. // *Mater Sci and Eng A*. – 2019 – 742: 820–834. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.098>
7. Yuan D, Shao S, Guo C, et al. Grain refining of Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser and wire additive manufacturing assisted with ultrasonic vibration. // *Ultrason Sonochem* – 2021 – 73: 105472. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105472>
8. Ghamarian I, Samimi P, Telang A, et al. Characterization of the near-surface nanocrystalline microstructure of ultrasonically treated Ti-6Al-4V using ASTARTM/precession electron diffraction technique. // *Mater Sci Eng: A*. – 2017 – 688: 524–531. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.029>
9. Zhang H, Zhang S, Zhang S, et al. High Temperature Deformation Behavior of Near- β Titanium Alloy Ti-3Al-6Cr-5V-5Mo at $\alpha + \beta$ and β Phase Fields. // *Crystals*. – 2023 – 13: 371. <https://doi.org/10.3390/cryst13030371>
10. Rakhadilov B, Satbayeva Z, Ramankulov S, et al. Change of 0.34Cr-1Ni-Mo-Fe Steel Dislocation Structure in Plasma Electrolyte Hardening. // *Materials*. – 2021 – 14: 1928. <https://doi.org/10.3390/ma14081928>
11. Callister WD. *Materials science and engineering: an introduction*, // New Delhi: – 2006 – Wiley India.
12. Lütjering G, Williams JC (Eds.) *Titanium Based Intermetallics*, // Titanium, Berlin, Heidelberg, Springer, – 2007 – 337–366.
13. Amanov A, Urmanov B, Amanov T, et al. Strengthening of Ti-6Al-4V alloy by high temperature ultrasonic nanocrystal surface modification technique. // *Mater Lett*. – 2017 – 196: 198–201. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.059>
14. Hu Q, Liu W, Song Y, et al. Influence of solid solution treatment on fatigue crack propagation behavior in the thickness direction of 2519A aluminum alloy thick plates. // *Eng Fract Mech*. – 2024 – 302: 110069. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2024.110069>
15. Huang M, Wang L, Wang C, et al. (2024) Optimizing crack initiation energy in austenitic steel via controlled martensitic transformation. // *J Mater Sci Technol*. – 2024 – 198: 231–242. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2024.02.019>

МРНТИ 55.22.01

Б. Маратұлы¹, Б.Н. Азаматов², А.А. Борисов³, М.А. Саденова⁴, Д.И. Калиев⁵, М.С. Муздыбаев⁶

Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹ E-mail: bmaratuly@edu.ektu.kz *² E-mail: bazamatov@edu.ektu.kz³ E-mail: aborisov@edu.ektu.kz⁴ E-mail: MSadenova@edu.ektu.kz⁵ E-mail: dkaliyev@edu.ektu.kz⁶ E-mail: mmuzdybaev@edu.ektu.kz

**МАГНЕТРОНДЫ БҮРКУ ӘДІСІМЕН БАКТЕРИЦИДТІК ҚАСИЕТТЕРІ БАР МЫС НЕГІЗІНДЕГІ КӨП ҚАБАТТЫ
ЖАБЫНДАРДЫ ҚОЛДАНУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ
ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ОБЛАДАЮЩИХ БАКТЕРИЦИДНЫМИ
СВОЙСТВАМИ, МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
TECHNOLOGY OF DEPOSITION MULTILAYER COPPER-BASED COATINGS WITH BACTERICIDAL PROPERTIES BY
MAGNETRON SPUTTERING**

Аңдатпа. Бұл зерттеуде магнетронды шашырату әдісімен титан қорытпаларынан жасалған субстраттарға салынған тантал және мыс (Ta-Cu) жабындарының антибактериалды қасиеттері мен физикалық-химиялық сипаттамалары бағаланады. Имплантацияға байланысты инфекциялар, әсіресе бактериялық адгезия мен биопленкалардың түзілуінен туындаған инфекциялар ортопедиялық және стоматологиялық имплантаттар саласындағы елеулі мәселелерді тудырады. Бұл мәселелерді шешу үшін мыс мөлшері әртүрлі (~3,0 салмақ %, ~10 салмақ %, ~17 салмақ % TaCu-1, TaCu-2 және TaCu-3 үшін сәйкесінше) және әртүрлі жылу өңдеу режимдері (400°C, 500°C, 600°C) бар Ta-Cu жабындарының ішек таяқшасына, алтын стафилококка, ішек сальмонелласына және көк іріңді таяқшасына қатысты антибактериалды тиімділігі бағаланды. Зерттеуде антибактериалды белсенділікті бағалау үшін агар диффузия әдісі де, уақытты тежеу сынағы да қолданылды. Нәтижелер TaCu-2 үлгісі, әсіресе 600°C температурада күйдірілгеннен кейін, ең жоғары бактерицидтік белсенділікті көрсетті, әсіресе *E. coli* және *P. aeruginosa*-ға қатысты. Алынған нәтижелер Cu-Ta жабындарының антибактериалды қасиеттерін жақсартудағы мыс мөлшерін және күйдіру температурасын оңтайландырудың маңызды рөлін көрсетеді, бұл оларды имплантатқа байланысты инфекциялардың алдын алу үшін перспективалы кандидаттар етеді.

Түйін сөздер: Магнетронды шашырату, жабындар, Ta-Cu, мыс, имплантаттар, антимикробтық белсенділік.

Аннотация. В данном исследовании оцениваются антибактериальные свойства и физико-химические характеристики покрытий из тантала и меди (Ta-Cu), нанесенных на подложки из титановых сплавов методом магнетронного напыления. Инфекции, связанные с имплантацией, особенно те, которые вызваны бактериальной адгезией и образованием биопленок, создают серьезные проблемы в области ортопедических и стоматологических имплантатов. Для решения этих проблем используются покрытия Ta-Cu с различным содержанием меди (~3,0 wt.%, ~10 wt.%, ~17 wt.% для TaCu-1, TaCu-2 и TaCu-3 соответственно) и различными режимами термообработки (400°C, 500°C, 600°C) были оценены на предмет их антибактериальной эффективности в отношении Кишечная палочка, золотистый стафилококк, кишечная сальмонелла и синегнойная палочка. В исследовании для оценки антибактериальной активности использовались как метод диффузии на агаре, так и тест на замедление времени. Результаты показывают, что образец TaCu-2, особенно после отжига при температуре 600°C, продемонстрировал самую высокую бактерицидную активность, особенно в отношении *E. coli* и *P. aeruginosa*. Полученные результаты подчеркивают важную роль оптимизации содержания меди и температуры отжига в повышении антибактериальных свойств покрытий Cu-Ta, что делает их перспективными кандидатами для предотвращения инфекций, связанных с имплантатами.

Ключевые слова: Магнетронное напыление; покрытия; Ta-Cu; медь; имплантаты; антимикробная активность.

Abstract. This study evaluates the antibacterial properties and physicochemical characteristics of – tantalum-copper (Ta-Cu) coatings deposited on titanium alloy substrates using magnetron sputtering. Implant-associated infections, particularly those caused by bacterial adhesion and biofilm formation, pose significant challenges in the field of orthopedic and dental implants. To address these issues, Ta-Cu coatings with varying copper content (~3.0 wt.%, ~10 wt.%, ~17 wt.% for TaCu-1, TaCu-2, and TaCu-3, respectively) and different thermal treatment conditions (400°C, 500°C, 600°C) were assessed for their antibacterial efficacy against *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enterica*, and *Pseudomonas aeruginosa*. The study utilized both the diffusion into agar method and the time-kill test to evaluate antibacterial activity. Results indicate that the TaCu-2 sample, particularly when annealed at 600°C, demonstrated the highest bactericidal activity, especially against *E. coli* and *P. aeruginosa*. The findings highlight the critical role of optimizing both copper content and annealing temperature in enhancing the antibacterial properties of Cu-Ta coatings, making them promising candidates for preventing implant-associated infections.

Keywords: Magnetron sputtering; coatings; Ta-Cu; Cu; implants; antimicrobial activity.

Введение. За последние десятилетия производство и рыночный спрос новых биоматериалов испытывает постоянный рост. Это связано с экономическим, научно-техническим, социальным и

геополитическим развития человечества в целом.

Средняя продолжительность жизни человека в среднем по планете значительно увеличилась. Однако, при этом увеличилось и количество людей с ограниченными физическими возможностями. В связи с этим в последнее время активно разрабатываются новые материалы и медицинские устройства, которые могли бы заменить естественные. При создании нового материала важно помнить, что биоматериал должен быть биосовместимым и не вызывать отторжения организмом. Проблема биосовместимости материалов является ключевой в медицинском материаловедении, в частности при изготовлении имплантатов. Одним из путей её решения является нанесение биосовместимых покрытий на медицинские изделия [1].

Чаще всего в качестве биоинертного материала хирургических изделий применяется технически чистый титан, который образует на своей поверхности пленку оксида титана. Оксидная пленка является стабильной во времени, диэлектриком и практически не вступает в химические реакции с биологическими жидкостями и структурами. Одной из самых важных проблем при применении новых медицинских материалов является их безопасность. Введение биоматериала в организм иногда приводит к большим проблемам. Все материалы медицинского назначения должны проходить строгую проверку на безопасность, и только после этого их можно использовать. Тем не менее, несмотря на множество испытаний, никогда нельзя быть уверенным, что биоматериал абсолютно безопасен.

Успешность применения нового материала определяется его свойствами и степенью биосовместимости. Поэтому разработка новых материалов должна быть основана на междисциплинарном взаимодействии материаловедов, инженеров, биологов и медиков.

Процент использования металлических биоматериалов достаточно высок, вследствие прочности, простоты изготовления, обработки и дешевизны. Главный недостаток металлов - они подвержены коррозии из-за которой снижается механическая прочность и организм отравляют перешедшие в раствор ионы металлов. Все металлы - проводники электричества, поэтому контакт двух разных металлов может вызвать внутри тела человека гальваническую пару. Даже слабый электрический ток будет раздражать нервные окончания и вызывать боль.

С применением новых биоматериалов связана проблема перипротезной инфекции и биообрастания (образование биоплёнок). Имплант-ассоциированная инфекция тесно связана со свойствами поверхности медицинских изделий, поэтому модификация поверхности имплантов считается наиболее эффективным методом преодоления этой проблемы [2-4]. Адекватной технологии получения покрытий для медицинских имплантатов с бактерицидными и биосовместимыми свойствами поверхности, несмотря на значительные исследовательские достижения не существует до сих пор, проблемы инфекций, связанных с медицинскими устройствами и имплантатами, остаются сложными. Поверхность имплантата должна обладать одновременно противоречивыми свойствами: а именно – быть бактерицидной по отношению к инфекционным микроорганизмам и приемлемой цитотоксичностью, способствовать развитию клеток организма (остеоинтеграции), образованию новой костной ткани. Разработка покрытий с контролируемым выделением антибактериальных веществ – достаточно сложная задача [5,6]. Часто существует конфликт между цитосовместимостью и уничтожением бактерий. Бактерицидными свойствами обладают некоторые металлы, такие как Cu Zn Ag которые в настоящее время широко используются в медицине. В качестве второго элемента покрытия двухкомпонентного состава, с помощью которого улучшаются такие свойства покрытия, как биосовместимость, коррозионная стойкость, механическая стабильность, износостойкость и другие, часто применяют такой металл как Ta, Nb, Ti, или Zr [7-10].

Тантал (Ta) широко используется в качестве заменителя костных трансплантатов, в краниопластических пластинах, шовных проволоках, рентгенографических костных маркерах и покрытиях для улучшения остеоинтеграции в ортопедической и черепно-лицевой хирургии. Его популярность обусловлена исключительной биосовместимостью, устойчивостью к коррозии и остеокондуктивности. Также было показано, что пленки из Ta влияют на адсорбцию фибронектина и прямые взаимодействия между клетками на поверхности, такие как пролиферация клеток и другие [11]. Таким образом, нанесение тонкой танталсодержащей пленки на поверхность имплантов из титановых сплавов может способствовать образованию новой кости.

Авторы [8] исследовали многослойные покрытия Ta/Ti/Zr/Ta и однослойные покрытия из Ta, полученные магнетронным распылением. Результаты показывают, что многослойное покрытие Ta/Ti/Zr/Ta столкнется с риском слабой адгезии слой-подложка и слой-слой за слоем при практическом применении, и вероятность разрушения покрытия выше. По сравнению с многослойным покрытием Ta/Ti/Zr/Ta, монослойное покрытие Ta обладало лучшей твердостью поверхности и трибологическими

свойствами, поскольку тип его структуры и фазовый состав было легче контролировать. Кроме того, монослойное покрытие Ta обладало определенным эффектом снижения износа. Таким образом, монослойное покрытие Ta полезно для предотвращения выделения вредных элементов, таких как Al и V, из образца, снижения риска износа образца и обладает большим потенциалом.

Покрытия на основе Cu-Ta становятся популярными как материал, способный обеспечить хорошую стабильность и прочность [12]. Однако примечательно, что основные свойства сплавов Cu-Ta не были широко изучены даже в объемном (массивном) состоянии. Хорошо известно, что медь и тантал взаимно не смешиваются в твердой фазе, а фазовая диаграмма имеет очень мало экспериментальных точек. Однако, следует ожидать, что при использовании нетермических технологий смешения компонентов при монотонном уменьшении размеров частиц возможно проявление качественного сдвига термодинамического равновесия в системе в сторону роста растворимости. Авторы [13] представили доказательства образования монокристаллов сплава Cu-Ta, полученные методом НСРА (High-Current Pulsed Arc) разновидность вакуумно-дугового нанесения покрытий (катодно-дуговое осаждение, метод КИБ, Arc-PVD). Методом ПЭМ показали, что такие зерна монокристаллов сплава Cu-Ta имеют кристаллическую структуру либо меди (гцк), либо тантала (оцк). Это означает, что возможны два вида твердого раствора замещения в зависимости от кристаллической структуры хозяина: атомы тантала внутри медной решетки или наоборот. Измерения с помощью ЭДС показали элементный состав этих монокристаллов как $\text{Cu}_{0,28}\text{Ta}_{0,72}$.

Твердые растворы - сплавы во всем интервале концентраций компонентов, образованные соосаждением распыленных в плазме низкого давления тантала и меди, характеризуются изменением тетрагональной кристаллической решетки. Растворы на основе тантала до 1 at. % Cu являются растворами меди в α -модификации тантала, при концентрации меди более указанной - модификациями твердых растворов β -Ta с монотонно изменяющимися параметрами тетрагональной решетки, а и с, при этом параметр а проходит максимум при концентрации меди около 25-27 at. %, параметр с - минимум при 30-40 at. % Cu, максимальный объем элементарной ячейки β -Ta соответствует 30 at. % Cu.

Все перечисленные выше данные свидетельствуют о том, что необходимо проведение дальнейших исследований покрытий системы Cu-Ta.

Использованию магнетронного распыления для создания биосовместимых покрытий на поверхности имплантатов и других медицинских изделий ежегодно посвящается большое количество публикаций. Покрытия, получаемые методом магнетронного распыления в вакууме, обладают высокими показателями чистоты, что особенно важно для изделий медицинского назначения. Магнетронное распыление обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими методами [14], позволяет гибко управлять процессом напыления, получать покрытия заданного состава и с заданными физическими свойствами.

Целью данного исследования была оценка антибактериальных свойств по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* и *Candida albicans* (in vitro) для однослойных двухкомпонентных покрытий Cu-Ta полученных методом магнетронного напыления с различным содержанием меди и различными режимами термообработки на подложках из кремния, для получения максимального антибактериального эффекта при необходимых и достаточных стабильности, механической прочности и химико-коррозионной стойкости.

Материалы и методы исследования. Схема экспериментальной установки EPOS-PVD-440 для нанесения покрытий показана на рис. 1.

Магнетронное напыление покрытий Cu-Ta на диски из титанового сплава и кремниевые пластины (100) осуществляли на установке EPOS-PVD-440 (ЭПОС-Инжиниринг, Новосибирск), снабженной тремя магнетронами постоянного тока (магнетрон-479, Beams&Plasmas) и ионным источником ИИ-400 (Beams&Plasmas, Зеленоград). Мишени были изготовлены из чистой меди и имели размеры: 472×132×18. Монослойные покрытия напыляли с помощью одновременного сораспыления двух магнетронов постоянного тока.

Непосредственно перед магнетронным напылением образцы очищали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне Stegler 22DT (Shenzhen Bestman Instrument Co.,Ltd., China) в течение 30 минут и сушили на воздухе в течение 40-60 минут, затем подвергали очистке ионным источником ИИ-400 (Beams&Plasmas, Россия), установленным в вакуумной камере магнетронной установки, со следующими параметрами: давление базовое в камере – $7 \cdot 10^{-6}$ мбар; давление рабочее в камере – $1,8 \cdot 10^{-3}$ мбар; расход рабочего газа (аргон) – 124 мл/мин; разрядное напряжение – 280 В, разрядный ток – 1,7 А, расстояние от ионного источника до образца – 350 мм; время обработки – 20 минут, после чего непосредственно проводилось магнетронное напыление.

Тонкие пленки Ta-Cu были нанесены на (100) кремниевые пластины и диски из титанового сплава Ti-6Al-4V, которые были предварительно покрыты слоем титана толщиной 100 нм. Пленки Ta-Cu были получены путем одновременного магнетронного распыления мишеней изготовленных из меди высокой чистоты (99,999%, ТОО "Ульба") и тантала (99,999%, ТОО "Ульба"). Мощность магнетрона постоянного тока для танталовой мишени была установлена на уровне 2 кВт, в то время как содержание меди в пленках контролировалось путем изменения мощности, подаваемой на медный магнетрон (0,33 кВт, 0,46 кВт и 0,8 кВт) в трех различных экспериментах. Полученные образцы были обозначены как TaCu-1, TaCu-2 и TaCu-3 соответственно. Процесс осаждения осуществляли в течение 60 минут при базовом давлении 7×10^{-6} мбар и рабочем давлении $1,8 \times 10^{-4}$ мбар. Скорость вращения подложки поддерживалась на уровне 8 об/мин, а расстояние между магнетронами и подложкой составляло ~ 300 мм. После осаждения образцы подвергали отжигу при температурах 400°C, 500°C и 600°C в течение 1 часа в условиях вакуума и давления 2×10^{-2} мбар.

Исследование образцов. Микроструктура и морфология образцов были исследованы с помощью полевого сканирующего электронного микроскопа (FESEM) (Zeiss, Германия), оснащённого установкой энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав оценивали с помощью малоугловой рентгеновской дифракции (small angle X-ray scattering, SAXS) с помощью дифрактометра Rigaku smartLAB (Япония). с использованием источника Cu-K α .

Результаты и их обсуждения. Как показали исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии, толщина плёнок TaCu-1, TaCu-2 и TaCu-3 составляли $\sim 1,1$ мкм, $\sim 0,7$ мкм и $\sim 0,8$ мкм соответственно. Таким образом, параметры осаждения сильно влияют на морфологию. Отмечено, что размер зерен уменьшается с увеличением содержания меди. В тоже время тонкие пленки с повышенным содержанием меди выглядят более пористыми. Это может быть объяснено препятствием атомами меди перемещению границ зерен, что приводит к уменьшению размеров зере. Это происходит потому, что дополнительные атомы меди создают больше мест зарождения, где могут начать расти новые зерна, но они также препятствуют слиянию этих зерен в более крупные структуры. В результате, при увеличении количества меди средний размер зерен имеет тенденцию к уменьшению. Кроме того, включение меди может привести к возникновению напряжений и деформаций в пленке из-за различий в размерах атомов и параметрах кристаллической решетки между основным материалом и медью. Это несоответствие может привести к образованию пустот или дефектов, увеличивающих пористость.

Тонкие пленки Ta-Cu, с различным содержанием меди, отожженные при 400°C, 500°C и 600°C были исследованы на дифрактометре Rigaku. Было установлено, что с повышением температуры отжига рентгеновские пики становятся более четкими, что указывает на повышение кристалличности. Пик при 33,5972° был идентифицирован как фаза медь-титан (330), 38,3454° для тантала (110) и пик при 43,3102° для меди (111), что указывает на присутствие этих соединений в материале. Увеличение интенсивности в дифракционной картине для TaCu-1/400 может указывать оптимальной температуры отжига для формирования кристаллической структуры Cu-Ti (330) и Ta (110) с ОЦК решёткой. Изменения положения и интенсивности пиков свидетельствуют о развитии различных кристаллических фаз и структурных модификациях в ответ на изменение температуры и содержания меди. Уширение рентгеновских пиков указывает на значительное присутствие аморфных фаз, при этом более высокие температуры приводят к образованию более хорошо сформированных и отчетливых фаз. Различия между образцами с различным содержанием меди позволяют предположить, что концентрация меди играет решающую роль в определении кристаллических фаз и их стабильности в тонких пленках TaCu. Изменение присутствия фазы медь-титан (330) при изменении содержания меди и температуры отжига может быть объяснено влиянием температуры на стабильность фазы. При комнатной температуре, 400°C и 600°C, более высокое содержание меди, по-видимому, нарушает стабильность фазы медь-титан (330). Это может быть связано с избытком атомов Cu, препятствующих зарождению и росту фазы, при этом более высокие уровни Cu, напротив, способствуют развитию богатых медью или аморфных областей, а не стабильной структуры медь-титан (330). При температуре отжига в 500°C создаются оптимальные условия для образования и стабилизации фазы медь-титан (330) даже при более высоком содержании Cu. Эта температура, вероятно, обеспечивает достаточную тепловую энергию для обеспечения диффузии атомов и упорядочения, необходимых для образования фаз, без достижения уровней подвижности при 600°C, которые могут привести к растворению фаз или переходу в аморфное состояние. Таким образом, температура 500°C может обеспечить сбалансированную среду, способствующую кристаллизации и росту фазы медь-титан (330), что поддерживается благоприятным расположением атомов в образцах с повышенным содержанием меди.

Сравнительный анализ антибактериальной активности в отношении четырех штаммов бактерий *E. coli*, *S. aureus*, *S. enterica* и *Ps. aeruginosa* тонких пленок TaCu был проведен методом диффузии в агар. TaCu-1 проявляет минимальную антибактериальную активность в отношении четырех штаммов бактерий с небольшими изменениями в зависимости от условий отжига. При термической обработке наблюдается небольшое увеличение (от TaCu-1/400 до TaCu-1/600) антибактериальной активности. TaCu-2 обладает самой высокой антибактериальной активностью среди трех тонких пленок TaCu, особенно в отношении грамотрицательной кишечной палочки, *S. enterica* и *Ps. Aeruginosa*. Однако активность против грамположительных *S. aureus* остается относительно более низкой, чем у грамотрицательных бактерий. TaCu-3 проявляет несколько меньшую антибактериальную активность, чем TaCu-2, особенно в отношении грамотрицательных *E. coli* и *P. Aeruginosa*, однако антибактериальная активность против грамположительного *S. aureus* у TaCu-2/600 остается неизменной. Изображения радиуса ингибирования роста бактерий на агаре для всех образцов и численные значения приведены в таблице S1 в дополнительных данных. На рисунке 4 приведены результаты испытаний тонких пленок против четырех штаммов бактерий: кишечной палочки, синегнойной палочки, кишечной сальмонеллы и золотистого стафилококка. Степень ингибирования (%) представлена на графике в зависимости от времени (часов), что позволяет получить представление о бактерицидной эффективности этих образцов. Степень ингибирования *E. coli* значительно возрастает с течением времени, с заметной разницей на 24-часовой отметке. Среди образцов TaCu-2/600 демонстрирует самый высокий уровень ингибирования, достигающий ~75% через 24 часа, что указывает на бактерицидную активность в отношении *E. coli*. TaCu-3/500 и TaCu-3/600 также проявляют заметное ингибирование, но эффективность TaCu-1 относительно ниже при любых условиях. Как и в случае с *E. coli*, степень ингибирования *P. aeruginosa* со временем увеличивается, но общая эффективность несколько ниже по сравнению с *E. coli*. TaCu-2/600 продемонстрировал самый высокий уровень ингибирования, за ним следовал TaCu-3/600. Более низкие показатели ингибирования TaCu-1 позволяют предположить, что его бактерицидная активность в отношении *P. aeruginosa* слабее, чем у других образцов.

Результаты теста time-kill показывают, что антибактериальная активность образцов TaCu значительно варьируется в зависимости от штамма бактерий, состава образца и условий обработки. TaCu-2/600 неизменно демонстрирует наивысшую бактерицидную активность среди всех штаммов, особенно в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий. Это указывает на то, что состав TaCu-2 подвергался отжигу при температуре 600°C в течение 1 часа был оптимальным для обеспечения антибактериальной эффективности. С другой стороны, *S. aureus*, по-видимому, более устойчив к этим образцам, что подтверждается более низкими показателями ингибирования. Более низкая эффективность TaCu-1 при любых условиях позволяет предположить, что он менее подходит для применений, требующих высокой бактерицидной активности. В целом, time-kill тест подчеркивает важность как состава пробы, так и условий обработки для определения антибактериальной эффективности, при этом образец TaCu-2/600 является наиболее эффективным. Таким образом, материалы проявили антибактериальную активность в отношении тестируемых бактерий, о чем свидетельствует подавление их специфической скорости роста и уменьшение количества колониеобразующих единиц. Примечательно, что бактерицидный эффект образцов был более выражен в отношении грамположительных бактерий, чем грамотрицательных. Это различие, вероятно, связано с наличием внешней мембраны у грамотрицательных бактерий, которая действует как барьер и обеспечивает большую устойчивость к компонентам материала.

Заключение. Исследование антибактериальных свойств тонких пленок Cu-Ta показало, что как содержание меди, так и условия термической обработки существенно влияют на их эффективность против штаммов бактерий. Тонкая пленка TaCu-2 с содержанием меди (~10 wt.%), отожженная при температуре 600°C, неизменно демонстрировала превосходную бактерицидную активность, особенно в отношении грамотрицательных бактерий, таких как *E. coli*, *S. enterica* и *P. aeruginosa*. Такая повышенная эффективность объясняется оптимизированным высвобождением ионов меди и образованием активных форм кислорода (АФК), которые в совокупности разрушают мембраны бактериальных клеток и нарушают жизненно важные клеточные функции. И наоборот, грамположительные бактерии, такие как *S. aureus*, проявляли большую устойчивость, вероятно, из-за их структурных различий. Исследование подчеркивает важность подбора состава и технологических параметров покрытий Cu-Ta для максимального повышения их антибактериальной эффективности, что является потенциальным решением для снижения уровня инфекций, связанных с имплантатами. Будущие исследования должны быть направлены на оценку долгосрочной стабильности, биосовместимости и клинической

применимости этих покрытий, чтобы обеспечить их безопасное и эффективное использование в медицинских имплантатах.

Благодарности. Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992786 – «Разработка технологии изготовления образцов отечественных медицинских инструментов и изделий медицинского назначения»).

Список литературы

1. Thanka Rajan S., Subramanian B., Arockiarajan A. A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application // *Ceram Int.* 2022. Vol. 48, № 4. P. 4377–4400.
2. Akshaya S. et al. Antibacterial Coatings for Titanium Implants: Recent Trends and Future Perspectives // *Antibiotics.* 2022. Vol. 11, № 12. P. 1719.
3. *Antibacterial Surfaces* / ed. Ivanova E., Crawford R. Cham: Springer International Publishing, 2015.
4. Larrañaga-Altuna M. et al. Bactericidal surfaces: An emerging 21st-century ultra-precision manufacturing and materials puzzle // *Appl Phys Rev.* 2021. Vol. 8, № 2.
5. Romanò C.L. et al. Antibacterial coating of implants in orthopaedics and trauma: A classification proposal in an evolving panorama // *Journal of Orthopaedic Surgery and Research. BioMed Central Ltd.*, 2015. Vol. 10, № 1.
6. Ghimire A., Song J. Anti-Periprosthetic Infection Strategies: From Implant Surface Topographical Engineering to Smart Drug-Releasing Coatings // *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021. Vol. 13, № 18. P. 20921–20937.
7. Matsuno H. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium // *Biomaterials.* 2001. Vol. 22, № 11. P. 1253–1262.
8. Zhao S. et al. Microstructure and Properties of Monolayer Ta and Multilayer Ta/Ti/Zr/Ta Coatings Deposited on Biomedical Ti-6Al-4V Alloy by Magnetron Sputtering // *Coatings.* 2023. Vol. 13, № 7. P. 1234.
9. Zhu M. et al. The Synergy of Topographical Micropatterning and Ta|TaCu Bilayered Thin Film on Titanium Implants Enables Dual-Functions of Enhanced Osteogenesis and Anti-Infection // *Adv Healthc Mater.* 2021. Vol. 10, № 9.
10. Zhou Y.L. et al. Corrosion resistance and biocompatibility of Ti–Ta alloys for biomedical applications // *Materials Science and Engineering: A.* 2005. Vol. 398, № 1–2. P. 28–36.
11. Al Deeb M., Aldosari A.A., Anil S. Osseointegration of Tantalum Trabecular Metal in Titanium Dental Implants: Histological and Micro-CT Study // *J Funct Biomater.* 2023. Vol. 14, № 7. P. 355.
12. Bahrami A. et al. Mechanical properties and microstructural stability of CuTa/Cu composite coatings // *Surf Coat Technol.* 2019. Vol. 364. P. 22–31.
13. Mendoza-Pérez R. et al. Surpassing Cu–Ta Miscibility Barriers Using a High-Current Pulsed Arc // *Adv Mater Interfaces.* 2020. Vol. 7, № 21.
14. Greene J.E. Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017 // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 2017. Vol. 35, № 5.

XFTA 55.09.43

Б.К. Рахадиллов¹, Е.А. Қожахметов², Н.С. Райсов^{3*}, А.Б. Нәбиолдина⁴¹ЖШС «PlasmaScience», Өскемен қ., ҚазақстанE-mail: rakhadilovb@gmail.com²«Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ, «VERITAS» артықшылық орталығыE-mail: YKozhakhmetov@ektu.kz³«Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, «Беттік инженерия және трибология» ҒЗО, Өскемен, ҚазақстанE-mail: nurmakhanbetraisov@gmail.com*⁴«Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, «Беттік инженерия және трибология» ҒЗО, Өскемен, ҚазақстанE-mail: anabioldina@gmail.com**ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ БҮРКУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ-ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ****ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ****INVESTIGATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NiCrAlY/ ZrO₂-Y₂O₃ COATINGS OBTAINED BY DETONATION SPRAYING**

Аңдатпа. Бұл зерттеуде 1D (нүктелік бүрку) және 2D (толық беткі сканерлік бүрку) режимдерінде детонациялық бүрку әдісімен алынған көпқабатты градиентті NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ жабындары зерттелді. Жабындардың құрылымы сканерлік электронды микроскопия және электронды дисперсиялық талдау әдістерімен зерттелді, ал механикалық қасиеттері (қаттылық, серпімділік модулі) Виккерс және Мартенс әдістерін қоса өртүрлі тәсілдермен анықталды. Жабындардың трибологиялық сипаттамалары, соның ішінде тозуға төзімділігі және үйкеліс коэффициенті де зерттелді.

Зерттеу нәтижелері жабындардың NiCrAlY және ZrO₂-Y₂O₃ қабаттарының кезектесуі арқылы көпқабатты градиентті құрылым түзетінін көрсетті. NiCrAlY қабаттары байланыстырғыш элемент рөлін атқарып, қабатаралық адгезияны қамтамасыз етсе, керамикалық ZrO₂-Y₂O₃ қабаты субстратты жоғары температуралық жүктемелерден қорғаушы жылу тосқауылы ретінде қызмет ететіні анықталды.

2D режимінде алынған жабындардың микрокаттылығы 1D режиміндегі жабындарға қарағанда жоғары екендігі анықталды. Жабын қаттылығы субстраттан беткі қабаттарға қарай біртіндеп артып, бұл құбылыс керамикалық материалдар құрамының градиентті түрде көбеюімен байланысты екені көрсетілді. 1D режимінде алынған жабындардың тозуға төзімділігі жоғары және үйкеліс коэффициенті төмен екендігі анықталды. Бұл олардың құрғақ үйкеліс жағдайында жоғары тиімділігін және субстрат материалының тозуын болдырмау қабілетін көрсетеді.

Түйін сөздер: NiCrAlY/ ZrO₂-Y₂O₃, градиентті жабындар, детонациялық бүрку, трибологиялық қасиеттер, микро қаттылық, нано қаттылық.

Кіріспе. Қазіргі уақытта өнеркәсіп түрлі машиналар мен механизмдердің бөлшектерінің термиялық тұрақтылығын арттыру қажеттілігіне тап болуда. Бұл мәселе авиация саласы, энергетика, химия өнеркәсібі және жоғары температура, агрессивті орта мен қарқынды механикалық тозуға ұшырайтын басқа да салалар үшін өзекті болып табылады. Материалдардың пайдалану сипаттамаларын жақсартудың перспективалы бағыттарының бірі – термобарьерлік жабындарды (ТБЖ) қолдану.

Кіріс температурасының артуына байланысты газ турбиналарының компоненттеріне плазмалық бүрку (ПБ) [1,2] және электрон-сәулелік физикалық бу-конденсациялау (ЭС-ФБК) [3,4] әдістерімен жағылған термобарьерлік жабындар зерттелді. Плазмалық бүрку әдісі бойынша үлкен жетістіктерге қарамастан, алынған жабындар пластиналық құрылымға ие болып, олардың құрамында кеуектер, балқытылмаған бөлшектер және оксидтік қосылыстар кездеседі [5]. Бұл ақаулар жабындардың жоғары температуралық қасиеттеріне кері әсер етуі мүмкін. ЭС-ФБК әдісімен алынған жабындардың жоғары температурадағы қасиеттері плазмалық бүрку әдісімен алынған жабындармен салыстырғанда жақсырақ болғанымен, бұл технологияның жабдықтары күрделі және қымбат. Детонациялық бүрку әдетте тозуға, коррозияға және жоғары температураға төзімді жабындарды жағу үшін қолданылады. Осыған байланысты бұл жұмыста екі бүрку режимінде алынған градиентті NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ жабындарының механо-трибологиялық қасиеттері (тозуға төзімділік, Виккерс, Мартенс, Оливер-Фарр әдістері бойынша қаттылық) зерттелді [8].

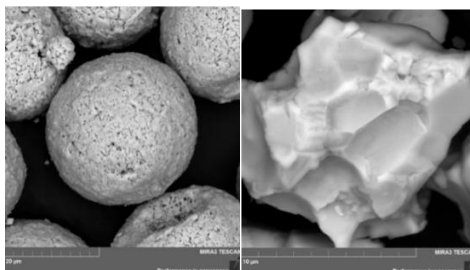
Осы жұмыстың мақсаты – құрғақ айналмалы үйкеліс жағдайында итрий оксидімен (III) тұрақтандырылған церконий оксиді (IV) керамикалық градиентті детонациялық жабындардың

каттылығы мен тозуға төзімділігін зерттеу және олардың тозуға төзімділік көрсеткіштерін бастапқы үлгілермен салыстыру [9].

Материалдар және зерттеу әдістері. Зерттеуде жабындарды алу үшін 12X18H10T маркалы тоттанбайтын болаттан жасалған үлгілер пайдаланылды. Бұл болат жоғары коррозияға төзімділігімен және механикалық беріктігімен ерекшеленеді, сондықтан оны авиацияда, энергетикада және химия өнеркәсібінде кеңінен қолданады.

Үлгілер кесіліп, 20x15x3 мм өлшеміне келтірілді. DTQ-5 кесу станогында алмаз жабыны бар дискісін қолдана отырып орындалды. Тегіс және жылтыр бетті қамтамасыз ету үшін субстраттың беттері MIRKA маркалы тегістеу қағазымен өңделді және барлық жақтары NS3 маркалы Nordberd моделіндегі құм бүрку камерасында адгезияны жақсарту және беттік кернеуді жою үшін өңделді.

NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ негізіндегі градиентті жабындарды алу үшін Metco 233B (YSZ) және ПНХ20К20Ю13 (NiCrAlY) ұнтақтары қолданылды. YSZ және NiCrAlY ұнтақтарының морфологиясы 1-суретте (а, б) көрсетілген. YSZ ұнтағының бөлшектері 20-45 мкм диапазонында болады, ұнтақ бөлшектері сфералық пішінге ие. ПНХ20К20Ю13 (NiCrAlY) ұнтағының бөлшектері дұрыс емес пішінге ие және бөлшектердің өлшемі орташа 40 мкм болып келеді.



1-сурет. YSZ (а) және NiCrAlY (b) ұнтақтарының морфологиясы

Градиентті жабындарды алу үшін CCDS-2000 детонациялық бүрку кешені қолданылды. Жабындар CCDS2000 қондырғысында (компьютермен басқарылатын детонациялық бүрку) детонациялық бүрку әдісімен үлгілерге жағылды [10]. 2-суретте CCDS2000 детонациялық қондырғысының жалпы көрінісі көрсетілген.



2-Сурет. CCDS2000 детонациялық қондырғысының жалпы көрінісі а) манипулятор б) ұнтақ дозаторы
с) тұтану шамы d) дозалау пластинасы

NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ негізіндегі градиентті жабындар 12X18H10T болат үлгілеріне алдыңғы зерттеулерде көрсетілген әдістеме бойынша алынды. Әзірленген әдіс абразивті ағынмен өңдеуді және ПНХ20К20Ю13 (NiCrAlY), Metco 233B (YSZ) ұнтақтарын пайдалана отырып, жабын алуды қамтиды, олар детонациялық бүрку қондырғысының ұңғысында түзілетін ұнтақ бөлшектерінің ағынымен өңделетін бетке әсер етеді. Сонымен қатар, беткі қабатты абразивті өңдеу және NiCrAlY және YSZ ұнтақтарын пайдалана отырып жабын жағу, детонациялық бүркудің әртүрлі режимдерінде дәйекті түрде

жүзеге асырылады [12]. Беткі қабатты абразивті өңдеу режимі абразивті бөлшектер бүрку бетіне қатты күйде жетіп, бетіне шашырайтындай етіп таңдалады [13]. Жабын жағу NiCrAlY субстраттан бетіне дейін біртіндеп өтетін градиентті құрылымды алу үшін детонациялық бүрку режимін кезең-кезеңімен өзгерту арқылы жүзеге асырылады және бүрку процесі келесі үздіксіз кезеңдерді қамтиды:

Бірінші кезең - ацетилен және оттегі газ қоспасымен оқпанды толтыру көлемі 35%, стволды толтырудың молярлық қатынасы O_2/C_2H 0,97 құрайды.

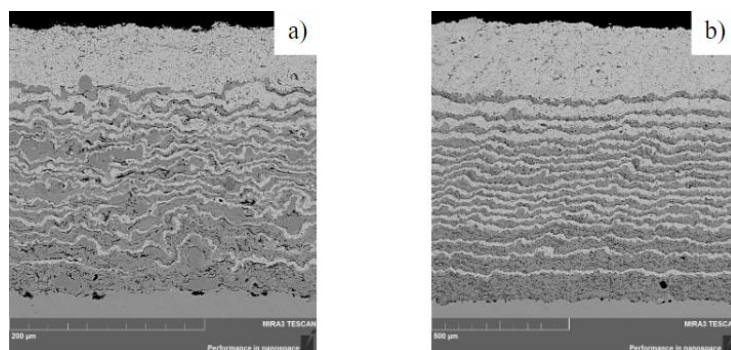
Екінші кезең - ацетилен және оттегі газ қоспасымен оқпанды толтыру көлемі 61%, стволды толтырудың молярлық қатынасы O_2/C_2H 2,52 құрайды. NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ негізіндегі градиентті жабындар детонациялық бүрку әдісімен екі режимде алынды, олар ату саны мен субстратқа жағу түрі бойынша ерекшеленеді: нүктелік бүрку (1D), бүкіл бетке бүрку (2D).

Екі режим үшін жанғыш қоспамен ұңғыны толтыру көлемі эксперименталды түрде таңдалды және екі режим үшін де бірдей болып табылады, 1-кестеде көрсетілген.

1-Кесте. Жанғыш қоспамен ұңғыны толтыру көлемі

Жабын түрі	Моляр- лық қатынас O_2/C_2H_2	жанғыш қоспамен ұңғыны толтыру көлемі, %
PNHX20K20Ю13 (NiCrAlY)	0.97	35
Metco 233B (YSZ)	2.52	61

Екі режимдегі градиентті жабындар 3 суретте көрсетілген.



3-Сурет. Градиентті жабындар а) 1D режимі б) 2D режимі

Алынған жабындардың механо-трибологиялық қасиеттерін тексеру үшін микро және нано қаттылықты өлшеу, сондай-ақ шар-диск әдісімен құрғақ үйкеліс бойынша трибологиялық сынақтар жүргізу туралы шешім қабылданды. Қаттылықты сынау үш әдіспен жүргізілді: Виккерс әдісі, Мартенс әдісі және Оливер-Фарр әдісі. Виккерс әдісімен микроқаттылықты тексеру үшін «МЕТОЛАБ 502» қаттылық өлшегіші (ГОСТ 6507 - 1 – 2007) пайдаланылды. Өлшеу үшін екі қырдың арасындағы бұрышы 136° болатын алмаз пирамидалы индентор қолданылды. Виккерс әдісімен қаттылықты өлшеу үшін келесі режим таңдалды: жүктеме 0,1 кг, жүктеме әсер уақыты 10 сек.

Алынған жабындардың нанокаттылығы мен Юнг модулін өлшеу үшін Мартенс әдісіне (DIN EN ISO 14577 - 1) негізделген «FISHERSCOPE HM2000 S» қаттылық өлшегіші пайдаланылды. Қаттылықты сынау үшін 2000 мН жүктеме және осы жүктемеде ұстау уақыты 5 сек таңдалды.

Жабындардың беткі микроструктурасын зерттеу және көлденең қималарының морфологиясын талдау сканерлік электронды микроскопия (СЭМ) әдісімен MIRA3 TESCAN жабдығында және INCA ENERGY энергодисперсиялық анализаторын пайдалана отырып Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінде жүргізілді.

Кері-қозғалыс үйкеліс сынақтары Швейцарияның Песе қаласында орналасқан Anton Paar Srl компаниясының TRB3 трибометрін пайдалана отырып, ASTM G 133-95 және ASTM G99 халықаралық стандарттарына сәйкес "шар-диск" стандартты әдістемесі бойынша жүргізілді. Контрдене ретінде диаметрі 6,0 мм WC шаригі қолданылды. 10 Н жүктеме және қозғалыс шеңберінің радиусы 5 мм, қозғалыс жиілігі 7,50 Гц таңдалды. Үйкеліс жолының ұзындығы 300 м болды.

Нәтижелері және оларды талқылау. Рентген құрылымдық талдау нәтижелері жабынның NiCrAlY және $ZrO_2-Y_2O_3$ қабаттарынан тұратынын көрсетті, олар бір-бірімен кезектесіп орналасқан, осылайша $ZrO_2-Y_2O_3$ қабаты жабынның бетінде орналасқан және жылу тосқауылы қабаты болып табылады, ал NiCrAlY қабаты субстрат пен керамикалық қабат арасындағы байланыстырушы элемент болып табылады. Бұл қабаттар арасында ПНХ20К20Ю13 және YSZ ұнтақтарынан тұратын бірнеше аралық қабаттар бар.

Мартенс әдісі бойынша Fisherscope HM 2000 қаттылық өлшегішінде нанокаттылықты өлшеу нәтижелері 2-кестеде көрсетілген. Бұл параметр жабындары бар керамика үлгісінің беткі қабатының серпімді-пластикалық мінез-құлқын сипаттайды.

2-Кесте. Мартенс әдісі бойынша Fisherscope HM 2000 қаттылық өлшеу нәтижелері

Режим 1D			Режим 2D		
№	НМ [N/mm ²]	Eit/1-v ² [a]	№	НМ [N/mm ²]	Eit/1-v ² [a]
1	3873.2	100.0	1	4658.3	111.1
2	4262.1	121.6	2	3398.4	87.9
3	3466.4	100.4	3	4153.9	109.5
4	4202.4	120.9	4	4733.0	122.0
5	3611.0	89.6	5	4853.3	129.8

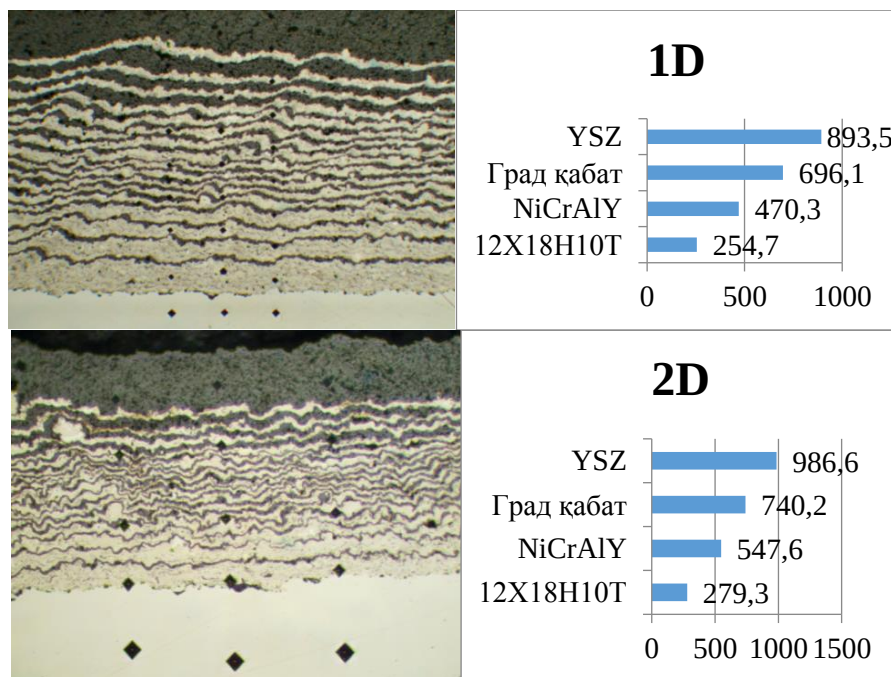
Зерттеу нәтижелері көрсеткендей, 2D режимінде алынған жабындары бар үлгілер ең жоғары микрокаттылыққа ие, олардың орташа нанокаттылығы 4359,4 Н/мм², ал серпімділік модулінің орташа мәні 112,1 болды. Өз кезегінде, 1D әдісімен алынған үлгілердің Мартенс шкаласы бойынша қаттылығының орташа мәні 3957,9 Н/мм², ал серпімділік модулі 108,6 құрады. Бұл көрсеткіштер екі үлгі үшін де субстрат материалының қаттылығынан (2002,03 Н/мм², Мартенс шкаласы бойынша) едәуір жоғары. Осы мәндерден алынған жабындар үлгілердің қаттылығын едәуір арттыратынын байқауға болады. Сонымен қатар, серпімділік модулін зерттеу бастапқы үлгінің мәні 186,86 екенін көрсетті. Үлгінің серпімді деформацияға төзімділігінің төмендеуі жабында $ZrO_2-Y_2O_3$ керамикалық қабаттарының болуымен байланысты.

Градиентті жабынның жеке қабаттарының қаттылығын анықтау үшін жабын алынған үлгінің көлденең қимасында Виккерс әдісімен микрокаттылық зерттелді. Қорытынды мәндер ретінде әр зерттелген қабат үшін үш өлшеудің орташа арифметикалық мәні қабылданды, себебі құрылғының конструкциялық ерекшеліктері мен жекелеген қабаттардың аз қалыңдығына байланысты индентордың ізі қабаттардың шекараларында қалып отырды.

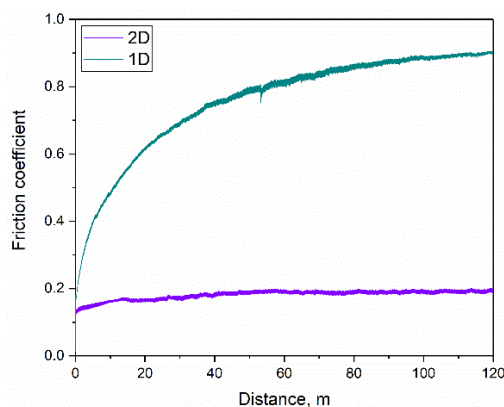
Виккерс әдісі бойынша жеке қабаттардың микрокаттылық талдау нәтижелері 4-суретте көрсетілген. Сондай-ақ, ыңғайлы болу үшін металлографиялық микроскоп «Альтами Мет 5С» көмегімен инденттеу іздері бар екі үлгінің көлденең қимасының суреттері ұсынылған.

Микроинденттеу нәтижелері қаттылық мәндерінің субстраттан YSZ беткі қабатына қарай біртіндеп артатынын анық көрсетті. Бұл тенденция екі жабында да байқалады. Қаттылық жабындағы керамика құрамының градиентті түрде артуына байланысты әр қабат сайын біртіндеп жоғарылайды.

5-суретте детонациялық көпқабатты градиентті жабындардың үйкеліс коэффициентінің уақытқа тәуелділігі көрсетілген. Бірінші режимдегі үлгі үшін үйкеліс коэффициентінің орташа мәні $0,215 \pm 0,048$ болды, және жабынның бұзылуы сырғанау жолы 400 метрге (немесе 4000 секундқа) жеткенге дейін байқалмады. Екінші үлгіде үйкеліс коэффициенті $0,584 \pm 0,130$ құрады. Бұл мән бірінші үлгіден жоғары, бұл жабынның жылу қорғанысының немесе үйкеліс кезіндегі тозуға төзімділігінің төмен екенін көрсетуі мүмкін. Беттің кедір-бұдырлығы мен микрокаттылығы үлгілердің трибологиялық сипаттамаларына әсер етуі мүмкін. 1D режиміндегі үлгінің кедір-бұдырлығының 2D режиміндегі үлгіге қарағанда жоғары болуы жанасатын денелердің нақты жанасу ауданын азайтады, бұл өз кезегінде үйкеліс коэффициентінің төмендеуіне ықпал етеді.



4-сурет. NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ градиентті жабындарының көлденең қимасы және микроинденттеу іздері: а) 1D режимі, б) 2D режимі



5-сурет. Екі режим үшін үйкеліс коэффициентінің үйкеліс жолына тәуелділік графигі

Қорытынды. Детонациялық бүрку әдісімен алынған NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ градиентті көпқабатты жабындарын зерттеу негізінде келесі қорытындылар жасауға болады:

- 2D режимінде алынған жабындардың Мартенс шкаласы бойынша қаттылық мәндері жоғары, бірақ Юнг модулі төмен, бұл олардың пластикалығы төмен, бірақ тығыздығы жоғары екенін көрсетеді. Виккерс шкаласы бойынша микрокаттылық нәтижелері де осыған ұқсас.
- 2D режиміндегі жабынның салыстырмалы тозуға төзімділік коэффициенті төмен, яғни абразивтік бөлшектермен тозуға төзімділігі жоғары.
- 1D режиміндегі жабынның қаттылығы мен салыстырмалы тозуға төзімділігі жоғары, бұл оны абразивтік тозуға төзімді жабын ретінде қолдануға мүмкіндік береді.
- Құрғақ үйкеліс жағдайында трибометрде жүргізілген сынақтар көрсеткендей, 1D режиміндегі жабынның үйкеліс коэффициенті мен тозу жылдамдығы төмен, яғни ол циклдік үйкеліс жағдайында жақсы қорғаныс қасиеттерін көрсетеді.

Осылайша, NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ жабындарының екі түрі де қорғаныштық жабын ретінде тиімді, олар газ турбинасы қалақтарының қызмет ету мерзімін бірнеше есе ұзартады, нәтижесінде қосалқы бөлшектерді ауыстыруға кететін шығындар мен техникалық қызмет көрсету уақытын үнемдеуге мүмкіндік береді, бұл өз кезегінде экономикалық тиімділікке әкеледі.

Алғыс. Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің ғылыми зерттеулерін бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру шеңберінде орындалды BR24992876

Әдебиеттер тізімі

1. Ermalaev, G.V., Kovalev O.B., Fomin, V.M., Vashchenko, S.P., Kuz'min, V.I., SHiplyuk, A.N. Sozdanіe і sovershenstvovaniye tekhnologii plazmennogo napyleniya termobar'ernyh і antiokislitel'nyh pokrytij і issledovaniye ih stojkosti v vysokoskorostnyh vysokotemperaturnyh gazovyh potokah // ZHurnal materialovedeniya. – 2015. – S. 162 – 163.
2. Sukhjinder, S., Khushdeep, G., Rakesh, B. (2022). A review on protection of boiler tube steels with thermal spray coatings from hot corrosion. *Materials Today Proceedings*, 56, 379-383.
3. Kantay, K., Rakhadilov, B., Kurbanbekov, S., Yeskermessov D. (2021). Influence of detonation-spraying parameters on the phase composition and tribological properties of Al₂O₃ coatings. *Coatings*, 11, 793.
4. Ghadami, F., Ghadami, S. Sabour Rouh Aghdam, A. (2021). Microstructural characteristics and oxidation behavior of the modified MCrAlX coatings: A critical review. *Vacuum*, 185, 109980.
5. Ulianitsky, V.Y., Dudina, D.V., Shtertser, A., Smurov, I. (2019). Computer-controlled detonation spraying: Flexible control of the coating chemistry and microstructure. *Metals*, 12, 1244.
6. Pankov, V.P. (2016). Investigation of alloys and coatings of turbine blades of gas turbine engines during operation. *Strengthening technologies and coatings*, 5 (137), 36–40.
7. Cao, S., Ren, S., Zhou, J., Yu, Y., Wang, L., Guo, C., Xin, B. (2018). Influence of composition and microstructure on the tribological property of SPS sintered MCrAlY alloys at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*.
8. Cheng, J., Li, F., Zhu, S., Hao, J., Yang, J., Li, W., & Liu, W. (2017). High temperature tribological properties of a nickel-alloy-based solid-lubricating composite: Effect of surface tribo-chemistry, counterpart and mechanical properties. *Wear*, 386-387.
9. Rakhadilov, B. Maulet, M., Abilov, M. (2021). Structure and tribological properties of Ni-Cr-Al based gradient coating prepared by detonation spraying. *Coatings*, 11, 218.
10. Rahadilov, B.K., Bayandinova, M.B., Bujtkenov, D.B., Kəkimzhanov, D.N., ZHurerova, L.G., Erbolatova, G.U. (2023). Issledovanie tribologicheskikh svoystv detonacionnyh pokrytij na osnove oksida alyuminiya і karbida vol'frama. *Vestnik NYAC RK*, 3, 168-173.
11. Maulet, M., Rahadilov, B.K., Sagdoldina, ZH.B., Rajsov, N.S. (2023). Issledovanie svoystv zharostojkih pokrytij na osnove Ni-Cr-Al, poluchennyh metodom detonacionnogo napyleniya // Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya molodezhnaya konferenciya «Perspektivnye materialy konstrukcionnogo і funkcional'nogo naznacheniya». – g. Tomsk, 311-313.
12. Maulet, M., Wieleba, W. (2023). Impact of aluminum content upon the microstructure of Ni-Cr-Al gradient coatings. *Materials of International Practical Internet Conference “Challenges of Science”*. – Almaty, 233-236.
13. Okovityj, V. A., Panteleenko, F. I., Devojno, O. G., Okovityj, V. V., Sobolevskij, S. B., SHEvcov, A. I. (2011). Sozdanіe gradientnyh plazmennyh pokrytij na osnove dioksida cirkoniya, stabilizirovannogo dioksidom itterbiya. *Vestnik BNTU*, 6, 5-6.

XFTA 55.22.19

М. Маулет^{1*}, Ж.Б. Сағдолдина², Б.Ә. Әлібекова³

«Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ, «Беттік инженерия және трибология» ҒЗО, Өскемен, Қазақстан

¹ E-mail: mauletmeruert@gmail.com*

² E-mail: zh.sagdoldina@gmail.com

³ E-mail: balymalibekova304@gmail.com

**ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ БҮРКУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН Ni-Cr-Al ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАҒА ТӨЗІМДІЛІГІН
ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОКРЫТИЙ Ni-Cr-Al К ВЫСОКИМ ТЕМПЕРАТУРАМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
STUDY OF HIGH TEMPERATURE RESISTANCE OF Ni-Cr-Al COATINGS OBTAINED BY DETONATION SPRAYING**

Аңдатпа. Бұл зерттеу жұмысы детонациялық бүрку әдісімен алынған Ni-Cr-Al жабындарының ыстық коррозияға төзімділігін зерттеуге арналған. Жабындарды ыстық коррозияға сынау үшін $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ тұздары қолданылды. Алынған нәтижелерді салыстыру мақсатында градиентті және біртекті Ni-Cr-Al детонациялық жабындары сыналды. Жабындардың бетіндегі өзгерістерін зерттеу үшін рентген фазалық талдау зерттеу жұмыстары жасалды. Жабынның беткі морфологиясын бағалау үшін СЭМ суреттері түсірілді. Алынған нәтижелер бойынша, біртекті жабындар айтарлықтай деградацияға ұшырап, кең ауқымды коррозия, қабаттың ажырауы және NaNiO_2 сияқты натрий негізіндегі фазалардың түзілуімен сипатталды. XRD талдауы тотығу және сульфидизация өнімдерінің бар екенін растады, ал градиентті жабындар фазалық ауысымдарға қатысты жоғары тұрақтылық көрсетті. Сонымен қатар, градиентті Ni-Cr-Al жабыны Al_2O_3 және Cr_2O_3 сияқты қорғаныш оксидтерін жабын бетінде түзуіне байланысты коррозияға жоғары төзімділік көрсетті. Бұл нәтижелер градиентті Ni-Cr-Al жабындарының экстремалды жағдайларда компоненттерді жоғары температурадан қорғауға әлеуеті бар екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: Ni-Cr-Al жабыны, градиентті жабын, біртекті жабын, детонациялық бүрку, жоғары температураға сынау, ыстық коррозия.

Кіріспе. Никель алюминидтері негізіндегі жабындар жоғары температурада жабынның беткі қабатының тотығу нәтижесінде алюминий оксиді (Al_2O_3) қорғаныс қабатын түзіп, жоғары температурада жұмыс жасайтын материалдарды тотығу мен коррозиялық бұзылудан тиімді қорғауға мүмкіндік береді [1]. Ni-Cr-Al негізіндегі жабындар ыстыққа төзімді немесе осы жабындарды байланыстырушы жабын ретінде өндірістік газтурбина қалақшаларының, энергетикалық құрылғылардың, жоғары температурада жұмыс жасайтын қазандық болаттарының және т.б. бетіне алынады [2-4]. Ni-Cr-Al негізіндегі қорғаныш жабындарын алу үшін тұндыру және термиялық бүрку әдістері кеңінен қолданылады. Ni-Cr-Al жабындарын алуға негізгі мәселелердің бірі жабын құрамындағы Ni, Cr және Al компоненттерінің ара қатынасын реттеу, яғни жүйедегі оптималды фазалық құрамды қамтамасыз ету. Егерде бұл ара қатынасты реттелмесе бұл жабынның механикалық және антикоррозиялық қасиеттеріне кері әсер етеді. Бұл мәселелерді шешудің бір жолы бұл Ni-Cr-Al жабынын градиентті құрылымда алу арқылы оның термо-механикалық тұрақтылығын арттыру. Осыған байланысты Ni-Cr-Al негізіндегі градиентті қорғаныш жабындарын алу және олардың жоғары температуралық тұрақтылығын зерттеу маңызды болып отыр.

Ni-Cr-Al жабынын алуға перспективалы технологиялардың бірі бұл детонациялық бүрку технологиясы. Біздің алдыңғы зерттеу жұмыстарымызда осы технологиямен алынған біртекті және градиентті Ni-Cr-Al жабынын салыстырмалы зерттеу бойынша бірқатар жұмыстарымыз жарияланған [5-6]. Детонациялық бүрку технологиясымен алынған біртекті және градиентті Ni-Cr-Al жабындарын жоғары температуралық тотығуға сынау зерттеу жұмыстары нәтижесінде градиентті құрылымда алынған Ni-Cr-Al жабынының төзімділігі жақсы нәтиже көрсетті. Бұл зерттеу жұмысымызда ыстық коррозияға сыналған Ni-Cr-Al градиентті және біртекті детонациялық жабындарын салыстырмалы түрде зерттеледі.

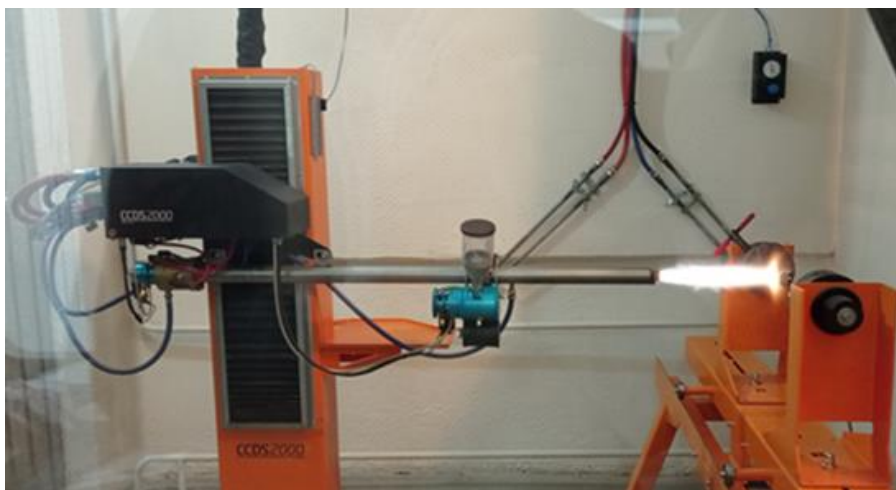
Материалдар және зерттеу әдістері. Жабын алу үшін NiCr-Al (нихраль) композитті ұнтағы Al20% массалық үлесінде дайындалды. Композитті ұнтақтарды дайындау үшін Ni75Cr25 ұнтағы және Al (тазалығы 99,99%) ұнтағы қолданылды. Ұнтақ қоспасын алдын ала активтеу үшін BML-6 шарлы диірмені пайдаланылды. Механикалық активтеу уақыты 2 сағат, жиілігі 30 Гц. Ni-Cr-Al жабындарын алу үшін 12X1МФ төмен легіріленген болаты тандалып алынды. 12X1МФ болатының химиялық құрамы 1-кестеде көрсетілген. Төсеніш дайындау үшін 12X1МФ өлшемі 15x15x3 мм болып кесілді. Жабын алудан бұрын төсеніштің беті тегістелді. Үлгілердің беттік орташа кедір-бұдырлығы $Ra \approx 0,7$ мкм төмен болды. Үлгілерді тегістеу әр түрлі ұнтақталған металлографиялық тегістеу қағазында тұтқырлығы жоғары

қағаздан төменге біртіндеп ауыстыру арқылы қолмен жүргізілді. Жабын қабатының адгезиялық беріктігін арттыру мақсатында жабынды жағу алдында 12Х1МФ болатының бетіне құм ағынымен өңдеу жүргізілді.

1-кесте. 12Х1МФ болатының химиялық құрамы, % (МЕМСТ 8559 - 75)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	V	Cu
0.1 - 0.15	0.17 - 0.37	0.4 - 0.7	< 0.3	< 0.025	< 0.03	0.9-1.2	0.25-0.35	0.15-0.3	< 0.2

NiCr-Al жабыны 12Х1МФ болат төсенішінің бетіне CCDS2000 (Computer Controlled Detonation Spraying) компьютерлендірілген детонациялық бүрку кешенімен алынды. Бұл технология Сәрсен Аманжолов атындағы ШҚУ «Беттік инженерия және трибология» ҒЗО-да орналасқан. Детонациялық технологиямен жабын алу процессінің сұлбасы 1-суретте көрсетілген. CCDS2000 қондырғысында детонациялық қондырғы оқпанындағы жарылғыш газ қоспаның көлемі және олардың қатынасы бақыланып, өзгертіле алады. Газ клапандары арқылы газдардың берілуі реттеледі, сондай-ақ жүйенің үрлеу процесі басқарылады [7]. NiCr-Al жабынын алу үшін жарылғыш газ ретінде оттегі-ацетилен (O_2/C_2H_2) қоспасы қолданылды, ол детонациялық бүрку әдісімен ұнтақ материалдарын жағу кезінде ең кең таралған отын болып табылады. Бүрку процесі ацетилен-оттегі қоспасының қатынасы $O_2/C_2H_2 = 1.856$ мәнінде жүргізілді. Азот тасымалдаушы газ ретінде қолданылды. Ni-Cr-Al детонациялық жабындарын алудың технологиялық параметрлері 2-кестеде көрсетілген.



1-сурет. CCDS2000 детонациялық бүрку технологиясы

2-кесте. Ni-Cr-Al детонациялық жабындарын алудың технологиялық параметрлері

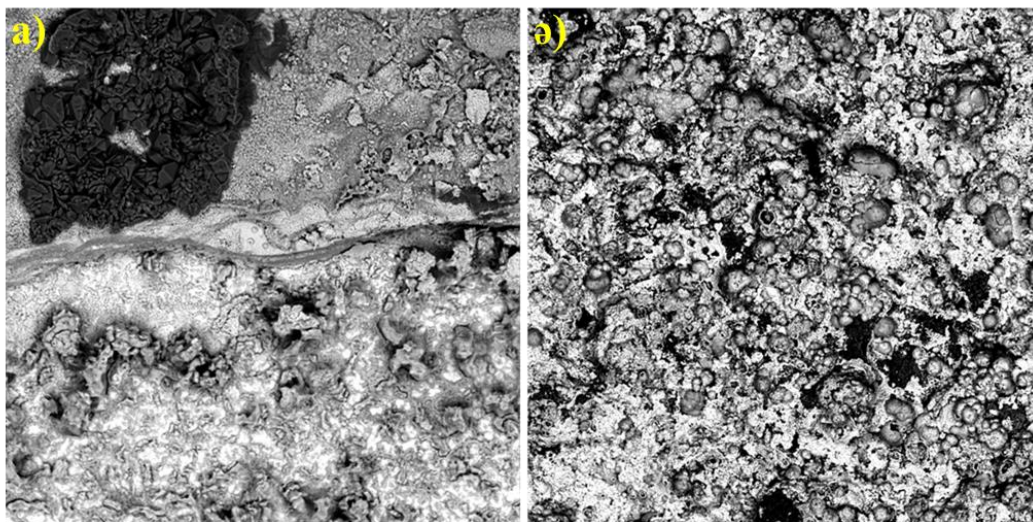
Жабын аты	O_2/C_2H_2	Оқпанды толтыру көлемі, %	Ату арақашықтығы, мм	Ату саны
Біртекті Ni-Cr-Al жабыны	1.856	50%	150	40
Градиентті Ni-Cr-Al жабыны	1.856	50%	150	10
		40%		10
		30%		10
		25%		10

Ni-Cr-Al жабындарын ыстық коррозияға сынау үшін детонациялық бүрку технологиясы арқылы үлгілердің алты жағы жабынмен қапталды. Сынақтарды бастамас бұрын үлгілердің бастапқы салмағы өлшеніп, беті суретке түсірілді. Сынақтар керамикалық камерасы бар және ең жоғары жұмыс температурасы 1100°C болатын SNOL 7.2/1100 муфельді пешінде жүргізілді. Ыстық коррозияға сынау

700°C температурада атмосфералық қысымда статикалық ауа ортасында орындалды. Үлгілер 2500°C-қа дейін төзімді ыстыққа шыдамды тигельге орналастырылды. Сынақ басталғанға дейін олардың бетіне Na_2SO_4 (75%) / NaCl (25%) тұзды қоспасы біркелкі жағылды. Сынақ 18 цикл бойы жүргізілді, әрбір цикл келесі сатылардан тұрды: үлгілер 700°C температурада 1 сағат бойы ұсталынды; 20 минут бойы ауада табиғи жолмен салқындатылды; үлгілер ультрадыбыстық ваннада дистилденген суда жуылып, кептірілген соң олардың салмағы қайта өлшенді және беті суретке түсірілді. Сынақтың бұл режимдері әдеби шолулар негізінде таңдалды, атап айтқанда, S.M. Jiang және әріптестерінің зерттеулерінде көрсетілген әдістемеге сәйкес жүргізілді [8].

Ыстық коррозияға сынаудан кейінгі жабындардың құрылымдық-фазалық құрамын зерттеу үшін $\text{CuK}\alpha$ – сәулеленуді қолдана отырып X'PertPRO («PANalytical», Нидерланды) рентгендік дифрактометрі қолданылды. Зерттеу келесі режимдерде жүргізілді: түтіктегі кернеу $U=40$ кВ; түтік тогы $I=30$ мА; экспозиция уақыты 1 с; түсірілім қадамы $0,02^\circ$, зерттелетін 2θ бұрыштарының аймағы 10° - тан 90° - қа дейін болды. Дифрактограммаларды декодтау HighScore бағдарламасы мен PDF-4 дерекқоры арқылы жүргізілді. Ал жабындардың беттік морфологиясын зерттеу Академик Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінің зертханасында INCA ENERGY («Oxford Instruments», Ұлыбритания) сканерлеуші электрондық микроскопиясында (СЭМ) түсіріліп зерттелді.

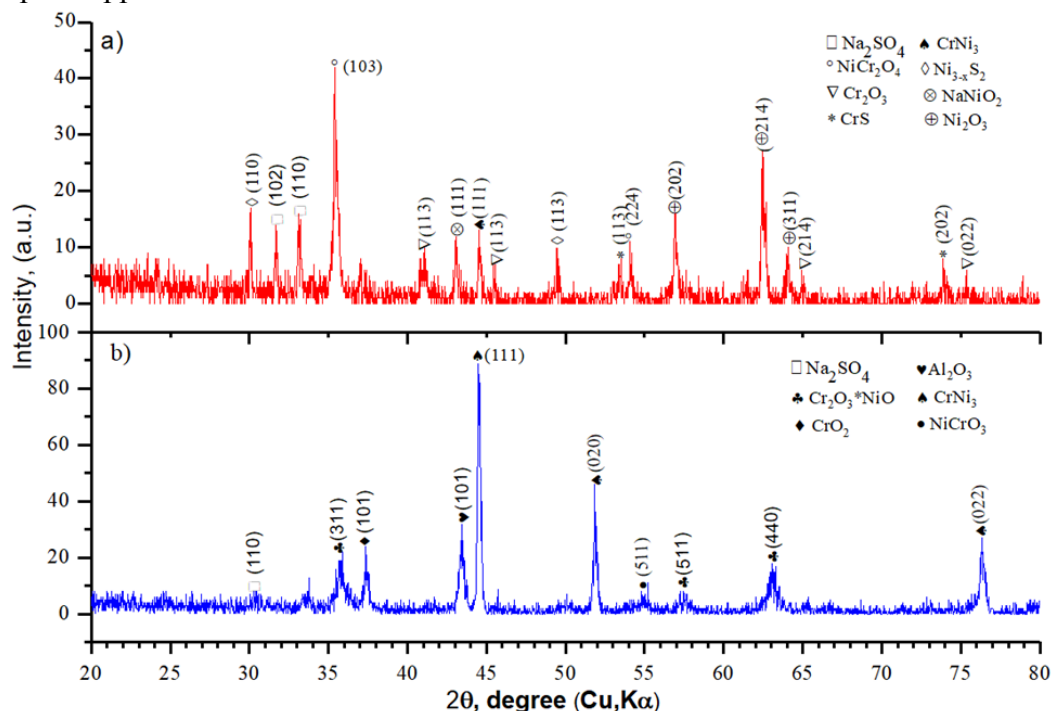
Нәтижелері және оларды талқылау. Ыстық коррозияға ұшыраған біртекті және градиентті Ni-Cr-Al детонациялық жабындарының беттік морфологиясы 2-суретте көрсетілген. Ni-Cr-Al біртекті детонациялық жабыны (сурет 2а) ыстық коррозияға сыналғаннан кейін жабын беті едәуір бұзылған. Үлкен қуыстар мен натрий негізіндегі фазалардың (мысалы, NaNiO_2) түзілу белгілері бар. Кабаттардың ажырау белгілері байқалып, тұздардың агрессивті әсерінен жабын құрылымы айтарлықтай бұзылған. Ал Ni-Cr-Al градиентті жабынында (сурет 2ә) құрылымдық тұрақтылықтың айтарлықтай сақталғанын көруге болады. Градиентті жабынның беткі кейбір аймақтарында оксид кабаттарының сақталғаны байқалады. Ал кей аймақтар да бұзылу белгілері болғанымен, коррозиялық процесстердің қарқыны біртекті жабынға қарағанда әлде қайда төмен. Бұл градиентті жабынның құрамдық ерекшеліктеріне байланысты.



2-сурет. Ыстық коррозияға ұшыраған біртекті (а) және градиентті (ә) Ni-Cr-Al детонациялық жабындарының беткі морфологиясы

Ыстық коррозияға сынақ жүргізуге дейін біртекті Ni-Cr-Al жабын CrNi_3 фазасынан тұрса, градиентті Ni-Cr-Al жабын CrNi_3 , Al және NiAl фазаларынан тұрды [5]. XRD нәтижелері $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaCl}$ агрессивті тұздарымен ыстық коррозияға ұшырағаннан кейін біртекті (2а-сурет) және градиентті (2б-сурет) Ni-Cr-Al жабындарындағы фазалық өзгерістерді анықтады. Екі жабын түрінде де жаңа фазалардың, мысалы, $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$, NiCr_2O_4 , NaNiO_2 және CrS пайда болуы тіркелді, бұл тотығу және сульфидтену процесстерін, әсіресе хромның әсерін көрсетеді. Біртекті Ni-Cr-Al жабынында натрий негізіндегі фазалардың, әсіресе NaNiO_2 , қарқындылығының

жоғары болуы жабынның деградацияға тезірек ұшырауын білдіреді. Ал градиентті Ni-Cr-Al жабынында CrNi_3 , NiCrO_3 , Cr_2O_3 және Al_2O_3 сияқты тұрақты фазалар байқалды, бұл фазалар жоғары термокоррозияға төзімділікті қамтамасыз етеді.



3-сурет. Ni-Cr-Al жабындарының ыстық коррозияға ұшырағаннан кейінгі рентген фазалық талдау нәтижесі: а) біртекті Ni-Cr-Al жабыны, б) градиентті Ni-Cr-Al жабыны

Қорытынды. Зерттеу нәтижелері градиентті Ni-Cr-Al жабындарының балқытылған Na_2SO_4 және NaCl әсерінен болатын жоғары температуралық коррозияға біртекті жабындарға қарағанда анағұрлым төзімді екенін көрсетті. Градиентті жабындардың жоғары тиімділігі олардың Cr_2O_3 және Al_2O_3 сияқты қорғаныш оксидтерін жақсырақ түзу қабілетіне байланысты. Ал біртекті жабындар айтарлықтай деградацияға ұшырап, қабаттардың ажырауы мен натрий негізіндегі коррозиялық фазалардың түзілуімен сипатталды. Бұл нәтижелер Ni-Cr-Al градиентті детонациялық жабындарын жоғары температура да агрессивті орталарда жұмыс жасайтын компоненттердің бетіне қорғаныш жабыны ретінде алуда перспективалы екенін көрсетеді.

Алғыс. Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің ғылыми зерттеулерін гранттық қаржыландыру шеңберінде орындалды AP22688426

Әдебиеттер тізімі

1. Yang, X., Peng, X., Xu, C., Wang, F. (2009). Electrochemical Assembly of Ni-xCr-yAl Nanocomposites with Excellent High-Temperature Oxidation Resistance. *Journal of the Electrochemical Society*, 156, 167.
2. Seraffon, M., Simms, N.J., Sumner, J., Nicholls, J.R. (2014). Oxidation Behaviour of NiCrAl and NiCoCrAl Bond Coatings Under Industrial Gas Turbine Conditions. *Oxidation of Metals*, 81, 203-215.
3. Makesh, R.A., Jayaganthan, R., Prakash, S. (2008). Evaluation of hot corrosion behaviour of HVOF sprayed NiCrAl coating on superalloys at 900 °C. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 524-533.
4. Ramesh, M.R., Medabalimi, S., Suresh, K.R., Durga, C.P., Shrishail, B.S. (2024). Cyclic Oxidation and Hot-Corrosion Behavior of HVOF-Sprayed NiCrAl Coating on Industrial Boiler Tube Steels. *JOM*, 76, 3172-3184.
5. Rakhadilov, B., Maulet, M., Abilev, M., Sagdoldina, Zh., Kozhanova, R. (2020). Structure and Tribological Properties of Ni-Cr-Al Based Gradient Coating Prepared by Detonation Spraying. *Coatings*, 11(2), 218.
6. Rakhadilov, B., Sulyubaeva, L., Maulet, M., Sagdoldina, Zh., Buitkenov, D., Issova, A. (2024). Investigation of High-Temperature Oxidation of Homogeneous and Gradient Ni-Cr-Al Coatings Obtained by Detonation Spraying. *Coatings*, 14, 11.
7. Ulianitsky, V.Y., Dudina, D.V., Shtertser, A., Smurov, I. (2019). Computer-controlled detonation spraying: Flexible control of the coating chemistry and microstructure. *Metals*, 12, 1244.
8. Jinang, S.M., Li, H.Q., Ma, J., Xu, C.Z., Gong, J., Sun, C. (2010). High temperature corrosion behaviour of a gradient NiCoCrAlYSi coating II: Oxidation and hot corrosion. *Corrosion Science*, 52(7), 2316-2322.

МРНТИ 29.19.16; 55.22.19

З.А. Сатбаева¹, А.Ж. Жасұлан², Н. Серікбекұлы³

Университет имени Шакарима города Семей, Инжиниринговый центр, г. Семей, Казахстан

¹ E-mail: satbaeva.z@mail.ru² E-mail: a.zhassulan@shakarim.kz*³ E-mail: nurzhan.serikbek@gmail.com

**ТiO₂ НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ӘРТҮРЛІ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРЫНЫҢ МИКРО ДОҒАЛЫҚ ТОТЫҒУ НӘТИЖЕСІНДЕ
АЛЫНҒАН ЖАБЫНДАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НАНОЧАСТИЦ ТiO₂ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ
THE IMPACT OF VARIOUS TIO₂ NANOPARTICLE CONCENTRATIONS ON THE PROPERTIES OF COATINGS PRODUCED BY
MICROARC OXIDATION**

Аңдатпа. Бұл зерттеу VT1-0 титан қорытпасы негізінде микродугалық тотығу әдісімен алынған жабындардың қасиеттеріне титан диоксиді нанобөлшектерінің әсерін зерттейді. Жұмыстың мақсаты – жабындардың механикалық, трибологиялық және коррозияға төзімділік қасиеттерін жақсарту үшін TiO₂ нанобөлшектерінің оңтайлы концентрациясын анықтау. Микродугалық тотығу процесі кезінде TiO₂ нанобөлшектері электролитке 0,1, 0,15 және 0,2 масс. % концентрацияларында қосылды. Рентгендік фазалық талдау анатаз және рутил фазаларының түзілгенін көрсетті, олардың шыңдарының қарқындылығы нанобөлшектердің концентрациясы артқан сайын жоғарылады. Сканерлеуші электронды микроскопия TiO₂ қосылған кезде жабындардың кеуектілігі мен біркелкі еместігі артатынын анықтады, бұл олардың жұмыс сипаттамаларын жақсартуға ықпал етуі мүмкін. Микроқаттылық сынақтары TiO₂ қосу жабынның қаттылығын арттыратынын көрсетті, ең жоғары мән 0,15 масс. % концентрациясында байқалды. Трибологиялық сынақтар үйкеліс коэффициентінің төмендеуін және нанобөлшектердің концентрациясы артқан сайын тозуға төзімділіктің жақсаруын растады. Коррозияға төзімділікті зерттеу нәтижелері TiO₂ нанобөлшектерінің жабынның коррозияға қарсы қасиеттерін айтарлықтай жақсартатынын, коррозиялық ток тығыздығын азайтып, коррозиялық потенциалды арттыратынын көрсетті. Бұл жақсартулар беткі морфологияның өзгеруімен және жабын құрылымындағы нанобөлшектердің біркелкі таралуымен түсіндіріледі. Осылайша, TiO₂ концентрациясын оңтайландыру жоғары өнімді микродугалық тотығу жабындарын жасау үшін маңызды фактор болып табылады, олар материалдардың жоғары сапалы қасиеттері талап етілетін салаларда қолдануға әлеуетті.

Түйін сөздер: микро доғалық тотығу, TiO₂ нанобөлшектері, титан, коррозияға төзімділік, микроқаттылық, трибология.

Аннотация. Это исследование посвящено влиянию наночастиц диоксида титана на характеристики покрытий, полученных методом микродугового оксидирования на титановом сплаве VT1-0. Цель работы — определить оптимальную концентрацию TiO₂-наночастиц для повышения механических, трибологических и коррозионных свойств покрытий. В процессе микродугового оксидирования в электролит добавляли TiO₂ в концентрациях 0,1; 0,15 и 0,2 мас.%. Рентгенофазовый анализ показал образование фаз анатаза и рутила, причем с увеличением содержания наночастиц интенсивность их пиков возрастала. Сканирующая электронная микроскопия выявила повышение пористости и неоднородности покрытий при введении наночастиц, что может положительно сказаться на их эксплуатационных характеристиках. Испытания на микротвердость продемонстрировали ее увеличение при добавлении TiO₂, с максимальным значением при концентрации 0,15 мас.%. Трибологические исследования подтвердили снижение коэффициента трения и улучшение износостойкости при увеличении содержания наночастиц. Коррозионные испытания показали, что TiO₂ значительно улучшает коррозионную стойкость покрытий, снижая плотность коррозионного тока и повышая коррозионный потенциал. Эти улучшения обусловлены измененной морфологией поверхности и равномерным распределением наночастиц в структуре покрытия. В итоге установлено, что правильный подбор концентрации TiO₂ является ключевым фактором в разработке высокоэффективных покрытий, применимых в отраслях, где важны повышенные эксплуатационные характеристики материалов.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, наночастицы TiO₂, титан, коррозионная стойкость, микротвердость, трибология.

Abstract. This study examines the effect of titanium dioxide nanoparticles on the properties of coatings produced by microarc oxidation on VT1-0 titanium alloy substrates. The research aims to determine the optimal concentration of TiO₂ nanoparticles to enhance the mechanical, tribological, and corrosion-resistant properties of the coatings. During the microarc oxidation process, TiO₂ nanoparticles were introduced into the electrolyte at concentrations of 0.1, 0.15, and 0.2 wt.%. X-ray diffraction analysis revealed the formation of anatase and rutile phases, with higher nanoparticle concentrations leading to increased peak intensities. Scanning electron microscopy demonstrated that the addition of TiO₂ nanoparticles increased the porosity and heterogeneity of the coatings, which may positively affect their performance. Microhardness tests showed an improvement with TiO₂ incorporation, reaching the highest value at 0.15 wt.%. Tribological tests confirmed a reduction in the friction coefficient and an improvement in wear resistance with increasing nanoparticle content. Corrosion tests indicated that TiO₂ significantly enhances the coatings' corrosion resistance by reducing corrosion current density and increasing corrosion potential. These improvements are attributed to the modified surface morphology and the uniform distribution of nanoparticles within the coating. Ultimately, the study establishes that optimizing TiO₂ concentration is crucial for developing high-performance microarc oxidation coatings, which have potential applications in industries requiring superior material properties.

Keywords: *microarc oxidation, TiO₂ nanoparticles, titanium, corrosion resistance, microhardness, tribological properties.*

Введение. Современная медицина и наука о биоматериалах предъявляют жесткие требования к качеству и долговечности медицинских имплантатов, особенно в области ортопедии и стоматологии. Такие имплантаты должны обладать высокой биосовместимостью, прочностью и устойчивостью к коррозии. Титан и его сплавы широко применяются в этой сфере благодаря сочетанию низкой плотности, высокой механической прочности и отличной биосовместимости [1, 2]. Однако, несмотря на эти преимущества, чистый титан и его сплавы характеризуются низкой износо- и коррозионной стойкостью [3], что ограничивает их долговременное использование в биомедицинских приложениях [4, 5].

Для повышения эксплуатационных характеристик титановых имплантатов применяются различные методы обработки поверхности. Одним из наиболее перспективных является микродуговое оксидирование (МДО), известное также как плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). Этот метод позволяет формировать керамические покрытия на титане, существенно улучшая его механические и коррозионные свойства. Хотя покрытия, полученные методом МДО, уже продвинулись в своем развитии, все еще остаётся необходимость в их усовершенствовании для медицинских имплантатов. Помимо этого, критически важно повысить коррозионную стойкость и трибологические характеристики, что способствует продлению срока службы имплантатов в организме человека. Исследования показывают, что добавление наночастиц TiO₂ в электролит во время МДО значительно улучшает свойства оксидных покрытий [6, 7].

Последние исследования подтверждают, что внедрение наночастиц способствует улучшению механических и трибологических характеристик покрытий [8, 9]. Важно отметить, что модификация материалов с помощью наночастиц играет ключевую роль во многих технологических процессах. Например, [10] продемонстрировали, что массовая концентрация наночастиц оксида алюминия оказывает значительное влияние на износ инструмента при токарной обработке титановых сплавов в условиях минимальной смазки. Их работа подчеркнула необходимость точного контроля дисперсии наночастиц для оптимизации рабочих характеристик и увеличения срока службы инструментов. В аналогичном исследовании [11] изучали влияние дисилицида молибдена (MoSi₂) на микроструктуру и поверхностные свойства сплава Ti-6Al-4V при микродуговом оксидировании. Они обнаружили, что введение MoSi₂ улучшает твердость, износостойкость и толщину покрытий. Эти результаты подтверждают, что добавление наночастиц и других модифицирующих агентов в процессе обработки поверхности может значительно повысить функциональные свойства материалов.

Среди различных наночастиц оксид титана (TiO₂) считается одним из наиболее перспективных материалов для включения в покрытия. Он обладает уникальными физико-химическими характеристиками, такими как высокая твердость, коррозионная стойкость и антимикробное действие. Исследования в области МДО показывают, что добавление TiO₂ в электролит положительно влияет на свойства покрытий. В частности, работа [12] подтверждает, что внедрение наночастиц TiO₂ повышает их твердость и износостойкость, а другие исследования [13, 14] указывают на улучшение коррозионной стойкости, что особенно важно для длительной эксплуатации имплантатов в агрессивных биологических средах.

Тем не менее, влияние различных концентраций TiO₂ на характеристики покрытий, полученных методом МДО, пока недостаточно изучено. Данное исследование направлено на восполнение этого пробела путем анализа влияния различных концентраций TiO₂ на микроструктурные и функциональные свойства покрытий.

Основная цель работы — улучшение характеристик покрытий, формируемых на титане методом МДО, путем их модификации наночастицами TiO₂. Ожидается, что результаты исследования будут способствовать дальнейшему развитию технологий создания медицинских имплантатов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Основываясь на предыдущих исследованиях авторов [15-16], в качестве основы покрытия был выбран титан, обладающий уникальными свойствами, такими как низкая плотность, высокая удельная прочность и термическая стабильность, что делает его востребованным в различных отраслях промышленности [1-3]. Оптимизация состава электролита и концентрации наночастиц TiO₂ позволит создать новые материалы, отвечающие современным требованиям. В конечном итоге, результаты этого исследования могут способствовать повышению качества медицинских имплантатов и других изделий, для которых критически важны надежность и долговечность.

Материалы и методы исследования. В данном эксперименте в качестве подложки использовались образцы титановый сплава ВТ1-0 размером 2х2х2 см. Формирование покрытий осуществлялось с

использованием импульсного источника питания-выпрямителя КР-НН-F-40А600V. Установка МДО включала программируемый импульсный источник питания, гальваническую охлаждающую ванну и комплект электродов. В состав стандартной системы МДО входят силовое оборудование, ванны для подготовки поверхности, обработки и промывки, а также дополнительное оборудование, такое как охлаждающие станции. Состав электролита был выбран с учетом предыдущих исследований и поставленных целей работы [15]. Для улучшения свойств покрытий в электролит были добавлены наночастицы TiO_2 различной концентрации, информация о которых также представлена в Таблице 1. Массовая доля наночастиц TiO_2 рассчитывалась относительно общей массы электролита (например, 0,1 мас.% означало добавление 0,5 г TiO_2 на 500 мл электролита). Образцы погружались в водный раствор электролита, после чего проводился процесс МДО.

Таблица 1. Состав покрытия и технологические параметры

№	Состав электролита	Частота	Напряжение	Плотность тока	Время
MAO	Na_2HPO_4 (5г), гидроксиапатит (ГА) (2г), KOH (2г)	100 Гц	300 В	0.13-0.17 А/см ²	600 сек
№1	MAO+ TiO_2 (0.1 wt%)				
№2	MAO+ TiO_2 (0.15 wt%)				
№3	MAO+ TiO_2 (0.2 wt%)				

Для обеспечения равномерного распределения наночастиц в растворе применялся ультразвуковой гомогенизатор, работающий на частоте 20 кГц в течение 15 минут. Это позволяло предотвратить агрегацию наночастиц и обеспечить их стабильность в растворе. Равномерное распределение TiO_2 критически важно для формирования однородного покрытия с улучшенными свойствами. Хорошо диспергированные наночастицы способствуют повышению механических и оптических характеристик покрытия, а также его фотокаталитической активности и устойчивости к загрязнению. Их внедрение в покрытие повышает шероховатость поверхности, износостойкость и твердость [20-22]. Анализ морфологии поверхности покрытий проводился с использованием растрового электронного микроскопа четвертого поколения TESCAN VEGA, оснащенного термоэлектронной вольфрамовой катодной пушкой. Фазовый состав покрытий изучался методом рентгеновской дифракции (XRD) с применением дифрактометра X-pertPRO. Шероховатость покрытий измерялась с применением профилометра NY2300 Anytester. Анализ твердости проводился с использованием системы FISCHERSCOPE HM2000 S в соответствии со стандартом DIN EN ISO 14577-1 при нагрузке 300 мН. Размер пор на поверхности оценивался с помощью SEM-изображений, а их анализ выполнялся в программном обеспечении ImageJ, которое вычисляло размер и объем пор на основе морфологических данных. Износостойкость покрытий оценивалась с помощью высокоточного трибометра Anton Paar. Для тестов использовалась методика «шар-диск», признанная стандартом для оценки коэффициента трения и износа. Условия испытаний включали нагрузку до 3 Н, скорость скольжения 2,5 см/с, радиус износной дорожки 2 мм, радиус контртела 3 мм. В качестве контртела использовался шар из нитрида кремния (Si_3N_4). Испытания на коррозионную стойкость проводились методом потенциодинамического поляризационного анализа с применением одноканального потенциостата-гальваностата CS300M. Образцы погружались в 3,5% раствор хлорида натрия (NaCl) при температуре около 25°C.

Результаты и их обсуждения. Результаты XRD-анализа трех покрытий, полученных методом МДО с различными концентрациями наночастиц TiO_2 , представлены на графике 1. В образцах №2 и №3 наблюдаются как анатазная, так и рутильная фазы, что подтверждается характерными пиками при 36° для анатаза и при 54° и 63° для рутила. Интенсивность этих пиков выше в образцах №2 и №3 по сравнению с образцом №1, что указывает на то, что увеличение концентрации наночастиц TiO_2 способствует усилению выраженности данных фаз на поверхности покрытия [23-24]. Несмотря на введение наночастиц TiO_2 , основной пик титана при 40° сохраняется во всех образцах, что подтверждает неизменность титановой основы. Усиление пиков анатаза и рутила в образцах №2 и №3 свидетельствует об улучшении свойств покрытия, таких как коррозионная стойкость и твердость. Кроме того, возросший уровень фонового шума в образце №3 отражает влияние повышенной концентрации наночастиц TiO_2 .

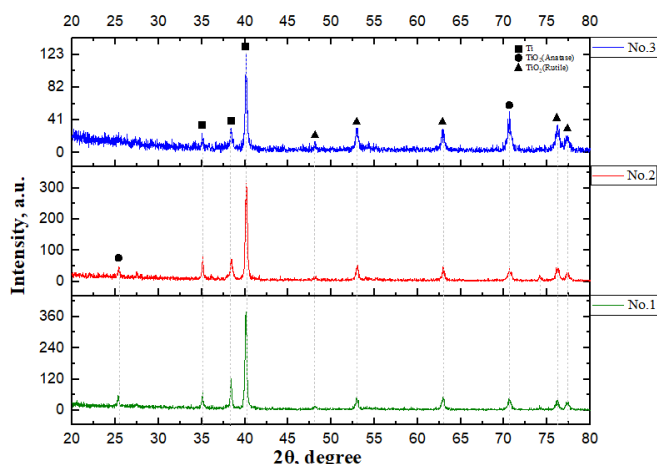


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов с различной концентрацией наночастиц

На рисунке 2 представлены изображения покрытий, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (SEM).

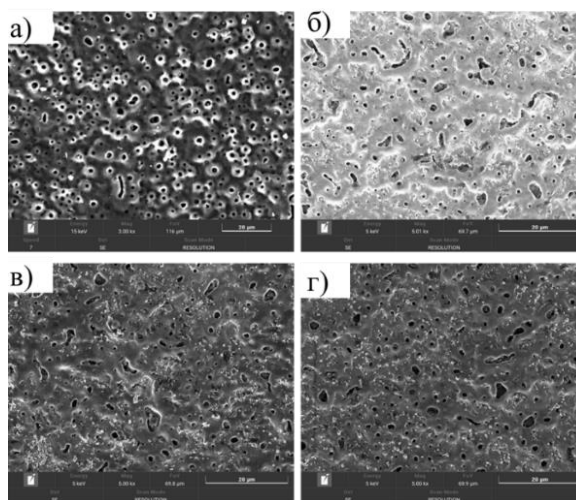


Рисунок 2. Микроструктура поверхности МДО-покрытий: (а) образец МДО, (б) №1, (в) №2, (г) №3

На рисунке 2а [15] показано покрытие, сформированное методом МДО без добавления наночастиц TiO_2 . Оно характеризуется относительно выпуклой поверхностью, в отличие от более текстурированных покрытий на рисунках 2б, 2в и 2г, где введение наночастиц привело к увеличению структурной неоднородности поверхности. В частности, на рисунке 2а видно, что поверхность покрытия остается шероховатой и неравномерной, без дополнительных структур. Добавление наночастиц TiO_2 способствует более равномерному распределению пор и дефектов на поверхности покрытия, что может улучшать его фотокаталитические свойства и коррозионную стойкость [17,18-23]. На рисунке 2б можно наблюдать увеличение количества и размеров пор по сравнению с рисунком 2а, а также появление небольших светлых точек, свидетельствующих о включении наночастиц TiO_2 в покрытие. На рисунке 2в отмечается еще большее увеличение пористости и количества ярких пятен, представляющих собой наночастицы TiO_2 , что делает структуру покрытия более сложной и неоднородной, потенциально улучшая его механические и функциональные свойства [19]. На рисунке 2г наночастицы уже явно заметны и равномерно распределены по поверхности, что указывает на их успешную дисперсию и интеграцию в покрытие. В целом, SEM-анализ подтверждает, что добавление наночастиц TiO_2 в процессе МДО оказывает значительное влияние на морфологию и свойства покрытия. Введение TiO_2 привело к снижению шероховатости поверхности по сравнению с покрытиями, полученными без наночастиц. Измерения шероховатости, выполненные на верхней части образцов, показали, что образец №1, несмотря на меньшую концентрацию TiO_2 , продемонстрировал наиболее гладкую поверхность. Это можно объяснить более равномерным распределением наночастиц, что способствует уменьшению неровностей на поверхности. Данный эффект согласуется с предыдущими исследованиями [24], согласно которым наночастицы улучшают распределение материала, заполняя дефекты поверхности и обеспечивая более гладкое покрытие. В то же время, более высокие концентрации TiO_2 (образцы №2 и

№3) привели к увеличению текстурированности покрытия и росту пористости. Связь между концентрацией наночастиц и шероховатостью поверхности подчеркивает важность их дисперсии для достижения требуемых свойств покрытия, особенно при необходимости снижения коэффициента трения или повышения коррозионной стойкости. Значения шероховатости поверхности приведены в таблице 2. Хотя в образце №1 концентрация TiO_2 была наименьшей, его более гладкая поверхность объясняется равномерным распределением наночастиц, предотвращающим их избыточную агрегацию, которая могла бы привести к увеличению шероховатости.

Результаты, представленные в таблице 2, демонстрируют значительное влияние наночастиц TiO_2 на свойства покрытий. Все образцы с добавлением наночастиц TiO_2 обладали более высокой микротвердостью по сравнению с покрытиями, полученными только методом МДО, при этом наибольшая микротвердость наблюдалась у образца №2. Установлено, что введение наночастиц TiO_2 способствует улучшению механических характеристик покрытий [22, 25], а также повышает их коррозионную стойкость [26]. Кроме того, увеличение концентрации наночастиц TiO_2 приводило к увеличению среднего размера пор. Это связано с тем, что присутствие наночастиц способствует образованию дополнительных центров кристаллизации, что, в свою очередь, приводит к формированию более крупных пор [27].

Таблица 2. Свойства полученных покрытий

Наименование	MAO	№1	№2	№3
Шероховатость, мкм	3,24±0,9	2,24±1,2	2,73±1,3	2,29±0,7
Микротвердость, HV	327,8±2,8	346,6±2,3	378,8±2,1	370,3±2,6
Средний размер пор, мкм	2,21	4,86	7,6	9,7
Процент пористости, %	9,5	12,3	14,8	17,1

Снижение шероховатости поверхности, увеличение микротвердости, среднего размера пор и процентного содержания пористости указывают на улучшенные функциональные характеристики покрытий. Эти изменения напрямую связаны с ранее описанными морфологическими особенностями. Введение наночастиц TiO_2 способствует формированию покрытий с улучшенными механическими и защитными свойствами, что делает их перспективными для различных промышленных применений.

На рисунке 3 представлена зависимость коэффициента трения (μ) от пройденного расстояния (м) для четырех образцов.

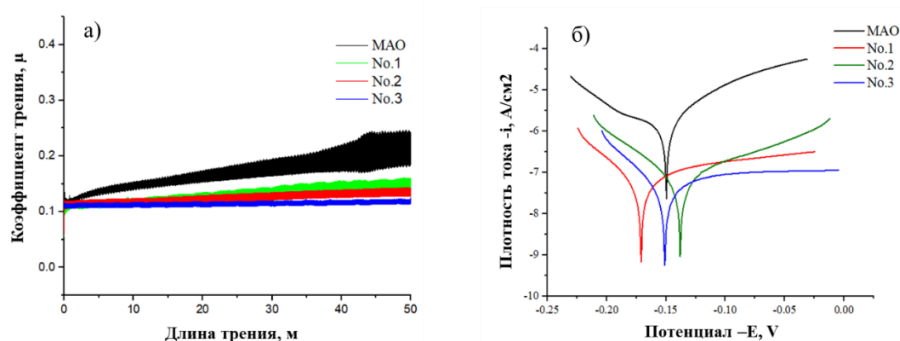


Рисунок 3. Трибологические и электрохимические свойства покрытий, полученных методом микродугового оксидирования

Для покрытия без наночастиц коэффициент трения значительно возрастает с увеличением расстояния, достигая примерно 0,35–0,4 к концу испытаний, что указывает на снижение трибологических характеристик. В отличие от него, образцы с добавлением наночастиц TiO_2 демонстрируют стабильный и более низкий коэффициент трения (около 0,1–0,15) на протяжении всего эксперимента. Введение 0,1 мас.% наночастиц TiO_2 значительно улучшает трибологические свойства покрытия, поддерживая коэффициент трения на уровне 0,1. Увеличение концентрации до 0,15 мас.% дополнительно снижает коэффициент трения по сравнению с образцом №1, однако он остается немного

выше, чем у образца №2, находясь в диапазоне 0,1–0,15. Дальнейшее повышение концентрации TiO_2 не оказывает значительного влияния на трибологические свойства покрытий. Эти результаты подтверждают, что наночастицы TiO_2 влияют на морфологию поверхности, следовательно, и на трибологические характеристики. Более гладкая и однородная поверхность с меньшей шероховатостью и увеличенной пористостью способствует снижению и стабилизации коэффициента трения [17, 28].

На рисунке 3б представлены поляризационные кривые для четырех различных образцов покрытий, используемые для оценки их коррозионных свойств. Результаты, полученные на основе этих поляризационных кривых, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Электрохимические данные образцов

№	$-E_{\text{corr}}$ (mB)	I_{corr} (A/cm ²)	r_{corr} (mm/a)	Наклоны Тафеля (mB)	
				ba	bc
MAO	149,79	6,495E-06	0,055186	112,51	2704,8
№1	171,02	1,1356E-07	0,00096493	321,7	61,856
№2	138,05	8,6833E-08	0,0007378	104,27	56,784
№3	151,02	9,186E-08	0,00078051	1435,7	59,534

Образец без наночастиц TiO_2 демонстрирует наиболее отрицательный коррозионный потенциал, что указывает на его наибольшую склонность к коррозии. В то же время покрытия, содержащие наночастицы TiO_2 (образцы №1, №2 и №3), обладают более положительными коррозионными потенциалами и меньшими значениями коррозионного тока, что свидетельствует о повышенных антикоррозионных свойствах. Улучшенная коррозионная стойкость связана с ранее описанными морфологическими изменениями. Высокая пористость и равномерное распределение наночастиц TiO_2 способствуют снижению контакта между окружающей средой и поверхностью покрытия, что уменьшает скорость коррозии [29]. Кроме того, измененная морфология покрытия повышает его защитные свойства.

Результаты исследования показывают, что образец №3 обладает наилучшей коррозионной стойкостью среди всех образцов, что подтверждается его наименьшей плотностью коррозионного тока и наличием пассивирующей области. Несмотря на то что метод МДО традиционно используется для повышения износостойкости, в отсутствие наночастиц он оказывается менее эффективным в защите от коррозии в условиях испытаний. На основании трибологических испытаний, анализа SEM и коррозионных тестов образец №2 с концентрацией наночастиц TiO_2 0,15 мас.% продемонстрировал наилучший общий результат. Несмотря на увеличение размеров и объема пор, что обычно снижает коррозионную стойкость, равномерное распределение наночастиц TiO_2 , способствовало улучшению антикоррозионных свойств.

Заключение. В данном исследовании проанализированы покрытия, сформированные методом МДО с различным содержанием наночастиц TiO_2 . Установлено, что:

1. С увеличением концентрации наночастиц TiO_2 покрытие становится более пористым и гетерогенным. Наночастицы способствуют формированию смешанных фаз анатаза и рутила, улучшая морфологические характеристики покрытия.

2. Добавление TiO_2 повышает микротвердость покрытий, максимальные значения достигаются при концентрации 0,15 мас.%. Также наблюдается улучшение трибологических свойств, включая снижение коэффициента трения и повышение износостойкости.

3. Включение наночастиц TiO_2 значительно улучшает антикоррозионные свойства покрытий за счет снижения коррозионного тока и увеличения коррозионного потенциала.

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта гранатового финансирования Комитета науки МНВО РК BR24992870 «Обеспечение устойчивого развития машиностроительной отрасли Казахстана на основе разработки, научного обоснования и реализации промышленных технологий инженерии поверхности».

Список литературы

1. Sarraf M., Rezvani Ghomi E., Alipour S., Ramakrishna S., Liana Sukiman N. A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications // Bio-Design and Manufacturing. 2021. Т. 5. С. 371–395.

2. Kaur M., Singh K. Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications // *Materials Science and Engineering C*. 2019. T. 102. C. 844-862.
3. Zhang L.C., Chen L.Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect // *Advanced Engineering Materials*. 2019. T. 21, № 4. C. 1801215.
4. Khorasani A.M., Goldberg M., Doeven E.H., Littlefair G. Titanium in biomedical applications—properties and fabrication: a review // *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2015. T. 5, № 8. C. 593-619.
5. Marin E., Lanzutti A. Biomedical applications of titanium alloys: a comprehensive review // *Materials*. 2024. T. 17, № 1. C. 114.
6. Wang Y., Yu H., Chen C., Zhao Z. Review of the biocompatibility of micro-arc oxidation coated titanium alloys // *Materials & Design*. 2015. T. 85. C. 640-652.
7. Li L., Zhang M., Li Y., Zhao J., Qin L., Lai Y. Corrosion and biocompatibility improvement of magnesium-based alloys as bone implant materials: a review // *Regenerative Biomaterials*. 2017. T. 4, № 2. C. 129-137.
8. Yazici M., Gulec A.E., Gurbuz M., Gencer Y., Tarakci M. Biodegradability and antibacterial properties of MAO coatings formed on Mg-Sr-Ca alloys in an electrolyte containing Ag doped hydroxyapatite // *Thin Solid Films*. 2017. T. 644. C. 92-98.
9. Shokouhfar M., Allahkaram S.R. Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles // *Surface & Coatings Technology*. 2019. T. 291. C. 396-405.
10. Lu X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review // *Surface & Coatings Technology*. 2016. T. 307. C. 1165-1182.
11. Fattah-alhosseini A., Molaei M., Attarzadeh N., Babaei K., Attarzadeh F. On the enhanced antibacterial activity of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings that incorporate particles: A review // *Ceramics International*. 2020. T. 46, № 13. C. 20587-20607.
12. Szczotkarz N., Adamczuk K., Dębowski D., Gupta M.K. Influence of Aluminium Oxide Nanoparticles Mass Concentrations on the Tool Wear Values During Turning of Titanium Alloy under Minimum Quantity Lubrication Conditions // *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2024. T. 18, № 1. C. 76-88.
13. Kadhim N.F., Haleem A.H., Awad S.H. Modification of Microstructure and Surface Properties of Ti-6Al-4V Alloy by Molybdenum Disilicide Particles Using Micro-Arc Oxidation Process // *Advances in Science and Technology Research Journal*. 2024. T. 18, № 2. C. 374-384.
14. Lua X., Mohedano M., Blawert C., Matykina E., Arrabal R., Kainer K.U., et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review // *Surface & Coatings Technology*. 2016. T. 307. C. 1165–1182.
15. Rakhadilov B., Zhassulan A., Baizhan D., Shynarbek A., Ormanbekov K., Aldabergenova T. The effect of the electrolyte composition on the microstructure and properties of coatings formed on a titanium substrate by microarc oxidation // *AIMS Materials Science*. 2024. T. 11, № 3. C. 547–564.
16. Bayatanova L., Zhassulankyzy A., Magazov N., Rakhadilov B., Muktanova N., Uazyrkhanova G.K. Effect of plasma-electrolytic oxidation on mechanical properties of titanium coatings // *Bulletin of the Karaganda University. Physics Series*. 2023. T. 111, № 3. C. 65–74.
17. Qin H., Chen L., Yu X., Wu M., Yan Z. Preparation and photocatalytic performance of ZnO/WO₃/TiO₂ composite coatings formed by plasma electrolytic oxidation // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. T. 29. C. 2060–2071.
18. Zhang J., Jian Z., Jiang M., Peng B., Zhang Y., Wu Z. Influence of dispersed TiO₂ nanoparticles via steric interaction on the antifouling performance of PVDF/TiO₂ composite membranes // *Membranes*. 2022. T. 12, № 11. C. 1118.
19. Chen Y., Renner P., Liang H. Dispersion of nanoparticles in lubricating oil: A critical review // *Lubricants*. 2019. T. 7, № 1. C. 7.
20. Molaei M., Fattah-alhosseini A., Nouri M., Mahmoodi P., Nourian A. Incorporating TiO₂ nanoparticles to enhance corrosion resistance, cytocompatibility, and antibacterial properties of PEO ceramic coatings on titanium // *Ceramics International*. 2022. T. 48, № 14. C. 21005–21024.
21. Mashtalyar D., Imshinetskiy I., Nadaraia K., Gnedenkov A., Suchkov S., Opra D. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023. T. 11, № 2. C. 735–752.
22. Wang P., Wei X., Cao W., Tang Y., Wang Y., Gong Z. Effect of TiO₂ nanoparticles on the characteristics of MAO coatings // *International Journal of Electrochemical Science*. 2019. T. 14, № 9. C. 9311–9325.
23. Li W., Gao J., Ma Y., Zheng K., Zhi J., Xin Y. Undoped and diamond-doped MAO coatings prepared on Ti6Al4V: Microstructure, wear, corrosion, and biocompatibility properties // *Surface and Coatings Technology*. 2023. T. 458. C. 129340.
24. Shokouhfar M., Allahkaram S.R. Effect of incorporation of nanoparticles with different composition on wear and corrosion behavior of ceramic coatings developed on pure titanium by micro arc oxidation // *Surface and Coatings Technology*. 2017. T. 309. C. 767–778.
25. Xu G., Shen X. Fabrication of SiO₂ nanoparticles incorporated coating onto titanium substrates by the micro arc oxidation to improve the wear resistance // *Surface and Coatings Technology*. 2019. T. 364. C. 180–186.
26. Wu M., Jiang F. Effect of SiC addition in electrolyte on the microstructure and tribological properties of micro-arc oxidation coatings on Al-Mg-Sc alloy // *Surface Topography: Metrology and Properties*. 2021. T. 9, № 3. C. 035043.
27. Ghafarzadeh M., Kharaziha M., Atapour M., Heidari P. Copper-chitosan nanoparticles incorporated PGS/MAO bilayer coatings for potential cardiovascular application // *Progress in Organic Coatings*. 2023. T. 174. C. 107269.
28. Nadimi M., Dehghanian C. Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti–6Al–4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution // *Ceramics International*. 2021. T. 47, № 23. C. 33413–33425.
29. Chen W., Huang S., Chu Y., Yang S., Cheng I., Jian S. Effect of TiO₂ nanoparticles on the corrosion resistance, wear, and antibacterial properties of microarc oxidation coatings applied on AZ31 magnesium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2024. T. 476. C. 130238.

МРНТИ 55.22.19

Д.Э. Балтабаева, Б.С. Қалдар, Ш.Ш. Абдурахманова

Международный казахско-турецкий университет им. Ходжи Ахмеда Ясави, г. Туркестан, Казахстан

¹E-mail: dilnoza.baltabayeva@ayu.edu.kz*²E-mail: shakhnoza.abdurakhmanova@ayu.edu.kz³E-mail: Berik2002Berik@gmail.com

**HVOF ӘДІСІМЕН ТҮНДІРЫЛҒАН $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
МЕН МОРФОЛОГИЯСЫНА ШОЛУ
REVIEW OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES, MORPHOLOGY OF COMPOSITE $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ COATINGS
SPUTTERED BY HVOF METHOD
ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$,
НАПЫЛЯЕМЫХ МЕТОДОМ HVOF**

Аңдатпа. Бұл жұмыста $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ жабындарының морфологиялық сипаттамаларына және олардың үйкеліс коэффициентіне жоғары жылдамдықты оттегі-отын бұрку (HVOF) параметрлерінің әсері талданған. Микроқұрылымның қалыптасуы, оның ішінде тығыздық, кеуектілік, жабысқақ беріктік және жабынның өнімділік қасиеттеріне әсер ететін карбидтік фазалардың таралуы қарастырылады. Тозуға төзімділік механизміне, шаршау бұзылу процестеріне және олардың жабынның морфологиясымен байланысына ерекше назар аударылады. Әртүрлі жұмыс жағдайларындағы $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ жабындарының үйкеліс коэффициенті, оның ішінде температураның, жүктеменің және бұрку режимінің әсері талданады. Оксидті қабаттардың түзілу процестері және олардың жоғары температурадағы үйкеліс кезіндегі үйкеліс коэффициентінің өзгеруіне әсері қарастырылады. Қаптаманың тозуға төзімділігінің оның құрылымы мен фазалық құрамына тәуелділігі, сондай-ақ ұзақ мерзімді пайдалану жағдайында үйкеліс коэффициентін төмендетуге термиялық тұрақтылықтың әсері анықталады.

Кілт сөздер: HVOF әдісі, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ жабындары, физикалық-механикалық қасиеттері, SEM, ыстыққа төзімділік.

Abstract. In this paper, the influence of high-velocity oxygen-fuel spraying (HVOF) parameters on the morphological characteristics of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings and their friction coefficient is analyzed. The formation of the microstructure, including density, porosity, adhesive strength and distribution of carbide phases affecting the performance properties of the coating is considered. Particular attention is paid to the mechanism of wear resistance, fatigue failure processes and their relationship with the morphology of the coating. The friction coefficient of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings under various operating conditions is analyzed, including the effect of temperature, load and spraying mode. The processes of formation of oxide layers and their effect on the change in the friction coefficient during high-temperature friction are considered. The dependence of the wear resistance of the coating on its structure and phase composition, as well as the effect of thermal stability on reducing the friction coefficient under long-term operation conditions are determined.

Key words: HVOF method, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings, physical and mechanical properties, SEM, heat resistance.

Аннотация. В данной работе проводится анализ влияния параметров высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF) на морфологические характеристики покрытий $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ и их коэффициент трения. Рассматривается формирование микроструктуры, включая плотность, пористость, адгезионную прочность и распределение карбидных фаз, влияющих на эксплуатационные свойства покрытия. Особое внимание уделяется механизму износостойкости, процессам усталостного разрушения и их связи с морфологией покрытия. Анализируется коэффициент трения $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ покрытий в различных условиях эксплуатации, включая влияние температуры, нагрузки и режима напыления. Рассматриваются процессы формирования оксидных слоев и их влияние на изменение коэффициента трения при высокотемпературном трении. Определяется зависимость износостойкости покрытия от его структуры и фазового состава, а также влияние термической стабильности на снижение коэффициента трения в условиях длительной эксплуатации.

Ключевые слова: метод HVOF, покрытия $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, физико-механические свойства, SEM, термостойкость.

Введение. Современные достижения в области поверхностной инженерии привлекают значительное внимание благодаря улучшению функциональных характеристик материалов, их устойчивости к агрессивным средам и механическим нагрузкам [1-2]. Одним из приоритетных направлений является разработка композиционных покрытий, обладающих высокой износо- и коррозионной стойкостью, что особенно актуально для эксплуатации в экстремальных условиях [3].

Технологии термического напыления, включая HVOF, кислородно-топливное, плазменно-дуговое и электродуговое напыление, широко применяются для повышения эксплуатационных свойств материалов [4]. Эти методы формируют износостойкие покрытия с высокой адгезией и плотностью, защищая поверхности от абразивного износа. Термическое напыление обеспечивает прочное сцепление покрытия с подложкой за счет нагрева и ускоренного переноса частиц в газовом потоке. Технология востребована в авиации, энергетике, металлургии и машиностроении, продлевая срок службы конструктивных элементов [6-7]. В ядерной энергетике разработана защитных покрытий для сплавов критически

важна для предотвращения водородопроницаемости и окисления, что повышает их долговечность [8-9]. Композиционные металлокерамические покрытия формируют стабильный барьер, минимизируя деградацию материала в условиях высоких температур и радиации [10].

Сплавы на основе циркония демонстрируют низкое сечение поглощения тепловых нейтронов и высокую коррозионную стойкость, однако подвержены охрупчиванию и окислению при температурах выше 1204 °С, что может привести к выделению водорода и риску взрыва [11-12]. Радиационное набухание, окисление и гидрогенизация являются ключевыми факторами деградации циркониевых сплавов [13-14].

Для повышения стойкости разрабатываются металлокерамические и хромовые покрытия, обеспечивающие защиту от коррозии, водородопроницаемости и износа [15]. Применение хромовых покрытий с тугоплавким подслоем значительно снижает степень окисления, водородопоглощения и износа при высоких температурах, повышая надежность оболочек твэлов [16-17].

Материалы и методы исследования. Проведенные исследования показали, что используемые режимы напыления обеспечивают плотное и однородное покрытие толщиной 75–110 мкм (Рисунок 1). Покрытия равномерно распределены, без столбчатой структуры и отслоений, что подтверждает их адгезионные свойства. Элементный анализ выявил присутствие Cr, Ni, C и O, с содержанием Cr от 17,03 до 83,84 ат.%, Ni - 44,83–78,50 ат.%, C - 0,58 - 7,04 ат.% и O - 3,45-9,13 ат.%. В области 1 преобладает Cr (60 ат.%), в области 2 - Ni (25 ат.%) и C (5 ат.%). Присутствие кислорода связано с реакцией материала с воздухом во время напыления. Энергодисперсионный анализ подтвердил последовательность слоев металлического покрытия [18].

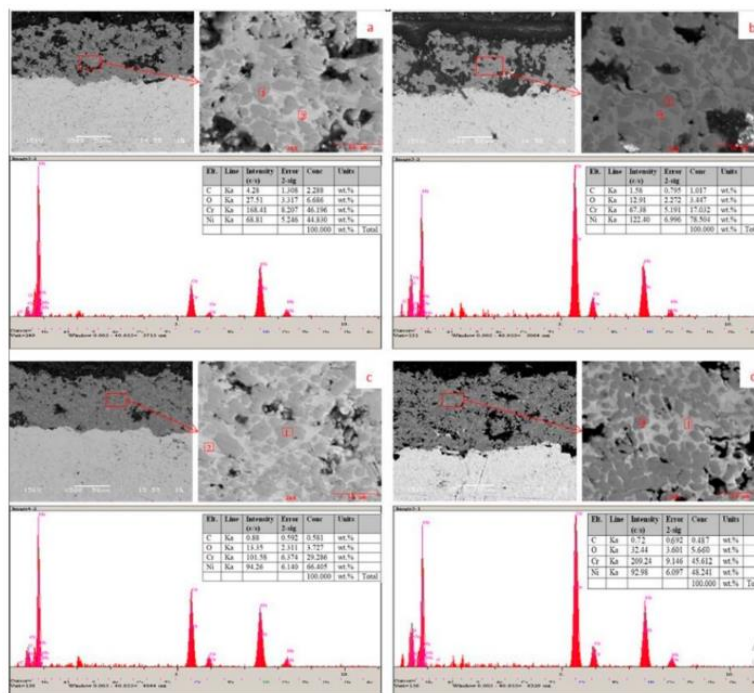


Рисунок 1. СЭМ-изображение и EDX-анализ морфологии поперечного сечения покрытий $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (a–d) [18]

Кашпарова и др. изучали абразивную стойкость $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ в условиях низкого и высокого напряжения с оксидом алюминия в качестве абразива и нагрузкой 22 Н. При высоком напряжении скорость износа $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ составила $5,54 \times 10^{-2} \text{ мм}^3/\text{м}$, что выше, чем у WC-Co ($2,23 \times 10^{-2} \text{ мм}^3/\text{м}$). При низком напряжении разница была еще больше: $8,72 \times 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{м}$ против $1,80 \times 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{м}$. Поверхность $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ при низком напряжении была гладкой, с равномерным износом фаз, тогда как при высоком напряжении наблюдались пластическая деформация, глубокие царапины и механическое смешивание абразивных частиц [19]. SEM-микрофотографии поперечного сечения (Рисунок 2) показали, что все три покрытия имеют схожую пористую микроструктуру: карбиды хрома равномерно распределены в матричной фазе, а толщина покрытий составляет ~150 мкм. В покрытиях отсутствуют трещины, а поры представлены двумя типами: одиночные и равномерно распределенные [20]. Покрытие В оказалось наиболее плотным и с минимальной пористостью среди трех образцов.

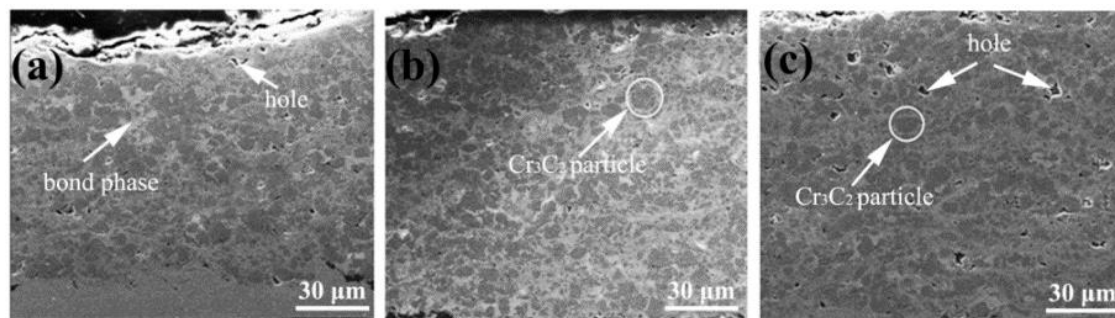


Рисунок 2. SEM micrographs of the three coatings (a) coating-A, (b) coating-B, (c) coating-C [20]

Shi C. и др. изучали наномодифицированные мультимодальные и обычные покрытия $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, нанесенные на медный кристаллизатор методом HVOF. Наномодифицированные частицы формируют трехслойную структуру с металлической связующей оболочкой. Мультимодальные покрытия обладают высокой плотностью ($0,3 \pm 0,12\%$), однородностью, увеличенной микротвердостью (985,85 против 837,19 $\text{HV}_{0.3}$) и адгезионной прочностью (75,32 против 45,59 МПа). Они превосходят традиционные хромовые покрытия по долговечности и экологической безопасности, что делает их перспективной альтернативой [21].

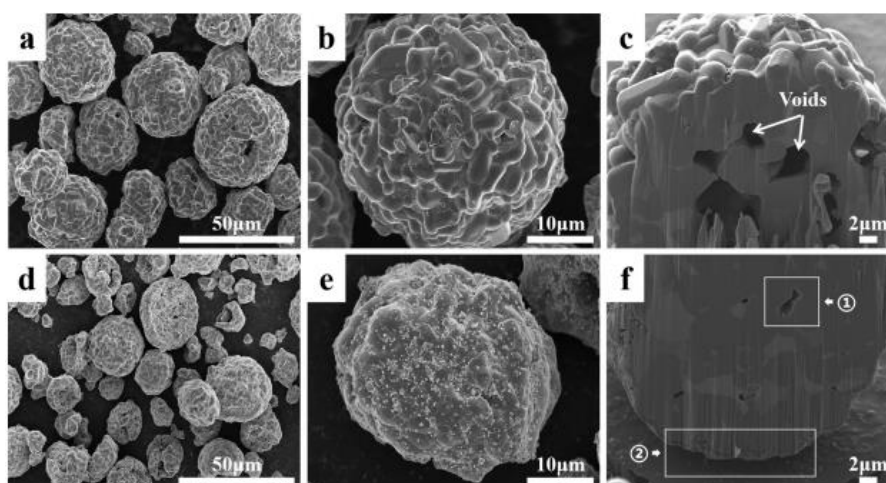


Рисунок 3. СЭМ-изображения порошков $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$: (a, b, c) CP; (d, e, f) MP [21]

На рисунке 3 представлены микрофотографии СЭМ исходных порошков $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$. CP (обычные порошки $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (Chongyi ZhangYuan Tungsten Co., Ltd.)) обладает сферической морфологией (рисунке 3a), обеспечивающей хорошую текучесть при HVOF, в то время как MP (наномодифицированные мультимодальные порошки $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (Fujian Dilon Innovation Development Co., Ltd.)) состоит из дисковых агломератов (рисунке 3d) с мелкозернистой структурой (рисунке 3e). Поперечные сечения показывают, что CP содержит пустоты (рисунке 3c), тогда как MP имеет плотную микроструктуру с наноразмерными зернами карбида в металлической связке (рисунке 3f). Внешний слой MP покрыт оболочкой из NiCr толщиной 0,5–1 мкм (прямоугольник ②, рисунок 3f) [21].

Irfan, Hu и др. исследовали морфологию обычного и наномодифицированного мультимодального покрытий $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ после лазерной наплавки (рисунке 4). Поверхность обычного покрытия неровная из-за низкого содержания NiCr (рисунке 4a, b), что вызвано неравномерной усадкой жидкой адгезионной фазы после затвердевания. Частицы Cr_3C_2 частично расплавлены и равномерно распределены в связующей фазе, наблюдаются агрегаты карбидных частиц. В наномодифицированном покрытии (рисунке 4c, d) формируются структуры ядро–оболочка $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ и композитная связующая фаза. Добавление оксидов редкоземельных металлов, таких как Ce (рисунке 4b), способствует измельчению зерна и повышению износостойкости. Благодаря наличию микронных, субмикронных и наночастиц Cr_3C_2 , связанных фазой NiCr, плотность покрытия увеличивается [22].

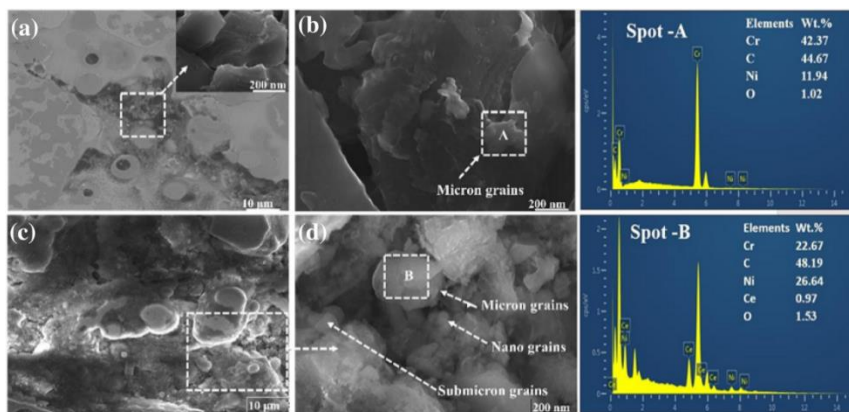


Рисунок 4. Снимки SEM верхней поверхности покрытий $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$: а) вид обычного покрытия, б) вид обычных покрытий при большем увеличении, в) наномодифицированное мультимодальное, д) вид наномодифицированного мультимодального при большем увеличении [22]

Различия в свойствах $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ покрытий связаны с методом напыления, морфологией порошков и режимами обработки. HVOF обеспечивает высокую плотность, низкую пористость и равномерное распределение фаз, повышая износостойкость и адгезию. Лазерная наплавка формирует ядро-оболочечные структуры, улучшая твердость и износостойкость.

Трибологические характеристики. Исследование показало, что HVOF-покрытие $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ на сером чугуна значительно повышает износостойкость. При составе 80% Cr_3C_2 и 20% NiCr твердость покрытия составила 1410 HV, что в 3,5 раза превышает твердость непокрытого образца (410 HV). Покрытие с 75% Cr_3C_2 и 25% NiCr также показало высокую твердость (1350 HV). Испытания на износ методом «штифт-на-диске» выявили, что оба состава снижают коэффициент трения и скорость износа по сравнению с серым чугуном, причем покрытие с 80% Cr_3C_2 и 20% NiCr продемонстрировало лучший результат благодаря высокому содержанию карбидов. Вывод: HVOF-покрытие с составом 80% Cr_3C_2 и 20% NiCr эффективно снижает износ и трение, что делает его подходящим для защиты движущихся частей [23].

В таблице 1 представлен сравнительный анализ коэффициента трения покрытий в зависимости от температуры и различных значений нагрузки, полученных различными методами нанесения.

Таблица 1. Сравнительный анализ коэффициента трения покрытий в зависимости от температуры.

№	Авторы	Метод	Покрытие	Нагрузка (N)	Коэффициент трения (f)/T, °C	ссылки
1	Shunmuga Priyan и др.	HVOF	80% Cr_3C_2 +20%NiCr	10	0.2018	[23]
				20	0.2155	
				30	0.2346	
			75% Cr_3C_2 +25%NiCr	10	0.2161	
				20	0.2341	
				30	0.2516	
2	Pankaj Chhabra и др.	APS	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	25	0.63 (RT)	[24]
					0.37 (400° C)	
					0.43 (800° C)	
				50	0.51 (RT)	
					0.36 (400° C)	
					0.41 (800° C)	

3	Li W.и др.	HVOF	CrN	316	0.6 (25° C)	[25]
					0.6-0.2 (150° C)	
					0.4 (350° C)	
					0.3 (550° C)	
			CrN/Cr ₃ C ₂ -NiCr	316	0.6 (25° C)	
					0.3 (150° C)	
					0.4 (350° C)	
					0.3 (550° C)	
4	Rakhadilov B и др.	HVOF	86WC-10Co-4Cr	-	0.488 - 0.463	[26]
5	Huang, C.и др.	APS	NiCr/(Cr ₃ C ₂ -BaF ₂ -CaF ₂)	-	0.8-0.25 (0-800° C)	[27]
6	Chhabra, P.и др.	APS	Cr ₃ C ₂ -NiCr	25	0.59 (RT)	[28]
					0.39 (400° C)	
					0.42 (400° C)	
				50	0.58 (RT)	
					0.34 (400° C)	
					0.38 (400° C)	

Различия в свойствах Cr₃C₂ -NiCr покрытий обусловлены составом порошка, методом нанесения, термообработкой и условиями испытаний. HVOF-покрытия (80% Cr₃C₂, 20% NiCr) обеспечивают максимальную твердость (1410 HV) и минимальный коэффициент трения благодаря высокому содержанию карбидов. Порошки Woka 7302 формируют более плотную микроструктуру, чем Praxair 1375. HVOF-покрытия демонстрируют лучшую износостойкость при высоких нагрузках, HVOF — при мягких условиях. Соотношение O₂/H₂ и расстояние напыления влияют на механические свойства и износостойкость. Выбор оптимального покрытия зависит от условий эксплуатации и параметров нанесения.

Заключение. В заключении можно сказать что, проведенный анализ показал, что параметры HVOF оказывают значительное влияние на механические и термические свойства покрытия Cr₃C₂-NiCr. Оптимизация режима напыления позволяет управлять плотностью, пористостью, адгезией и микротвердостью покрытия, что определяет его эксплуатационные характеристики. Cr₃C₂ -NiCr покрытия, полученные методом HVOF, обладают высокой плотностью, низкой пористостью и хорошей адгезией. Их микроструктура зависит от состава порошков и параметров напыления: например, Woka 7302 формирует более плотную структуру с минимальным обезуглероживанием. Термообработка улучшает твердость за счет образования вторичных карбидов, но при температурах выше 600 °C ослабляются интерфейсы. Коэффициент трения Cr₃C₂-NiCr покрытий минимален при высоком содержании карбидов, но увеличивается при температурных нагрузках выше 500 °C. Эти покрытия широко применяются в авиации, энергетике и машиностроении, где требуются высокая износостойкость, термостойкость и устойчивость к окислению.

Благодарность. Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19579179).

Список литературы

1. Chong K., Zou Y., Wu D., Tang Y., Zhang Y. Pulsed laser re-melting supersonic plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings for regulating microstructure, hardness, and corrosion properties // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 418. – P. 127258. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127258>.

2. Ping X.L., Fu H.G., Sun S.T., Lin J., Guo X.Y., Lei Y.P. Microstructure and performance of Nb-bearing Ni60A-Cr₃C₂ coatings manufactured by laser cladding // *Surface Engineering*. – 2020. – Vol. 36, No. 12. – P. 1294–1306. <https://doi.org/10.1080/02670844.2019.1631510>.
3. Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylen P. Microstructural characteristics and corrosion behavior of HVOF- and HVOF-sprayed Fe-based coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 318. – P. 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.088>.
4. Zhu L., Wang S., Pan H., Yuan C., Chen X. Research on remanufacturing strategy for 45 steel gear using H13 steel powder based on laser cladding technology // *Journal of Manufacturing Processes*. – 2020. – Vol. 49. – P. 344–354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.12.009>.
5. Janka L. Thermally sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings: Improving the abrasion resistance. – 2018.
6. Chen T., Xu L., Liu X. Hydrogen-induced embrittlement and degradation of zirconium alloys in nuclear reactors: A review // *Journal of Nuclear Materials*. – 2021. – Vol. 543. – P. 152536. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152536>.
6. Zhang Y., Wang J., Li S. High-temperature oxidation of zirconium alloys: Mechanisms and protective strategies // *Corrosion Science*. – 2019. – Vol. 157. – P. 103185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.103185>.
7. Sidhu T.S., Prakash S., Agrawal R.D. State of the art of HVOF coating investigations – A review // *Marine Technology Society Journal*. – 2005. – Vol. 39, No. 2. – P. 53–64. <http://dx.doi.org/10.4031/002533205787443908>.
9. Lee S., Choi J., Kim T. Development of metal-ceramic composite coatings for zirconium alloys in nuclear reactors // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – Vol. 402. – P. 126647. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126647>.
10. Kim Y., Park H. Advances in protective coating technology for zirconium alloys used in nuclear applications // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 508. – P. 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.033>.
11. Bossis P., Pecheur D., Hanifi K., Thomazet J., Blat M. Comparison of the high burn-up corrosion on M5 and low tin Zircaloy-4 // *Proceedings of the 14th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry*. – 2006. – Vol. 3. – P. 494–525. <http://dx.doi.org/10.1520/JAI12404>.
12. Kim J.H., Choi B.K., Baek J.H., Jeong Y.H. Effects of oxide and hydrogen on the behavior of Zircaloy-4 cladding during the loss of the coolant accident (LOCA) // *Nuclear Engineering and Design*. – 2006. – Vol. 236, No. 22. – P. 2386–2393. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2006.02.012>.
13. Zieliński A., Sobieszczyk S. Hydrogen enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36. – P. 8619–8629. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.002>.
14. Charit I. Accident tolerant nuclear fuels and cladding materials // *JOM*. – 2018. – Vol. 70. – P. 173–175. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-017-2701-3>.
15. Motta A.T., Capolungo L., Chen L.Q., Cinbiz M.N., Daymond M.R., Koss D.A., Lacroix E., Pastore G., Simon P.-C.A., Tonks M.R. Hydrogen in zirconium alloys: A review // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 518. – P. 440–460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.02.042>.
16. Duan Z., Yang H., Satoh Y., Murakami K., Kano S., Zhao Z., Shen J., Abe H. Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors // *Nuclear Engineering and Design*. – 2017. – Vol. 316. – P. 131–150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2017.02.031>.
17. Motta A.T., Chen L.Q. Hydrogen embrittlement and high-temperature oxidation of zirconium alloys in nuclear reactors // *Progress in Materials Science*. – 2015. – Vol. 77. – P. 411–461. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.04.002>.
18. Kurbanbekov S., Rakhadilov B., Kakimzhanov D., Seitov B., Katpaeva K., Kurmantayev A., Dautbekov M., Kengesbekov A. Research on the structural-phase and physical-mechanical characteristics of the Cr₃C₂-NiCr composite coating deposited by the HVOF method on E110 zirconium alloy // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14. – P. 1030. <https://doi.org/10.3390/coatings14081030>.
19. Kašparova M., Zahálka F., Houdková S. WC-Co and Cr₃C₂-NiCr coatings in low- and high-stress abrasive conditions // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2011. – Vol. 20, No. 3. – P. 412–424. <https://doi.org/10.1007/s11666-010-9523-Y>.
20. Roy M., Pauschitz A., Bernardi J., Koch T., Franek F. Microstructure and mechanical properties of HVOF sprayed nano-crystalline Cr₃C₂-(25Ni20Cr) coating // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2006. – Vol. 15. – P. 372–381. <https://doi.org/10.1361/105996306X124374>.
21. Shi C., Liu S., Irfan, Gong Q., Wang H., Hu M. Deposition mechanisms and characteristics of nano-modified multimodal Cr₃C₂-NiCr coatings sprayed by HVOF // *Review on Advanced Materials Science*. – 2022. – Vol. 61, No. 1. – P. 526–538. <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0042>.
22. Irfan, Hu M., Meng L., et al. Microstructures and properties of nano-modified multimodal Cr₃C₂-NiCr coatings made through laser cladding // *Journal of Materials Science*. – 2024. – Vol. 59. – P. 18516–18532. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-10294-3>.
23. Shunmuga Priyan M., Azad A., Araffath S.Y. Influence of HVOF parameters on the wear resistance of Cr₃C₂-NiCr coating // *Journal of Materials Science: Surface Engineering*. – 2016. – Vol. 4, No. 2. – P. 355–359.
24. Chhabra P., Kaur M. Wear and friction characteristics of atmospheric plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coatings // *Tribology: Materials*.
25. Li W., Tang P., Shang L., He D., Wang L., Zhang G., Jin K. Tribological behaviors of CrN/ Cr₃C₂-NiCr duplex coating at elevated temperatures // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 378. – P. 124926.
26. Rakhadilov B., Muktanova N., Kakimzhanov D., Adilkhanova M., Kurbanbekov S., Abdulina S. Influence of varying the spraying distance on the structural-phase state and mechanotribological properties of 86WC-10Co-4Cr-based coatings obtained by the HVOF method // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, No. 3. – P. 264. <https://doi.org/10.3390/coatings14030264>.
27. Huang C., Du L., Zhang W. Friction and wear characteristics of plasma-sprayed self-lubrication coating with clad powder at elevated temperatures up to 800 °C // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2014. – Vol. 23. – P. 463–469.
28. Chhabra P., Kaur M., Singh S. High temperature tribological performance of atmospheric plasma sprayed Cr₃C₂-NiCr coating on H13 tool steel // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 33. – P. 1518–1530.

МРНТИ 29.19.16

Г.С. Молдабаева¹, Е.Е. Табиева², Е.А. Кожаметов³, Г.К. Уазырханова⁴

Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹ E-mail: GMoldabaeva@ektu.kz² E-mail: ETabieva@ektu.kz³ E-mail: YKozhakhmetov@ektu.kz³ E-mail: GUazyrhanova@ektu.kz

**ПЛАЗМАЛЫҚ-ЭЛЕКТРОЛИТТІК ТОТЫҒУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ
ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
FEATURES OF PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION**

Аннотация. Плазменно-электролитическое окисление (ПЭО), также называемое микродуговым окислением (МАО), представляет собой инновационный метод получения оксидно-керамических покрытий на металлах, таких как алюминий, титан, магний, цирконий и др. Процесс характеризуется разрядами, которые развиваются в сильном электрическом поле в системе, состоящей из подложки, оксидного слоя, газовой оболочки и электролита. Электрический пробой в этой системе устанавливает плазменное состояние, в котором при анодной поляризации материал подложки локально превращается в соединение, состоящее из самого материала подложки (включая легирующие элементы) и кислорода в дополнение к компонентам электролита.

Электролитическое окисление плазмы (РЕО) представляет собой новый процесс обработки поверхности, образуя толстые, плотные металлические оксидные покрытия, особенно на световых металлах, в первую очередь для улучшения их износа и коррозионной стойкости. Покрытие, изготовленное из процесса РЕО, относительно превосходит нормальное анодное окисление. Он широко используется в областях механической, нефтехимической и биомедицинской промышленности.

Ключевые слова: плазменно-электролитное окисление, сплавы Al-Si, анодирование, модификация, легкие металлы.

Аңдатпа. Плазмалық-электролиттік тотығу (РЕО), оны микро доғалық тотығу (Мао) деп те атайды, алюминий, титан, магний, цирконий және т. б. сияқты металдарда оксид-керамикалық жабындарды алудың инновациялық әдісі. Процесс субстраттан, оксид қабатынан, газ қабатынан тұратын жүйеде күшті электр өрісінде дамитын разрядтармен сипатталады. қабықтар мен электролит. Бұл жүйедегі электрлік бұзылу плазмалық күйді белгілейді, онда анодты поляризация кезінде субстрат материалы электролит компоненттерінен басқа субстрат материалының өзінен (легирулеуші элементтерді қоса) және оттектен тұратын қосылысқа айналады.

Плазманың электролиттік тотығуы (PRO) қалың, тығыз металл оксидті жабындарды, әсіресе жеңіл металдарда, ең алдымен олардың тозуы мен коррозияға төзімділігін жақсарту үшін бетті өңдеудің жаңа процесі болып табылады. РЕО процесінен жасалған жабын қалыпты анод тотығуынан салыстырмалы түрде жоғары. Ол механикалық, мұнай-химия және биомедициналық салаларда кеңінен қолданылады.

Түйінді сөздер: плазмалық-электролиттік тотығу, Al-Si қорытпалары, анодтау, модификация, жеңіл металдар.

Abstract. Plasma electrolytic oxidation (PEO), also called microarc oxidation (MAO), is an innovative method for producing oxide-ceramic coatings on metals such as aluminum, titanium, magnesium, zirconium, etc. The process is characterized by discharges that develop in a strong electric field in a system consisting of a substrate, an oxide layer, a gas shell, and an electrolyte. The electrical breakdown in this system establishes a plasma state in which, upon anodic polarization, the substrate material locally transforms into a compound consisting of the substrate material itself (including alloying elements) and oxygen in addition to the electrolyte components.

Electrolytic plasma oxidation (PRO) is a new surface treatment process, forming thick, dense metal oxide coatings, especially on light metals, primarily to improve their wear and corrosion resistance. The coating produced from the PEO process is relatively superior to normal anodic oxidation. It is widely used in the fields of mechanical, petrochemical and biomedical industries.

Keywords: plasma-electrolyte oxidation, Al-Si alloys, anodizing, modification, light metals.

Введение. Плазменно-электролитическое окисление (ПЭО) - это новый способ обработки поверхности для получения толстых, плотных покрытий из оксидов металлов, особенно на легких металлах, в первую очередь для повышения их износостойкости и коррозионной стойкости. Покрытие, получаемое методом ПЭО, относительно превосходит обычное анодное окисление. Он широко используется в машиностроении, нефтехимии и биомедицине, и это лишь некоторые из них. В прошлом было проведено несколько исследований для изучения характеристик покрытий, полученных с помощью процесса ПЭО.

Этот процесс также часто называют химическим окислением в плазме (PCO) или анодном окислении путем выброса искры. РЕО использует экологически чистые слабые щелочи, а также кислые электролиты, в которых оксидные покрытия образуются при применении высоких электрических напряжений [1,2]. Во время этого процесса толщина оксидных покрытий растет в диапазоне десятков до сотен микрон на субстрате, что может значительно улучшить коррозионную стойкость, стойкость к износу и свойства теплового барьера. Процесс покрытия РЕО активно участвовал в исследованиях в течение длительного периода (рис. 1) и считается лучшим подходом для биомедицинских, электронных,

аэрокосмических и автомобильных применений, чем другие обычные процессы обработки поверхности [3].

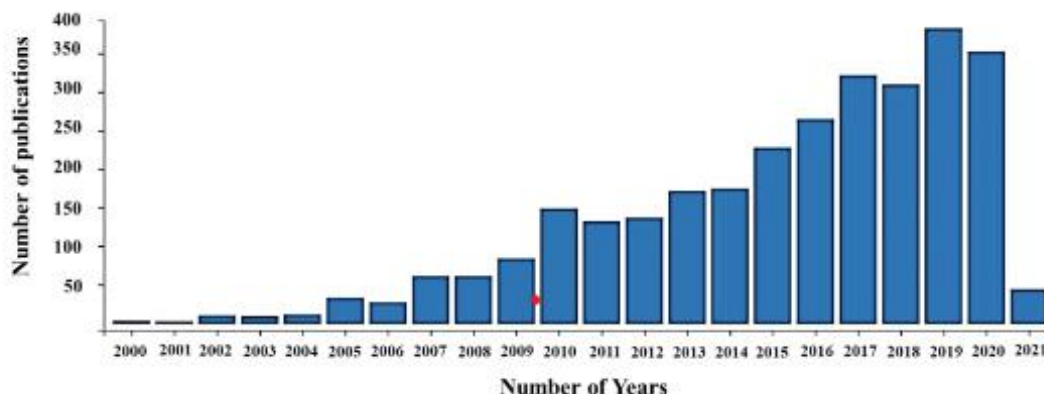


Рисунок 1. Количество работ, опубликованных в области исследований плазменно-электролитической окислительной обработки в период с 2000 по 2021 год (данные взяты из Web of Science)

РЕО – процесс является расширенной версией метода анодизации, которая использует более высокий потенциал для стимулирования химической, тепловой и плазменной реакции на субстрат, чтобы сформировать толстое, плотное покрытие керамического оксида. Процесс РЕО также позволяет образовать новые поверхности с различными цветами и текстурами, которые в конечном итоге обеспечивают повышенную износостойкость и коррозионную стойкость, термическую стабильность, диэлектрическое свойство, лучшая биологичность и биосовместимость [1,4]. Более сопоставимый процесс для РЕО является жестким анодированием, поскольку он обеспечивает более толстое и более долговечное покрытие, чем обычное анодирование. В таблице 1 приведены некоторые основные различия между процессами РЕО и твердой анодизации (НА).

Таблица 1. Основные различия между процессом РЕО & Hard Anodization (НА). Адаптировано из [5,6].

Параметры обработки поверхности	Различия
Напряжение и плотность электрического тока	Выше для РЕО, чем для твердого анодирования
Скорость осаждения покрытия	РЕО быстрее, чем твердого анодирования
Механизм процесса окисления	РЕО включает плазменные реакции в дополнение к обычным электрохимическим реакциям твердого анодирования.
Микроструктура	РЕО имеет как кристаллические, так и аморфные пористые внешние слои, тогда как твердое анодирование имеет только аморфный пористый слой.
Стойкость к окислению и коррозии	Выше для РЕО, чем для твердого анодирования
Твердость	РЕО тверже, чем твердого анодирования
Устойчивость к износу	РЕО лучше противостоит износу, чем твердого анодирования
Тепловая защита	Относительно выше для РЕО, чем твердого анодирования
Электролит	Щелочная природа для РЕО и кислотная природа для твердого анодирования
Диэлектрическая прочность	Выше по значению для РЕО и ниже для твердого анодирования

Поверхностная модификация литых сплавов Al-Si с помощью технологии РЕО:

Разработка защитных покрытий на литых сплавах Al-Si методом традиционного анодирования является сложной задачей, в основном из-за гидратации кремниевых фаз [7,8]. Хотя технология РЕО

широко использовалась для разработки покрытий на нескольких сплавах Al (2024, 6061, 7075 и т. д.) и позволила получить высокопроизводительные покрытия, разработка конкурентоспособных покрытий ПЭО на сплавах Al-Si остается сложной задачей и в настоящее время. Однако, несмотря на более высокую сложность этого типа сплава, в последние годы наблюдается рост числа публикаций, подчеркивающих интерес и необходимость улучшения поверхности этих сплавов с использованием технологии ПЭО.

Аэрокосмическая промышленность требует, чтобы материалы, используемые для изготовления самолетов, соответствовали требуемым характеристикам повышенной стойкости к усталости и коррозии, улучшенной вязкости разрушения и имели высокое отношение прочности к весу из-за их условий эксплуатации [9,10]. Алюминий и его сплавы были основным выбором материалов в аэрокосмической промышленности с конца 1920-х годов. Сегодня они составляют около 70-80% многих современных самолетов из-за их высокого отношения прочности к весу, легкой обрабатываемости и низкой цены [11-14]. Например, такие самолеты, как Airbus A340/A330 и Boeing 757, имеют свои основные компоненты и несущие конструкции, изготовленные из алюминиевых сплавов [15]. Хотя полимерные композиты стали конкурентоспособными материалами в производстве самолетов, алюминий и его сплавы остаются наиболее широко используемыми материалами в авиационной промышленности, как показано на рисунке 2.

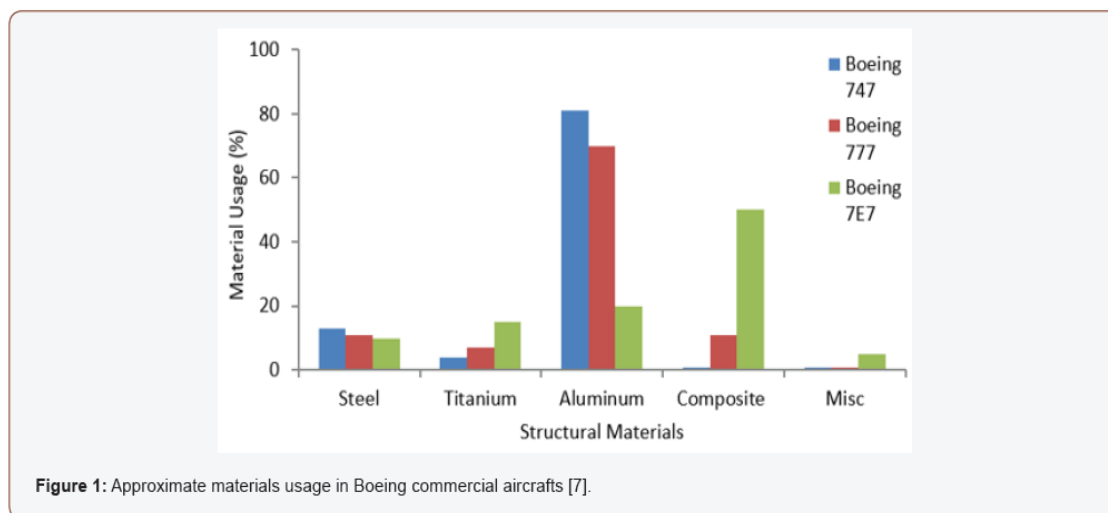


Рисунок 2. Сплавы используемые в авиационной промышленности [14]

Анодирование или анодное окисление - это классическая методика обработки поверхности, подразумеваемое для металлов клапанов и их сплавов для образования защитного оксидного слоя [13]. В этом процессе между двумя электродами используется однородное напряжение или ток в электролитическом растворе, чтобы получить толстый оксидный слой на подложке металлического анода. Анодирование первоначально использовалось в промышленном масштабе в течение 1923 года, чтобы защитить алюминиевые гидросамолеты от коррозии [14]. Процесс анодирования щавелевой кислоты был запатентован в 1923 году (в Японии) и использовался в основном для архитектурных применений. Процесс анодирования обычно проводится при низкой рабочей температуре и высокой плотности тока. Здесь поверхностная структура и химический состав поверхностной оксидной пленки могут быть модифицированы путем настройки параметров, таких как концентрация и состав электролита, электрические параметры и состав подложки.

Анодное окисление широко применялось для обработки поверхности легких металлов (Al, Mg и Ti) и их сплавов с целью повышения их использования, особенно в областях, где требуется определенный уровень защиты от коррозии и износостойкости [16,17]. При анодном окислении установка электрохимической ячейки состоит из анода и катода, которые являются рабочим электродом (образец для анодирования) и вспомогательным электродом соответственно. Электроды подключены к источнику постоянного тока, как показано на рисунке 2. Реакции, происходящие на аноде и катоде, показаны в уравнениях (1-5). Как правило, метод анодного окисления обычно работает при постоянном напряжении ячейки, которое находится в диапазоне от 20 до 80 В, и при низкой плотности тока ($1-10 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) [18]. Схематическое оборудование анодного окисления также показано на рисунке 3.

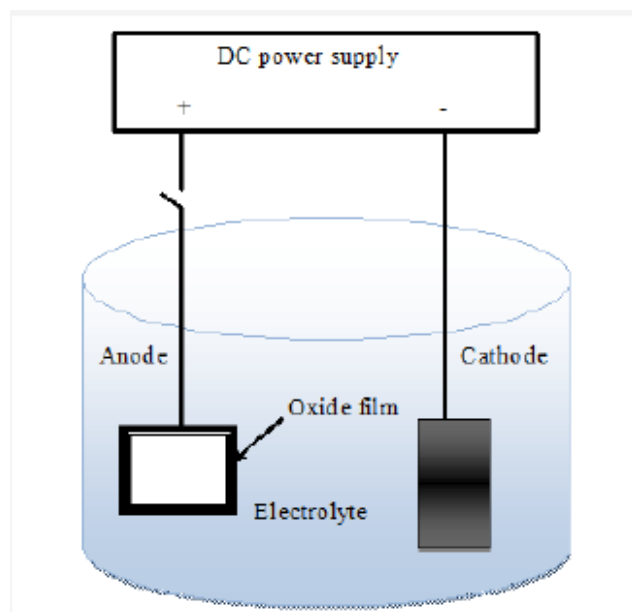
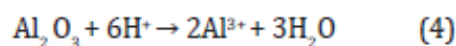
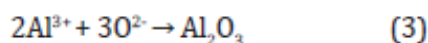
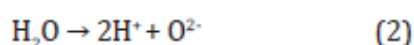


Рисунок 3. Схема электрохимической ячейки для анодирования [19, 20]

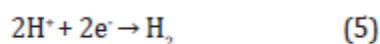
При анодном окислении электролит, используемый в качестве кислотного, может быть серной, хромовой, фосфорной, щавелевой или борной кислотой, используемыми по отдельности или в сочетании [21-25]. Перед анодированием образцы предварительно обрабатываются путем полировки их поверхностей бумагой SiC, обезжириваются спиртом или ацетоном и очищаются деионизированной водой [26].

Механизм анодного окисления металлов и сплавов, например, алюминия и его сплавов, включает одновременное образование и растворение оксида алюминия (Al_2O_3), как показано в уравнениях (3) и (4) соответственно [27]. Процесс растворения генерирует поры, которые заполняются электролитом, что приводит к образованию новых оксидов алюминия, которые впоследствии растут, образуя аморфные слои оксида алюминия, состоящие из тонкой барьерной области и более толстой пористой области с линейными порами на поверхности оксида [27]. Механизм образования и роста пор, основанный на растворении, оспаривался многими экспериментами, включая исследования изотопов кислорода (^{18}O).

Анодный:



Катодный:



Характеристики анодированных покрытий могут в значительной степени зависеть от условий процесса, которые включают потенциал ячейки, плотность тока, время окисления, тип электролита и pH, а также температуру электролита [28-30]. Например, понижение температуры ванны ($<25^\circ\text{C}$) приводит к образованию плотных и толстых покрытий, а увеличение плотности тока увеличивает толщину пленки, истинная зависимость может быть очень сложной, поскольку чрезмерное увеличение плотности тока увеличивает температуру в зоне роста пленки из-за джоулева нагрева, это приводит к растворению оксида [31]. Кроме того, очень длительное время анодирования уменьшает толщину пленки и выход по току, поскольку скорость растворения оксида превышает скорость образования оксида [31].

Плазменные электролитические оксидные покрытия в настоящее время производятся и распространяются по всему миру некоторыми отраслями промышленности, включая Keronite (Великобритания), CeraFuse (CCT1, США), Mofratech/Ceratrionic (Франция), Machaon (Torset, Россия), Magoxid-Coat (АНС, Германия) и Tagnite (Tag. Inc., США) [38,34].

Значительное использование ПЭО-покрытий в этих секторах обусловлено их уникальными свойствами, которые включают высокую твердость, отличную коррозионную и износостойкость, сильную адгезию к подложке, высокую термостойкость, высокую диэлектрическую проницаемость и биосовместимость [39-40].

В процессе покрытия различные параметры влияют на качество покрытия, такие как композиция электролита, материал субстрата, время процесса, напряжение и тип тока, то есть АС или DC. В дополнение к вышеупомянутым параметрам, существуют и другие факторы, которые влияют на покрытие, такие как образованные газовые пузырьки, развитие мягких разрядов плазмы на более поздних стадиях процесса, испускаемое электромагнитное излучение, которое также известно как феномен гальванолюминесценции, температура. Плазма, быстрое движение диспергированных частиц в электролите, когда применяется электрическое поле, которое также известно как электрофорез и энергия потребляется во время процесса [40]. Морфология, микроструктура и фазовые компоненты РЕО в конечном итоге определяют производительность покрытия. Некоторые из ключевых параметров, которые играют важную роль в коррозионном сопротивлении РЕО, показаны на рисунке 4. Следовательно, важно провести краткий обзор исследований, анализирующих влияние параметров процесса на покрытия РЕО.

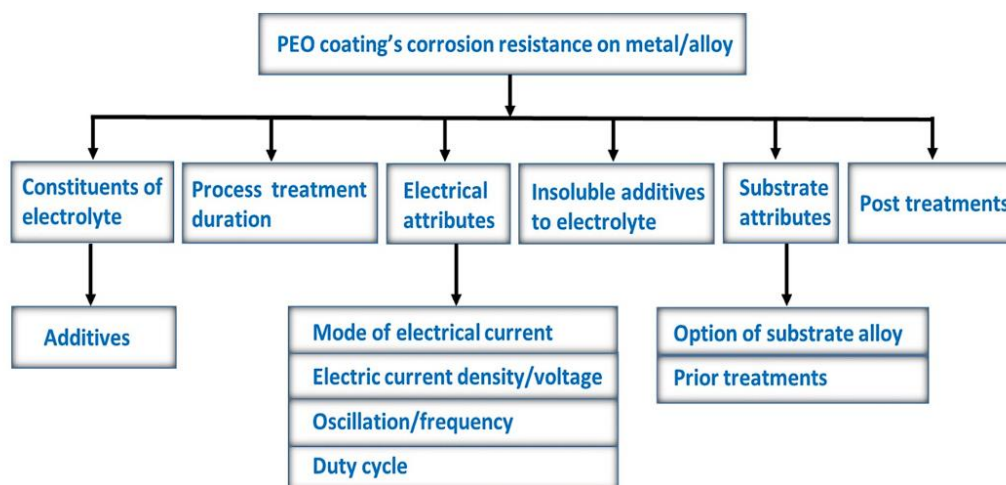


Рисунок 4. Условия обработки в коррозионной сопротивлении покрытий РЕО. Адаптировано из [41].

Новые слои оксида образуются, когда каждый разряд происходит в плазме после того, как он остывает и рушится. Оксид жидкости вставляется в соседние поры и полости под высоким давлением. Из-за высокого давления некоторые из оксидов жидкости попадают на свободную поверхность, где они образуют вулканоподобные кратеры до затвердевания. Эти кратерные параметры являются внутренними к покрытиям ПЭО. Тем не менее, их измерение и распределение могут быть значительно отличаться [42]. Эти параметры обусловлены природой потока жидкости оксида во время образования, как показано на рисунке 5.

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) является перспективным методом модификации поверхности легких металлов, позволяющим значительно улучшить их эксплуатационные характеристики, включая износостойкость, коррозионную стойкость и термическую стабильность. По сравнению с традиционными методами анодного оксидирования, процесс ПЭО обеспечивает образование более плотных, твердых и долговечных покрытий за счет воздействия высоковольтных плазменных разрядов.

Анализ представленных исследований показывает, что параметры процесса, такие как состав электролита, напряжение, плотность тока и время обработки, оказывают существенное влияние на свойства получаемых покрытий. Особый интерес представляет применение ПЭО для модификации

литых сплавов Al-Si, что открывает новые возможности в авиационной, автомобильной и биомедицинской промышленности.

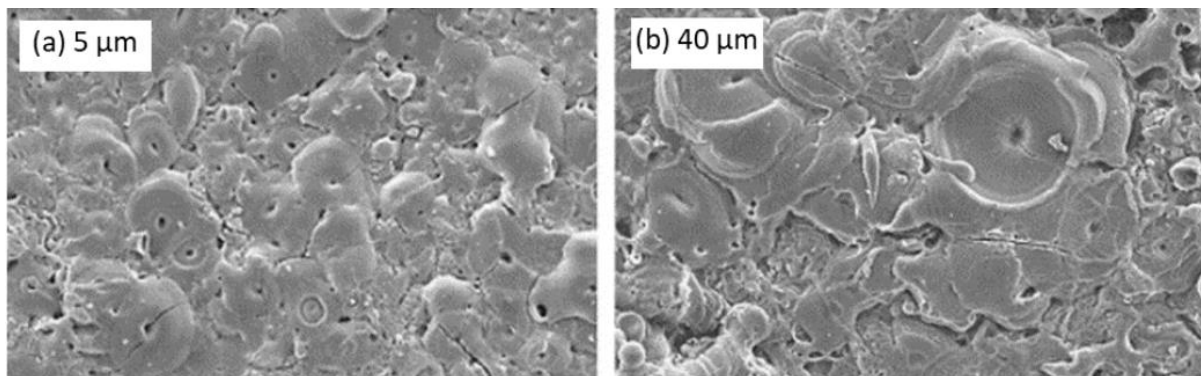


Рисунок 5. Микрофотографии ЕМ покрытия РЕО на сплаве 6082 Al, толщина покрытия составляет (а) 5 мкм и (b) 40 мкм. Воспроизведено с разрешения [42]. Copyright Elsevier, 2005

Несмотря на очевидные преимущества, технология ПЭО требует дальнейших исследований, направленных на оптимизацию состава электролитов, контроль морфологии покрытия и снижение энергетических затрат. В этом контексте перспективными направлениями являются разработка новых многослойных покрытий, комбинированных с наноструктурными модификаторами, а также изучение влияния ПЭО на механические свойства обработанных материалов.

Заключение. ПЭО остается важным объектом научных исследований и практических разработок, способствуя совершенствованию защитных покрытий и расширению их применения в различных отраслях промышленности.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Разработка и исследование научно-технологических основ плазменно-электролитического оксидирования поверхности Al-Si – сплавов с участием наночастиц Al_2O_3 и SiO_2).

Список литературы

1. Lu, X.; Mohedano, M.; Blawert, C.; Matykina, E.; Arrabal, R.; Kainer, K.U.; Zheludkevich, M.L. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions—A review. *Surf. Coat. Technol.* 2016, 307, 1165–1182. [CrossRef]
2. Kaseem, M.; Fatimah, S.; Nashrah, N.; Ko, Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Prog. Mater. Sci.* 2020, 117, 100735. [CrossRef]
3. Rapheal, G.; Kumar, S.; Scharnagl, N.; Blawert, C. Effect of current density on the microstructure and corrosion properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on AM50 Mg alloy produced in an electrolyte containing clay additives. *Surf. Coat. Technol.* 2016, 289, 150–164. [CrossRef]
4. Rizwan, M.; Alias, R.; Zaidi, U.Z.; Mahmoodian, R.; Hamdi, M. Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2018, 106, 590–605. [CrossRef] [PubMed]
5. Hussein, R.O.; Northwood, D.O. Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO). In *Developments in Corrosion Protection*; IntechOpen: Rijeka, Croatia, 2014; pp. 201–239.
6. Lugovskoy, A.; Lugovskoy, S. Production of hydroxyapatite layers on the plasma electrolytically oxidized surface of titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. C* 2014, 43, 527–532. [CrossRef] [PubMed]
7. Хе, Дж.; Цай, К.З.; Лю, Х.Х.; Ю, Л.; Вэй, Б.К. Влияние кремния на процесс роста плазменно-электролитического оксидного покрытия на сплаве Al-Si. *Сплавы Компд.* 2009, 471, 395–399. [CrossRef]
8. Хуан, Х. Плазменно-электролитические оксидные покрытия на алюминиевых сплавах: микроструктуры, свойства и применение. *Мод. Концепции Матер. Наук.* 2019, 2, 000526. [CrossRef]
9. J Staley, D Lege (1993) Advances in aluminum alloy products for structural application in transportation. *Journal de Physique IV Colloque 03(C7):* 179-190.
10. M Arif, M Asif, I Ashmed (2017) Advanced composite material for aerospace application-a review. *Int J Eng Mfg Sci* 7(2): 393-409.
11. EA Starke, Jr JT Staley (1996) Application of modern aluminum alloys to aircrafts. *Prog Aerosp Sci* 32(2-3): 131-172.
12. RC Dorward, TR Pritchett (1988) Advanced aluminum alloys for aircraft and aerospace applications. *Materials & Design* 9(2): 63-69.
13. KA Yasakau, ML Zheludkevich, MGS Ferreira (2018) *Intermetallic Matrix Composites*, Woodhead Publishing, UK, pp. 425.

14. TSM Mui, LLG Silva, V Prysiashnyi, KG Kostov (2017) Surface modification of aluminum alloys by atmospheric pressure plasma treatments for enhancement of their adhesion properties. *Surf Coat Tech* 312: 32-36.
15. AS Warren (2004) Development and challenges for aluminum-A Boeing perspective. *Materials Forum* 28: 24-31.
16. AA Alwahib (2010) Laser surface treatment for anodizing process of aluminum alloy. *Eng Tech Journal* 28 (16): 5151-5154.
17. JMC Moreno, P Osiceanu, C Vasilescu, M Anastasescu, SL Drob, et al. (2013) Obtaining, structural and corrosion characterization of anodized nanolayers on Ti-20Zr alloy surface. *Surf Coat Technol* 235: 782-802.
18. FC Walsh, CTJ Low, RJK Wood, KT Stevens, J Archer, et al. (2009) Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodized coatings on lightweight metals (Al, Mg, Ti) alloys. *Ti Met Finish* 87(3): 122-134.
19. ZM Yan, TW Guo, HB Pan, JJ Yu (2002) Influence of electrolyzing voltage on chromatics of anodizes titanium dentures. *Mater Trans* 43(12): 31423145.
20. G Napoli, M Paura, T Vela, A Di Schino (2018) Coloring titanium alloys by anodic oxidation. *Metabk* 57(1): 111-113.
21. P Michal, A Vagaská, E Fečová, M Gombár, D Kozak (2016) Effect of electrolyte temperature on the thickness of anodic aluminum oxide (AAO) layer. *Metabk* 55(3): 403-406.
22. W Gumowska, I Bobosz, B Wrzosek (2014) The morphology of the alumina films formed in the anodization process of alumina in the phosphoric acid solution. *Arch Metall Mater* 59(1): 137-143.
23. Q Li, J Liang, Q Wang (2013) Plasma electrolytic oxidation coatings on lightweight metals (chapter 4). *Modern Surface Engineering Treatments* pp. 75-99.
24. ZB Yang, JC Hu, KQ Li, SY Zhang, QH Fan, et al. (2017) Advances of the research evolution on aluminum electrochemical anodic oxidation technology. *IOP Conf Series: Mater Sci Eng* 283(conference 1): 012003.
25. D Elabar, GR La Monica, M Santamaria, F Di Quarto, P Skeldon, et al. (2017) Anodizing of aluminum and AA 2024-T3 alloy in chromic acid: Effect of sulphate on film growth. *Surf Coat Technol* 309: 480-489.
26. VM Dumitrascu, L Benea, NL Simionescu (2018) Evaluation of sealing process on the surface properties of nanoporous aluminum oxide layers electrochemically growth on 1050 aluminum alloys surface. *IOP Conf Series: Mater Sci Eng* 374 (conference 1): 012013.
27. Y Wan, H Wang, Y Zhang, X Wang, Y Li (2018) Study on Anodic Oxidation and Sealing of Aluminum Alloy. *Int J Electrochem Sci* 13: 2175-2185.
28. Y Shang, L Wang, D Niu, Z Liu, Y Wang, et al. (2016) Effect of additive for anodizing electrolyte on anodic film of high silicon aluminum alloy. *Int J Electrochem Sci* 11(2016): 1549-1557.
29. MV Diamanti, MP Pedferri (2007) Effect of anodic oxidation parameters on titanium oxides formation. *Corros Sci* 49(2): 939-948.
30. MV Diamanti, BD Curto, M Pedferri (2011) Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications. *J App Biomater Biomech* 9(1): 55-69.
31. TI Devyatkina, EI Yarovaya, VV Rogozhin, TV Markova, MG Mikhalenko (2014) Anodic oxidation of complex shaped items of aluminum and aluminum alloys with subsequent electrodeposition of copper coatings. *Russian J Appl Chem* 87(1): 54-60.
32. N Hu, X Dong, X He, JF Browning, DW Schaefer (2015) Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. *Corros Sci* 97: 17-24.
33. AMA El-Hameed, YA Abdel-Aziz, FS El-Tokhy (2017) Anodic coating characteristics of different aluminum alloys for spacecraft materials applications. *Matl Sci Appl* 8: 197-208.
34. TW Clyne, SC Troughton (2018) A review work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International materials reviews* 64(3): 127-162.
35. V Dehnav. (2014) Surface modification of aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation. PhD Thesis, The University of Western Ontario, Canada.
36. RO Hussein, DO Northwood (2014) Production of anti-corrosion coatings on light alloys (Al, Mg, Ti) by plasma-electrolytic oxidation (PEO) (chapter 11), pp. 202-238.
37. S Shrestha, BD Dunn (2007) Advanced plasma electrolytic oxidation treatment for protection of light weight materials and structures in a space environment. *Surface World*, pp. 40-44.
38. LR Krishna, KRC Somaraju, G Sundararajan (2003) The tribological performance of ultra-hard ceramic composite coatings obtained through micro-arc oxidation. *Surf Coat Technol* 163-164: 484-490.
39. M Mohedano, E Matykina, R Arrabal, B, Mingo, A Pardo (2015) PEO of pre-anodized Al-Si alloys: corrosion properties and influence of sealings. *Appl Surf Sci* 346: 57-67.
40. Kaseem, M.; Fatimah, S.; Nashrah, N.; Ko, Y.G. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. *Prog. Mater. Sci.* 2020, 117, 100735. [CrossRef]
41. Darband, G.B.; Aliofkhaezai, M.; Hamghalam, P.; Valizade, N. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *J. Magnes. Alloys* 2017, 5, 74–132. [CrossRef]
42. Curran, J.; Clyne, T. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surf. Coat. Technol.* 2005, 199, 168–176. [CrossRef]

XFTA 29.19.16

А. Карейва¹, М.Т. Катбаева², Б.З. Әбдіқадыр³, Ж.К. Алипбекова⁴, Д.К. Ескермесов⁵,
С.А. Пазылбек^{*2}

¹Вильнюс университеті, Вильнюс, Литва

E-mail: aivaras.kareiva@chgf.vu.lt

²Ж.А.Тәшенев атындағы Университет, Шымкент, Қазақстан

E-mail: Praktika-2013-14@mail.ru

E-mail: sapargali.pa@gmail.com*

³Ө.Жәнібеков атындағы Оңтүстік Қазақстан педагогикалық университеті, Шымкент, Қазақстан

E-mail: bekzat.abdiqadir@gmail.com

⁴М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан

E-mail: zhamilia_22@mail.ru

⁵Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан

E-mail: dyeskermessov@edu.ektu.kz

**КОЛЛОИДТЫ КРЕМНИЙ ОКСИДИНІҢ ЖҰҚА ҮЛБІРЛІ ЖАБЫНДАРЫ: БАТЫРУ ӘДІСІН ОҢТАЙЛАНДЫРУ ЖӘНЕ
ЖАБЫНДАРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ КОЛЛОИДНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ: ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОГРУЖЕНИЯ И
ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ
THIN-FILM COATINGS MADE OF COLLOIDAL SILICON OXIDE: OPTIMIZATION OF THE DIP METHOD AND
CHARACTERIZATION OF COATINGS**

Аңдатпа. Коллоидты кремний оксиді жұқа үлбірлерді алуға золь-гель әдісімен дайындалған ерітіндіге батыру (dip-coating) жабдықтары қолданылды. Коллоидты SiO_2 үлбірлер әр түрлі жағдайда алынып және спектрлік анализді қолдану арқылы сипатталды. Оңтайландыру үшін батыру жылдамдығы, температура және уақыт сияқты параметрлер таңдалды. Бөлме температурасында төсенішті батырмадан алудың оңтайлы жылдамдығы 40 мм/мин, ал экспозиция уақыты 40 с кезінде сапалы жабындар алынады. Оңтайлы жағдайдағы эллипсометриялық өлшеулер коллоидты кремний оксидінің жабын қабатының қалыңдығы $d = 239.37 \pm 4.73$ нм мен сыну көрсеткіші $n = 1.20 \pm 0.02$ екенін көрсетті. SiO_2 коллоидты жабынның оптикалық өткізу қабілеттілігінің толқын ұзындығына тәуелділігінің нәтижелері эллипсометриялық өлшеу нәтижелерінің пайда болған жабынның жарықтандырығыш екендігі туралы тұжырымдарын растады.

Түйін сөздер: коллоидты кремний оксиді, золь-гель әдісі, жұқа үлбір, АКМ, шағылу спектрі.

Кіріспе. Кремний диоксиді (SiO_2) өте маңызды көп функциялы материал болып табылады. Кеуекті кремний шынылары SiO_2 микросфералары және коллоидты кремний тотығы бөлшектері электроника өнеркәсібінде және биологиялық жүйелерде кең қолданыс таба алады [1-6]. Бейорганикалық беттерді коллоидты SiO_2 нанобөлшектерімен жабу ағартқыш жабындарды шығара алатыны анықталды. Түрлі жабындармен қапталған беттер барлық дерлік оптикалық құрылғылар мен аспаптарда кездеседі. Мәселен, күнделікті өмірде кеңінен қолданылатын құрылғылардан (мысалы, көзілдірік, фотоаппараттар және бейнекамералар, оптикалық диск ойнатқыштар) бастап іргелі зерттеулер мен лазерлік технологияларға арналған күрделі оптикалық жүйелерге дейін қолданыс табады. Бұл жүйелердің мүмкіндіктері мен қолданылуы әлі де оптикалық жабындардың қасиеттерімен және сапасымен шектеледі [7, 8]. Жоғары сапалы жұқа қабықшаларды алу процесін біріншіден, түрі және қажетті оптикалық, спектрлік және механикалық параметрлерге ең жақсы сәйкес келетін жабынның құрылымы таңдалады. Келесі кезең - жабынды бетке қондыру болып табылады. Қазіргі уақытта оптикалық жабындарды тұндырудың көптеген әдістері белгілі: термиялық әдістер, химиялық буларды тұндыру, золь-гель әдісі және т.б.

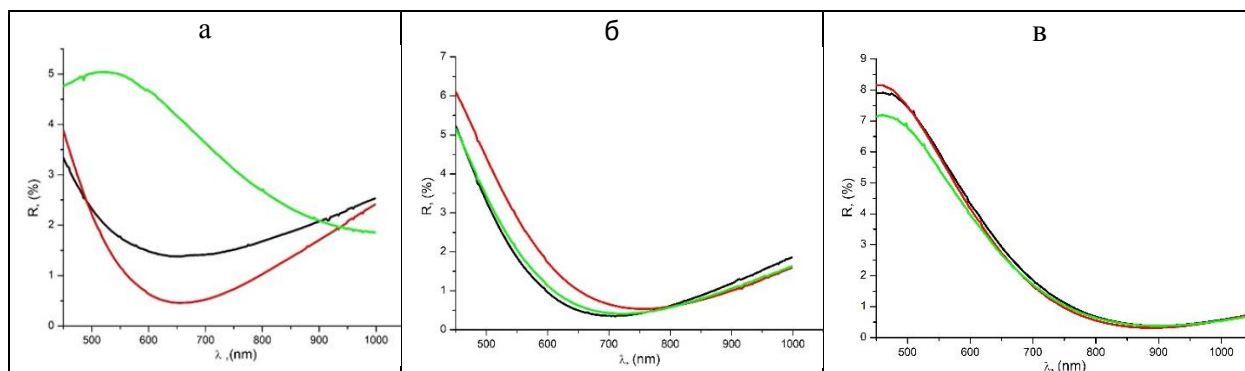
Шыны беттерге золь-гель әдісімен алынған жабындар осы ғасырдың 1970 жылдарында зерттеле бастады [9-16]. Бұл жабын түріне деген қызығушылық әлі де назардан тыс қалмаған, нәтижесінде алынған жабындардың сапасына әсер ететін жағдайлар ерекше маңызға ие болды. Золь-гель әдісімен алынған жабындардың физикалық қасиеттеріне бір-бірінен тәуелсіз көптеген факторлар әсер етуі мүмкін: қолданылатын бастапқы материалдар, оларды енгізу тәртібі, компоненттердің молярлық қатынасы, температура, рН, қолданылатын жабу әдісі (батыру, айналдыру, шашырату, ламинарлық ағын), төсеніштің сипаты (шыны, пластмасса, металл, керамикалық төсеніштер, төсеніш бетінің ерекшеліктері, жабындардың сипаты (олардың кеуектілігі, құрылымы, басқа функционалдық топтары, жабындардың қалыңдығы мен кедір-бұдырлығы) [17,18].

Материалдар және зерттеу әдістері. Шыны төсеніштердегі (MARIENFELD № 10 000 00) коллоидты кремний жұқа үлбірлі жабындары батыру құрылғысын (KSV Instruments Ltd. KSV D™) пайдалану арқылы алынды. Алынған үлбірлер SP46 (LOMO) спектрометрмен жазылған шағылысу спектрлерімен сипатталды. Сондай-ақ жұқа үлбірлердің қалыңдығы мен сыну көрсеткішін анықтау үшін Gaertner L-115 лазерлік эллипсометрі қолданылды. Лазер сәулесінің толқын ұзындығы 632,8 нм және қалыңдықты өлшеудегі қателік $\pm(0,5 - 1)$ нм. Сыну көрсеткішін өлшеудің белгісіздігі $\pm 0,01$. Жұқа үлбірлердің беттері атомдық күштік микроскоптың (АКМ) NT-206 көмегімен зерттелді. Максималды сканерлеу өрісі: 30x30 мкм дейін; өлшем матрицасы 512x512 дейін; пиксельді өлшеудің максималды биіктігі: 4 мкм; бүйірлік ажыратымдылық: 2 нм; тік ажыратымдылық: 0,1 - 0,2 нм. АКМ сынаманың келесі параметрлерін жазады: А - бұзушылықтардың максималды биіктігі; Ra – орташа сызықтық кедір-бұдырлық; Rq – орташа квадраттық кедір-бұдырлық. Өлшеу дәлдігі 0,2% болатын SF-1834 диапазонды спектрофотометр 315-750 нм толқын ұзындығы диапазонында оптикалық өткізу жолағын өлшеу үшін пайдаланылды.

Үлбірді алу үшін қолданылатын золь тетраэтоксисилан гидролизінің өнімі болып табылады. Оны аммиактың қажетті мөлшерін сусыз этил спиртінің жарты мөлшерімен араластырып, осы ерітіндіні тетраэтилортосиликат (ТЭОС) және этанол қоспасына қосу арқылы алады. Алынған ерітінді бөлме температурасында (20 ± 2 °C) араластырылады. Бұл жағдайда заттардың бастапқы мөлшері келесідей болды: аммиак 0,005 моль, ТЭОС 0,025 моль, су 0,055 моль, этанол 37 моль. Алынған реакция қоспасы толық гидролизденетіндей ұзақ уақыт бөлме температурасында сақталады.

Нәтижелері және оларды талқылау. Әрбір жабынның бетінде кездейсоқ таңдалған үш нүктеде алынған шағылысу спектрлері мен алынған орташа сыну көрсеткішінің мәндеріне сүйене отырып, батырылмалы жабынға (dip-coating) арналған жабдықтардың көмегімен жабын шарттарын онтайландыруға болады. Жабынның сапасына шыны төсенішті батырмадан алу жылдамдығы әсері етеді. Төсеніштерді батырмадан алу жылдамдықтарын 20-80 мм/мин аралығында өзгерту арқылы алынған жабындардың шағылысу сипаттамалары қарастырылды.

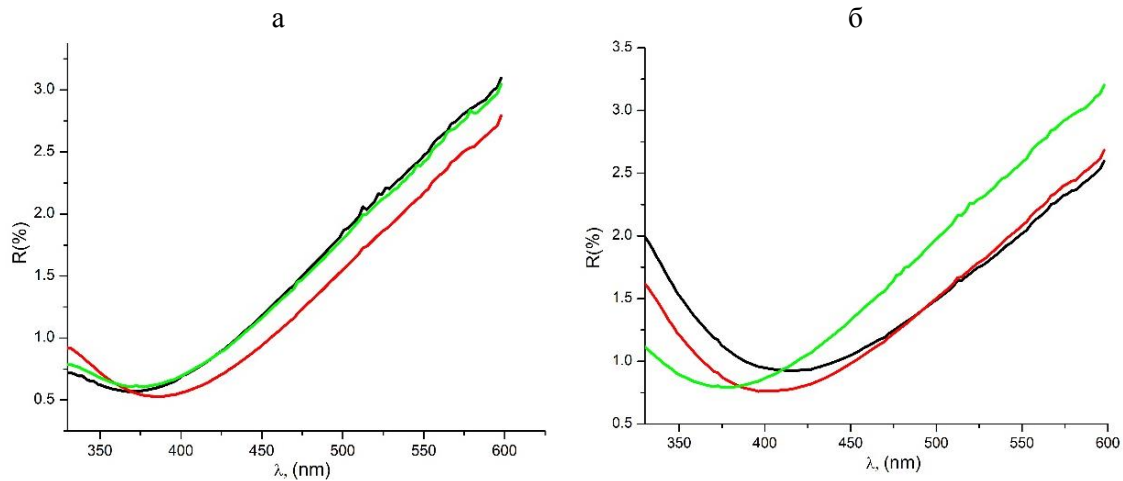
Төсенішті батырмадан алу жылдамдығы 20 мм/мин кезінде алынған жабын біркелкі болмай дақтар кездесетіндігін қалыңдықтың үлкен ауытқуларынан байқауға болады (1а-сурет). Жабынның орташа сыну көрсеткіші 1,308-ге тең болып салыстырмалы түрде жоғары болады, өйткені таза төсеніштің сыну көрсеткішінің мәнінен көп айырмашылығы болмайды. Төсенішті алу жылдамдығы 40 мм/мин арқылы алынған жабынның шағылысу спектрлері 20 мм/мин кезіндегі жағдайға қарағанда жабынның біркелкі, сапалы екенін қалыңдықтың үлкен ауытқуларының болмауы көрсетеді (1б- сурет). Жабынның орташа сыну көрсеткіші аз және 1,264-ке тең болып, жабынның мөлдір екенін көрсетеді. Төсенішті батырмадан алу жылдамдығы 80 мм/мин болғанда алынған жабынның шағылысу спектрлерінен жабынның біркелкі екенін көруге болады (1в-сурет). Жабынның қалыңдығы бойынша ауытқулар толығымен дерлік жоғалады, бірақ сыну көрсеткішінің орташа мәні шамалы артады (1.289). Сондықтан жабынның мөлдірлігі төмендейді. Осыған ұқсас нәтижелер төсенішті алу жылдамдығы 60 мм/мин болған кезде де алынады.



1-сурет. Төсенішті батырмадан алу жылдамдығы 20 мм/мин (а), 40 мм/мин (б) және 80 мм/мин (в) болғанда алынған жабынның шағылысу спектрлері

Коллоидты SiO₂ жабын сапасына төсенішті батырмада ұстау уақыты әсер ететіндіктен ұстау уақыты 10 дан 60 с қа дейін өзгертіліп (10, 20, 30, 40, 50 және 60 с), 2-суретте төсенішті 40 с (а) пен 60 с (б) батырмада ұстағанда алынған жабындардың шағылысу спектрлері келтірілген. Ұстау уақыты 60 с болғанда жабын біркелкі болғанымен, бірақ біршама қалыңдықтар байқалады. Жабынның сыну

көрсеткішінің орташа мәні 1,283 тең болады. Бұл төсенішті батырмада ұстау уақыты аз болған кездегіге қарағанда үлкен, бірақ мұндай жағдайларда алынған жабындардың сапасы да төмендейді. Ұстау уақытының 40 с-тан 60 с-қа дейін ұзаруымен жабындардың сапасы төмендейді, сыну көрсеткішінің орташа мәндері артады.



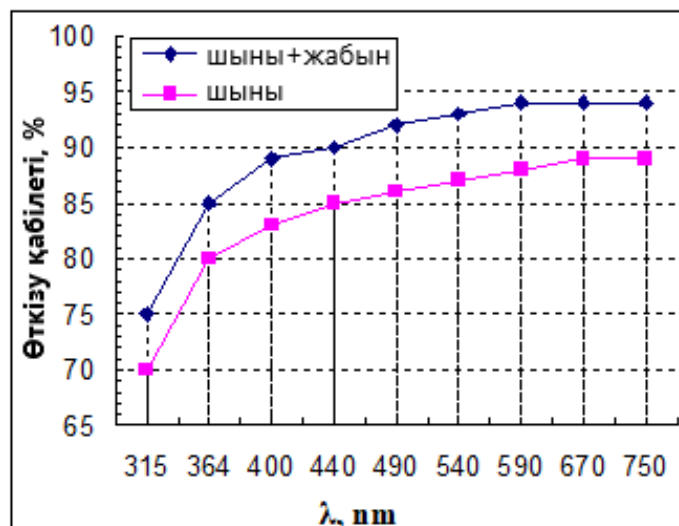
2-сурет. Төсенішті батырмада 40 с (а) және 60 с (б) ұстағанда алынған жабындардың шағылысу спектрлері

Эллипсометриялық өлшемдер (жабын қабатының қалыңдығы d мен сыну көрсеткішінің n интегралды мәндері) және АҚМ көмегімен беттік морфологияны бағалау 1-кестеде келтірілген.

Кесте 1. Зерттелетін үлгілердің эллипсометриялық және морфологиялық параметрлері

Үлгілер	d , nm	n	A , nm	R_a , nm	R_q , nm
Шыны		1.465	4.00	0.417	0.535
Шыны + жабын	242.1	1.22	10.533	2.003	2.764
	237.0	1.18			
	238.5	1.18			
	240.5	1.22			
	241.7	1.23			
	235.5	1.21			
	240.3	1.17			
	239.37±4.73	1.20±0.02			

Біз оңтайлы жағдайларда наноөлшемді коллоидты SiO_2 жабындары алынғанын көреміз, олардың қалыңдығы төсеніш бетінде салыстырмалы түрде біркелкі таралған. Сыну көрсеткішінің мәні спектрлік талдау нәтижесінде алынған көрсеткіштермен сәйкес келеді. Шыны төсеніштерге SiO_2 коллоидты жабын мен төсеніштің оптикалық өткізгіштігінің толқын ұзындығына тәуелділігі 4-суретте көрсетілген. Ұсынылған нәтижелерден алынған жабынның ағартатыны көрініп тұр: сыну көрсеткіші, эллипсометриялық өлшемдерге сәйкес жабын шынының өзінен айтарлықтай төмен. Осылайша, оптикалық өткізу қабілеттілігі 5% артады. Қаптаманың қалыңдығы біркелкі емес және жеткілікті кең шектерде өзгереді – бұл қателік шегінде оптикалық өткізу қабілеттілігі толқын ұзындығының барлық диапазонында бірдей өзгеретінін түсіндіре алады.



Сурет 4. SiO₂ жабыны мен төсенішінің оптикалық өткізу қабілеттілігінің толқын ұзындығына тәуелділігі

Қорытынды. Коллоидты SiO₂ үлбірлерді алу үшін төсенішті батырмадан алу жылдамдығын, ұстау уақытын және температурасын өзгерту арқылы dip-coating батыру жабдықтарын қолдана отырып алынды. Зола-гель әдісімен дайындалған батырмаға шыны төсеніштер малынып коллоидты SiO₂ үлбірлер алудың оңтайлы шарттары спектрлік талдау әдісімен бағаланды. Бөлме температурасында төсенішті батырмадан алудың оңтайлы жылдамдығы 40 мм/ мин, ал экспозиция уақыты 40 с кезінде сапалы жабындар алынады. Оңтайлы жағдайдағы эллипсометриялық өлшеулер коллоидты кремний оксидінің жабын қабатының қалыңдығы $d = 239.37 \pm 4.73$ нм мен сыну көрсеткіші $n = 1,20 \pm 0,02$ екенін көрсетті. SiO₂ коллоидты жабынның оптикалық өткізу қабілеттілігінің толқын ұзындығына тәуелділігінің нәтижелері эллипсометриялық өлшеу нәтижелерінің пайда болған жабынның жарықтандырғыш екендігі туралы тұжырымдарын растады.

Алғыс. Авторлар Вильнюс университеті, Химия және геоғылымдар факультеті ұжымына (Вильнюс, Литва) ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізуге көмек бергені үшін алғыс білдіреді.

Әдебиеттер тізімі

1. J. Phalippou, T. Woignier, R. Sempere, P. Dieudonne. *Mater. Sci.*, 20 (2002) 29.
2. M. Jasiorski, K. Maruszewski, W. Strek. *Mater. Sci.*, 20 (2002) 51.
3. D.L. Green, S. Jayasundara, Y.F. Lam, M.T. Harris. *J. Non-Cryst. Solid.*, 315 (2003) 166.
4. J. Lee, J. Kim, S. Yoon, S.M. Oh, T. Hyeon. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 3323.
5. J. Puputti, E. Nilsen, M.-A. Einarsrud, J. Le Bell, M. Perander, M. Linden. *J. Non-Cryst. Solids*, 342 (2004) 59.
6. C. Sanchez, H. Arribart, M.M.G. Guille. *Nature Mater.*, 4 (2005) 277.
7. G. Zhu, C. Wang, Y. Zhang, N. Guo, Y. Zhao, R. Wang, S. Qiu, Y. Wei, R.H. Baughman. *Chem. Eur. J.*, 10 (2004) 4750.
8. S. Bhandarkar. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1180.
9. H. Schmidt, M. Menning. <http://www.solgel.com/Tutorials/tutframe.htm>.
10. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Progr. Solid State Chem.*, 18 (1988) 259.
11. J. D. Mackenzie. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 1 (1993) 434.
12. G. R. Lee, J.A. Crayston. *Adv. Mater.*, 5 (1993) 434.
13. B. Dunn, G.C. Farrington, B. Katz. *Solid State Ionics*, 70/71 (1994) 3.
14. A. Kareiva, C.J. Harlan, D.B. MacQueen, R. Cook, A.R. Barron. *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2331.
15. C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, London, 1990.
16. C. Sanchez, G.J.D.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso. *C. R. Chimie*, 6 (2003) 1131.
17. V. Karpus, A. Reza, A. Suchodolskis, G. J. Babonas, W. Assmus, R. Sterzel, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A. Miniotas. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 6 (2000) 148.
18. V. Maltsev, L. Leonyuk, G. J. Babonas, A. Reza, L. Dapkus. *J. Cryst. Growth.*, 225 (2001) 162.

А. Серікбайқызы¹, А.Б. Кеңесбеков², Е.Е. Батанов³, Н.М. Магазов⁴, Е.С. Молбосынов⁵, Т. Ерланұлы⁶

^{1,2,3,4,5,6}Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

¹E-mail: ainura.serikbaikyzy@gmail.com

²E-mail: kenesbekovaidar@gmail.com

³E-mail: batanovelman1234@gmail.com

⁴E-mail: magazovn@gmail.com

⁵E-mail: mr.molbosunov@gmail.com

⁶E-mail: tamerlan.e.08.08@gmail.com

МЕДИЦИНАЛЫҚ МАҚСАТТАҒЫ ТИТАН ҚОРЫТПАЛАРЫН ҚАРҚЫНДЫ ПЛАСТИКАЛЫҚ ДЕФОРМАЦИЯЛАУ ӘДІСІН
 ӨЗІРЛЕУ
 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО
 НАЗНАЧЕНИЯ
 DEVELOPMENT OF A METHOD FOR INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION OF TITANIUM ALLOYS FOR MEDICAL PURPOSES

Аннотация: В данной работе рассматриваются современные подходы к созданию ультрамелкозернистых (UFG) титановых сплавов для медицинских имплантатов, с акцентом на сплав Ti-13Nb-13Zr. Представлен обзор преимуществ UFG-материалов, включая их улучшенные механические свойства, повышенную биосовместимость и сниженный модуль упругости, обеспечивающий оптимальное распределение нагрузок в системе «кость-имплант». Описаны методы интенсивной пластической деформации (ИПД), такие как равноканальное угловое прессование (ECAP) и ротационное ковочное сжатие (RS), а также их комбинированное применение с промежуточной термической обработкой. Проведено численное моделирование ECAP с анализом напряжений, деформаций и оптимизацией геометрии матрицы, что позволило разработать конструкцию инструмента для эффективной переработки титанового сплава. Экспериментальные исследования показали, что комбинированная обработка ECAP/RS способствует значительному измельчению зерен и улучшению механических характеристик сплава Ti-13Nb-13Zr, что делает его перспективным материалом для дентальных и ортопедических имплантатов.

Ключевые слова: ультрамелкозернистый титан, сплав Ti-13Nb-13Zr, медицинские имплантаты, интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование (ECAP), ротационное ковочное сжатие (RS), биосовместимость.

Введение. Одной из главных целей регенеративной медицины является лечение заболеваний и травм, связанных с нарушением целостности кожных покровов, а также утратой крупных фрагментов костной, хрящевой и других тканей. Для восстановления повреждений наряду с клеточной терапией и применением биологически активных веществ активно используются специальные имплантаты, особенно при значительных повреждениях тканей [1-3]. Эти имплантаты предоставляют пациентам возможность вести более здоровый и активный образ жизни, снижая потребность в постоянном медицинском вмешательстве.

Мировой рынок медицинских имплантатов в 2022 году составил 90,24 миллиарда долларов США, а к 2032 году прогнозируется его рост до 173,41 миллиарда долларов США с ежегодным увеличением на 6,8% в период с 2023 по 2032 годы [4]. В этот рынок входят производство, дистрибуция и использование широкого спектра устройств, предназначенных для замены или усиления биологических структур, включая ортопедические имплантаты, сердечно-сосудистые устройства, стоматологические имплантаты, нейростимуляторы и другие. Рост рынка стимулируется технологическим прогрессом, старением населения и увеличением числа хронических заболеваний. Ключевые участники рынка активно внедряют инновации, разрабатывая усовершенствованные материалы и конструкции имплантатов [5].

В последние годы исследования в области биоматериалов получили стремительное развитие, являясь передовым направлением биомедицины. Эти инновации помогают создавать решения, которые не только улучшают результаты лечения, но и повышают качество жизни пациентов. Благодаря этим исследованиям разрабатываются более безопасные, надежные и долговечные медицинские имплантаты, что способствует эффективному лечению различных заболеваний и состояний [6].

Создание отечественных медицинских имплантатов предоставляет ряд преимуществ. Оно стимулирует экономический рост, снижая расходы на импорт, способствует технологическому прогрессу через исследования и инновации, а также увеличивает доступность медицинских услуг для населения. Это укрепляет экономическую стабильность и национальную безопасность, обеспечивая надежную цепочку поставок медицинских изделий. Все это создает фундамент для самодостаточности и устойчивости страны в области здравоохранения.

Современные системы дентальных имплантатов в основном изготавливаются из титановых материалов из-за высоких требований к коррозионной стойкости, взаимозаменяемости и биосовместимости. Материаловеды и инженеры-биомедики сначала обратили внимание на сплав Ti-6Al-4V, как наиболее часто используемый титановый сплав для биомедицинских применений. Однако недостатком Ti-6Al-4V является токсичность из-за легирующих элементов Al и V [8]. Кроме того, Ti-6Al-4V обладает повышенным модулем Юнга (>100 ГПа), а значит, уязвим к эффекту экранирования напряжений. Эти недостатки Ti-6Al-4V привели к разработке различных альтернативных титановых сплавов (Ti-15Mo, Ti-13Nb-13Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-35Nb-7Zr-5Ta и др.) с высокой прочностью, низким модулем Юнга и превосходной биосовместимостью. Большое внимание для этих целей привлекает сплав Ti-13Nb-13Zr благодаря менее токсичным легирующим элементам, а также улучшенным механическим свойствам, который входит в список международных стандартов ASTM для применения в имплантатах [9, 10].

Однако, титановые сплавы обладают сравнительно высокой жесткостью по сравнению с человеческой костью и не обеспечивают хорошую остеоинтеграцию. Поэтому, воспалительные реакции или трение делают титановые сплавы проблематичными для имплантатов из-за их сравнительно высокой жесткости по сравнению с человеческой костью. Если имплантат значительно жестче кости, то костная ткань вокруг имплантата разгружается. Без необходимого напряжения кость деградирует и имплантат расшатывается. В результате локального соединения между имплантатом и костной тканью возникают относительные движения, которые препятствуют прикреплению костных клеток на поверхности имплантата из-за образование богатых углеродом биопленок [11]. Перед потерей костной ткани и вследствие защиты от стресса в промежутках между костью и имплантатом может произойти бактериальная колонизация. Стандартная терапия периимплантита включает в себя лечение антибиотиками против бактериальной инфекции и механическую очистку (шлифовку и полировку) поверхности имплантата для удаления биопленки. Таким образом, ранее нанесенные покрытия или протравленные поверхности имплантата (которые обычно наносятся для обеспечения адгезии костных клеток и врастания имплантата) удаляются, и реостеоинтеграция происходит в меньшей степени. Поэтому, в качестве дентальных имплантатов целесообразно использовать сплав с высокопрочным покрытием или сплав без покрытия, обладающего с улучшенными механическими (высокая прочность, низкий модуль Юнга) и биологическими (антимикробиальные поверхности, растущие на кости) характеристиками. Для оптимизации заживления костной ткани текущие исследования и разработки сосредоточены на свойствах материалов, схожих по жесткости с костью, и биоактивирующей поверхности [12, 13]. Одним из путей решения данного вопроса является формирование в биоинертных титановых сплавах ультрамелкозернистого состояния методом интенсивной пластической деформации, которое позволяет получать изделия с низким модулем упругости. Низкий модуль упругости имплантата позволяет равномерно распределять механические напряжения и деформации в системе «кость-имплант». Кроме того, с помощью ультрамелкозернистой поверхности имплантата можно оптимизировать биологические реакции между имплантатом и костными клетками и тем самым добиться ранней функциональной несущей способности имплантатов и одновременно предотвращая колонизацию бактериями.

В последнее время все больше внимания уделяется ультрамелкозернистым (UFG) медицинским титановым сплавам со средним размером зерна менее 1 мкм [14]. Титановые сплавы UFG проявляют четыре основных эффекта, которыми не обладают обычные поликристаллические материалы, а именно: эффект малого размера, квантовый эффект, поверхностный эффект и межфазный эффект [15]. Эти эффекты улучшают их физико-механические свойства [16-21]. Материалы UFG повышают прочность межфазного соединения между сплавом и тканями человека. Обнаружен лучший клеточный ответ (прикрепление, активность и дифференцировка клеток) в титановых сплавах UFG [22], поскольку высокоэнергетические границы зерен на поверхности материала усиливают взаимодействие клеток с матрицей и могут значительно ускорить процесс восстановления кости. Таким образом, титановые сплавы UFG имеют широкие перспективы применения в области материалов для восстановления костной ткани [23].

В настоящее время учеными предложены различные варианты механических и термомеханических обработок сплава Ti-13Nb-13Zr [24-29]. Например, Majumdar et al. [25] опробовали несколько комбинаций условий горячей обработки, ST и охлаждения для оптимизации механических характеристик. Парк и др. [26] ввели теплую поперечную прокатку для получения ультрамелкозернистой структуры в сплаве Ti-13Nb-13Zr. Ли и др. [27, 28] впервые предложили улучшить механические свойства этого сплава путем многопроходной калибровочной прокатки.

Недавно ему удалось усовершенствовать этот процесс и получить самый низкий модуль Юнга из когда-либо зарегистрированных для Ti-13Nb-13Zr [29]. В работе [30] исследовано влияние термомеханической обработки методом равноканального углового развальцовывания на структуру и фазовый состав Ti-13Nb-13Zr (TNZ). В работе [31] исследована эволюция микроструктуры и свойств сплава Ti-13Nb-13Zr при непрерывном равноканальном угловом прессовании (ECAP-Conform) и при комбинированной обработке ECAP-Conform с многоуровневой деформацией ротационной развальцовкой (RS). Благодаря ECAP-Conform + RS прочность на разрыв увеличилась до 1167,7 МПа, а удлинение составило 8,6 %. Отличные механические свойства были обусловлены в основном упрочнением за счет осаждения α -фазы, дислокационного упрочнения и измельчения зерна.

Литературный обзор показал, что интенсивная пластическая деформация (СПД) может привести к высокой плотности дислокаций и образованию равноосных зерен с большинством крупноугловых границ зерен. Хотя было разработано множество методов СПД, таких как равноканальное угловое прессование (ECAP), кручение под высоким давлением (НПТ) и многопроходная калибровочная прокатка (MPCR), эти методы имеют ряд недостатков при производстве материалов UFG [32-36]. Например, после ECAP наблюдается неравномерное распределение зерен в головной и хвостовой частях материала, и образцы не могут быть изготовлены непрерывно. Толщина заготовки, обработанной методом НПТ, невелика, и ее необходимо обрабатывать при высокой температуре и давлении. MPCR формирует текстуру в материалах, создавая анизотропию и т. д. В последние годы все больше внимания уделяется процессу ECAP-Conform из-за его способности непрерывно производить материалы UFG [37]. Результаты работы [38, 39] демонстрируют высокий потенциал комбинированной обработки ECAP/RS для производства материалов UFG α -Ti класса 4, которые в перспективе позволят заменить сомнительные сплавы и уменьшить размеры медицинских имплантатов.

Однако, комбинированная обработка ECAP/RS приводит к сильному упрочнению материала, что может вызвать разрушения из-за образования полос сдвига и накопления внутреннего напряжения. Поэтому на данном этапе работы было предложено применить промежуточную термическую обработку между каждым проходом (этап деформации), чтобы обеспечить восстановление и снизить внутреннее напряжение, тем самым предотвратив разрушения при обработке.

Материалы и методы исследования. Равноканальное угловое прессование (ECAP) — это один из наиболее эффективных методов интенсивной пластической деформации, который используется для получения ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов. Этот процесс заключается в многократном проталкивании образца через систему каналов с одинаковыми сечениями, соединенных под определенным углом. Главным преимуществом ECAP является возможность достижения значительных пластических деформаций без изменения формы образца, что делает этот метод привлекательным для улучшения механических свойств металлов и сплавов, таких как прочность, пластичность и твердость.

Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность процесса ECAP, является геометрия каналов матрицы, включая угол соединения и радиус закругления углов. Оптимизация этих параметров позволяет минимизировать неоднородности деформации, уменьшить трение и снизить силы прессования, что особенно важно для обеспечения однородности микроструктуры и повышения качества обработанного материала. Для достижения этих целей используются современные методы численного моделирования, такие как метод конечных элементов, которые позволяют исследовать поведение материала под различными условиями процесса и анализировать распределение напряжений и деформаций.

На рисунке 1 представлена полная картина моделирования процесса равноканального углового прессования, включая траекторию движения пуансона (а), геометрию канала (б, в), конечную элементную сетку (г), распределение напряжений по Мизесу (д) и график силы от перемещения (е). Движение пуансона ($U_{punch}(t)$) демонстрирует линейное снижение и возврат, что задает начальные условия для деформации. Геометрия канала и структура сетки обеспечивают высокую детализацию расчета в зонах концентрации напряжений. Распределение напряжений показывает, что максимальные нагрузки сосредоточены в углах канала, что подтверждает необходимость оптимизации формы для снижения пиковых значений ($\sim 14 \times 10^8$ Н/м²). График зависимости силы от смещения иллюстрирует стабильность процесса с пиковым усилием $\sim 9 \times 10^6$ Н, что связано с преодолением сопротивления материала. Данная модель демонстрирует комплексный подход к анализу ECAP, позволяющий оценить влияние параметров процесса и предложить оптимальные условия для равномерного формирования ультрамелкозернистой структуры.

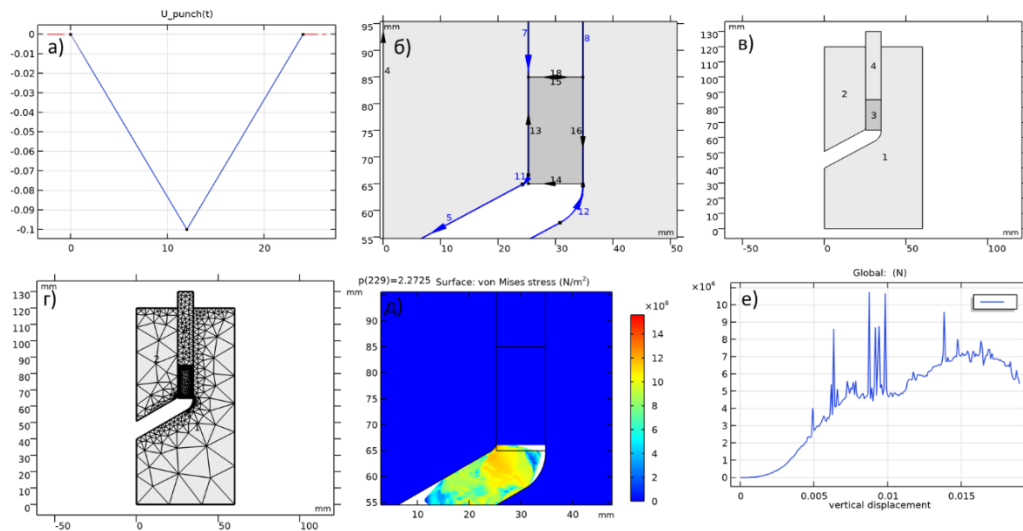


Рисунок 1. Моделирование процесса ЕСАР: (а) траектория движения пуансона, (б,в) геометрия канала, (г) конечная элементная сетка, (д) распределение напряжений по Мизесу, (е) зависимость силы от вертикального перемещения

Используемая расчетная сетка отличается высокой плотностью в критических областях, что обеспечивает точность анализа и позволяет детально изучить пластическое поведение материала.

Таким образом, данная модель служит важным инструментом для исследования и оптимизации процесса ЕСАР, позволяя учитывать различные геометрические и технологические параметры. Это, в свою очередь, способствует улучшению характеристик материала, снижению затрат на производство и расширению применения метода ЕСАР в промышленности.

На основе проведенных теоретических расчетов, выполненных с использованием метода конечных элементов, была разработана и оптимизирована конструкция матрицы для ЕСАР. Основным критерием при проектировании являлось обеспечение равномерного распределения пластической деформации материала при минимизации концентраций напряжений и усилий прессования. Расчеты показали, что оптимальный угол соединения каналов составляет 130 градусов, что обеспечивает эффективное перераспределение деформации без значительного роста усилия.

Для изготовления матрицы использовалась высокопрочная инструментальная сталь марки 9ХГСА, обладающая высокой износостойкостью и сопротивлением деформации. Конструкция включает внутренний канал с углом 130 градусов, что позволяет минимизировать трение материала о стенки и предотвратить локальные разрушения при прохождении образца. Фактическая конструкция была изготовлена с учетом рассчитанных нагрузок и условий контакта.

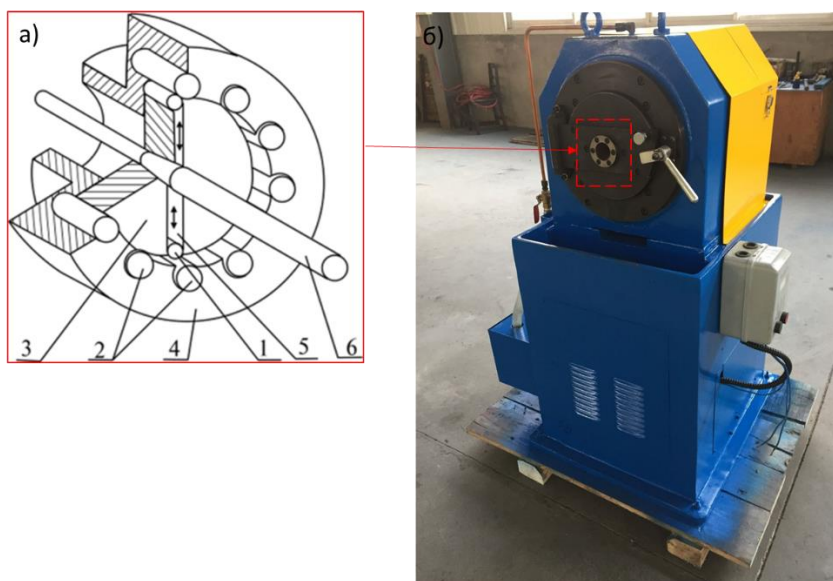
Данная матрица (рисунок 2) предназначена для экспериментов по улучшению механических свойств материала путем интенсивной пластической деформации.



Рисунок 2. Матрица для ЕСАР

Для исследования процесса равноканального углового прессования (РКУП) в качестве материала для тестовых образцов был выбран сплав Ti-13Nb-13Zr. Этот сплав обладает уникальным сочетанием биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и низкого модуля упругости, что делает его перспективным для применения в медицинских имплантатах. Образцы были подготовлены в форме цилиндров с диаметром 10 мм и высотой 20 мм, что соответствует требованиям матрицы, изготовленной с углом канала 130 градусов.

Результаты и их обсуждения. После проведения равноканального углового прессования (ЕСАР), материал подвергается промежуточной термической обработке для снятия остаточных напряжений и стабилизации структуры. Этот этап критически важен для подготовки материала к следующей стадии обработки — вращательному ковочному сжатию (RS) (рисунок 3).



1,2 — ролики; 3 — штибель; 4 — обойма; 5 — бойки; 6 — заготовка
Рисунок 3. Схема ротационнойковки (а) и ротационно-ковочная машина (б)

RS дополняет ЕСАР, обеспечивая дополнительное измельчение зерен за счет сложного сочетания вращательных и осевых деформаций, что способствует выравниванию микроструктуры и повышению однородности механических свойств. На рисунке 4 представлена схема этапов комбинированной обработки ЕСАР и RS с промежуточной термической обработкой, где каждый этап играет ключевую роль в достижении ультрамелкозернистой структуры.

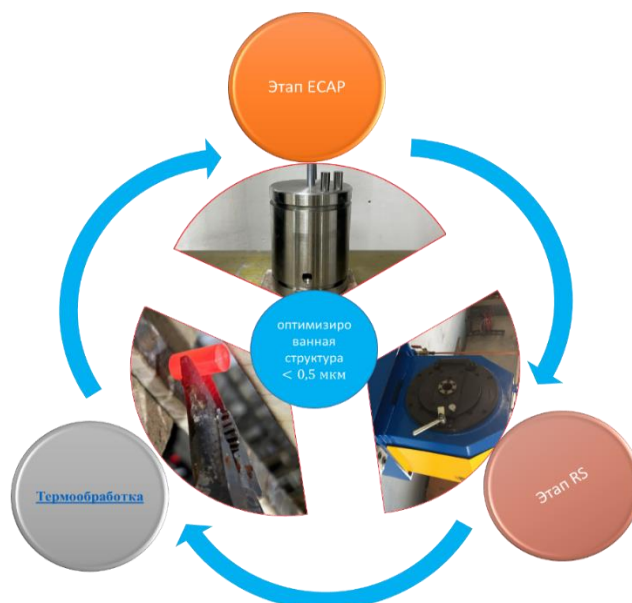


Рисунок 4. Схема этапов комбинированной обработки ЕСАР и RS с промежуточной термической обработкой

На первом этапе ECAP обеспечивается интенсивная пластическая деформация, инициирующая измельчение зерен и формирование субструктуры. Затем материал подвергается промежуточной термической обработке, которая снимает остаточные напряжения, активирует процессы рекристаллизации и подготавливает материал к следующему этапу. Заключительный этап RS (вращательное ковочное сжатие) завершает процесс, создавая сложные режимы деформации для устранения структурных неоднородностей и дополнительного измельчения зерен.

В таблице 1 представлены режимы комбинированной интенсивной пластической деформации (ИПД) титана, включающие ECAP и RS, с варьированием числа циклов и температуры

Таблица 1. Режимы комбинированной интенсивной пластической деформации

Режим	Метод обработки	Температура обработки (°C)	Количество циклов
Ti_1	ECAP	700-800	1
Ti_2	ECAP + RS	700-800	3
Ti_3	ECAP + RS	700-800	5
Ti_4	ECAP	Комнатная	1

Исследование микроструктуры титана после интенсивной пластической деформации (ИПД) с различным количеством циклов и применением термообработки показало значительное влияние режимов обработки на структуру материала (Рисунок 5). В исходном состоянии (а) титан имел крупнозернистую структуру без дефектов. После 2 циклов с термообработкой (б) наблюдалось измельчение зерен и начало рекристаллизации, однако структура оставалась неоднородной. Три цикла с термообработкой (в) способствовали формированию мелкозернистой и однородной структуры, практически лишённой дефектов. Максимально равномерная ультрамелкозернистая структура была достигнута после 5 циклов с термообработкой (г), что обеспечило стабильность материала и улучшенные механические свойства. В случае 1 циклов без термообработки (д) выявлены значительные дефекты, такие как микротрещины и неоднородность структуры, что ограничивает прочностные характеристики. Таким образом, термообработка после ИПД играет ключевую роль в улучшении структуры и свойств титана.

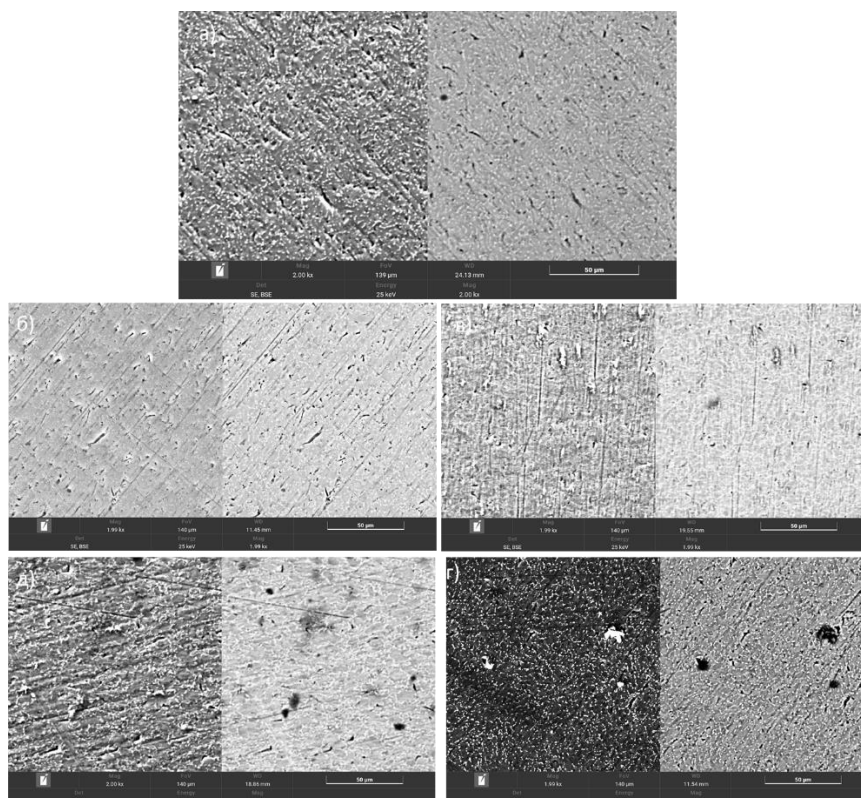


Рисунок 5. Микроструктуры образцов титанового сплава после различных режимов обработки: Ti_1 (а), Ti_2 (б), Ti_3 (в), Ti_4 (г)

График (Рисунок 6) демонстрирует зависимость твердости (H) и модуля упругости (E) образцов титанового сплава от режимов обработки. Исходный материал (Исх) имеет низкие показатели твердости и модуля упругости. После обработки методом ЕСАР в режиме Ti_1 наблюдается незначительное увеличение этих параметров. Существенный рост твердости и модуля упругости наблюдается в режимах Ti_2 и Ti_3, где применялась комбинированная обработка ЕСАР + RS. Максимальные значения достигаются в режиме Ti_3, что связано с увеличением числа циклов и более интенсивным измельчением зерен. Однако в режиме Ti_4, при использовании ЕСАР при комнатной температуре, показатели твердости и модуля упругости значительно снижаются, что обусловлено недостаточной деформацией материала и низкой степенью измельчения зерен. Таким образом, наибольшую эффективность для повышения механических характеристик титанового сплава демонстрирует комбинированная обработка ЕСАР + RS с оптимальным числом циклов.

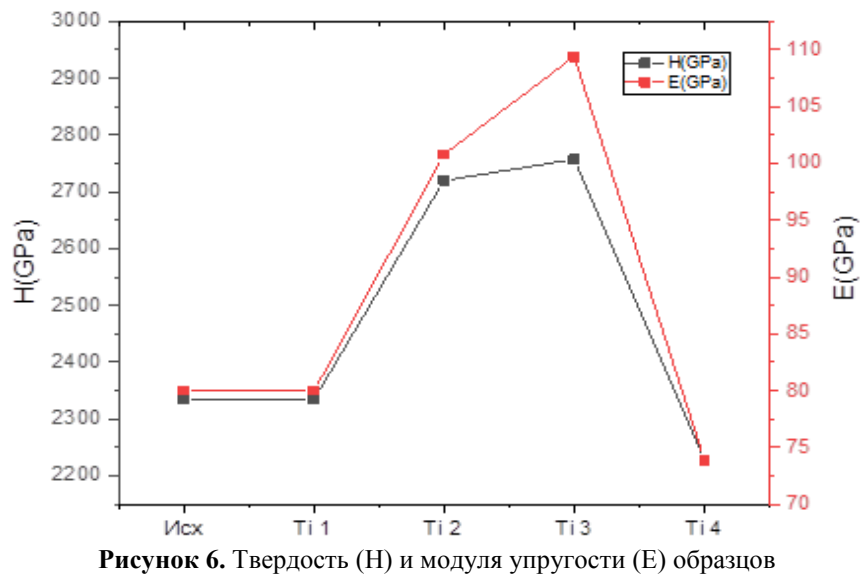


Рисунок 6. Твердость (H) и модуля упругости (E) образцов

Заключение. В результате выполнения данного этапа программы получены следующие результаты:

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) с различным количеством циклов и применением термообработки оказывает существенное влияние на микроструктуру и механические свойства титана. Термообработка после ИПД способствует рекристаллизации, устранению дефектов и формированию однородной ультрамелкозернистой структуры. Наиболее стабильная и прочная структура достигается после 5 циклов с термообработкой, что обеспечивает оптимальные механические свойства материала. В случае отсутствия термообработки наблюдаются значительные дефекты, такие как микротрещины и неоднородность зерен, что снижает прочностные характеристики титана. Таким образом, сочетание многократной деформации и термической обработки является ключевым фактором для повышения качества титана, особенно для применения в условиях высоких механических нагрузок.

Определено, что обработка титанового сплава различными режимами ЕСАР и ЕСАР + RS значительно улучшает его механические свойства по сравнению с исходным материалом. Исходный материал (Исх) демонстрирует низкие показатели твердости (~2250 МПа) и модуля упругости (~72 ГПа) из-за крупнозернистой структуры. После ЕСАР (Ti_1) твердость увеличивается на ~7% (до ~2400 МПа), а модуль упругости — на ~4% (до ~75 ГПа) за счёт частичного измельчения зерен. Комбинированная обработка ЕСАР + RS в режимах Ti_2 и Ti_3 обеспечивает максимальное улучшение характеристик. В режиме Ti_2 твердость возрастает на ~27% (до ~2850 МПа), а модуль упругости — на ~39% (до ~100 ГПа). В режиме Ti_3 достигаются наибольшие значения: прирост твердости составляет ~31% (до ~2950 МПа), а модуля упругости — ~53% (до ~110 ГПа) благодаря формированию ультрамелкозернистой структуры. В режиме Ti_4 (ЕСАР при комнатной температуре) наблюдается снижение характеристик: прирост твердости составляет лишь ~2% (до ~2300 МПа), а модуля упругости — ~1% (до ~73 ГПа), что связано с недостаточной пластической деформацией и слабым измельчением зерен.

Данное исследование профинансировано Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992862 «Разработка инновационных технологий и новых материалов для создания отечественных медицинских имплантатов нового поколения»)

Список литературы

1. Losic, D. (2021). Advancing of titanium medical implants by surface engineering: recent progress and challenges. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 18(10), 1355–1378.
2. Jin W, Paul KC. Orthopedic implants. In: Narayan R, editor. *Encyclopedia of biomedical engineering*. Elsevier; 2019. p. 425–439.
3. Matsushita T, Takahashi H. Orthopedic applications of metallic biomaterials. In: Niinomi M, editor. *Metals for Biomedical Devices*. Woodhead Publishing; 2019. p. 431–473.
4. Medical Implants Market (By Product: Cardiovascular, Orthopedic, Neurostimulators, Spinal, Ophthalmic, Facial, Dental, and Breast; By Biomaterial: Ceramic, Metallic, Polymers, and Natural) - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2023 – 2032 — Режим доступа: <https://www.precedenceresearch.com/medical-implants-market>, свободный. — Загл. с экрана (дата обращения: 22.05.2024).
5. Yuryk, O., Barabanchyk, O., & Malets, M. (2022). Innovations in medicine: modern challenges, future definitions: A narrative review. *Futurity Medicine*, 1(2), 26–34. <https://doi.org/10.57125/FEM.2022.06.30.03>
6. Wang, Jinghong & Chen, Hong. (2023). Macromolecular Modification Strategies for Biomaterial Surface: Challenges in Fundamental Research and Applications. *Macromolecules*. 56. 10.1021/acs.macromol.3c00210.
7. Вуз ВКО реализует перспективный научный проект — Режим доступа: <https://altainews.kz/ru/rubriki/nauka-i-tehnika/46680-vuz-vko-realizuet-perspektivnyj-nauchnyj-proekt.html>, свободный. — Загл. с экрана (дата обращения: 22.05.2024).
8. Niemeyer, T.C.; Grandini, C.R.; Pinto, L.M.C.; Angelo, A.C.D.; Schneider, S.G. Corrosion behavior of Ti–13Nb–13Zr alloy used as a biomaterial. *J. Alloy Compd.* 2009, 476, 172–175.
9. Barjaktarević, D.; Medjo, B.; Štefane, P.; Gubeljak, N.; Cvijović-Alagić, I.; Djokić, V.; Rakin, M. Tensile and Corrosion Properties of Anodized Ultrafine-Grained Ti–13Nb–13Zr Biomedical Alloy Obtained by High-Pressure Torsion. *Met. Mater. Int.* 2020.,
10. ASTM F1713-08. Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2013.
11. J. Mouhyi, D.M. Dohan-Ehrenfest, T. Albrektsson, *Clin. Implant Dent. Relat. Res.* 14, 170 (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2009.00244.x>
12. Maullau, M. (2018): Auf die Oberfläche kommt es an. *Parantologie und Implanto- logie*, Deutscher Ärzteverlag Köln (5/2018).
13. Brunke, F. (2019): Ti 15Mo und Ti 13Nb 13Zr: Qualifizierung von Titanlegierungen der zweiten Generation für den Einsatz in der Medizintechnik. Dissertation. Institut für Werkstoffkunde TU Braunschweig. 1378.
14. Valiev, R.Z., Alexandrov, I.V., Kawasaki, M., Langdon, T.G. (2024). Mechanical Properties of UFG Metals. In: *Ultrafine-Grained Materials. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-31729-3_2
15. Park, Chan Hee & Park, Jin-Woo & Yeom, Jong-Taek & Chun, Young & Lee, Chong Soo. (2010). Enhanced mechanical compatibility of submicrocrystalline Ti–13Nb–13Zr alloy. *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER.* 527. 4914-4919. 10.1016/j.msea.2010.04.057.
16. Iwahashi, Y., Wang, J., Horita, Z., Nemoto, M., & Langdon, T. G. (1996). Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials. *Scripta Materialia*, 35(2), 143-146. [https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00107-8](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00107-8)
17. Gan, Weimin & Huang, Yuanding & Wang, R. & Wang, G.F. & Srinivasan, A. & Brokmeier, Heinz-Günter & Schell, N. & Kainer, Karl & Hort, Norbert. (2014). Microstructures and mechanical properties of pure Mg processed by rotary swaging. *Materials & Design.* 63. 83–88. 10.1016/j.matdes.2014.05.057.
18. Gu, Dongdong & Hagedorn, Yves-Christian & Meiners, Wilhelm & Meng, Guangbin & Batista, Rui & Wissenbach, Konrad & Poprawe, Reinhart. (2012). Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Materialia*. 60. 3849–3860. 10.1016/j.actamat.2012.04.006.
19. Pérez, D.A., Jorge Junior, A.M., Asato, G.H., Leprêtre, J., Roche, V., Bolfarini, C., & Botta, W.J. (2019). Surface anodization of the biphasic Ti13Nb13Zr biocompatible alloy: Influence of phases on the formation of TiO2 nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*.
20. Kacher, Josh & Landon, Colin & Adams, Brent & Fullwood, David. (2009). Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis. *Ultramicroscopy*. 109. 1148-56. 10.1016/j.ultramic.2009.04.007.
21. Zhou, Libo & Yuan, Tiechui & Li, Ruidi & Tang, Jianzhong & Wang, Guohua & Guo, Kaixuan. (2017). Selective laser melting of pure tantalum: Densification, microstructure and mechanical behaviors. *Materials Science and Engineering: A.* 707. 10.1016/j.msea.2017.09.083.
22. Gunderov, Dmitry & Polyakov, Alexander & Semenova, Irina & Raab, George & Churakova, Anna & Sabirov, Ilchat & Segurado, Javier & Vil, Sitdikov & Alexandrov, I.V. & Enikeev, Nariman & Valiev, Ruslan. (2013). Evolution of microstructure, macrotexture and mechanical properties of commercially pure Ti during ECAP-conform processing and drawing. *Materials Science and Engineering A.* 562. 128-136. 10.1016/j.msea.2012.11.007.
23. Lee, Kyong-woon & Lee, Seong-hyeong & Na, Hye-sung & Kang, C.Y.. (2016). Ghost microstructure evolution and identification in the coarse grain heat affected zone of 2.25Cr-1Mo-V-Ti steel using tint etching. *Materials Characterization.* 121. 10.1016/j.matchar.2016.09.018.

24. Cvijović-Alagić, I.; Cvijović, Z.; Rakin, M. Damage behavior of orthopedic titanium alloys with martensitic microstructure during sliding wear in physiological solution. *Int. J. Damage Mech.* 2019.
25. Majumdar P, Singh SB, Chakraborty M. The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-13Zr-13Nb alloy for biomedical load bearing applications. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2011 Oct;4(7):1132-44. doi: 10.1016/j.jmbbm.2011.03.023. Epub 2011 Mar 25. PMID: 21783122.
26. Park, Chan Hee & Lee, Chong Soo & Shin, youn-jeong & Jang, Je-Hee & Suh, Jo-Young & Park, Jin-Woo. (2010). Improved pre-osteoblast response and mechanical compatibility of ultrafine-grained Ti-13Nb-13Zr alloy. *Clinical oral implants research.* 22. 735-42. 10.1111/j.1600-0501.2010.02053.x.
27. Lee, Taekyung, Heo, Yoon-Uk, & Lee, Chong Soo (2013). Microstructure tailoring to enhance strength and ductility in Ti-13Nb-13Zr for biomedical applications. *Scripta Materialia*, 69(11-12), 785-788. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.08.028.
28. Lee, Taekyung & Park, Kyung-Tae & Lee, Dong Jun & Jeong, Jiwon & Oh, Sang & Kim, Hyung & Park, Chan Hee & Lee, Chong Soo. (2015). Microstructural evolution and strain-hardening behavior of multi-pass caliber-rolled Ti-13Nb-13Zr. *Materials Science and Engineering: A.* 648. 359-366. 10.1016/j.msea.2015.09.062.
29. Lee, Taekyung & Lee, Sangwon & Kim, In-Su & Moon, Young Hoon & Kim, Hyung & Park, Chan. (2020). Breaking the limit of Young's modulus in low-cost Ti-Nb-Zr alloy for biomedical implant applications. *Journal of Alloys and Compounds.* 828. 154401. 10.1016/j.jallcom.2020.154401.
30. Klinge, Lina & Kluy, Lukas & Spiegel, Christopher & Siemers, Carsten & Groche, Peter & Coraça-Huber, Débora. (2023). Nanostructured Ti-13Nb-13Zr alloy for implant application—material scientific, technological, and biological aspects. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.* 11. 1255947. 10.3389/fbioe.2023.1255947.
31. Xu, Hui & Wei, Kun & Wei, Wei & Džugan, Jan & Alexandrov, Igor & An, Xu & Wang, Dan & Liu, Xiang & Daniel, Matej & Hradil, David & Chen, Qiang. (2023). Microstructure and mechanical properties evolution of Ti-13Nb-13Zr alloy processed by ECAP-Conform and rotary swaging. *Journal of Alloys and Compounds.* 969. 172351. 10.1016/j.jallcom.2023.172351.
32. Godoy, Diego & Jorge Junior, Alberto & Roche, Virginie & Leprêtre, Jean-Claude & Afonso, Conrado & Travessa, Dilermando & Asato, Gabriel & Bolfarini, C. & Botta, Walter. (2019). Severe plastic deformation and different surface treatments on the biocompatible Ti13Nb13Zr and Ti35Nb7Zr5Ta alloys: Microstructural and phase evolutions, mechanical properties, and bioactivity analysis. *Journal of Alloys and Compounds.* 812. 152116. 10.1016/j.jallcom.2019.152116.
33. Gunderov, D.V., Churakova, A.A., Polyakov, A.V. et al. The Influence of Equal Channel Angular Pressing on Structure and Mechanical Properties of New β -Ti Alloy Ti-10Mo-8Nb-6Zr. *Russ. J. Non-ferrous Metals* 63, 664–670 (2022). <https://doi.org/10.3103/S1067821222060086>
34. Barjaktarević, D., Medjo, B., Štefane, P. et al. Tensile and Corrosion Properties of Anodized Ultrafine-Grained Ti-13Nb-13Zr Biomedical Alloy Obtained by High-Pressure Torsion. *Met. Mater. Int.* 27, 3325–3341 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00837-z>
35. Lee, T. Variation in Mechanical Properties of Ti-13Nb-13Zr Depending on Annealing Temperature. *Appl. Sci.* 2020, 10, 7896. <https://doi.org/10.3390/app10217896>.
36. Rai, P.K., Naidu, D., Vajpai, S.K. et al. Effect of Cold Rolling and Heat Treatment on Corrosion and Wear Behavior of β -Titanium Ti-25Nb-25Zr Alloy. *J. of Materi Eng and Perform* 30, 4174–4182 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11665-021-05739-8>.
37. Gatina, S.A.; Polyakova, V.V.; Polyakov, A.V.; Semenova, I.P. Microstructure and Mechanical Properties of β -Titanium Ti-15Mo Alloy Produced by Combined Processing including ECAP-Conform and Drawing. *Materials* 2022, 15, 8666. <https://doi.org/10.3390/ma15238666>
38. Ozaltin, K., Panigrahi, A., Chrominski, W. et al. Microstructure and Texture Evolutions of Biomedical Ti-13Nb-13Zr Alloy Processed by Hydrostatic Extrusion. *Metall Mater Trans A* 48, 5747–5755 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4278-4>
39. Гундеров Д.В., Чуракова А.А., Поляков А.В., Рааб А.Г., Гундерова С.Д., Лебедев Ю.А., Rosifini Alves Claro A. Влияние равноканального углового прессования на структуру и механические свойства нового β -Ti-сплава Ti-10Mo-8Nb-6Zr. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya.* 2022;28(6):49-57. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-49-57>.

КЕҢ САҢЫЛАУЛЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ НҮКТЕЛІК ЖӘНЕ ҰЗАРТЫЛҒАН АҚАУЛАР: ОКСИДТЕР, НИТРИДТЕР, КЕРАМИКА, МИНЕРАЛДАР, ОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФОТОНДЫ КРИСТАЛДАР; КОНДЕНСИРЛЕНГЕН ОРТАЛАРДЫҢ МЕНШІКТІ ЖӘНЕ ҚОСПАЛЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ

ТОЧЕЧНЫЕ И ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ШИРОКОЩЕЛЕВЫХ СИСТЕМАХ: ОКСИДЫ, НИТРИДЫ, КЕРАМИКИ, МИНЕРАЛЫ, ОРГАНИЧЕСКИЕ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ; СОБСТВЕННАЯ И ПРИМЕСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

POINT AND EXTENDED DEFECTS IN WIDE GAP SYSTEMS: OXIDE, NITRIDE, CERAMICS, MINERALS, ORGANIC AND PHOTONIC CRYSTALS; INHERENT AND IMPURITY LUMINESCENCE OF CONDENSED MEDIA

МРНТИ 29.19.11

К.Ш. Шункеев¹, Ш.Ж. Сагимбаева², А.А. Кенжебаева³, А.Ч. Лушчик⁴, Ю.В. Зоренко⁵

¹ НЦ «Радиационная физика материалов», Актюбинский региоальный университет имени К.Жубанова, г.Актобе, Казахстан

E-mail: shunkeev@rambler.ru

² НЦ «Радиационная физика материалов», Актюбинский региоальный университет имени К.Жубанова, г.Актобе, Казахстан

E-mail: sh.zh.sagimbaeva@gmail.com

³ НЦ «Радиационная физика материалов», Актюбинский региоальный университет имени К.Жубанова, г.Актобе, Казахстан

E-mail: akenzhebayeva@zhubanov.edu.kz *

⁴ Институт физики, Университет Тарту, г. Тарту, Эстония

E-mail: aleksandr.lushchik@ut.ee

⁵ Кафедра оптоэлектронных материалов, Университет Казимира Великого, г. Быдгощ, Польша

E-mail: zorenko@ukw.edu.pl

KCl:Na КРИСТАЛДАРЫНДА ЭКСИТОНТӘРІСДЕС ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯНЫҢ ПАЙДА БОЛУЫНДАҒЫ ЖЕҢІЛ НАТРИЙ ИОНДАРЫНЫҢ РӨЛІ
РОЛЬ ЛЕГКИХ ИОНОВ НАТРИЯ В ФОРМИРОВАНИИ ЭКСИТОНОПОДОБНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ KCl:Na
ROLE OF LIGHT SODIUM IONS IN FORMATION OF EXCITON-LIKE LUMINESCENCE IN KCl:Na CRYSTALS

Аңдатпа. Абсорбциялық және люминесценттік спектроскопия әдістері арқылы натрий иондары айналасында $I_A(Na_c^+)$ және $H_A(Na_c^+)$ галогендік радиациялық ақаулардың, сондай-ақ KCl:Na кристалдық торында жергілікті деформациялар туғызатын $(e+h)Na^+$ экситонтәріздес күйлердің қалыптасу тиімділігі зерттелді. 85 K-де Na^+ жеңіл қоспаларының өрістерінде қозғалмалы түйінаралық иондар мен галоген атомдарының тұрақтануының нәтижесі болып табылатын радиациялық ақаулар пайда болу үрдісінің күшеюі тіркелді, бұл $I_A(Na_c^+)$ - және $H_A(Na_c^+)$ -орталықтарының пайда болуына әкеледі.

Бөлме температурасында KCl:Na кристалдарында, автолокализацияланған экситондардың (АЛЭ) люминесценциясы байқалмаған кезде 2.8 эВ және 3.1 эВ-та максимумдары бар экситонтәріздес люминесценцияның (ЭТЛ) күшеюі тіркелді – электрондардың (e) Na^+ иондары индукциялаған тордың жергілікті деформациялар аймағында релаксацияланатын қозғалмалы тесіктермен (h) рекомбинациясы нәтижесі.

Тұңғыш рет 300–800 K аралығында KCl:Na кристалдарының термоинталандырылған люминесценцияның (Тыл) жоғарытемпературалық шыңдарының спектрлері тіркелді. KCl:Na (1000 ppm) үлгісінде 575 K-де басым Тыл шыңы анықталды, оның спектрінде Na^+ иондарымен ықпалынан 2.8 эВ және 3.1 эВ ЭТЛ жолақтары бар.

Сонымен қатар, рентгендік люминесценция (РЛ) және туннельдік люминесценция (ТЛ) спектрлері арқылы алынған эксперименттік мәліметтер KCl:Na кристалдарын қатайту процесінде Na^+ иондарының торда тұрақты орналасуын қамтамасыздандыратын натрий маңындағы эффектiлердiң сақталуын растайды.

Na^+ ионының ығысуы және торға қайта ену құбылыстары сілтілігалоидты кристалдар негізінде сцинтилляциялық детекторларды ұзақ мерзімді пайдалану үшін маңызды болып табылады.

Түйін сөздер: KCl:Na кристалдары, радиациялық ақаулар, экситонтәріздес күйлер, экситонтәріздес люминесценция (ЭТЛ), термоинталандырылған люминесценция (Тыл).

Аннотация. С использованием абсорбционной и люминесцентной спектроскопии проведено исследование эффективности формирования галогенных радиационных дефектов около ионов натрия $I_A(Na_c^+)$ и $H_A(Na_c^+)$, а также экситоноподобных состояний $(e+h)Na_c^+$, вызывающих локальные деформации в кристаллической решетке KCl:Na. Зафиксировано усиление радиационного дефектообразования при 85 K, обусловленное стабилизацией подвижных междоузельных ионов и атомов галогена в полях легких примесей Na^+ , что приводит к образованию $I_A(Na_c^+)$ - и $H_A(Na_c^+)$ -центров.

При комнатной температуре в кристаллах KCl:Na, где автолокализованные экситоны (АЛЭ) не проявляют люминесценции, наблюдается усиление экситоноподобной люминесценции (ЭПЛ) $(e+h)Na_c^+$ с максимумами при 2.8

эВ и 3.1 эВ – результат рекомбинации электронов (e) с подвижными дырками (h), релаксирующими в области локальных деформаций решетки, индуцированных ионами Na^+ .

Впервые зарегистрированы спектры высокотемпературных пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) кристаллов KCl:Na при 300–800 К. Для образца KCl:Na (1000 ppm) был обнаружен доминирующий пик ТСЛ при 575 К, спектр которого содержит полосы ЭПЛ при 2.8 эВ и 3.1 эВ, так же стимулированные Na^+ .

Кроме того, экспериментально подтверждена спектрами рентгенолюминесценции (РЛ) и туннельной люминесценции (ТЛ) устойчивость выявленных околонатриевых эффектов, сохраняющаяся после закалки кристаллов KCl:Na , стабилизируя положение ионов Na^+ в решетке.

Обнаруженные явления смещения и обратной встройки Na^+ в решетку имеют важное значение для долговременной эксплуатации сцинтилляционных детекторов на основе щелочногалоидных кристаллов.

Ключевые слова: кристаллы KCl:Na , радиационные дефекты, экситоноподобные состояния, экситоноподобная люминесценция (ЭПЛ), термостимулированная люминесценция (ТСЛ).

Abstract. Using absorption and luminescence spectroscopy methods, the efficiency of formation of halogen radiation defects around the sodium ions Na^+ ($\text{I}_A(\text{Na}^+)$ and $\text{H}_A(\text{Na}^+)$), as well as exciton-like states $(e+h)\text{Na}^+$, which cause local deformations in the crystal lattice of KCl:Na , was investigated. Enhancement of radiation defect formation at 85 K was observed, resulting from the stabilization of movable interstitial ions and halogen atoms in the field of light Na^+ impurities, leading to the formation of $\text{I}_A(\text{Na}^+)$ - and $\text{H}_A(\text{Na}^+)$ -centers.

At room temperature, in KCl:Na crystals, where the luminescence of self-trapped excitons (STE) is suppressed, enhancement of exciton-like luminescence (ELL) with maxima at 2.8 eV and 3.1 eV was observed – the result of electron (e) recombination with mobile holes (h), relaxing in the region of local lattice deformations induced by Na^+ ions.

For the first time, high-temperature peaks of thermostimulated luminescence (TSL) spectra for KCl:Na crystals in the range of 300–800 K were registered. For the KCl:Na (1000 ppm) sample, a dominant TSL peak with at 575 K was found, whose spectrum contains ELL bands at 2.8 eV and 3.1 eV, also stimulated by Na^+ .

Moreover, experimental data obtained from X-ray luminescence (XRL) and tunnel luminescence (TL) spectra confirm the stability of the identified sodium-related effects, which are preserved after quenching KCl:Na crystals, stabilizing the position of Na^+ ions in the lattice.

The observed phenomena of Na^+ ion displacement and reverse insertion into the lattice are crucial for the long-term operation of scintillation detectors based on alkali halide crystals.

Keywords: KCl:Na crystals, radiation defects, exciton-like states, exciton-like luminescence (ELL), thermostimulated luminescence.

Введение. В щелочногалоидных кристаллах множество раз подтверждено одновременное создание первичных радиационных дефектов и люминесценции во время аннигиляции анионных экситонов [1-3], исходящих из автолокализованного состояния (АЛЭ). Щелочногалоидных кристаллы служат основой для разработки эффективных люминофоров, сцинтилляторов и лазерных материалов [4-10]. В связи с этим в последние годы активно ведутся исследования их спектроскопических характеристик при снижении симметрии решетки, включая локальные [11-16], термоупругие [17-18], одноосные [19-21] и всесторонние деформации [22-28]. В результате систематизированы релаксационные процессы экситонов, включающие миграцию, автолокализацию, излучательную аннигиляцию и распад с образованием устойчивых радиационных дефектов как в регулярных узлах решетки, так и в поле дефектов. В этих кристаллах были надежно установлены спектральный паспорт и структура радиационных дефектов, а также природа люминесценции, возникающая в поле различных точечных дефектов [1, 2, 12, 15, 18, 19, 29, 30].

В настоящей статье исследованы эффективность стабилизации подвижных галогенных радиационных дефектов и экситоноподобных образований, стабилизированных вокруг легкого примесного иона натрия в кристаллах KCl:Na . Несмотря на широкое изучение [31-34] кристаллов KCl (как чистых, так и допированных), до настоящего времени не были зарегистрированы спектры высокотемпературных пиков ТСЛ в температурном интервале от 300 до 800 К, т.е. до полного обесцвечивания кристаллов от радиационных дефектов, в связи с чем в настоящей работе также приведены результаты исследования спектрального состава высокотемпературных пиков ТСЛ кристаллов KCl:Na , как результат формирования рекомбинационной люминесценции радиационных дефектов в решетке, активированной ионами Na^+ .

Материалы и методы исследования. Кристаллы KCl и KCl:Na были выращены в Институте физики Университета Тарту (Эстония) с использованием многоступенчатой технологии, предусматривающей предварительную очистку исходного материала в токе галогенов и многократную зонную плавку [12], в результате чего кристаллы KCl характеризовались низкой концентрацией примесей 0,01–1,0 ppm.

Кристаллы KCl:Na выращивали на основе зонно-очищенного сырья KCl с добавлением аналогично очищенного NaCl . Учитывая коэффициент встраивания ионов Na^+ в решётку KCl ($k = 0,11$), конечная концентрация Na^+ в кристаллах KCl:Na составила порядка 100 ppm.

Для проведения закалки изучаемых кристаллов использовалась электромuffleная печь Programix TX 25 (Ugin-Dentaire). Процесс заключался в равномерном нагреве образцов со скоростью 15 °C/мин до

требуемой температуры, выдержке при выбранной температуре в течение 15 мин и последующем естественном охлаждении до комнатных условий на кварцевой подложке.

В качестве ионизирующего излучения применяли два типа рентгеновских лучей:

1. Характеристическое излучение от генератора Spellman DF60N3X4596 с вольфрамовым антикатодом (50 мА, 60 кВ) преимущественно для изучения радиационного дефектообразования;
2. Тормозное излучение от установки РУП-120 с вольфрамовым антикатодом (3 мА, 100 кВ) применялось при регистрации спектров РЛ.

После облучения проводилась регистрация спектров поглощения радиационных дефектов в кристаллах с помощью спектрофотометра Evolution-300 (Thermo Scientific), при этом измерения проводились в диапазоне 6,5–1,1 эВ при 85–400 К.

Люминесцентные и термоактивационные характеристики кристаллов определялись с использованием монохроматора МСД-2, фотоэлектронного умножителя H8259-01 (Hamamatsu) и программных пакетов SpectraScan и ThermoScan. Высокотемпературная ТСЛ регистрировалась при равномерном нагреве облучённых кристаллов со скоростью 5,0 К/с в диапазоне 300–850 К на автоматизированной дозиметрической установке Harshaw 3500 (Thermo Scientific). Сканирование спектров проводилось в интервале 1,8–6,0 эВ со скоростями 10 нм/с для РЛ и 50 нм/с для ТЛ и ТСЛ.

Результаты и их обсуждения. Радиационное дефектообразование около Na в матрице KCl при низких температурах. При ионизирующем облучении легкие примесные ионы Na^+ , допированные в кристаллическую матрицу KCl, создают энергетически благоприятные условия для стабилизации подвижных радиационных дефектов, в частности $I_A(\text{Na}_c^+)$ и $H_A(\text{Na}_c^+)$ – междоузельных ионов и атомов галогена, соответственно [11–15]. В результате повышаются температуры стабилизации галогенных радиационных дефектов, локализованных в поле лёгких примесных ионов, по сравнению с чистой решёткой ЩГК [1, 2]. Так, для чистого кристалла KCl максимальные температуры разрушения I- и H-центров составляют 20 К и 50 К соответственно, тогда как $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центры в кристаллах KCl:Na разрушаются примерно при 140–150 К [11].

Методом ЭПР-спектроскопии [11–13] надёжно установлено, что $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центры в кристалле KCl:Na представляют собой, соответственно, локализованный междоузельный галогенный ион и галогенный атом в окружении иона натрия, занимающего катионный узел решётки. На рис. 1 продемонстрированы спектры поглощения ряда радиационных дефектов, образующихся в свежесращенных кристаллах KCl:Na: $I_A(\text{Na}_c^+)$ -, $V_2=(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -, $H_A(\text{Na}_c^+)$ -, а также F- и F'-центров – соответственно, локализованные в свободном узле решётки электрон ($v_a^+e^-$) и два электрона ($v_a^+e^-e^-$). Максимумы полос поглощения для этих дефектов располагаются при 6,35; 5,2; 3,5; 2,3 и 1,8 эВ, соответственно.

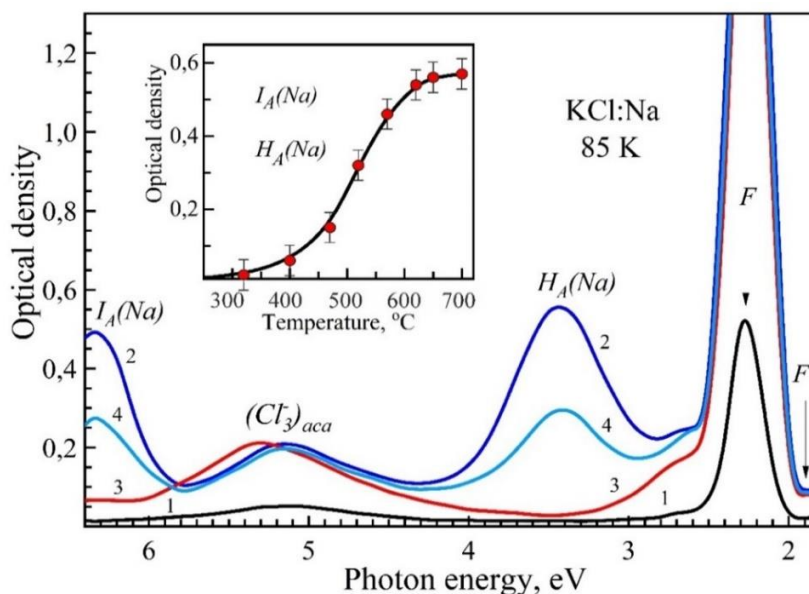


Рисунок 1. Спектры поглощения при 85 К радиационных дефектов в изодозно облученных (3 ч, 20 мА, 45 кВ, W-антикатод) кристаллах: 1 – KCl; 2 – свежесращенного KCl:Na, 3 – KCl:Na, хранившегося более 3-4 месяца при комнатной температуре, 4 – KCl:Na после закалки до 600°C с выдержкой 15 минут. На вставке представлена зависимость спектров поглощения $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центров в кристаллах KCl:Na от температуры закалки

При наличии в решетке лёгкого Na^+ возрастает эффективность образования радиационных дефектов: как околонатриевых междоузельных галогенных центров $I_A(\text{Na}_c^+)$ и $H_A(\text{Na}_c^+)$, так и собственных дырочных V_2 -центров и электронных F - и F' -центров (кривая 1 на рис. 1).

Механизм эффективного формирования в кристаллах $\text{KCl}:\text{Na}$ фундаментального радиационного дефекта – F -центра – объясняется, прежде всего, стабилизацией подвижных междоузельных ионов и атомов галогена около иона натрия с образованием $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центров и трехгалогидных V_2 -центров, возникающих в результате взаимодействий H с $H_A(\text{Na}_c^+)$ и $V_{\text{KA}}(\text{Na}_c^+)$.

При повторном эксперименте, проведённом в тех же условиях спустя 3–4 месяца хранения кристалла $\text{KCl}:\text{Na}$, наблюдалось практически полное исчезновение спектров поглощения $I_A(\text{Na}_c^+)$ и $H_A(\text{Na}_c^+)$ с максимумами при 6,35 эВ и 3,5 эВ (кривая 2 на рис. 1). Однако после закалки $\text{KCl}:\text{Na}$ частично восстанавливались полосы поглощения, соответствующие $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центрам (кривая 3 на рис. 1).

Проведённый детальный анализ восстановления этих полос поглощения после изодозового рентгеновского облучения закалённых кристаллов $\text{KCl}:\text{Na}$, последовательно нагревавшихся до заданных температур (300–700 °C) показал температурную зависимость для спектров $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центров на вставке рис. 1. Видно, что в диапазоне 450–600 °C наблюдается почти линейный рост интенсивности максимумов поглощения, тогда как при температурах выше 600 °C рост переходит к насыщению. Экспериментальные данные позволяют предположить, что в интервале 450–600 °C происходит обратное встраивание лёгкого иона Na^+ в решётку $\text{KCl}:\text{Na}$, о чём свидетельствует параллельное возрастание оптического поглощения, соответствующего $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центрам.

Экситоноподобная люминесценция около Na в матрице KCl при комнатной температуре. Исследование восстановления примесных ионов Na^+ проводилось с использованием высокочувствительного люминесцентного метода, заключающегося в регистрации спектров РЛ закалённых кристаллов $\text{KCl}:\text{Na}$ (рис. 2). В качестве опорного сигнала применялось излучение с максимумом при 2,8 эВ, которое отражает процесс рекомбинационной сборки ($e+h$) пар с формированием экситоноподобного образования [14]. То есть, полосе с максимумом при 2,8 эВ соответствует околонатриевое состояние $(e+h)\text{Na}_c^+$, аналогичное структурам $I_A(\text{Na}_c^+)$ - и $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центров.

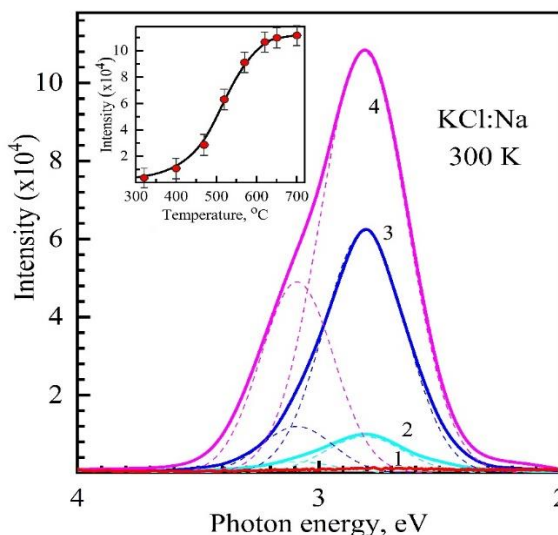


Рисунок 2. Спектры РЛ $\text{KCl}:\text{Na}$ (100 ppm), измеренные при комнатной температуре до (кривая 1) и после закалки при 400°C (кривая 2), 520°C (кривая 3) и 700°C (кривая 4). На вставке представлена зависимость интенсивности полосы люминесценции с максимумом при 2,8 эВ от температуры закалки кристалла

В распавшемся кристалле $\text{KCl}:\text{Na}$ была зафиксирована слабая полоса излучения с максимумом при 2,8 эВ, интенсивность которой достигала 265 импульсов (табл. 1 и кривая 1 на рис. 2).

Спектры РЛ для закалённых кристаллов $\text{KCl}:\text{Na}$ (100 ppm) при комнатной температуре представлены на рис. 2 для серийных значений температуры закалки: 400°C (2), 520°C (3) и 700°C (4). Из анализа

табл. 1 и рис. 2 следует, что интенсивность полосы люминесценции с максимумом при 2,8 эВ увеличивается с ростом температуры закалки: при 400°C она возрастает в 37,2 раза по сравнению со спектром 1, при 520°C – в 246,2, а при 700°C – в 525.

Таблица 1. Зависимость интенсивности люминесценции с максимумом при 2,8 эВ от температуры закалки кристалла KCl:Na

№	Интенсивности люминесценции при 2,8 эВ, отн.ед.	Температура закалки, °C	Рост интенсивности люминесценции при 2,8 эВ от температуры закалки
1	265	27	1
2	9 860	400	37,2
3	65 250	520	246,2
4	112 520	700	425

Кроме того, при высоких температурах закалки KCl:Na, помимо интенсивной полосы при 2,8 эВ, появляется полоса излучения с максимумом при 3,1 эВ (кривая 4), соответствующая $(e+h)Na_c^+$ в поле парных ионов Na^+-Na^+ [14]. То есть, в закалённых кристаллах KCl:Na (100 ppm) по спектральному составу зарегистрированы две интенсивные полосы люминесценции при 2,8 эВ и 3,1 эВ, возникающие вследствие излучательной релаксации $(e+h)Na_c^+$ в поле одиночного и парных примесных ионов Na^+ соответственно.

Вставка к рис. 2 демонстрирует полную зависимость интенсивности полосы люминесценции с максимумом при 2,8 эВ от температуры закалки $I \sim f(t)$, полученную по прямым экспериментальным данным спектров РЛ (кривые 2–4) для закалённых KCl:Na. Точки (1–4) соответствуют максимальным значениям интенсивности полосы люминесценции при 2,8 эВ. Из кривой $I \sim f(t)$ следует, что, начиная с температуры закалки 400°C (2-точка), интенсивность люминесценции при 2,8 эВ значительно возрастает, а в диапазоне 470–570 °C (3–5-точки) наблюдается почти линейное возрастание, переходящее в последующее насыщение (7- и 8-точки). Предположительно, при температурах 600–700 °C деформации в кристаллической решётке возрастают за счёт увеличения термоупругих свойств материала, что может приводить к образованию дополнительных вакансионных дефектов в результате взаимодействия различных дислокаций.

Экситоноподобная люминесценция около Na в матрице KCl при высоких температурах. В закалённых кристаллах KCl:Na (1000 ppm) регистрируются пики ТСЛ (рис. 3) с максимумами при 400 К (1), 430 К (2), 480 К (3), 570 К (4) и 660 К (5) [40]. Нумерация соответствует порядку появления пиков при равномерном нагреве, отражая переход от трёхгалоидного к полигалоидному образованию.

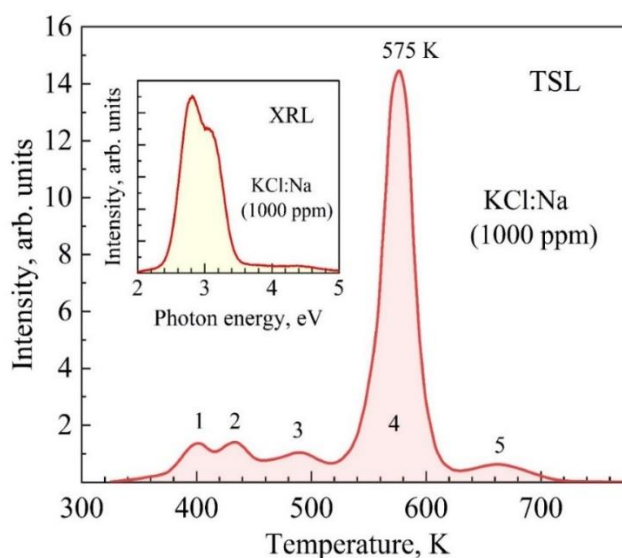


Рисунок 3. ТСЛ и спектр РЛ (на вставке) изодозно облученных закаленного KCl:Na

Интенсивный РЛ-спектр (вставка на рис. 3) с максимумами при 3,1 эВ и 2,8 эВ подтверждает расположение ионов Na^+ в катионных узлах решётки после закалки $\text{KCl}:\text{Na}$ (1000 ppm). Следовательно, сравнение ТСЛ и РЛ указывает на восстановление смещённых ионов Na^+ в решётку, что увеличивает концентрацию электронных возбуждений при рентгеновском облучении.

На рис. 4 представлены нормированные спектры ТСЛ закалённого $\text{KCl}:\text{Na}$ (1000 ppm) в пиках при 400, 430, 490, 575 и 660 К (соответствуют рис. 3). В интервале 400–490 К спектры слабы и похожи друг на друга (рис. 3а). Доминирующий пик при 575 К (рис. 3б) состоит из двух интенсивных полос люминесценции с максимумами 3,1 эВ и 2,8 эВ, то же характерно и для 660 К. Все исследованные спектры демонстрируют общую особенность: две полосы излучения (3,1 эВ и 2,8 эВ), обусловленные рекомбинационной сборкой ($e+h$) и образованием экситоноподобных состояний в поле Na^+ . Сравнение спектров ТСЛ при 575 К, РЛ (300 К) и ТЛ (300 К) показывает совпадение максимумов при 3,1 эВ и 2,8 эВ и небольшие различия по полуширинам, что согласуется с электрон-фононным взаимодействием при разных температурах регистрации [35].

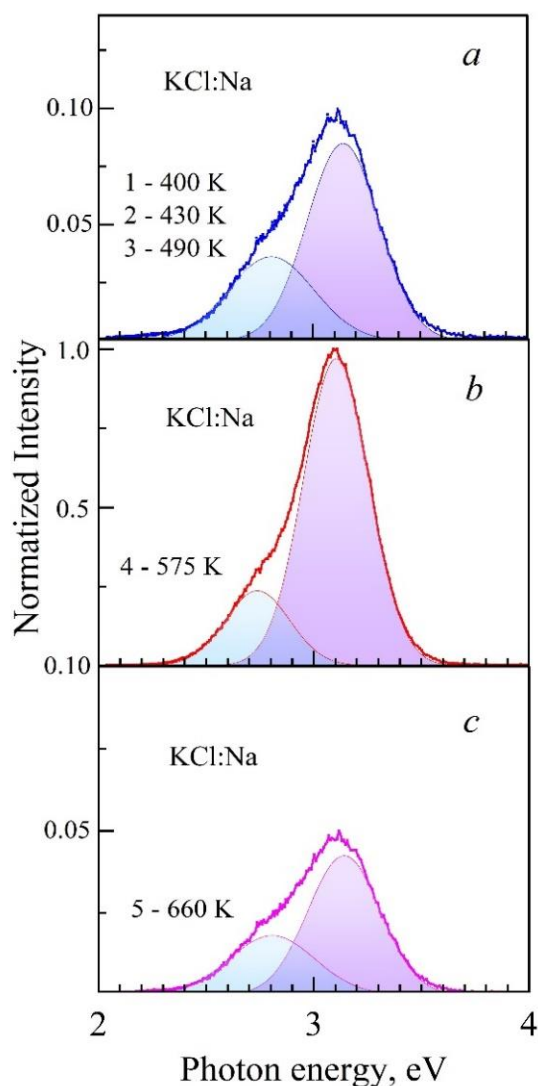


Рисунок 4. Спектры ТСЛ закаленного $\text{KCl}:\text{Na}$, зарегистрированные в пиках, указанных на рис. 3: а – при 400 К (1), 430 К (2), 490 К (3); б – при 575 К (4); с – при 660 К (5)

Заключение. Нами исследована эффективность формирования околонатриевых галогенных радиационных дефектов и экситоноподобных образований в кристаллах $\text{KCl}:\text{Na}$, которые со временем утрачивают стабильность при хранении при комнатной температуре. Закалка образцов в интервале 400–700 °С способствует гомогенному распределению ионов Na^+ в решётке, частично восстанавливая их в катионные узлы. Это подтверждается интенсивным формированием соответствующих радиационных дефектов и характерной экситоноподобной люминесценцией, причём степень восстановления достигает 80–90% при повышении температуры закалки.

Об ориентации ионов натрия в решётке свидетельствуют поглощение при 6,3 и 3,5 эВ ($I_A(\text{Na}_c^+)$ и $H_A(\text{Na}_c^+)$) и полосы люминесценции при 2,8 и 3,1 эВ ($(e+h)\text{Na}_c^+$ около Na^+ или $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$).

В закалённых кристаллах KCl:Na (1000 ppm) высокотемпературные пики ТСЛ (преимущественно при 575 К) по спектральному составу совпадают со спектрами РЛ и ТЛ и тоже включают две полосы при 2,8 эВ и 3,1 эВ. Предполагается, что обнаруженная люминесценция в спектрах ТСЛ обусловлена излучательным распадом экситоноподобных образований около лёгких ионов Na^+ . Данному выводу соответствует установленная структура околонатриевых галогенных центров $I_A(\text{Na}_c^+)$ и $H_A(\text{Na}_c^+)$ [1, 2, 11–13], а также $(e+h)\text{Na}_c^+$ [1, 2, 14], представленных на рис. 5.

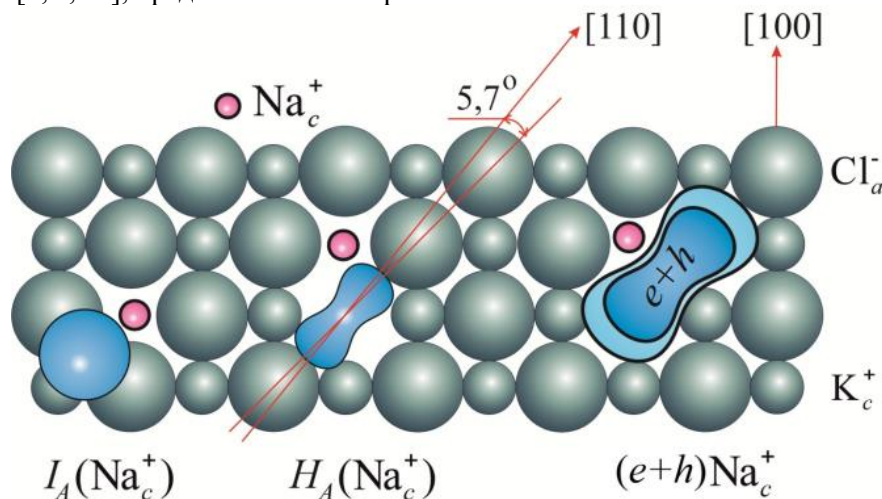


Рисунок 5. Модели $I_A(\text{Na}_c^+)$ -, $H_A(\text{Na}_c^+)$ -центров и $(e+h)\text{Na}_c^+$ около примесного иона в KCl:Na.

Благодарности. Научно-исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант ИРН AP23488688).

Список литературы

1. Lushchik Ch. Physics of Radiation Effects in Crystals / Eds. Johnson R., Orlov A. – North-Holland, Amsterdam (1986). DOI:10.1016/B978-0-444-86946-3.50014-0
2. Song K., Williams R. Self-Trapped Excitons, 2nd ed. – Springer, Berlin (1996).
3. Lushchik Ch., Lushchik A. Evolution of anion and cation excitons in alkali halide crystals // Phys. Solid State. – 2018. – Vol. 60. – P. 1487–1505. DOI: 10.1134/S1063783418080164
4. Kumar V., Luo Z. Review on X-ray excited emission decay dynamics in inorganic scintillator materials // Photonics. – 2021. – Vol. 8 (71). – P. 1–27. DOI: 10.3390/photonics8030071
5. Konopka M., Bilski P., Obryk B., Marczevska B., Olko P., Klosowski M., Gieszczyk W. Luminescence dosimetry: Review of methods, detectors and their applications // Nonlinear Opt. Quantum Opt. – 2017. – Vol. 48. – P. 133–146.
6. Chernyak D., Pershey D., Liu J., Ding K., Saunders N., Oli T. Prospect of undoped inorganic crystals at 77 K for low-mass dark matter search at Spallation Neutron Source // Eur. Phys. J. C. – 2020. – Vol. 80 (547). – P. 1–12. DOI: 10.1140/epjc/s10052-020-8111-7
7. Hailey Ch., Craig W., Harrison F., Hong J., Mori K., Koglin J., Yu H., Ziock K. Development of the gaseous antiparticle spectrometer for space-based antimatter detection // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2004. – Vol. 214. – P. 122–125. DOI: 10.1016/j.nimb.2003.08.004
8. Froberg F., Duffy A. Annual modulation in direct dark matter searches // J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. – 2020. – Vol. 47. – P. 1–49. DOI: 10.1088/1361-6471/ab8e93
9. Takizawa Y., Kamada K., Yoshino M., Kim J.K., Kutsuzawa N., Yamaji A., Kurosawa S., Yokota Y., Sato H., Toyoda S., Ohashi Y., Hanada T., Kochurikhin V., Yoshikawa A. Growth of thallium-doped CsI/CsCl/KCl eutectics and their scintillation properties // Optical Materials: X. – 2022. – Vol. 15. DOI: 10.1016/j.omx.2022.100159
10. Takizawa Y., Kamada K., Kutsuzawa N., Kim J.K., Yoshino M., Yamaji A., Kurosawa S., Yokota Y., Sato H., Toyoda S., Ohashi Y., Hanada T., Kochurikhin V., Yoshikawa A. Growth and scintillation properties of Tl-doped CsI/KI/KCl ternary eutectics // J. Cryst. Growth. – 2021. – Vol. 573. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126287
11. Biganeh A., Kakuee O., Rafi-Kheiri H. Positron Annihilation Spectroscopy of KCl (Zn) crystals // Appl. Radiat. Isot. – 2020. – Vol. 166 (109330). – P. 1–7. DOI: 10.1016/j.apradiso.2020.109330
12. Shunkeyev K., Tilep A., Sagimbayeva Sh., Lushchik A., Ubaev Z., Myasnikova L., Zhanturina N., Aimaganbetova Z.

- The enhancement of exciton-like luminescence in KCl single crystals under local and uniaxial elastic lattice deformation // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2022. – Vol. 528. – P. 20–26. DOI: 10.1016/j.nimb.2022.08.002
13. Shunkeyev K., Aimaganbetova Z., Myasnikova L., Maratova A., Ubaev Z. Mechanisms of radiation defect formation in KCl crystals under the influence of local and plastic deformation // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2021. – Vol. 509. – P. 7–11. DOI: 10.1016/j.nimb.2021.10.010
 14. Shunkeyev K., Zhanturina N., Aimaganbetova Z., Barmina A., Myasnikova L., Sagimbaeva Sh., Sergeyev D. The specifics of radiative annihilation of self-trapped excitons in a KI:TI crystal under low-temperature deformation // Low Temp. Phys. – 2016. – Vol. 42 (7). – P. 580–583. DOI: 10.1063/1.4960008
 15. Shunkeyev K., Tilep A., Lushchik A., Sagimbayeva Sh. Exciton-like luminescence of KCl matrix under thermoelastic, local and uniaxial deformation // Eurasian J. Phys. Funct. Mater. – 2022. – Vol. 6 (2). – P. 139–150. DOI: 10.32523/ejpfm.2022060206
 16. Sergeyev D., Shunkeyev K., Zhanturina N., Shunkeyev S. The influence of external weak magnetic field on anharmonic nanocontacts of Josephson type // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2013. – Vol. 49 (1). – P. 012049. DOI: 10.1088/1757-899X/49/1/012049
 17. Shunkeyev K., Lushchik A., Myasnikova L., Sagimbaeva S., Ubaev Z., Aimaganbetova Z. Deformation-stimulated Ex luminescence in a RbI single crystal // Low Temp. Phys. – 2019. – P. 1127–1130. DOI: 10.1063/1.5125992
 18. Shunkeyev K., Maratova A., Lushchik A., Myasnikova L. Effect of low-temperature deformation on the Ex luminescence of KI single crystals // Integrated Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 220. – P. 140–146. DOI: 10.1080/10584587.2021.1921543
 19. Myasnikova L., Shunkeyev K., Zhanturina N., Ubaev Zh., Barmina A., Sagimbaeva Sh., Aimaganbetova Z. Luminescence of self-trapped excitons in alkali halide crystals at low temperature uniaxial deformation // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2020. – Vol. 464. – P. 95–99. DOI: 10.1016/j.nimb.2019.12.014
 20. Shunkeyev K., Sergeyev D., Drozdowski W., Brylev K., Myasnikova L., Barmina A., Zhanturina N., Sagimbaeva S., Aimaganbetova Z. The deformation stimulated luminescence in KCl, KBr and KI crystals // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – Vol. 830 (1). – P. 012139. DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012138
 21. Laisaar A., Shcherbakov V., Kuznetsov A. High-pressure spectroscopic studies of free and self-trapped excitons in alkali halides at low temperatures // High Pressure Res. – 1990. – Vol. 3. – P. 78–80. DOI: 10.1080/08957959008246035
 22. Tsujimoto T., Nishimura H., Nakayama M. Dynamical aspects of the self-trapped excitons in CsI under hydrostatic pressure // J. Lumin. – 1997. – Vol. 72–74. – P. 895–897. DOI: 10.1016/S0022-2313(96)00421-8
 23. Nishimura H., Oguri T., Tsujimoto T., Nakayama M., Kurisu H., Komatsu T., Morita S., Kobayashi M. Hydrostatic Pressure Effects on Self-Trapped Exciton Luminescence in KI // Jpn. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 32. – P. 288–290. DOI: 10.1143/JPSJ.63.2818
 24. Ramirez M., Bausa L., Biernacki S.W., Kaminska A., Suchocki A., Grinberg M. Influence of hydrostatic pressure on radiative transition probability of the intrashell 4f transitions in Yb³⁺ ions in lithium niobate crystals // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.224104
 25. Grinberg M. Excited states dynamics under high pressure in lanthanide doped solids // J. Lumin. – 2011. – Vol. 131. – P. 433–437. DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.10.043
 26. Mahlik S., Malinowski M., Grinberg M. High pressure and time resolved luminescence spectra of Gd₃Ga₅O₁₂:Pr³⁺ crystal // Opt. Mater. – 2011. – Vol. 33. – P. 152. DOI: 10.1016/j.optmat.2011.02.001
 27. Grinberg M., Mahlik S. Impurity trapped exciton states related to rare earth ions in crystals under high hydrostatic pressure // Crystallography Reports. – 2013. – Vol. 58. – P. 147–151. DOI: 10.1134/S1063774513010185
 28. Delbecq C.J., Hutchinson E., Schoemaker D., Yasaitis E.L., Yester P.H. ESR and Optical-Absorption study of V-centers in KCl:NaCl // Phys. Rev. B. – 1969. – Vol. 187 (3). – P. 1103–1119. DOI: 10.1103/PhysRev.187.1103
 29. Schoemaker D., Kolopus J.L. Electron Paramagnetic Resonance and Optical-Absorption studies of the V₁(Li⁺) center in KCl–Li⁺ // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2 (4). – P. 1148–1159. DOI: 10.1103/PhysRevB.2.1148
 30. Schoemaker D., Yasaitis E.L. Reorientation Motions of the HA(Li) Center in KCl–Li⁺ // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – P. 4970–4986. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4970
 31. Shunkeyev K., Tilep A., Sagimbayeva S., Ubaev Z., Lushchik A. The Effect of Instability of KCl:Na Single Crystals // Crystals. – 2023. – Vol. 13. DOI: 10.3390/cryst13020364
 32. Elango A., Sagimbaeva Sh., Sarmukhanov E., Savikhina T., Shunkeyev K. Effect of Uniaxial Stress on Luminescence of X- and VUV-Irradiated NaCl and NaBr Crystals // Radiat. Meas. – 2001. – Vol. 33. – P. 823–827. DOI: 10.1016/S1350-4487(01)00244-X
 33. Lushchik C., Lushchik A. Decay of Electronic Excitations with Defect Formation in Solids. – Nauka, (1989). ISBN: 978-5-02-014026-4
 34. Manam J., Ratnam V.V. Effect of Post-Irradiation Deformation on the Thermally Stimulated Luminescence Spectra of KCl:Na Crystals // Nucl. Tracks Radiat. Meas. – 1982. – Vol. 10. – P. 97–100. DOI: 10.1016/0735-245X(85)90015-8
 35. Shunkeyev K., Sagimbayeva Sh., Kenzhebayeva A., Zorenko Yu. High-temperature exciton-like luminescence in KCl:Na crystals // Eurasian J. Phys. Funct. Mater. – 2025 (in press).

МРНТИ 53.39.31

Д.Д. Ерболат¹, М.К. Скаков¹, А.М. Жилкашинова¹, А.В. Павлов³, Г.У. Ерболатова², А.М. Урыккалиев²¹Восточно-Казахстанского университет имени С.Аманжолова, Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: diaserbolat16@gmail.comE-mail: skakov@nnc.kzE-mail: almira_1981@mail.ru²Восточно-Казахстанский технический университет имени Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, КазахстанE-mail: e.gulnara_77@mail.ruE-mail: arkhau.96@gmail.com³ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».E-mail: Alexandr_Pavlov_1988@mail.ru

ZrO₂ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІК КЕРАМИКАНЫҢ КҮЙДІРУ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ РЕЖИМІНІҢ МИКРОСТРУКТУРАҒА, ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА ЖӘНЕ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO₂ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
INFLUENCE OF THE TEMPERATURE REGIME OF SINTERING OF COMPOSITE CERAMICS BASED ON ZrO₂ ON THE MICROSTRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Аңдатпа. Бұл жұмыста цирконий диоксиді негізіндегі керамика синтезі технологиясының дамуының негізгі нәтижелері берілген. Итриймен тұрақтандырылған цирконий диоксиді, алюминий оксиді және гафний оксидінің ұнтақтарынан агломерацияланған керамикалық материалдың құрылымы мен физикалық-механикалық қасиеттеріне температура факторының әсерін зерттеу жүргізілді. Жартылай құрғақ престеу, содан кейін вакуумда күйдіру әдісімен синтезделген керамиканың қасиеттері зерттелді. Зерттеу нәтижелері бойынша өңдеудің температуралық режимі анықталып, синтезделген керамиканың құрылымдық-фазалық күйінің негізгі заңдылықтары зерттелді.

Түйін сөздер: Композиттік керамика, цирконий диоксиді, күйдіру процесі, физика-механикалық қасиеттер, фазалық түрленулер.

Аннотация. В настоящей работе приведены основные результаты по разработке технологии синтеза керамики на основе диоксида циркония. Проведено исследование влияния температурного фактора на структуру и физико-механические свойства керамического материала, спеченного из порошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, оксида алюминия и оксида гафния. Изучены свойства керамики, синтезированной методом полусухого прессования с последующим обжигом в вакууме. По результатам исследования определен температурный режим обработки, исследованы основные закономерности структурно-фазового состояния синтезированной керамики.

Ключевые слова: композитная керамика, диоксид циркония, процесс спекания, физико-механические свойства, фазовые превращения.

Abstract. This paper presents the main results on the development of the technology for the synthesis of zirconium dioxide-based ceramics. The influence of the temperature factor on the structure and physical and mechanical properties of the ceramic material sintered from yttrium-stabilized zirconium dioxide powders, aluminum oxide and hafnium oxide was studied. The properties of the ceramics synthesized by the method of semi-dry pressing with subsequent firing in a vacuum were studied. Based on the results of the study, the temperature mode of processing was determined, the main patterns of the structural and phase state of the synthesized ceramics were investigated.

Keywords: Composite ceramics, zirconium dioxide, sintering process, physico-mechanical properties, phase transformations.

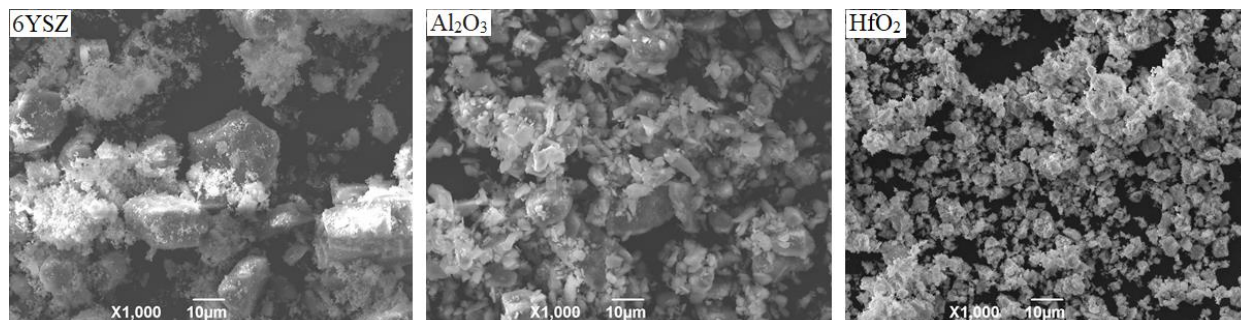
Кіріспе. Цирконий диоксиді (ZrO₂) отқа төзімді бұйымдар, жылуға төзімді эмальдар, отқа төзімді әйнектер, әртүрлі керамика түрлері, керамикалық пигменттер, қатты электролиттер, жылуға төзімді жабындар, катализаторлар, жасанды асыл тастар, кесу құралдары мен абразивтер өндірісінде кеңінен қолданылады. Бұл оның бірегей құрылымдық және физика-механикалық қасиеттерімен байланысты [1-4]. ZrO₂ жоғары жылулық тұрақтылық, химиялық инерттілік, бұзылуға төзімділік, тозуға беріктік және механикалық беріктік қасиеттеріне ие.

Цирконий диоксиді (ZrO₂) үш кристалдық фаза түрінде бола алады: моноклинді (m), тетрагоналды (t) және кубтық (c). Қыздыру кезінде цирконий диоксиді фазалық өзгерістер процесіне ұшырайды [5]. Кейбір метал оксидтерін, мысалы, Y₂O₃, CeO₂, MgO, CaO қосу жоғары температуралы фазаларды бөлме температурасында термодинамикалық тұрақсыз күйде ұзақ уақыт сақтауға мүмкіндік береді [5].

Зерттеудің мақсаты – Y₂O₃ арқылы тұрақтандырылған ZrO₂ негізіндегі композиттік керамиканың күйдіру температуралық режимінің құрылымдық-фазалық күйлер мен физика-механикалық қасиеттерге әсерін зерттеу.

Зерттеу нысаны – 6YSZ – Al₂O₃ – HfO₂ композиттік керамикасы.

Зерттеу материалдары мен әдістері. Зерттеулерде келесі коммерциялық ұнтақтар қолданылды: Y_2O_3 арқылы тұрақтандырылған ZrO_2 (6YSZ), Al_2O_3 және HfO_2 (орташа бөлшек өлшемі 20 мкм дейін, CAS 1314-23-4, Shandong Xuke Chemical Technology Co., Ltd., Қытай).



Сурет 1. 6YSZ, Al_2O_3 және HfO_2 ұнтақтарының СЭМ-кескіні

1-ші суретте көрсетілгендей, 6YSZ ұнтағының бөлшектері ромб тәрізді кристалдар түрінде болып, олардың өлшемі 10 мкм-ге дейін жетеді. Сонымен қатар, ірі кристалдар арасындағы кеңістіктің едәуір бөлігі өлшемі 0,1 мкм-ден кіші ұсақ фракциямен толтырылған. Al_2O_3 ұнтағының бөлшектері негізінен созылыңқы пішінге ие, олардың ұзындығы 10 мкм-ге дейін, ал қимасы бойынша бөлшектердің өлшемі 0,5-тен 5 мкм-ге дейін өзгереді. HfO_2 ұнтағының бөлшектері дөңгелекке жақын пішінде болып, олардың орташа өлшемі 1,3 мкм құрайды. Ұнтақтар келесі пропорцияда араластырылды: 85 масс. % 6YSZ + 10 масс. % Al_2O_3 + 5 масс. % HfO_2 .

Ұнтақтарды араластырып, бөлшектердің көлем бойынша біркелкі таралуын қамтамасыз ету үшін импеллерлі реактор қолданылды. Қоспа компоненттері дистилденген суда араластырылып, құрғақ және сұйық фракцияның қатынасы 1:7 етіп алынды, араластыру уақыты 48 сағат болды.

Пресс массасын дайындау үшін 10%-дық поливинил спирті мен глицерин қоспасына негізделген органикалық байланыстырғыш қолданылды, олардың қатынасы 7:3. Дайын пресс-масса ES0501 гидравликалық пресе 1000-1200 кг/см² күшпен жартылай құрғақ біросты пресеу әдісімен қалыптастырылды. Максималды қысымда ұстау уақыты – 30 секунд. Органикалық байланыстырғышты күйдіру СНОЛ 400/12-ВП электр пешінде $T = 1200^{\circ}C$ температурада жүргізілді. Соңғы күйдіру процесі СНВЭ–1.3.1/20 электрвакуумдық камералы пешінде 1400-1600 $^{\circ}C$ температурада орындалды.

Рентгенофлуоресценттік талдау ұнтақтардың химиялық құрамын анықтау үшін S1 TITAN 600 (Bruker, АҚШ) портативті РФА спектрометрінде жүргізілді.

Микроструктурасы мен түйіршік өлшемі құрамы JSM-6390LV (2007) сканерлеуші электрондық микроскопында зерттелді.

Рентгенқұрылымдық талдау X'Pert Pro PANalytical (Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланды) дифрактометрінде орындалды.

Микроқаттылықты сынау DuraScan-20 (EMCO TEST, Австрия) құрылғысында жүргізілді, сынақ жүктемесі 2 кг, максималды жүктемедегі ұстау уақыты – 5 секунд.

Көрінетін тығыздық, кеуектілік және су сіңіру көрсеткіштерін анықтау ГОСТ 2409-95 әдістемесі бойынша жүргізілді.

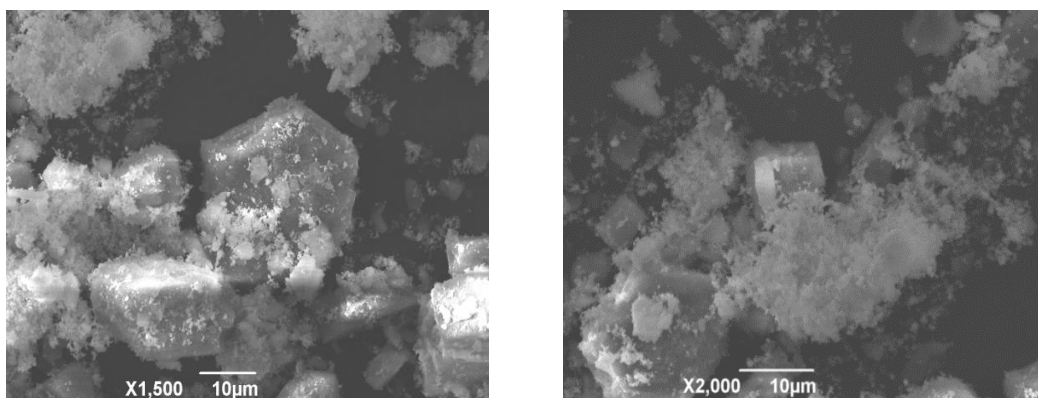
Нәтижелер және олардың талқылауы. Алынған ұнтақ қоспасының химиялық құрамы 1-кестеде көрсетілген.

Кесте 1. 6YSZ – Al_2O_3 – HfO_2 ұнтақтарының химиялық құрамын рентгенофлуоресценттік талдауы.

Хим. элемент	Құрамы, %	Нәтижелердің қателігі, +/-
Zr	80.9783	0.5155
Al	8.7100	0.3873
Y	5.6983	0.1403
Hf	3.5266	0.4380

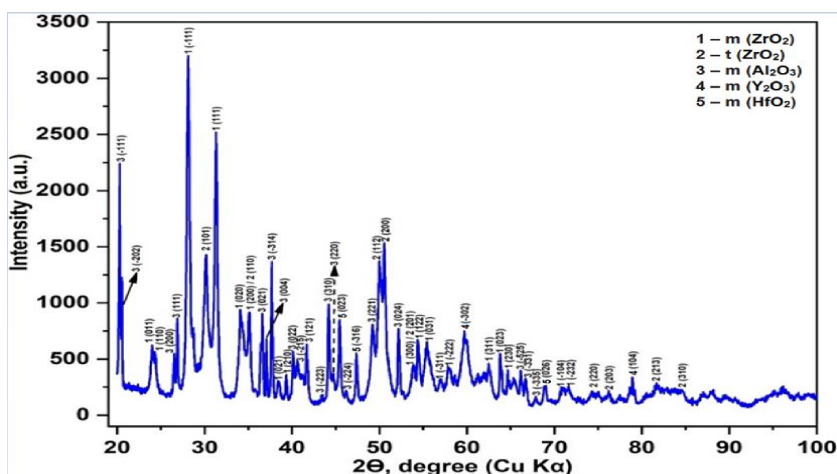
2-ші суретте көрсетілгендей, 6YSZ – Al_2O_3 – HfO_2 қоспасының бөлшектері негізінен ромб тәрізді кристалдар түрінде ұсынылған. Сонымен қатар, ірі кристалдар арасындағы кеңістіктің едәуір бөлігі

өлшемі 0,3 мкм-ден айтарлықтай кіші үлпек тәрізді ұсақ бөлшектермен толтырылған. Осылайша, қоспа бөлшектерінің орташа өлшемі 0,95 – 1,3 мкм аралығында болып, лазерлік дифракция нәтижелерімен сәйкес келетіні анықталды. Бұл көрсеткіш ұсақ дисперсті фракцияның болуымен және ұнтақ қоспасын дайындау әдісімен қамтамасыз етіледі.



Сурет 2. 6YSZ – Al_2O_3 – HfO_2 ұнтақ қоспасы бөлшектерінің электрондық кескіні

Бастапқы ұнтақ пен әртүрлі температураларда синтезделген керамиканың рентгенофазалық талдау нәтижелері 3 және 4-суреттерде көрсетілген.



Сурет 3. 6YSZ – Al_2O_3 – HfO_2 бастапқы ұнтағының рентгенофазалық талдау нәтижесі

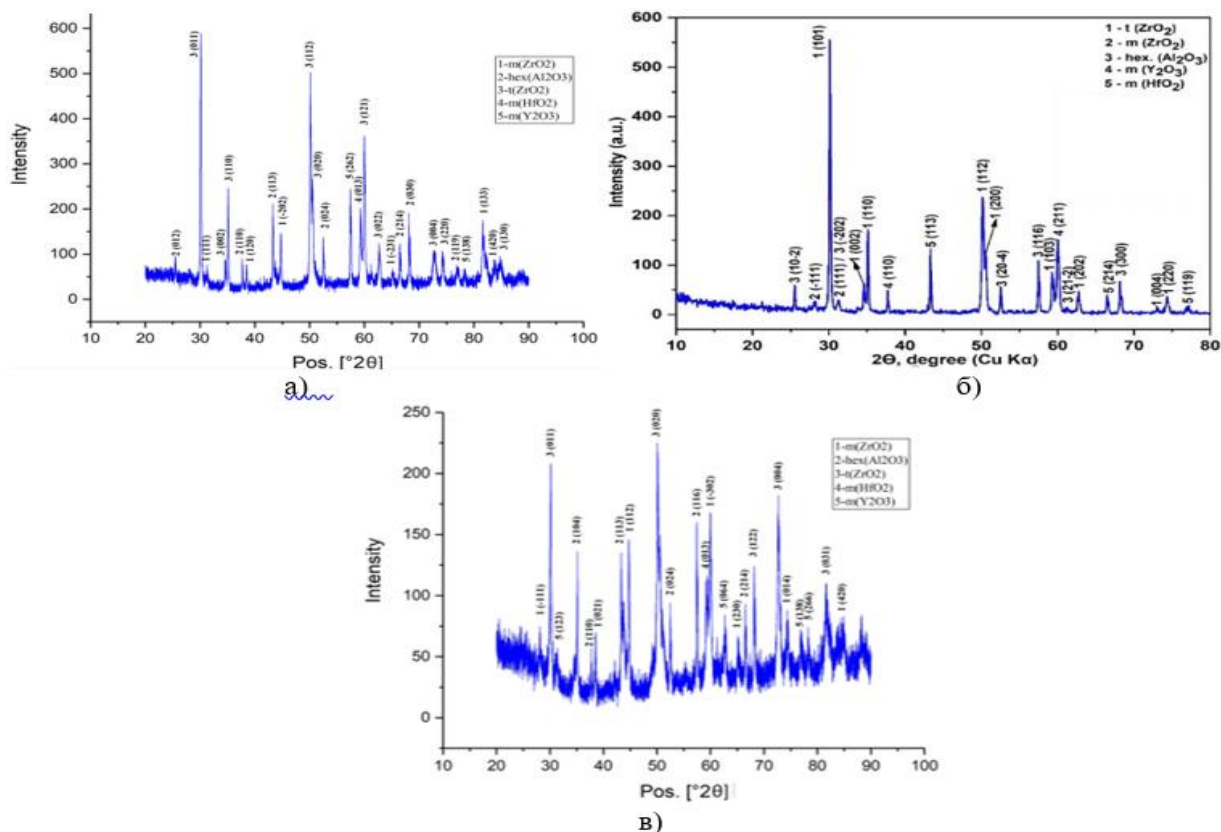
Рентгенофазалық талдау нәтижесінде бастапқы ұнтақтың негізінен моноклинді фазалы цирконий диоксидінен, аз мөлшердегі тетрагоналды цирконий диоксидінен, сондай-ақ моноклинді Al_2O_3 , Y_2O_3 және HfO_2 тұратыны анықталды.

Рентгенофазалық талдау көрсеткендей, күйдіру процесінен кейін ZrO_2 моноклинді тордан тетрагоналды торға ауысқан, бірақ аз мөлшерде моноклинді цирконий оксиді сақталған. Al_2O_3 моноклинді кристалдық құрылымы гексагоналды Al_2O_3 -ке айналды. Y_2O_3 және HfO_2 фазалық өзгерістері байқалған жоқ. Жартылай сандық фазалық талдау нәтижелері бойынша, күйдіру температурасы артқан сайын тетрагоналды фазалы ZrO_2 үлестік мөлшері 1400°C-та – 49%, 1500°C-та – 59%, 1600°C-та – 69% дейін өсті.

Керамиканың физика-механикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері 2-кестеде көрсетілген.

Кесте 2. 6YSZ – Al_2O_3 – HfO_2 керамикаларының физика-механикалық қасиеттері.

Күйдіру температурасы, °C	көрінетін тығыздық, г/см ³	Ашық кеуектілік, %	Су сіңіру, %	Микрокаттылық Н _v , ГПа
1400	5,4	0,31	0,09	11,2
1500	5,7	0,25	0,09	11,4
1600	5,8	0,19	0,07	12,1



Сурет 4. Күйдірілген үлгінің рентгенофазалық талдау нәтижелері:
а) $T = 1400^{\circ}\text{C}$, б) $T = 1500^{\circ}\text{C}$, в) $T = 1600^{\circ}\text{C}$

Физика-механикалық қасиеттерді зерттеу нәтижесінде, ең жақсы көрсеткіштер 1600°C температурада алынып, кеуектілік – 0,19%, су сіңіру – 0,07%, микроқаттылық – 12,1 ГПа, көрінетін тығыздық – 5,8 г/см³, бұл теориялық тығыздықтың 96%-ын құрады.

Қорытынды. Керамика үлгілерінің микроструктурасын талдау керамиканың беткі қабаттарында дәндердің айқын шекарасының болмауын және микрокеуектердің біркелкі таралуын көрсетеді, олардың түзілуі бастапқы ұнтақтың түйіршік өлшемі құрамына және органикалық байланыстырғыш мөлшеріне байланысты. ZrO₂ негізіндегі, Y₂ O₃ арқылы тұрақтандырылған және наноұнтақ Al₂ O₃ пен HfO₂ қоспалары бар композиттік керамика жартылай құрғақ престоу әдісімен дайындалып, $1400\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ температурада вакуумдық күйдіруден өтті. Зерттеу нәтижесінде ZrO₂ моноклинді фазадан тетраоналды фазаға ауысқаны, бірақ аз мөлшерде моноклинді цирконий оксидінің сақталғаны анықталды, ал Al₂ O₃ моноклинді құрылымы гексаоналды Al₂ O₃ -ке айналды. Күйдіру температурасы 1600°C кезінде тетраоналды ZrO₂ ең жоғары мөлшерге жетіп, 6YSZ – Al₂ O₃ – HfO₂ композиттік керамикасының ең жақсы физика-механикалық қасиеттері байқалды: көрінетін тығыздық – 5,8 г/см³, ашық кеуектілік – 0,19%, су сіңіру – 0,07% және микроқаттылық – 12,1 ГПа.

Әдебиеттер тізімі

1. Lupei, V. Single crystal and transparent ceramic Nd-oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation / V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue // Journal of Alloys and Compounds. 2004 – V. 380 – P. 61–70. 34
2. Manicone, P. F. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli // Journal of Dentistry. – 2007 – V. 35 – P. 819–826.
3. Patra, A. Upconversion in Er³⁺: ZrO₂ nanocrystals / A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad // Journal of Physical Chemistry B. – 2002 – V. 106 – P. 1909–1912.
4. Vagkopoulou, T. Zirconia in dentistry: Part 1 Discovering the nature of an upcoming bioceramics / T. Vagkopoulou, S. O. Koutayas, P. Koidis // The European Journal of Esthetic Dentistry. – 2009 – V. 4 – P. 130–151.
5. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Керамические материалы на основе диоксида циркония. Москва.: Техносфера, 2018. – 358 с.

МРНТИ: 29.19.03

Т.Н. Нурахметов¹, Д.А. Төлеков², Ж.М. Салиходжа¹, Т.Т. Әлібай¹, А.С. Нурпексов^{1*}, Г.Б. Байрбаева¹¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan²Korkyt Ata Kyzylorda university, Kyzylorda, KazakhstanE-mail: *lord_sukre@mail.ru

**СӘУЛЕЛЕНГЕН $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ ФОСФАТТАР МЕН $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ СУЛЬФАТТАРЫНДА МЕНШІКТІ ЖӘНЕ ҚОСПАЛЫ
ЭЛЕКТРОНДЫ ТЕСІКТІ ҰСТАУ ОРТАЛЫҚТАРЫН ҚҰРУ МЕХАНИЗМДЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ СОЗДАНИЯ СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ
ЗАХВАТА В ОБЛУЧЕННЫХ ФОСФАТАХ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ И СУЛЬФАТАХ $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$
STUDIES OF THE MECHANISMS OF CREATION OF INTRINSIC AND IMPURITY ELECTRON-HOLE CAPTURE CENTERS IN
IRRADIATED PHOSPHATES $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ AND SULFATES $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$**

Abstract. The mechanisms of creating a combined electron-radiation state were investigated in the irradiated phosphor $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$. It is shown that the combined electron – emissive state is formed from the electronic state of intrinsic and impurity electronic hole centers trapping $\text{SO}_4^{3-} - \text{SO}_4^-$ and $\text{Eu}^{2+} - \text{SO}_4^-$. Electron – hole trapping centers are formed when free electrons are trapping by impurities and ions of SO_4^{2-} phosphor. The hole components of the trapping centers are formed when the holes are localized above the valence band near the ground state of the impurities. Methods of detection of intrinsic and impurity trapping centers in sulfates are used. In irradiated phosphor $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ photons with energy exceeding the band gap, which are electron – hole pairs should be detected electronic centers of trapping, if localization of electrons in the anionic complex $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ by the reaction $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-} + e^- \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_7)^{5-}$ an electron can also be localized by the reaction $\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. The hole must be localized as a radical $(\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$. It is assumed that the combined radiative state in $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ consists of its own $(\text{P}_2\text{O}_7)^{5-} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ and impurity trapping centers $\text{Eu}^{2+} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$. It has been experimentally shown that $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$, as in sulfates, similar intrinsic and impurity trapping centers are excited at photon energies of about 3.9 – 4.0 eV and 4.4 – 4.5 eV. Their decay is accompanied by recombination radiation at 3.1 eV and 2.95 eV, as in $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ sulfates.

Keywords: luminescence; emission spectra; excitation spectra; electron trapping centers; electron–hole pairs.

Аңдатпа. Сәулелендірілген $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ люминофорында біріктірілген электронды–сәулелену күйін түзу механизмдері зерттелді. Нәтижесінде, біріктірілген электронды–сәулелену күйі меншікті және қоспалық электронды – кемтікті қармау орталықтарының $\text{SO}_4^{3-} - \text{SO}_4^-$ және $\text{Eu}^{2+} - \text{SO}_4^-$ электрондық күйлерінен қалыптасатыны көрсетілді. Электронды – кемтікті қармау орталықтары, люминофордағы бос электрондарды қоспалар мен SO_4^{2-} иондарының қармау арқылы түзіледі. Қармау орталықтарының кемтіктік компоненттері қоспалардың негізгі күйлерінің маңындағы валенттік аймақ үстінде кемтіктердің локализациялануы арқылы құралады. Сульфаттардағы меншікті және қоспалық қармау орталықтарын анықтау әдістері пайдаланылды. Тыйым салынған аймақтың ені энергиясынан асып түсетін энергиясы бар фотондармен сәулелендірілген $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ люминофорында электронды – кемтіктік жұптар түзіліп, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-} + e^- \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_7)^{5-}$ реакциясы бойынша $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ аниондық кешенінде электрондардың локализациялануы нәтижесінде электрондық қармау орталықтары пайда болуы тиіс, сонымен қатар электрон $\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ реакциясы арқылы да локализациялануы мүмкін. Кемтік $(\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ радикалы түрінде бекітіледі. $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ ішіндегі біріктірілген сәулелену күйі $(\text{P}_2\text{O}_7)^{5-} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ типіндегі меншікті және $\text{Eu}^{2+} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ типіндегі қоспалық тұзақтау орталықтарынан құралады деп болжанады. Эксперименттік тұрғыда $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ үлгісіндегі (сульфаттардағыдай) ұқсас меншікті және қоспалық қармау орталықтары шамамен 3,9 – 4,0 эВ және 4,4 – 4,5 эВ фотон энергияларында қозатыны, ал олардың ыдырауы 3,1 эВ және 2,95 эВ деңгейлеріндегі рекомбинациялық сәулеленумен қатар жүретіні анықталды. Бұл құбылыс $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ сульфаттарында да байқалады.

Түйінді сөздер: люминесценция; сәулелену спектрлері; қозу спектрлері; электронды қармау орталықтары; электронды–кемтіктік жұптар.

Аннотация. В облученном люминофоре $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ были исследованы механизмы создания комбинированного электронно – излучательного состояния. Показано, что комбинированное электронно – излучательное состояние формируется из электронных состояний собственных и примесных электронных дырочных центров захвата $\text{SO}_4^{3-} - \text{SO}_4^-$ и $\text{Eu}^{2+} - \text{SO}_4^-$. Электронно – дырочные центры захвата образуются при захвате свободных электронов примесями и ионами SO_4^{2-} люминофора. Дырочные компоненты центров захватов образуются при локализации дырок над валентной зоной возле основного состояния примесей. Использованы методы обнаружения собственных и примесных центров захвата в сульфатах. В облученном люминофоре $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ фотонами с энергией превышающей ширину запрещенной зоны, где создаются электронно – дырочные пары должны обнаруживаться электронные центры захвата, при локализации электронов на анионном комплексе $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ по реакции $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-} + e^- \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_7)^{5-}$ также электрон может локализоваться по реакции $\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$. Дырка должна локализоваться в виде радикала $(\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$. Предполагается, что комбинированного излучательного состояния в $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ состоит из собственных $(\text{P}_2\text{O}_7)^{5-} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ и примесных центрах захвата $\text{Eu}^{2+} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$. Экспериментально показано, что $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ как и в сульфатах аналогичные собственные и примесные центры захвата возбуждаются при энергиях фотона около 3.9 – 4.0 эВ и 4.4 – 4.5 эВ. Их распад сопровождается рекомбинационным излучением при 3.1 эВ и 2.95 эВ, как и в сульфатах $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$.

Ключевые слова: люминесценция; спектры излучения; спектры возбуждения; электронные центры захвата; электронно – дырочные пары.

Введение. В сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов, активированных переходными и редкоземельными ионами были исследованы образование собственных и примесных электронно-дырочных центров захвата. Авторами [1-5] было показано, что в облученных сульфатах фотонами с энергией превышающей ширину запрещенной зоны, где образуются электронно-дырочные пары при локализации электронов собственными анионами SO_4^{2-} и введенными примесями Mn^{2+} , Tl^+ , Cu^+ и Dy^{3+} создаются в последствии электронные центры захвата SO_4^{3-} и $Me^{0,1,2}$ образуют комбинированные излучательные состояния под зоной проводимости и накапливают энергию внешнего воздействия. Образование электронно-дырочных центров захвата было исследовано также в фосфатах. В работе авторов [6] исследован механизм создания центров захвата в $Ca_3(PO_4)_2 - Eu^{3+}$ и Dy^{3+} . При возбуждении фотонами с энергией 5 эВ в результате переноса заряда из 2р состояния аниона SO_4^{2-} ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) к иону Eu^{3+} может образоваться электронный центр захвата Eu^{2+} . Авторы предполагают, что образованные электронные состояния Eu^{2+} релаксируют на возбужденное $5D_0$ состояние и при переходе электрона на основное состояние Eu^{3+} происходит излучение 615 нм. Авторы [7] предполагают, что в люминофорах $SrSO_4 - Eu^{2+}$ при УФ возбуждении электрон из основного состояния иона Eu^{2+} переходит в возбужденное $4S^65d$ состояние иона Eu^{2+} . Из этого состояния электрон переходит в $5D_0$ состояние иона Eu^{3+} , при рекомбинации электрона с дыркой появляются излучения иона Eu^{3+} при 591 эВ.

В работах авторов [8] в люминофоре $KSrPO_4 - Eu^{3+}$ при возбуждении фотонами с энергией 272 нм в результате переноса заряда от фосфатной группы аниона ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) к примесям Eu^{3+} образуется ион Eu^{2+} , аналогичным образом как и в работе [7] энергия передается ионам Eu^{3+} и возникает излучение иона Eu^{3+} .

Из краткого обзора литературных данных следует, что в фосфатах активированных ионами Eu^{3+} и Eu^{2+} при возбуждении фотонами в фундаментальной области матрицы люминофора возникают электронные центры захвата. Необходимо отметить, что механизм передачи энергии от возбужденного состояния примеси Eu^{2+} к возбужденному состоянию Eu^{3+} остается не ясным.

В настоящей работе в сульфатах и фосфатах активированных ионами Eu^{3+} будут исследованы механизмы образования примесных и собственных электронных и дырочных центров захвата, образование комбинированных электронно-излучательных состояний состоящих из собственных и примесных центров захвата и их распад, в результате которого передается запасенная энергия от матрицы к излучателям т.е. примесям.

Материалы и методы исследования. Легированные *Eu* в люминофоре $Ca_2P_2O_7$ были синтезированы методом мокрого соосаждения. Скорость замещения *Eu* была установлена на уровне 1 мол.% относительно Ca^{2+} . Полученные осадки отжигали в течение 5 ч при 1200 °С, со скоростью нагрева 5 °С/мин и время выдержки 10 мин, после отжига печи давали остыть естественным путем.

Объект исследования $LiRbSO_4 - Eu$ был получен методом медленного испарения. Для приготовления образца в качестве исходных веществ использовали 1,2 г порошка $LiRbSO_4$ и 0,3мол% (0,37 г) Eu_2O_3 .

Для получения порошка $LiRbSO_4$ особо чистые порошки Li_2SO_4 и $RbSO_4$ (Sigma-Aldrich) были растворены в деионизированной воде при температуре 35-40 °С до получения прозрачного раствора. В отдельной емкости Eu_2O_3 растворяли в деионизированном растворе объемом 40 мл с добавлением высококонцентрированной серной кислоты.. Раствор медленно нагревали, добавляли порошок $LiRbSO_4$ и растворяли при перемешивании. Для люминесцентных измерений был получен легированный Eu^{3+} образец $LiRbSO_4$ (*Eu* 0,3 мол.%). $LiRbSO_4 - Eu^{3+}$ был приготовлен путем сушки легированного образца при 550°С в атмосфере воздуха. Готовые порошки прессовали в таблетки с размером 8–9 мм и толщиной 1–2 мм.

Регистрация спектров излучения и возбуждения в широкой спектральной области проводились на спектрофлуориметре CM2203. Источником возбуждения являлась ксеноновая лампа XBO 150W (OSRAM, Germany) с энергией фотонов 1,5÷6,2 эВ.

Результаты работы. Исследовались природы внутрицентровых излучений примесей Eu^{3+} и новых комбинированных электронно – излучательных состояний возникающих в результате взаимодействий собственных и примесных электронно – дырочных центров захватов в люминофорах $LiRbSO_4 - Eu$ и $Ca_2P_2O_7 - Eu$.

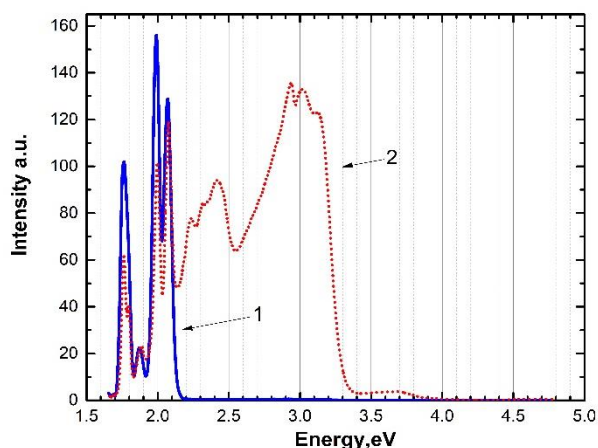
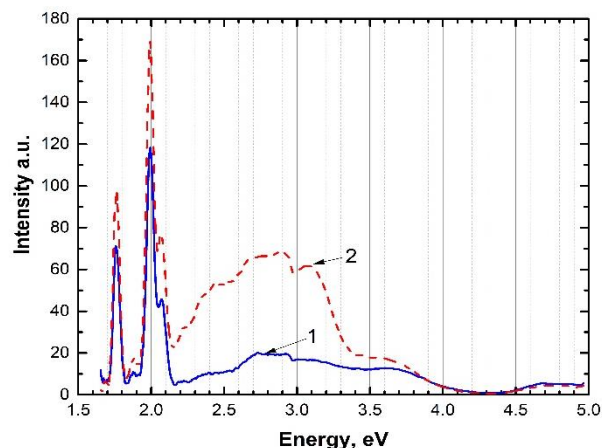


Рисунок 1. а) Спектр излучения люминофора $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ при возбуждении фотонами с энергией 5.64 эВ (1 – при 300 К, 2 – при 80 К)



б) Спектр излучения люминофора $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ при возбуждении фотонами с энергией 5.64 эВ (1 – при 300 К, 2 – при 80 К)

На рисунке 1 – а, б представлены спектры излучения люминофоров $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$, облученных фотонами с энергией 5.64 эВ при 300 К (кривая 1 – а, б). Из рисунка 1 – а видно, что появляются внутрицентровые излучения примеси Eu^{3+} при 2.03 эВ, 1.9 эВ, 1.8 – 1.7 эВ. Из этого же рисунка 1 – б видно появление внутрицентровых излучений Eu^{3+} при 2.06 эВ, 1.99 эВ и 1.77 эВ в $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ при 300 К. Эти же люминофоры были облучены фотонами при 80 К (кривые 2 – а и 2 – б). Из рисунка 1 – а видно, что при 80 К кроме внутрицентровых излучений в $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ появляются новые полосы излучения при 3.1 эВ, 3.0 эВ, 2.9 эВ, 2.6 эВ, 2.4 эВ, 2.3 эВ и 2.2 эВ (кривая 2 – а).

Также из рисунка 1 – б наблюдается, что при 80 К кроме внутрицентровых излучений в $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$, также появляется новые полосы излучения при 3.1 эВ, 2.92 эВ, 2.7 эВ, 2.4 эВ и 2.2 эВ (кривая 2 – б).

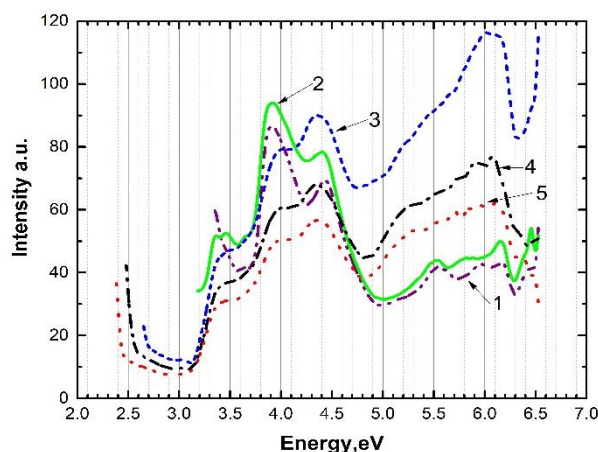
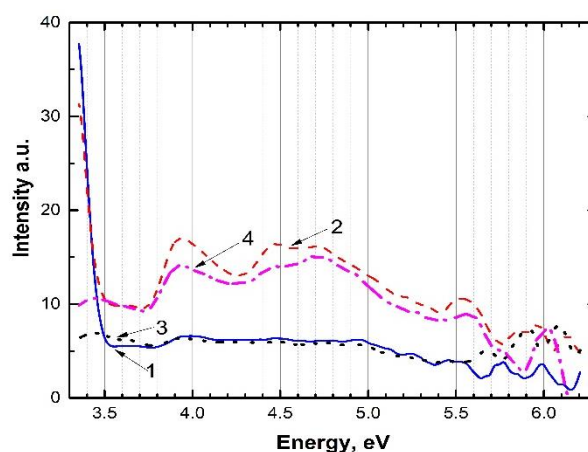


Рисунок 2. а) Спектр возбуждения предварительно облученного люминофора $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ при температуре 80 К:

- 1 – для полосы излучения 3.1 эВ;
- 2 – для полосы излучения 2.94 эВ;
- 3 – для полосы излучения 2.43 эВ;
- 4 – для полосы излучения 2.32 эВ;
- 5 – для полосы излучения 2.23 эВ.



б) Спектр возбуждения предварительно облученного люминофора $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$:

- 1 – для полосы излучения 3.1 эВ при 300 К;
- 2 – для полосы излучения 3.1 эВ при 80 К;
- 3 – для полосы излучения 2.9 эВ при 300 К;
- 4 – для полосы излучения 2.9 эВ при 80 К.

На рисунке 2 – а представлен спектр возбуждения новых электронных излучательных состояний при 3.1 эВ, 3.02 эВ, 2.94 эВ, 2.43 эВ, 2.32 эВ при 80 К.

На этом же рисунке 2 – б представлен спектр возбуждения в новых электронных излучательных состояниях при 3.1 эВ, 2.9 эВ при 80 К.

Из рисунка 2 – а видно, что при 300 К полосы возбуждения отчетливо не выделяются, а при 80 К появляются полосы возбуждения для излучения 3.1 эВ, 3.02 эВ, 2.94 эВ при энергиях фотона при 3.92 эВ и 4.43 эВ в области прозрачности матрицы $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$. Таким образом полосы возбуждения 3.1 эВ и 2.94 эВ (кривые 1,2) 2.43 – 2.23 эВ (кривая 3,4) возбуждаются в спектральных интервалах 4.43 – 4.5 эВ и 3.9 – 4.0 эВ в области прозрачности матрицы $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$. Кроме этого, эти же излучательные состояния относящиеся к центрам захвата создаются в близи фундаментальной области 5.64 – 6.26 эВ в результате переноса заряда от аниона к примесям и соседним анионам SO_4^{2-} .

Из рисунка 2 – б, видно при 80 К появляются полосы возбуждения для излучения 3.1 эВ и 2.9 эВ (кривая 2, 4) при энергиях фотона 3.9 – 4.0 эВ и 4.5 – 4.7 эВ в области прозрачности матрицы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$. Кроме того эти же излучательные состояния возбуждаются в фундаментальной спектральной области матрицы при 5.5 – 6.2 эВ.

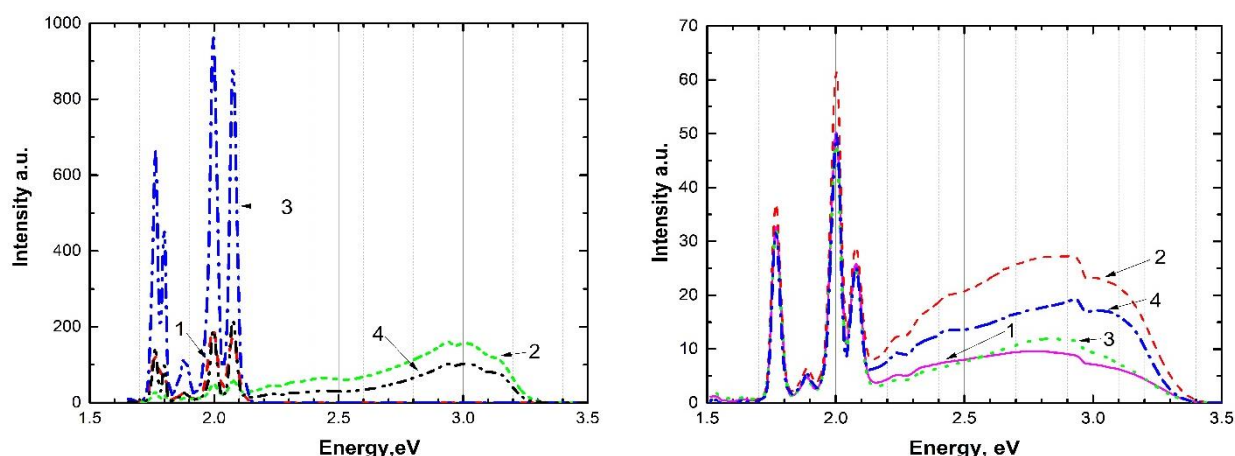


Рисунок 3. а) Спектр излучения люминофора $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ при возбуждения фотонами с энергией 3.8 эВ и 4.4 эВ при 300 К (кривые 1, 3) и 77 К (кривые 2, 4)

б) Спектр излучения люминофора $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ при возбуждения фотонами с энергией 3.8 эВ и 4.4 эВ при 300 К (кривые 1, 3) и 77 К (кривые 2, 4)

На рисунке 3 – а представлены спектры излучения предворительно облученного люминофора $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ возбужденного в области прозрачности матрицы фотонами с энергией 4.43 – 4.5 эВ и 4.0 эВ при 80 К и 300 К.

Из рисунка 3 – а (кривая 1 и 3) видно, что при возбуждении фотонами с энергией 4.43 – 4.5 эВ, 3.87 – 4.0 эВ при 300 К появляются внутрицентровые излучения при 2.06 эВ, 1.9 эВ, 1.8 – 1.7 эВ (кривая 1,3). При температуре 80 К (кривая 2,4) интенсивность внутрицентрового излучения уменьшается 4 – 5 раза, положения полос сохраняются. При 80 К кроме внутрицентрового излучения появляются новые полосы излучения при 3.1 эВ, 3.02 эВ, 2.44 эВ, 2.32 эВ и 2.29 эВ (кривая 2,4).

На рисунке 3 – б представлен спектр излучения предварительно облученного люминофора $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ возбужденного в области прозрачности матрицы фотонами с энергией 3.8 эВ, 4.4 эВ при 300 К и 80 К.

Из рисунка 3 – б видно, что при возбуждении фотонами с энергией 3.8 – 3.9 эВ и 4.4 – 4.5 эВ при температуре 300 К появляются внутрицентровые излучения при 2.08 эВ, 2.0 эВ и 1.77 эВ, 1.99 эВ. При температуре 80 К (кривая 2 и 4) интенсивность внутрицентрового излучения уменьшается, положения полос сохраняются. При 80 К кроме внутрицентрового излучения появляются новые излучения при 3.1 эВ, 2.95 эВ, 2.7 эВ, 2.4 эВ и 2.25 эВ (кривая 2, 4).

Измерение интенсивности внутрицентрового и вновь созданных рекомбинационных полос излучения от температуры представлены на рисунке 4 – а для люминофора $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$.

Из рисунка видно, что интенсивности новых полос излучения при 3.1 эВ и 2.95 эВ в температурном интервале 100 – 150 К постепенно уменьшается и при 150 – 200 К разгорается, затем в интервале 200 – 350 К быстро убывает до минимального значения (кривые 1, 2). Температурная зависимость изменения интенсивности внутрицентрового излучения при 2.03 эВ, 1.9 эВ, 1.8 эВ и 1.7 эВ выглядит следующим образом: в температурном интервале от 100 К до 250 К интенсивность всех внутрицентровых излучений

быстро уменьшается, некоторым разгоранием в области температур 150 – 200 К, затем в температурном интервале 280 – 450 быстро нарастает до максимального значения.

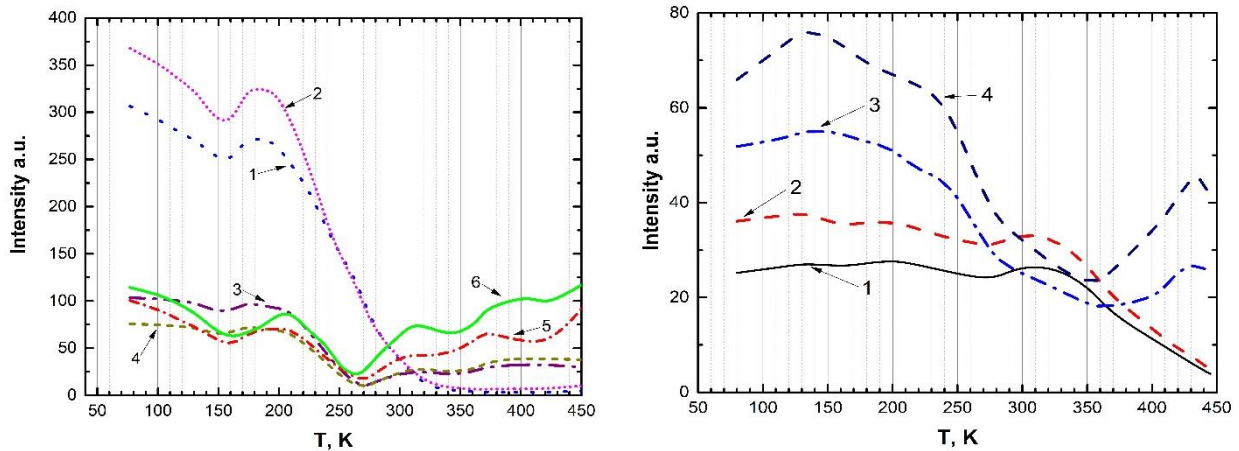


Рисунок 4. а) Температурная зависимость люминофора $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ интенсивность излучения для полос излучения: 1 при – 3.1 эВ; 2 при – 2.95 эВ; 3 при – 2.95 эВ; 4 при – 2.06 эВ; 5 при – 1.79 эВ; 6 при – 1.77 эВ

б) Температурная зависимость люминофора $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ интенсивность излучения для полос излучения: 1 при – 3.1 эВ; 2 при – 2.95 эВ; 3 при – 2.75 эВ; 4 при – 2.08 эВ

Измерение интенсивности внутрицентрового и вновь созданных рекомбинационных полос излучения от температуры представлена на рисунке 4 – б в люминофоре $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$. Из рисунка 4 – б видно, что интенсивность рекомбинационных полос излучения (кривая 1, 2) в температурном интервале 200 К и 430 К постепенно уменьшается до минимального значения. Температурная зависимость изменения интенсивности внутрицентрового излучения (кривая 3, 4) в температурной области до 350 К убывает, затем в интервале температур 350 К – 430 К быстро нарастает до максимального значения.

Обсуждение. Новизна работы связана с появлением новых полос излучения при облучении фотонами в фундаментальной области спектра при 80 К, где создаются свободные электронно-дырочные пары или в результате переноса заряда от возбужденного анионного комплекса SO_4^{2-} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$) к соседним ионам SO_4^{2-} или примесям Eu^{3+} . В результате таких процессов образуются электронные центры захвата SO_4^{3-} и Eu^{2+} . Дырочная составляющая SO_4^- этих электронных центров захвата в основном локализуется над валентной зоной возле основного состояния примеси Eu^{3+} . Таким образом, в облученных фотонами люминофорах при температуре 80 К создаются собственные $\text{SO}_4^{3-} - \text{SO}_4^-$ и примесные $\text{Eu}^{2+} - \text{SO}_4^-$ центры захвата в области прозрачности матрицы в результате локализации электрона на собственных анионах SO_4^{3-} , примесях Eu^{3+} и дырок над валентной зоной в виде радикала SO_4^- . Показано, что собственные и примесные электронные центры захвата SO_4^{3-} и Eu^{2+} образуют комбинированное электронное состояние под зоной проводимости. Измерением спектра возбуждения нового комбинированного рекомбинационного излучения при 2.9 эВ и 3.1 эВ было показано, что они возбуждаются фотонами с энергией 3.9 – 4.0 эВ и 4.4 – 4.5 эВ. Эти энергии фотона при ~4.0 эВ и ~4.5 эВ являются спектром поглощения и возбуждения образованных в области прозрачности электронно-дырочных центров захвата. Измерением температурных зависимостей рекомбинационных излучений 3.1 эВ и 2.9 эВ, а также примесных излучений Eu^{3+} при 2.06–1.8 эВ убывают до минимального значения, а примесные излучения в температурном интервале 250 – 450 К разгораются и увеличиваются.

Экспериментальный факт постепенного уменьшения интенсивности рекомбинационного излучения в интервале температур 150 – 300 К и увеличения интенсивности примесных излучений связан с постепенной ионизацией электронных центров по реакции $\text{SO}_4^{3-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + e^-$, $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + e^-$. Электроны, образующиеся в результате ионизации рекомбинируют с дыркой возле примеси Eu^{3+} и возникающая энергия излучения передается примесям. При этом уменьшается рекомбинационное излучение 3.1 эВ и 2.9 эВ, а в результате ионизации Eu^{2+} увеличивается число Eu^{3+} центров, который излучает примесные излучения. Таким образом рекомбинационные излучения матрицы передается примесям Eu^{3+} .

Параллельно проводились аналогичные экспериментальные исследования в люминофоре $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$. Предварительные экспериментальные данные показали, что энергетические структуры $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ схоже к люминофором $\text{CaSO}_4 - \text{Eu}$. Верхняя часть валентной зоны образована из электронных состояний радикала P_2O_7 , а зона проводимости из $4s5d$ состояний иона Ca^{2+} . Экспериментальные работы, проведенных нами в люминофорах $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Mn}$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Tb}$ [9] показали, что образование электронно-дырочных центров захвата при облучении фотонами с энергией 5 – 6.2 эВ протекают как в люминофорах синтезированных на основе сульфатов.

При облучение фотонами с энергией 6.2 эВ при 300 К появляются внутрицентровые излучения примеси Eu^{3+} , а при температуре 80 К выделяются как в сульфатах новая рекомбинационная полос излучения при 3.1 эВ и 2.95 эВ.

При измерении спектра возбуждения рекомбинационного излучения выявлен полоса при 4.0 эВ и 4.5 – 4.6 эВ. Предполагается, что образование собственного и примесного центров захвата в области прозрачности люминофора: по реакции $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-} + e^- \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_7)^{5-}$ - собственные, $\text{Eu}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ - примесные. Таким образом, в люминофоре $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ образуются собственные и примесные центры захвата: $(\text{P}_2\text{O}_7)^{5-} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$ и $\text{Eu}^{2+} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{3-}$, которые возбуждаются при энергиях фотона 4.0 эВ и 4.5 эВ.

Электронные центры захвата $(\text{P}_2\text{O}_7)^{5-}$ и Eu^{2+} образуют комбинированные электронно излучательные состояния под зоной проводимости матрицы. Обнаруженная ширина запрещенной зоны фосфата $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ составляет около 8 эВ [9]. Поэтому, образование электронных и дырочных центров захвата при энергиях 6 – 6.2 эВ связана в результате переноса заряда от возбужденного аниона $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ к соседнему аниону $(\text{O}^{2-} - (\text{P}_2\text{O}_7)^{4-})$ и примесям $(\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+})$ в результате чего возникают электронные центры захвата $(\text{P}_2\text{O}_7)^{5-}$ и Eu^{2+} .

Как в сульфатах измерения температурной зависимости интенсивности рекомбинационных излучений 3.1 эВ и 2.9 эВ и примесных 2.06 -1.8 эВ показало, что в области температур 200 – 350 К интенсивность рекомбинационных излучений уменьшается до минимального значения. Предполагается, что увеличение интенсивности примесных излучений связана с восстановлением Eu^{3+} ионов, в результате ионизации Eu^{2+} центров по реакции $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + e^-$. Электроны ионизованного от Eu^{2+} рекомбинируют с дыркой локализованного около примеси Eu^{3+} и энергия образованного в результате рекомбинационного процесса передается примеси Eu^{3+} . Таким образом, предполагается, что в комбинированном состоянии энергия собственного возбуждения матрицы накапливается, а во время распада энергия передается примесям. Трансформация накопленной энергии внешнего воздействие в виде комбинированного электронно излучательного состоянии на излучения излучателей т.е., примеси изображены в виде зонной схеме.

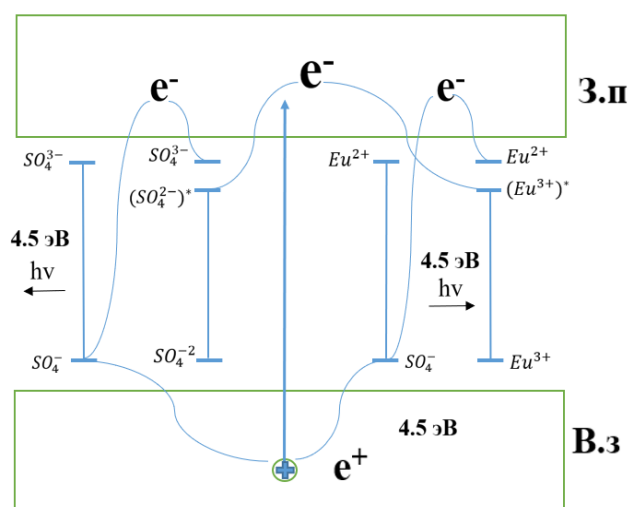


Рисунок 5. Зонная схема электронно – дырочных центров захвата

Заклучение.

1. В облученном люминофоре $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}$ и $\text{LiRbSO}_4 - \text{Eu}$ обнаружены новые индуцированные и комбинированные излучения при 3,1-2,94 эВ, которые возбуждаются при энергиях фотона ~4,0 эВ и ~4,5 эВ в области прозрачности матрицы.

2. Излучательные состояния 3,1-2,94 эВ создаются при возбуждении аниона фотонами с энергией 5,64 эВ в результате переноса заряда от иона SO_4^{2-} к примесям Eu^{3+} и соседнему иону по реакции $(\text{O}^{-2} - \text{Eu}^{3+})$ и $(\text{O}^{-2} - \text{SO}_4^{2-})$.

3. На основе измерения спектров возбуждения рекомбинационного излучения 3,1-2,94 эВ и примесного излучения 2,06 эВ, 1,8 эВ и 1,7 эВ было показано, что они одновременно возбуждаются при энергиях фотона ~4,0 эВ и ~4,5 эВ. Эти величины являются спектром возбуждения нового индуцированного электронного излучательного состоянии состоящих из собственных и примесных электронных состоянии центров захвата.

4. На основе измерения температурной зависимости распада новых комбинированных рекомбинационных излучений при 3.1 эВ и 2.95 эВ и восстановления излучательных состоянии примесей Eu^{3+} в температурном интервале 350 – 450 К показано передачи энергии электронных возбуждений примесям в $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Eu}^{3+}$.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование. Исследование финансировалось Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP23488657).

«Уведомление об использовании генеративного ИИ и технологиях с его помощью в процессе написания рукописи». - При подготовке данной работы автор(ы) не использовали ИИ в процессе написания рукописи.

Список литературы

1. Nurakhmetov T. N. et al. Specific features of formation of electron and hole trapping centers in irradiated $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ and $\text{BaSO}_4\text{-Mn}$ //Crystals. – 2023. – Т. 13. – №. 7. – С. 1054.
2. Nurakhmetov T. N. et al. Energy Transfer in the $\text{CaSO}_4\text{-Dy}$ Thermoluminescent Dosimeter from the Excited State of the SO_4^{2-} Anionic Complex to the Impurities //Crystals. – 2023. – Т. 13. – №. 11. – С. 1596.
3. Nurakhmetov T. N. et al. Electron-hole trapping centers in alkali metal sulfates with Dy^{3+} impurities //Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2023. – Т. 7. – №. 2. – С. 115-122.
4. Nurakhmetov T. N. et al. Electron-hole trapping centers in Na_2SO_4 with a transition metal impurity Mn //Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2023. – Т. 7. – №. 1. – С. 38-44.
5. Plekhanov, V.G., & Osminin, V.S. (1975). Issledovanie spektrov otrazheniia i liuminestsentsii sulfata kaliia pri nizkoi temperature [Investigation of the reflection and luminescence spectra of potassium sulfate at low temperature]. *Optika i spektroskopiia — Optics and spectroscopy, XXXVIII, 1*, 120–123. Leningrad: Nauka [in Russian].
6. Nagpure I. M., Saha S., Dhoble S. J. Photoluminescence and thermoluminescence characterization of Eu^{3+} -and Dy^{3+} -activated $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ phosphor //Journal of luminescence. – 2009. – Т. 129. – №. 9. – С. 898-905.
7. Zhai B. et al. Tuning the photoluminescence of Eu^{2+} and Eu^{3+} co-doped SrSO_4 through post annealing technique //Journal of Luminescence. – 2018. – Т. 194. – С. 485-493.
8. Zhou R. et al. Insight into Eu redox and Pr $3+ 5d$ emission in KSrPO_4 by VRBE scheme construction //Dalton Transactions. – 2018. – Т. 47. – №. 2. – С. 306-313.
9. Nurpeissov A. S. et al. Energy Transfer of Electronic Excitations by Activators in Phosphates and Sulfates via the Creation of Combined Electron Emission States //Crystals. – 2024. – Т. 15. – №. 1. – С. 15.

ЗАМАНАУИ ЭНЕРГЕТИКАДА ҚОЛДАНЫЛАТЫН ФУНКЦИОНАЛДЫ МАТЕРИАЛДАР

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

FUNCTIONAL MATERIALS USED IN MODERN ENERGY

МРНТИ 44.31.39

М.К. Скаков¹, А.Ж. Миниязов^{2,3}, Т.Р. Туленбергенов^{2,3}, И.А. Соколов^{2,3}, А.А. Агатамова^{2,3,*}

¹ РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», г. Курчатов, Казахстан

E-mail: skakov@nnc.kz

² Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, г. Курчатов, Казахстан

E-mail: miniayazov@nnc.kz

³ НАО «Университет имени Шакарима города Семей», г. Семей, Казахстан

E-mail: tulenbergenov@nnc.kz

E-mail: sokolov@nnc.kz

E-mail: agatanova@nnc.kz*

СУТЕГІ ӨНДІРІСІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА ӘДІСІ: ЖОҒАРЫ ЖІЛІКТІ РАЗРЯДТА КАТАЛИЗАТОРДЫ ҚОЛДАНУ

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА В

СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ

AN ECOLOGICALLY CLEAN METHOD FOR HYDROGEN PRODUCTION USING A CATALYST IN MICROWAVE DISCHARGE

Abstract. Hydrogen is currently used as a fuel and energy storage medium, which contributes to the steady growth of interest in it. The development of environmentally friendly methods for hydrogen production has become an important area of scientific research [1-3]. The aim of this study is to investigate the process of hydrogen production through methane conversion using a catalyst in a high-frequency discharge. Special attention is given to the application of the high-frequency discharge in combination with a catalyst for methane pyrolysis, which allows for the creation of optimal conditions for its efficient decomposition.

Keywords: Hydrogen, methane, catalyst, pyrolysis.

Аңдатпа. Қазіргі уақытта сутегі отын ретінде және энергия сақтау құралы ретінде қолданылады, бұл оған деген қызығушылықтың тұрақты түрде артуына себеп болуда. Сутегін өндірудің экологиялық таза әдістерін дамыту ғылыми зерттеулердің маңызды бағытына айналды [1-3]. Осы зерттеудің мақсаты — метанды катализатор арқылы жоғары жиілікті разрядта өзгерту жолымен сутегін өндіру процесін зерттеу. Зерттеуде метанның пиролизі үшін жоғары жиілікті разрядты катализатормен біріктіре қолдануға ерекше назар аударылады, бұл метанды тиімді ыдыратуға арналған оңтайлы жағдайлар жасауға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: Сутегі, метан, катализатор, пиролиз.

Аннотация. Водород в настоящее время используется как топливо и средство хранения энергии, что способствует стабильному росту интереса к нему. Разработка экологически чистых методов производства водорода становится важной областью научных исследований [1-3]. Цель данной работы - исследовать процесс получения водорода путём расщепления метана с применением катализатора в сверхвысокочастотном разряде. Особое внимание в исследовании уделяется применению сверхвысокочастотного разряда в сочетании с катализатором для пиролиза метана, что позволяет создать оптимальные условия для его эффективного разложения.

Ключевые слова: Водород, метан, катализатор, пиролиз.

Введение. Развитыми странами активно разрабатываются национальные стратегии водородной энергетики для удовлетворения растущего мирового спроса на чистую энергию [4,5]. В 2024 году в Казахстане был утвержден приказ Министра энергетики, который определяет Концепцию развития водородной энергетики до 2030 года [6]. Главная идея этой концепции заключается в развитии водородной энергетики в Казахстане с целью снижения углеродных выбросов и стимулирования экономического роста. Существенное внимание уделяется государственной поддержке исследований, привлечению сторонних инвестиций, внедрению производства водородных технологий, с возможностью субсидирования водородных проектов.

Основная проблема заключается в том, что водород в природе редко встречается в чистом виде. Данная проблема требует разработки экологически безопасных и экономически выгодных методов производства водорода. Наиболее распространенные из них на сегодняшний день это газификация угля, электролиз воды, пиролиз природного газа и паровой риформинг. В настоящее время актуальными являются исследования, направленные на оптимизацию производства водорода с минимальными вредными выбросами в атмосферу. Одним из таких методов является плазменно-каталитическое

преобразование метана, который представляет собой эффективный и экологически чистый способ производства водорода [7-9] при использовании возобновляемых источников энергии.

В данной работе исследуется применение сверхвысокочастотного разряда и катализатора для создания условий, способствующих эффективному разложению метана. Этот метод сокращает время реакции и увеличивает выход целевых продуктов [10-13]. Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность катализатора, является его температура, так как повышение температуры ускоряет процесс разложения метана. Среди наиболее эффективных катализаторов выделяются никель и железо, обладающие высокой активностью [14-17].

В Национальном ядерном центре Республики Казахстан (РГП НЯЦ РК) реализуется научная программа по развитию водородной энергетики. Исследования охватывают вопросы получения, хранения водорода и его использования для генерации электроэнергии. В Центре технологических компетенций в области водородной энергетики РГП НЯЦ РК изучается получение водорода методом пиролиза метана. Для этих целей разработана установка для прикладных исследований ПМ-6 [18].

Цель данного исследования заключается в анализе влияния катализатора на процесс пиролиза метана в сверхвысокочастотном разряде.

Материалы и методы исследования. Экспериментальные работы проводились с использованием установки ПМ-6, предназначенной для прикладных исследований. Основными компонентами установки являются микроволновый генератор, мощность которого достигает 6 кВт при частоте 2,45 ГГц. Реакционная камера выполнена в виде кварцевой трубки диаметром 30 мм, перпендикулярно которой установлен прямоугольный волновод. Рабочая газовая смесь вихревым потоком подается в центральную часть кварцевой трубки, где инициируется плазменный разряд. Описание принципа работы установки и её конструкции можно найти в ранее опубликованных источниках [19-21].

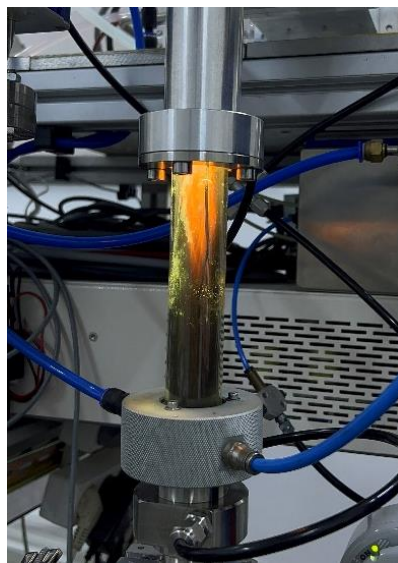


Рисунок 1. Реакционная камера во время эксперимента

Использованный катализатор представляет собой стальной цилиндр с длиной 20 мм и диаметром 25,5 мм, с элементным составом: 30 ат.% углерода, 26 ат.% железа, 22 ат.% кислорода, 8 ат.% хрома, 5 ат.% алюминия и 8 ат.% никеля. Для создания плазмы использовался аргон, в который постепенно добавлялся метан. Продукты разложения метана анализировались с использованием масс-спектрометра, результаты представлены на рисунке 1.

Результаты и их обсуждение. Расходы рабочих газов, таких как метан и аргон, были оптимизированы для достижения максимальной эффективности конверсии в процессе эксперимента. Мощность магнетрона составляла 0,6 кВт. Температурный диапазон газовой смеси при разложении метана варьировался от 580 °С до 720 °С. На основе данных масс-спектрометрического анализа была проведена оценка разложения метана и селективности образования водорода. Степень конверсии была вычислена с использованием соответствующей формулы:

$$K_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}(in) - P_{CH_4}(out)}{P_{CH_4}(in)} \cdot 100\% \quad (1)$$

Селективность водорода, определяющая долю метана, которая превращается в водород, была рассчитана с применением другого уравнения:

$$S_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_{H_2}(\text{out}) - P_{H_2}(\text{in})}{P_{CH_4}(\text{in}) - P_{CH_4}(\text{out})} \cdot 100\% \quad (2)$$

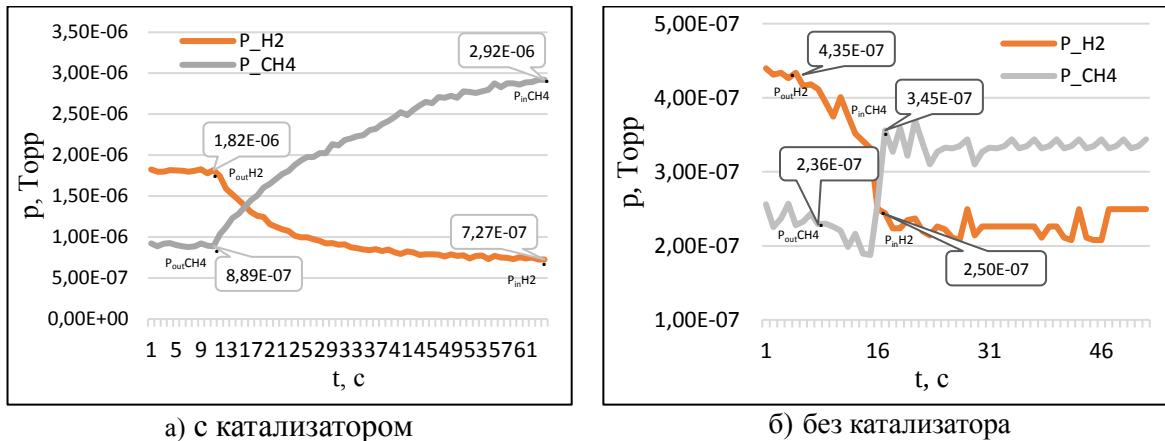


Рисунок 1. Диаграмма парциальных давлений газов в результате разложения метана

Результаты экспериментов показали, что без использования катализатора степень конверсии метана составила 82%, а селективность водорода – 15%. В случае использования катализатора степень конверсии метана понизилась до 32%, однако селективность водорода увеличилась до 85%. Применение катализатора также позволило значительно снизить расход газа, что способствовало улучшению энергетической эффективности процесса конверсии.

Заключение. В ходе экспериментов были определены максимальные значения разложения метана и селективности водорода в сверхвысокочастотном разряде на установке ПМ-6 с использованием катализатора. Результаты продемонстрировали, что использование стального катализатора способствует повышению селективности водорода в 5 раз. Совмещение пиролиза метана с сверхвысокочастотным разрядом и использование металлических катализаторов могут стать основой для разработки замкнутых циклов, обеспечивая более чистое и эффективное производство водорода. Экспериментальные данные, представленные в исследовании, подтверждают эффективность плазменно-каталитического разложения метана в сверхвысокочастотном разряде.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности. Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант №BR21882200 – «Разработка и исследование инновационных технологий, материалов и устройств для получения, хранения водорода и генерации электроэнергии»).

Список литературы

1. Jin R, Hou P, Qi Y, Huang Z, Wu T, Cai X. 2025. Hydrogen production efficiency: A critical factor in integrated planning of distribution and transmission system for large-scale centralized offshore wind-hydrogen system. *Energy Conversion and Management*: X 25:100840.
2. Bhuiyan MMH, Siddique Z. 2025. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 102:1026-1044.
3. Lu H, Xi D, Cheng YF. 2025. Hydrogen production in integration with CCUS: A realistic strategy towards net zero. *Energy* 315:134398.
4. Kuku M, Arishi M. 2025. Advanced materials for sustainable fabrication, desalination, hydrogen production, and CO2 reduction. *Alexandria Engineering Journal* 115:411-422.
5. Gaudernack B, Lynum S. 1998. Hydrogen from natural gas without release of CO2 to the atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy* 23(12):1087-1093.
6. Приказ об утверждении Концепции развития водородной энергетики в Республике Казахстан до 2030 года (№342 от 27.09.2024) <https://www.gov.kz/memleket/entities/energo/documents/details/733801?lang=ru>. Accessed in January 30, 2024.
7. Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. 2007. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews* 107(10):3952-3991.

8. Rusu I, Cormier J, Khacef A. Hydrogen production from simple compounds via plasma reactors. Social Science Research Network, Science Direct Working Paper No S1574-0331(04)70527-5.
9. Ravasio S, Cavallotti C. 2012. Analysis of reactivity and energy efficiency of methane conversion through non-thermal plasmas. *Chemical Engineering Science* 84:580–590.
10. Ashik UPM, Wan Daud WMA, Abbas HF. 2015. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44:221–256.
11. Galanov SI, Zherlitsyn AG, Medvedev YV, Sidorova OI, Shiyan VP. 2011. Production of a highly dispersed carbon material and hydrogen from natural gas in a microwave reactor with metallic catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry* 84(6):997–1002.
12. Cunha AF, Órfão JJ, Figueiredo JL. 2009. Methane decomposition on Ni–Cu alloyed Raney-type catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(11):4763–4772.
13. Lestinsky P, Zikmund Z, Grycova B, Ryczkowski R, Grams J, Inayat A. 2020. Production of hydrogen over Ni/carbonaceous catalyst. *Fuel* 278:118398–118406.
14. Villacampa JI, Royo C, Romeo E, Montoya JA, del Angel P, Monzón A. 2003. Catalytic decomposition of methane over Ni–Al₂O₃ coprecipitated catalysts: reaction and regeneration studies. *Applied Catalysis A: General* 252:363–383.
15. Qian W, Liu T, Wei F, Wang Z, Li Y. 2004. *Applied Catalysis A: General* 258:121–124.
16. Li Y, Chen J, Qin Y, Chang L. 2000. *Energy Fuels* 14:1188–1194.
17. Serrano DP, Botas JA, Fierro JLG, Guil-López R, Pizarro P, Gómez G. 2010. Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials. *Fuel* 89(6):1241–1248.
18. Скаков МК, Миниязов АЖ, Бакланов ВВ, Коянбаев ЕТ, Туленбергенов ТР, Соколов ИА, Жанболатова ФҚ, Бейсенов ЕС. 2024. Устройство для получения водорода и твердого углерода на основе плазменного пиролиза метана в СВЧ-разряде. Патент на изобретение №36605 Республики Казахстан, №2022/0518.1; заявл. 25.08.2022; опубл. 16.02.2024.
19. Skakov M, Miniyaov A, Tulenbergenov T, Sokolov I, Zhanbolatova G, Kaiyrbekova A, Agatanova A. 2024. Hydrogen production by methane pyrolysis in the microwave discharge plasma. *AIMS Energy* 12(3):548–560.
20. Скаков МК, Туленбергенов ТР, Соколов ИА, Миниязов АЖ, Агатанова АА. 2024. Экспериментальное исследование конверсии метана в сверхвысокочастотном разряде. *Вестник НЯЦ РК* 3:123–128.
21. Skakov МК, Miniyaov AZh, Sokolov IA, Agatanova AA, Tulenbergenov TR, Gradoboev AV. 2024. Hydrogen from Methane: Application of Microwave Discharge and Catalyst. *Bulletin of the Karaganda University. "Physics" Series* 29(4):175–182.

МРНТИ 44.31.35

В.В. Иванов, А.Т. Байдилдина

Восточно-Казахстанский технический университет имени Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: valerij.ivanov.2001@mail.ru

**ШАҢДЫКӨМІР ҚАЗАНДЫҚТАРЫНЫҢ ДИЗАЙНЫ ШЕГІНДЕ ТҮТІН ГАЗЫН ТАЗАРТУ ӘДІСТЕРІНЕ ШОЛУ
ОБЗОР МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В ПРЕДЕЛАХ КОНСТРУКЦИИ ПЫЛЕУГОЛЬНЫХ КОТЛОВ
OVERVIEW OF FLUE GAS PURIFICATION METHODS WITHIN THE DESIGN OF PULVERIZED COAL BOILERS**

В последние годы в ряде странах проводились обширные исследования и широко внедрялись различные способы очистки дымовых газов в пределах конструкции пылеугольных агрегатов. Особенно интенсивно выполнялись такие работы в Японии, ФРГ и США в связи с предполагаемым ужесточением норм по допустимым выбросам, а также увеличением доли угля в топливных балансах этих стран.

Каталитическое, селективное, модернизация, сера, азот, окисление, катализатор, гидратация.

Различные методы очистки дымовых газов можно разделить:

- методы очистки только от оксида азота;
- методы очистки только от диоксида серы;
- методы, основанные на одновременном удалении оксидов азота и серы.

В настоящее время в промышленно развитых странах используются в основном три схемы:

- гомогенное (бескаталитическое) восстановление оксидов азота аммиаком, называемое селективным некаталитическим восстановлением;

- селективное каталитическое восстановление оксидов азота с использованием аммиака;
- прямое поглощение оксидов азота с одновременной абсорбцией диоксидов серы.

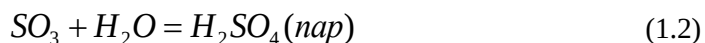
Технология очистки дымовых газов после сжигания вызывает наибольший интерес. Разработаны различные способы, позволяющие частично использовать после модернизации имеющееся оборудование для удаления SO_2 и NO_x при низких капитальных затратах. Кроме того, разрабатывается новое поколение и мокросухих систем, что позволяет также комбинировать удаление SO_2 и NO_x , получать более чистые и легко используемые отходы.

Процесс окисления сернистых соединений, содержащихся в отходящих газах, кислородом воздуха в присутствии катализатора состоит из следующих стадий [1]:

окисление



гидратация



конденсация



Преимущество процесса состоит в том, что наряду с сернистыми соединениями, он позволяет удалить из продуктов сгорания содержащиеся в них оксид углерода, аммиак, сероуглерод и органические соединения с образованием углекислого газа, воды и азота.

Стадия окисления SO_2 протекает при температуре 673-693К. Конструкция реактора определяется в зависимости от количества тепла, выделяющегося в процессе очистки. Он может быть адиабатическим или изотермическим. Вторая стадия процесса - гидратация оксидов серы, осуществляется путем добавления пара и третья - конденсация из газа серной кислоты, осуществляется в специальном конденсаторе - «башне», где очищаемые газы охлаждаются ниже точки росы водяных паров. Для охлаждения используется теплообменник из стеклянных труб. При этом воздух нагревается до 473К и может быть использован как теплоноситель.

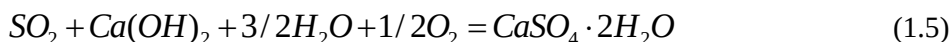
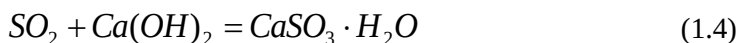
Конечным продуктом очистки может быть товарная серная кислота. Даже при содержании в уходящих газах 30-50% водяных паров согласно [1] можно получить серную кислоту концентрацией 93-94%. Используемый в процессе катализатор в виде шариков или колец состоит из оксидов благородных металлов. Он стоек к пыли, соединениям галогенов и водяным парам. Применение такого катализатора обеспечивает высокую степень очистки газов от серных соединений. Недостатком метода является использование теплообменника из стеклянных труб. Замена на теплообменник из металлических труб потребует использования дорогостоящих кислотостойких материалов.

Известный интерес для решения задач сероочистки дымовых газов представляют разработки мокросухих систем ("сухого скруббера"). В реактор мокросухой сероочистки через форсунки тонкого распыливания вводится водная суспензия гашеной извести. При этом SO_2 реагирует с каплями известковой суспензии в процессе их испарения. Полученный продукт удаляется из скруббера в виде сухого порошка.

Преимущества мокросухих систем состоит в возможности использования более дешевых конструкционных материалов, меньший расход воды, упрощение эксплуатации и ремонта. Главным недостатком этих систем является меньшая степень улавливания диоксида серы и более высокая относительная стоимость реагентов.

Схема технологии сероочистки, так называемого метода E- SO_2 была разработана фирмой Бабкок-Вилькокс на основе мокросухого процесса. При ее реализации часть имеющегося электрофилтра используется как камера для разбрызгивания сорбента. Это оказывается возможным, потому что многие электрофилтры выполнены с большими запасами, позволяющими удалить одно из полей. Эффективность работающих электрополей может быть увеличена специальными мероприятиями [2, 3].

В объем, созданный после удаления первого поля, инжeksiруется тонкодиспергированная известковая суспензия. Диоксид серы связывается известью, имеющейся в каплях этой суспензии, с образованием ряда химических соединений:



Одновременно при контакте с горячими газами суспензия испаряется, так что перед поступлением в первое поле электрофилтра отходы сероочистки высушены и вместе с летучей золой удаляются из газов обычным способом.

Следует отметить, что при сероулавливании поток газов в форкамере охлаждается и увлажняется. Это исключает возникновение обратного коронирования при электрогазоочистке продуктов сгорания всех марок углей [4].

Недостатком этого метода является низкая степень улавливания оксидов серы, которая составила до 50% [3].

Сухая известняковая технология сероочистки основана на вводе тонко размолотого известняка любой степени кристаллизации в зону с повышенной температурой, где реагент превращается в активную известь:



Степень разложения известняка зависит от скорости прогрева его частиц, времени их пребывания в зоне высоких температур, а также от уровня этих температур.

При температуре дымовых газов 1373K и ниже происходит сульфатизация оксида кальция по реакции:



Исследование влияния температуры на сульфатизацию оксида кальция показало, что она наиболее интенсивно протекает при температуре 1073-1273K. Это означает, что при ограниченном времени пребывания адсорбента в указанной температурной зоне степень связывания диоксида серы будет тем выше, чем быстрее образуется активный оксид кальция. Реальная возможность ускорения этого процесса состоит в увеличении дисперсности вводимого адсорбента [5].

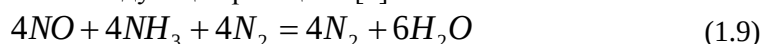
Необходимо иметь в виду, что ввод реагента вместе с топливом через горелки исключен, так как под действием высокой температуры реагент пережигается и теряет активность. В некоторых случаях применение технологии сухой известняковой сероочистки ограничено увеличением шлакования поверхностей нагрева из-за добавления известняка. При размещении электрофилтра за котлом необходимо принять меры для предотвращения образования в нем обратного коронирования из-за увеличения удельного электрического сопротивления смеси летучей золы и отходов сероочистки.

Технологию сухой сероочистки можно реализовать также вводом реагента в конвективную шахту. В этом случае применимы лишь активные реагенты, например, известь или сода.

Недостатком сухого метода удаления диоксида серы из дымовых газов является необходимость поддержания заданного уровня температур в зоне реакции, времени их контакта с оксидом кальция и его дисперсность [5]. Применение этого метода ограничено увеличением шлакования поверхностей нагрева из-за добавления известняка. Степень удаления диоксида серы из дымовых газов не превышает 30-35%.

Метод селективного некаталитического восстановления (СНКВ) оксидов азота совместно с освоенными ранее на пылеугольных котлах малотоксичных методов сжигания органических топлив реализован более чем на 100 различных предприятиях [6].

Этот метод основан на избирательном взаимодействии аммиака с оксидом азота при температуре 1173-1423К. Этот процесс описывается следующей реакцией [7]:



Процесс восстановления оптимально протекает при температуре около 1223К, причем присутствие кислорода дает заметный положительный эффект.

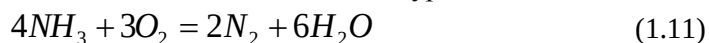
При более высоких температурах усиливается роль реакции окисления аммиака, в результате которой ввод аммиака в дымовые газы приводит к увеличению концентрации оксидов азота и лишь частично используется для денитрификации. Увеличение количества добавляемого аммиака осложняет реализацию СНКВ - процесса, поскольку возрастает вероятность появления в продуктах реакции непрореагировавшего аммиака, выброс которого по экологическим и технологическим соображениям нормируется [7]. При значительном снижении температуры скорости реакций падают, и аммиак проходит в последующие газоходы. Это является существенным недостатком метода, так как при изменении нагрузки котла очень трудно обеспечить постоянную температуру в том месте, где аммиак вводится в дымовые газы [8].

Подача аммиака в газовый тракт осуществляется паром через специальные распределительные устройства, размещенные в зоне температур 1273-1373К [9, 10]. Эффективность очистки определяется полнотой перемешивания аммиака с дымовыми газами, температурой газового потока и расходом аммиака. Для достижения достаточно полного перемешивания аммиака с дымовыми газами в раздающих трубах должно быть большое число отверстий, диаметры и направление осей которых выбираются с учетом распределения температуры и скорости. Максимальный эффект очистки газов от NO_x достигался при стехиометрическом коэффициенте расхода аммиака β близком к 1:

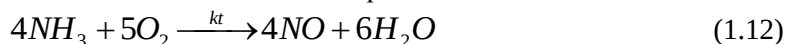
$$\beta = \frac{U_{NH_3}^o}{U_{NH_3}^m} \quad (1.10)$$

где $U_{NH_3}^o$ и $U_{NH_3}^m$ - действительный и теоретический расход аммиака.

Результаты промышленных испытаний показывают, что оптимальный рекомендуемый диапазон изменения β составляет 0,9-1,1. При таких значениях β аммиак в уходящих газах не обнаруживается. Снижение эффективности очистки при $\beta > 1,1$ объясняется тем, что избыточный аммиак, непрореагировавший в газовой фазе с NO, может окисляться до N_2 по уравнению:



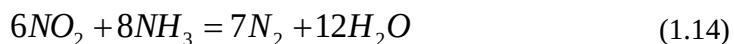
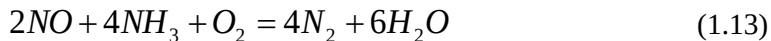
что приводит к непроизводительному расходу аммиака. Кроме того, на процесс окисления избыточного NH_3 могут оказать каталитическое влияние некоторые компоненты золы:



К недостаткам относят также и необходимость перемешивания небольшого количества аммиака с дымовыми газами, расход которых достигает несколько миллионов кубических метров в час. Не исключено каталитическое воздействие оксидов металла поверхностей нагрева. Очень важно вести процесс так, чтобы обеспечивались полное перемешивание и точная дозировка аммиака с тем, чтобы исключить побочные явления, такие как каталитическое окисление NH_3 до NO и взаимодействие аммиака с серным ангидридом в интервале температур 483-503К с образованием бисульфата аммония NH_4HSO_4 [12], который приводит к забиванию воздухоподогревателя.

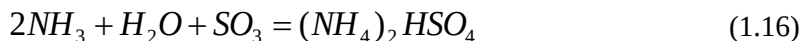
Селективное каталитическое восстановление (СКВ) NO_x аммиаком в настоящее время рассматривается как наиболее перспективный процесс очистки дымовых газов, так как эффективность удаления оксидов азота составляет 98-99 %.

Процесс СКВ основан на способности аммиака к избирательному восстановлению оксидов азота. Взаимодействие оксидов азота с аммиаком в присутствии кислорода происходит по следующим реакциям [1]:



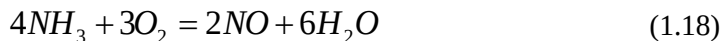
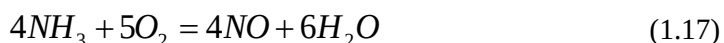
Основную роль играет реакция (1.17), поскольку в большинстве дымовых газов 90-95% оксидов азота представлено NO. Для уменьшения выбросов NO_x на 90% молярное отношение $\text{NH}_3:\text{NO}$ должно составлять (1,02-1,1):1,0. Аммиак вводится в дымовые газы, содержащие оксид азота, которые затем проходят через решетку катализатора, где каталитический эффект проявляется при поперечной диффузии NO_x и NH_3 к поверхности катализатора. В результате реакции оксидов азота с аммиаком образуются молекулярный азот и водяные пары. Температура, необходимая для восстановления NO_x , зависит от типа катализатора и обычно составляет 573-673K [38]. Важным преимуществом этого метода является его высокая эффективность: при правильной организации процесса концентрация оксидов азота может быть снижена более чем на 90%.

При проскоке аммиака и наличии в дымовых газах SO_3 возможно протекание реакций:



В результате образуются сульфат и бисульфат аммония. По мере снижения температуры дымовых газов это может привести к загрязнению поверхностей нагрева или самого катализатора. Возможен вариант с установкой каталитического реактора для обессеренных дымовых газов, устраняющий этот недостаток. Однако в этом случае требуется подогрев дымовых газов (примерно от 343 до 623°C) за счет дополнительного сжигания газа или мазута.

В реакции селективного окисления аммиака активны катализаторы, содержащие смешанные оксиды переходных металлов, цеолиты и благородные металлы. В качестве носителей используются оксид алюминия, оксид титана (IV) или кремнезем (I). Многие используемые катализаторы отравляются присутствующими в дымовых газах SO_x или вызывают протекание реакций:



снижающих эффективность очистки. Самым стабильным катализатором, нашедшим наибольшее распространение в промышленности, является V_2O_5 на TiO_2 . Побочные процессы (1.21) и (1.22) играют на этом катализаторе существенную роль только в области температур 673-723K, то есть выше обычно используемых температур. Степень восстановления от NO_x на этом катализаторе мало зависит от концентрации кислорода и существенно снижается только при $\text{C}_{\text{O}_2} < 0,2$ об. %.

Степень восстановления на катализаторе $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ имеет максимум в области температур 250-400°C, причем значение оптимальной температуры зависит от соотношения Ti/V. Уменьшение степени обезвреживания при низких температурах связано с уменьшением скорости реакции, то есть с кинетическими факторами, а при высоких температурах снижение эффективности процесса связано как с протеканием побочных процессов (1.21) и (1.22), так и со снижением адсорбционной емкости катализатора по аммиаку.

Без катализатора это взаимодействие происходит при температуре 1223-1323K, причем повышение температуры приводит к окислению аммиака с образованием оксидов азота. Понижение температуры приводит к замедлению скорости реакции. Применение катализатора в процессе СКВ позволяет осуществить восстановление оксидов азота при температуре 593-673K. При этом можно добиться 98-

99% восстановления оксидов азота аммиаком почти при стехиометрическом соотношении между ними. Проскок аммиака не превышает $5 \text{ млн}^{-1} \% \text{ об.}$

Катализатор DENOX, который использует фирма Tonce, отличается от других катализаторов, применяющихся в процессах денитрификации дымовых газов, оптимальной геометрией, позволяющей сочетать высокую механическую прочность с развитой внутренней поверхностью. Катализатор выпускают в виде блоков - модулей нескольких типоразмеров в двух основных модификациях:

- с каналом узкого сечения для слабозапыленных газов;
- с каналами большого диаметра для газов, содержащих большое количество пыли.

По сравнению с подобными процессами, разработанными другими фирмами, процесс СКВ технологически прост, универсален в отношении требований к очищаемым газам, может применяться на твердотопливных установках различной конструкции.

С учетом описанных свойств катализатора DENOX реактор СКВ может устанавливаться на промышленном котле в рассечку конвективной шахты, в зоне, где температура дымовых газов достигает 583-673K до системы золоудаления или после нее при температуре дымовых газов около 573K. Основным недостатком метода являются высокие капитальные затраты, связанные с тем, что в качестве катализатора используются дорогостоящие оксид титана и оксид ванадия. Под воздействием SO_3 происходит отравление катализатора, поэтому срок его службы не превышает 1-3 года.

В целях уменьшения объемов выбросов NO_x и SO_2 , помимо совершенствования традиционных физико-химических методов, продолжается разработка электрофизических методов, основанных на воздействии на дымовые газы пучков электронов и импульсных газовых разрядов.

Технология очистки с помощью газового разряда состоит в следующем. Дымовые газы подвергаются электронному удару в неравновесной плазме, в результате чего происходит их диссоциация с образованием химически активных свободных радикалов и молекул (OH , O , H_2O , N , O_3). Продукты диссоциации, взаимодействуя с оксидами серы и азота, окисляют их, образуя в конечном итоге серную и азотную кислоты. Если при этом в газ добавляется аммиак, то в присутствии кислорода и водяных паров он доокисляет часть оксидов (SO_2 , NO_2) и нейтрализует кислоты с образованием твердых сульфата и нитрата аммония.

Одним из перспективных электрофизических методов представляется метод, основанный на использовании стримерной короны, которая возникает в неоднородном электрическом поле, образуемом электродами, на которые подается импульсное напряжение с амплитудой и длительностью, исключающими образование искры.

В целях уменьшения капитальных затрат на очистку газов крупные установки целесообразно оснащать реакторами, по конструкции похожими на электрофилтры, применяемыми для улавливания из дымовых газов твердых частиц. Разрядные методы очистки по энергетической эффективности близки к электронно-лучевым: с увеличением удельного энергозатрата энергетическая эффективность всех электрофизических методов снижается.

Результат очистки продуктов сгорания электрофизическими методами зависит от многих факторов, в том числе и от состава золы. Недостатком электрофизических методов является также потребление большого количества электроэнергии для создания электрических полей и неравновесной плазмы.

Озонный метод очистки дымовых газов от SO_2 и NO_x заключается в том, что в уходящие газы вводится сильный окислитель - озон, который окисляет низшие малореакционноспособные оксиды серы и азота (SO_2 и NO_2) до высших (SO_3 и N_2O_5), хорошо поглощаемых водой и водными растворами. Получаемый в процессе очистки газов раствор кислот затем нейтрализуется аммиаком.

Рассмотренные в разделе 1.3 методы выделения и восстановления оксидов серы и азота безусловно имеют основания для дальнейшего исследования и совершенствования. Они характеризуются, как правило, относительно низкими затратами на внедрение и поэтому могут использоваться для модернизации пылеугольных установок в плане определенного уменьшения выбросов вредных ингредиентов в окружающую среду. Вместе с тем говорить об их радикальном влиянии на абсолютные выбросы вредных ингредиентов нельзя в силу ряда существенных недостатков. Применительно к очистке от оксида серы - это недостаточная степень улавливания (до 30-50%), дополнительное уменьшение этого показателя при переменных режимах работы, возможность шлакования поверхностей нагрева. Применительно к процессу восстановления оксида азота - возможные проскоки аммиака и необходимость в связи с этим очень тонкого перемешивания этого реагента с чрезвычайно большими объемами дымовых газов. И, наконец, практическая нереализуемость в пределах конструкции комбинированного удаления оксидов серы и азота. В связи с этим основное внимание в работе уделяется вынесенным системам очистки от указанных ингредиентов.

Список литературы

1. Зегер, К. Е. Комплексный метод очистки дымовых газов / К. Е. Зегер, В. Р. Котлер // Электрические станции. - 1995. - № 6. - С. 48-52.
2. Беляйкин, В. М. Ориентировочная оценка эффективности инвестиционных проектов установок по очистке дымовых газов энергетических котлов от оксидов серы и азота / В. М. Беляйкин // Электрические станции. - 1999. - № 3. - С. 16-20.
3. Веччи, С. Д. Технология очистки газов на ТЭС, сжигающих уголь / С. Д. Веччи, Д. Д. Воргол, Г. А. Кудлак // Электрические станции. - 1986. - № 3. - С. 10-14.
4. Шмиголь, И. Н. Малозатратные технологии сероочистки / И. Н. Шмиголь // Теплоэнергетика. - 1989. - № 5. - С. 8-11.
5. Зегер, К. Е. Сухой аддитивный метод очистки дымовых газов от оксидов серы / К. Е. Зегер, И. Н. Шмиголь, Н. А. Золотова // Теплоэнергетика. - 1991. - № 7. - С. 11-15.
6. Сарв, Г., Кампобенедетто, И. Дж. Образование и регулирование выбросов оксидов азота в стационарных системах сжигания. Семинар «Сжигание топлив с минимальным воздействием на окружающую среду» - М.: ВТИ - Бабкок-Вилькокс, 1993.
7. Ходаков, Ю. С. Освоение технологии селективного некаталитического восстановления оксидов азота дымовых газов аммиаком на Тольяттинской ТЭЦ / Ю. С. Ходаков, А. А. Алфеев, Л. Н. Горчаков, В. С. Бесков, И. И. Сачкова, Ю. В. Ржезников, В. Н. Репрынцев, А. С. Пелипенко, А. А. Абрютин, Ю. Г. Павлов // Теплоэнергетика. - 1998. - № 2. - С. 25-29.
8. Котлер, В. Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. — 144 с.
9. Алфеев, А. А. А. с СССР № 1716263. Способ очистки газообразных продуктов сгорания ТЭС от оксидов азота и устройство для его осуществления / А. А. Алфеев, И. И. Иванов, Л. Н. Горчаков, Л. Д. Скорик // Изобретение, № 8, 1992.
10. Пат. РФ № 2103607. Устройство для очистки дымовых газов котельной установки от оксидов азота / Ю. В. Ржезников, Ю. С. Ходаков, В. С. Бесков // Изобретения, 1998. - № 3.

МРНТИ 44.31.01

А.Б. Асылжанова, А.Т. Байдилдина, Н.С. Қаблбек

НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева», г. Усть-Каменогорск, Казахстан
 E-mail: 777_aiko_777@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА СУ-КӨМІР ОТЫНЫН ЗЕРТТЕУ COAL-WATER FUEL STUDY

Аннотация. В этой статье представлена необходимая информация о получении водно-угольной эмульсии, в том числе о её физических свойствах, а также о воздействии пара морской воды на водно-угольную эмульсию. Экспериментальные испытания показывают более высокую тепловую эффективность двигателя, работающего на водно-угольной эмульсии, по сравнению с двигателем, работающим на чистом чёрном масле. Повышенные выбросы CO_2 или NO_x в установках можно снизить простым химическим восстановлением. В статье объясняются оптимальные соотношения, обеспечивающие эффективный процесс сгорания. Эта статья представляет собой определённую задачу по поиску новых источников топлива в качестве альтернативы сырой нефти. Термическое поведение различных составов композитного топлива было измерено на термогравиметрической станции при нормальном атмосферном давлении, чтобы определить оптимальное соотношение водоугольного топлива. Результаты показывают, что добавление 30% морской воды в виде пара в водоугольного топлива снижает содержание NO_x и повышает тепловую эффективность.

Ключевые слова: Уголь, вода, топливо, ВУТ морская вода, пар, карбамид.

Аңдатпа. Бұл мақалада су-көмір эмульсиясын алу, оның физикалық қасиеттері, сондай-ақ теңіз суының су-көмір эмульсиясына әсері туралы қажетті ақпарат берілген. Эксперименттік сынақтар таза қара маймен жұмыс істейтін қозғалтқышпен салыстырғанда су-көмір эмульсиясымен жұмыс істейтін қозғалтқыштың жоғары жылу тиімділігін көрсетеді. Қондырғылардағы CO_2 немесе NO_x шығарындыларының жоғарылауын қарапайым химиялық қалпына келтіру арқылы азайтуға болады. Мақалада тиімді жану процесін қамтамасыз ететін оңтайлы қатынастар түсіндіріледі. Бұл мақала шикі мұнайға балама ретінде жаңа отын көздерін табудың нақты міндеті болып табылады. Композиттік отынның әртүрлі құрамдарының термиялық әрекеті су-көмір отынның оңтайлы қатынасын анықтау үшін термогравиметриялық станцияда қалыпты атмосфералық қысыммен өлшенді. Нәтижелер су-көмір отынына 30% теңіз суын бу ретінде қосу NO_x мазмұнын төмендететінін және жылу тиімділігін арттыратынын көрсетеді.

Түйін сөздер: Көмір, су, отын, СКО, теңіз суы, бу, карбамид.

Abstract. This article provides the necessary information on the preparation of a water-coal emulsion, including its physical properties, as well as the effects of seawater vapor on a water-coal emulsion. Experimental tests show a higher thermal efficiency of an engine running on a water-coal emulsion compared to an engine running on pure black oil. Increased CO_2 or NO_x emissions in plants can be reduced by simple chemical reduction. The article explains the optimal ratios that ensure an efficient combustion process. This article presents a specific challenge in finding new fuel sources as an alternative to crude oil. The thermal behavior of various composite fuel compositions was measured at a thermogravimetric station at normal atmospheric pressure in order to determine the optimal coal water fuel ratio. The results show that the addition of 30% seawater in the form of steam to the heating system reduces the NO_x content and increases thermal efficiency.

Keywords: Coal, water, fuel, CWF, sea water, steam, carbamide.

Введение. Уголь растворяется в дизельном топливе и воде, что приводит к ускорению сгорания угля и превращению его в газ. Горение поверхностей молекул угля происходит вместе с испарением воды.

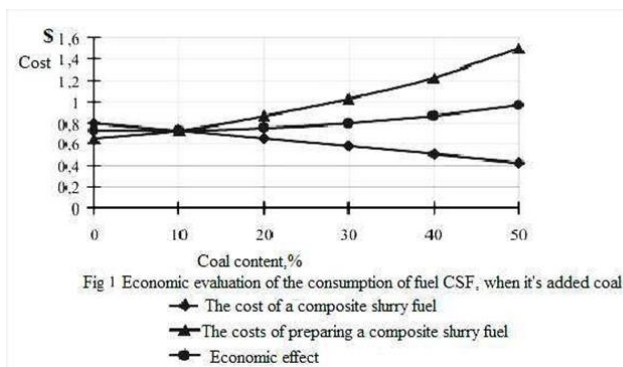


Fig 1 Economic evaluation of the consumption of fuel CSF, when it's added coal

Рисунок 1. Целесообразность использования композитного топлива при добавлении угля

Очевидно, что при увеличении содержания угля стоимость возрастает. Оптимальным содержанием угля является 10 %, чтобы сохранить стоимость композитного топлива и затраты на его подготовку.

Целью данной работы является усовершенствование технологии сжигания водоугольного топлива (далее – ВУТ) на основе эмульгированного углеводородного топлива (мазута или дизельного топлива) с добавками «угольной пыли». Закачка паров морской воды в ВУТ в виде микрокапель существенно влияет на механизм эволюции капли ВУТ. Известно, что воздействие воды, которую также можно рассматривать как добавку-активатор, проявляется в виде «микровзрывов» с последующим рассеиванием капель ВУТ. Описанный эффект наблюдается из-за того, что температура кипения воды обычно ниже температуры кипения жидкой основы ВУТ. В случае добавления в ВУТ активатора (в нашем случае карбамида) процесс термического разложения наблюдается при более высокой температуре на второй стадии эволюции первичных капель ВУТ и не представляет собой микровзрывы.

Результаты и обсуждение. Сжигание угля на электростанциях отличается от сжигания на дизельных установках. Распыленный уголь смешивается с парами морской воды и суспензией, поступающей в камеру сгорания через форсунки.

Диаметр форсунок должен быть больше, чем для дизельного топлива. По этой причине обычно камеры сгорания имеют больший объем цилиндров.

Дизельное топливо впрыскивается в камеры сгорания до тех пор, пока они не стабилизируются. Затем ВУТ впрыскивается в камеру сгорания, и когда капля ВУТ попадает в горячую камеру сгорания, происходит немедленный нагрев поверхности капли и испарение воды с поверхности капли. Внутри капли происходит постепенный нагрев, и по мере повышения температуры скорость испарения влаги из внутренней части капли в форме кристалла увеличивается при высоких температурах в процессе горения.

При повышении температуры в камере сгорания происходит процесс термического разрушения поверхностных капель ВУТ при первом сгорании летучих веществ в топливе после сгорания жидкостей, а также при сгорании твердых веществ. Продукт процесса горения показан в таблице 1.

Таблица 1. Результаты процессов горения CWF (единица измерения м. моль / кг)

Фрагмент	SO ₃	NO	CH O	CH ₂ O	HC N	SO ₂	O ₂	NO ₂	NH ₃	CO	COS	N ₂ O	N ₂ S	CO ₂
м.моль/ кг	0.38	141	0.26	0,01	0.01	0.07	229	1.99	0.10	327	0.13	0,65	0.08	406

Судя по тепловому поведению капель композитного топлива при нагревании, воспламенение топлива можно разделить на три фазы:

фазу испарения, фазу предварительного горения и фазу последующего горения. В ходе экспериментов по испарению физическое испарение композитного топлива можно разделить на две стадии

Стадия I:

1. Испарение основного продукта;
2. Формирование ядра суспензии.

Стадия II:

1. Зона горения с испарением ядра основного продукта.
2. Фрагментация конгломератных частиц, диспергированных из ядра при добавлении твердого активатора.

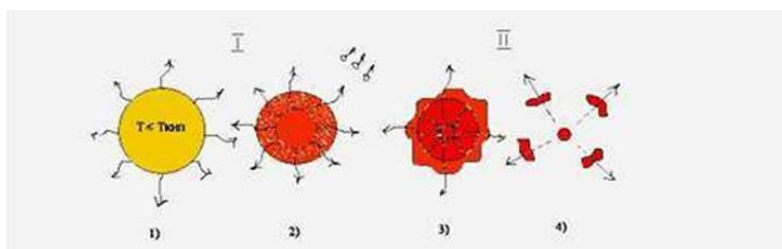


Рисунок 2. Механизм образования капли

Эксперименты показывают, что вода снижает вязкость композитного топлива и гомогенизирует его.

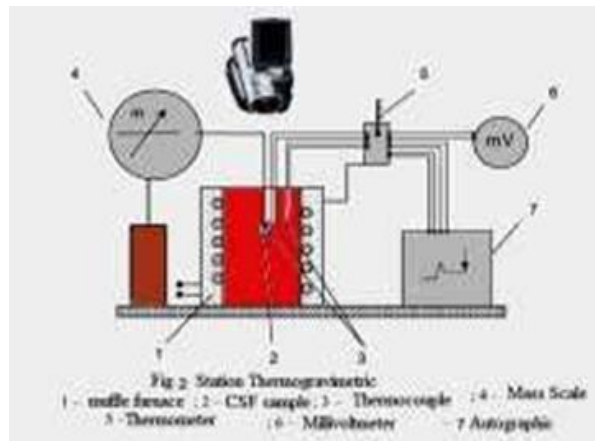


Рисунок 3. Термическое поведение различных составов композитного топлива изучается на термогравиметрической станции при нормальном атмосферном давлении для определения подходящего состава композитного топлива

Химический состав CWF, включая летучие компоненты и содержание золы после сжигания, представлен в таблице (3).

Таблица 3. Химический состав ВУТ

Топливо	Химическая формула	Летучие вещества	Пепел содержание
Черное масло	$C_{0.875} H_{0.125} O_{0.005}$	98%	0,14%
Дизель	$C_{0.946} H_{1.161} O_{0.002}$	98%	0,02%
Угольная пыль	$C_{0.838} H_{1.161} N_{0.015} C_{0.875} O_{0.077} S_{0.014}$	42%	19%
Морская вода	$H_2 O$	-	-
Карбамид	$CO(NH_2)_2$	-	2%

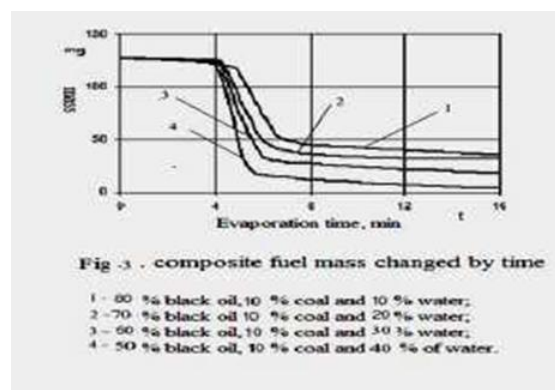


Рисунок 4. Результаты изменения массы композитного топлива во времени

На рисунке представлены результаты экспериментов, отслеживающих термическое поведение композиционного топлива на основе 10% угольного порошка с различным соотношением воды.

Из рисунка 3 можно сделать вывод, что с уменьшением процентного содержания воды увеличивается скорость осаждения, а также увеличивается скорость испарения топлива. Кроме того, можно заметить, что 70 и 80 % дизельного топлива в композитном топливе приводит к большему количеству осадков и меньшая тепловая эффективность на этапе предварительного сгорания.

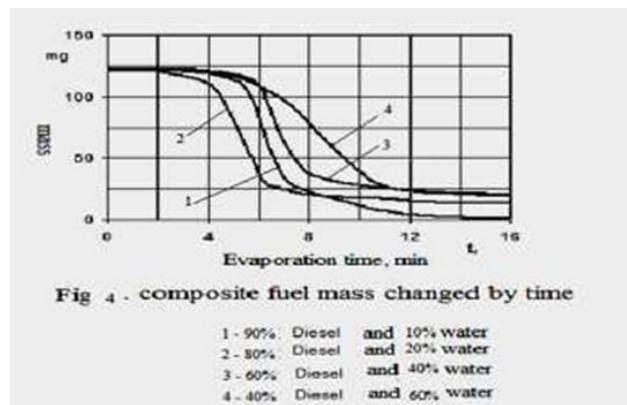


Рисунок 5. Экспериментальные результаты для композитного топлива: увеличение процентного содержания воды снижает тепловую эффективность и скорость испарения композитного топлива

Активационные материалы, такие как карбамид, в сочетании с угольным порошком при температуре выше 1500 °C эта комбинация активизирует процесс сгорания и минимизирует возгорание топлива осадки и загрязненные газы, такие как, HCOO_2 и CO . в дополнение к карбамиду, оксиду кальция и гидроксиду кальция могут быть активированы материалы либо в виде раствора, либо в виде твердого порошка.

Поэтому прослеживается и сравнивается термическое поведение водного раствора карбамида, а также его поведение в твердом состоянии.

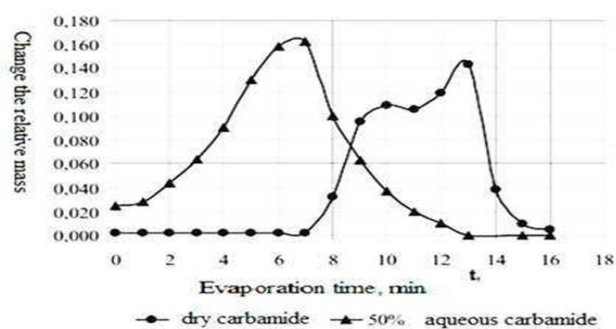


Рисунок 6. Изменение относительной массы действующего вещества в зависимости от испарения время как в твердом состоянии, так и в водном растворе

Видно, что осаждение сухого карбамида происходит быстрее, чем водного раствора при тех же температурных условиях и атмосферном давлении. А также период термического взаимодействия сухого карбамида длиннее, чем водного. Причем термическое изменение сухого карбамида происходит в две фазы.

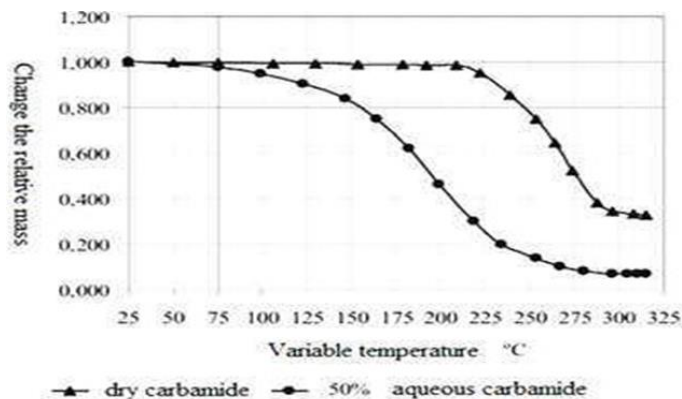


Рисунок 7. Изменение относительной массы карбамида при постепенном повышении температура

Изменение относительной массы сухого и водного раствора карбамида при постепенном повышении температуры показано на рисунке 6. Результаты показывают, что водный раствор карбамида ускоряет термическую реакцию и минимизирует относительную массу активного вещества.

На рисунке 7 показано влияние добавления карбамида в ВУТ при различных соотношениях морской воды на скорость изменения относительной массы топлива в процессе испарения, результаты показывают, что 40% водный раствор карбамида в смесевом топливе дает меньше осадков и ускоряет изменение относительной массы.

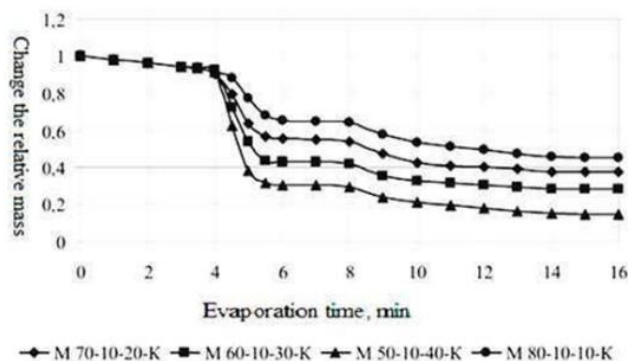


Рисунок 8. Влияние добавления карбамида в ВУТ

На рисунке 8 показано влияние водяного пара на ВУТ при различных соотношениях воды. Видно, что водяной пар увеличивает степень сгорания и ускоряет процесс горения, что может быть связано с высокой теплоемкостью пара.

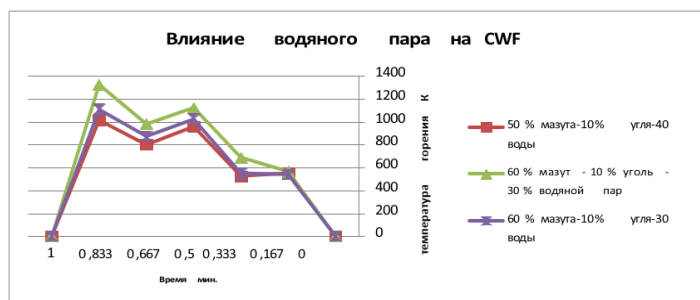


Рис (8) . Влияние водяного пара на CWF

Рисунок 9. Влияние водяного пара на ВУТ

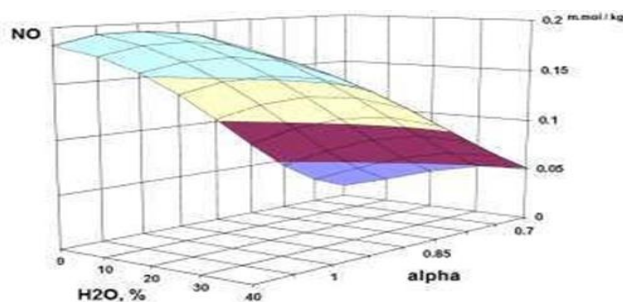


Рисунок 10. Содержание NO в продуктах сгорания, измеренное при использовании различных топливных смесей с переменными по сравнению с Альфа

Из рисунка (10) видно, что 30%-ный пар морской воды является оптимальным процентом, который производит минимальный процент NO_x газы и самый низкий коэффициент альфа.

Альфа - это коэффициент незавершенности воздуха:

$$\alpha = \frac{G_{\text{воздух}}}{G_{\text{топливо}} \times a_f}$$

$G_{\text{воздух}}$: масса воздуха

$G_{\text{топливо}}$: масса топлива

$a_f = 13$ "количество воздуха в кг, необходимое для полного сгорания 1 кг черного масла".

Заключение. После изучения, разработанного водоугольного топлива можно сделать некоторые выводы:

1. Содержание угля в 10% является оптимальным для сохранения стоимости композитного топлива и затрат на его приготовление.
2. Осаждение композитного топлива, содержащего 70-80% дизельного топлива и 10% угольного порошка (без карбамида), происходит быстрее и с меньшей тепловой эффективностью, чем при использовании карбамида при тех же условиях атмосферного давления.
3. Тепловая эффективность смешанного топлива с дизельным топливом снижается при увеличении содержания воды.
4. физическое испарение смешанного топлива можно разделить на две стадии:
Стадия I:- Испарение основного продукта;- Образование сердцевинки суспензии.
Стадия II:- Зона горения с испарением основной сердцевинки продукта; -Разрушение конгломератных частиц, диспергированных из ядра.
5. Водный раствор карбамида ускоряет термическую реакцию и минимизирует относительную массу активного вещества.
6. Активационные материалы, такие как карбамид, активируют процесс горения и минимизируют количество выпадающего из топлива осадка и загрязняющих газов.
7. 40%-ный водный раствор карбамида в составе топлива обеспечивает меньшее количество осадка в дополнение к ускорению изменения относительной массы.
8. Композитное топливо является эффективной альтернативой мазуту и дизельному топливу на электростанциях.
9. Использование морской воды в качестве пара повышает степень сгорания и ускоряет процесс горения.
10. 30% морской воды — это оптимальный процент, при котором образуется минимальное количество газов NO_x .

Список литературы:

1. Митианец, В. (2016). «Процесс сжигания водно-угольной смеси с прямым впрыском в дизельный двигатель», «Двигатели внутреннего сгорания», 55.
2. Г. Стогни, Т. Крук, (1991), «Экономия тепловых и энергетических ресурсов в промышленности», журнал «Энергоатомиздат», стр. 5-11.
3. Б. Вариали, (1989), Вклад водно-угольной суспензии в энергетику Европейского экономического сообщества, технико-экономическое исследование, демонстрационный проект, КОМИССИЯ ЕВРОПЕЙСКИЕ СООБЩЕСТВА.
4. Назринска, В., (1990), «Моделирование процесса эволюции капель топливо-смазочной жидкости в высокоокислительной среде», Журнал «Харьков: ХАИ», стр. 56-62.
5. Чоудхури, П., «Герштейн М., (1987), Разрушение испаряющихся капель топливо-смазочной жидкости с помощью добавок», Журнал «Acta. Astronaut», том 5, стр. 253-258.
6. Дворенков А. и Шумилов Т., «Организация сжигания угля в паровых котлах энергоблоков 300 МВт Рязанской ГРЭС», журнал «Теплоэнергетика», том 6, стр. 2-7.
7. Мусалам А., (2004). «Совершенствование технологии сжигания композитного топлива в камерах сгорания тепловых электростанций» Неопубликованная кандидатская диссертация. Национальный аэрокосмический университет Украины, Украина.
8. Уилсон, Р. (2006). Демонстрационный проект по использованию дизельного топлива из чистого угля. Tiax Ilc]
9. Нельсон Л.П., Сикер У.Р., Зимперман Р.А., (1985), «Характеристики воспламенения и сгорания угольной суспензии в дизельных двигателях средней скорости», Объединенные секции Центрального и Западного штатов, Институт горения, документ № 3-1A.
10. Калпеш В., Шьям Д., (2012), Обзор угольно-дизельной суспензии: альтернативное топливо для двигателей с воспламенением от сжатия, Международный журнал передовых инженерных исследований и разработок, E-ISSN2249-8974, IJAERS/Том. I/Выпуск III, стр. 143-147.

МРНТИ 29.19.04; 29.19.24

Ж.М. Салиходжа¹, Т.Н. Нурахметов², Ә.Ж. Қайнарбай³, Ф.У. Абуова⁴, Р.Н. Касымканова⁵,
Г.Б. Байрбаева⁶, Т.Т. Әлібай⁷

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Институт физико-технических наук,
г. Астана, Казахстан

¹ e-mail: salikhodzha_zhm@enu.kz*

² e-mail: nurakhmetov_tn@enu.kz

³ e-mail: kainarbai_azh@enu.kz

⁴ e-mail: abuova_fu@enu.kz

⁵ e-mail: kasim_rai@mail.ru

⁶ e-mail: bairbayeva_gb_3@enu.kz

⁷ e-mail: alibai_tt_3@enu.kz

**β-K₂SO₄ КРИСТАЛЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН DFT ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА β-K₂SO₄ МЕТОДОМ DFT
STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF β-K₂SO₄ CRYSTAL BY DFT METHOD**

Аңдатпа. Pnma -D_{2h}¹⁶ кеңістік тобымен сипатталатын орторомбты сингонияға жататын β-K₂SO₄ кристалының құрылымы DFT әдісімен модельденді. Геометриялық параметрлерді оңтайландыру ұяшық параметрлерінің 0,24 Å дейін өзгеруіне әкелді. B3PW функционалын қолданып есептелген рұқсат етілмеген аймақ енінің оңтайландыруға дейінгі және кейінгі мәндері 7,85 эВ және 7,4 эВ болды.

Түйін сөздер: калий сульфаты, DFT, электрондық құрылым, валенттік аймақ, өткізгіштік аймақ, рұқсат етілмеген аймақ ені.

Аннотация. Методом DFT моделирована структура кристалла β-K₂SO₄ относящийся к орторомбической сингонии с пространственной группой Pnma -D_{2h}¹⁶. Оптимизация геометрических параметров привела к изменению параметров ячейки до 0,24 Å. Рассчитанная ширина запрещенной зоны до и после оптимизации составили 7,85 эВ и 7,4 эВ при использовании функционала B3PW.

Ключевые слова: сульфат калия, DFT, электронная структура, валентная зона, зона проводимости, ширина запрещенной зоны.

Abstract. The DFT method was used to simulate the structure of the β-K₂SO₄ crystal belonging to the orthorhombic syngony with the space group Pnma -D_{2h}¹⁶. Optimization of the geometric parameters led to a change in the cell parameters to 0.24 Å. The calculated band gap before and after optimization were 7.85 eV and 7.4 eV using the B3PW functional.

Keywords: potassium sulfate, DFT, electronic structure, valence band, conduction band, band gap.

Введение. Сульфат калия до температуры 860 К кристаллизуется в орторомбической пространственной группе Pnma -D_{2h}¹⁶ (z=4) с размерами элементарной ячейки a=7,476, b=5,763, c=10,071 Å и обозначается β-K₂SO₄ [1]. Сульфат калия выше температуры 860 К с орторомбической β-K₂SO₄ структуры прерывисто превращается в гексагональную α-K₂SO₄ структуру с пространственной группой симметрии P₆/mmc -D_{6h}⁴ с параметрами a= b=5,92, c=8,182 Å [2]. Авторы статьи [3] методом рентгеновской дифракции исследован фазовый переход сульфата калия и обнаружен фазовый переход второго рода при 56 К. Выше 56 К K₂SO₄ имел орторомбическую пространственную группу Pnma -D_{2h}¹⁶ с параметрами решетки a = 0,74780 нм, b = 1,00707 нм и c = 0,57701 нм при 293 К. Ниже 56 К кристалл переходит в моноклинную γ -фазу с пространственной группой P₂₁/n11 (C_{2h}⁵). В статье [4] монокристаллы сульфата калия, выращенные из водных растворов, теряют при первом нагревании до 1% массы, которая является водой. Эта потеря массы происходит вблизи фазового перехода от орторомбического до гексагонального K₂SO₄. Для чистого K₂SO₄ температура фазового превращения не зависит от скорости нагрева 581,3°C, а энтальпия превращения составляет (5,8 ± 0,2) кДж/моль.

Исследование сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов с примесями таких редкоземельных металлов, как Eu, Tb и Dy связано с их применением в качестве термолюминесцентных дозиметров. Для получения эффективных термолюминесцентных дозиметров ионизирующего излучения необходимо изучение электронной структуры кристаллов сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов [5]. Известно, что при облучении кристаллов сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов образуются радиационные дефекты, являющиеся продуктами распада анионного комплекса SO₄²⁻. В работе [6] методом ЭПР в кристалле β-K₂SO₄, облученном рентгеновским излучением при температуре 26 К было обнаружено новый тип дефектов в трех неэквивалентных конфигурациях. Сигналы ЭПР были отнесены к комплексу [O-SO₃2-]. Авторы работы [7] исследовали термолюминесцентные характеристики наностержня CaSO₄:Dy, синтезированного методом химического

соосаждения, облученного гамма-излучением в дозах от 0,1 Гр до 50 кГр. Дозовый отклик термолюминесценции показало линейное поведение до 5 кГр и далее насыщается с увеличением дозы. В статье [8] исследована рекомбинационная люминесценция кристаллов $K_2SO_4\text{-}Mn^{2+}$ и $K_2SO_4\text{-}Ni^{2+}$. Авторы предполагают, что примесные ионы образуют радиационно-индуцированные центры. Предполагается, что изменения распределения светосуммы на пиках ТСЛ матрицы связано с дорадиационными дефектами в кристаллах, а ионы Mn^{2+} и Ni^{2+} селективно замещают катионы в кристаллической решетке сульфата калия. В статье [9] исследована оптически стимулированная люминесценция в кристаллах K_2SO_4 , легированных Eu и Aeu (A=Ca, Na и Al) и приготовленных закалкой расплава. Образцы $K_2SO_4\text{:Eu}$ и $K_2SO_4\text{:Ca,Eu}$ показывают хороший ОСЛ-отклик на оптическую стимуляцию 470 нм. $K_2SO_4\text{:Eu}$ и $K_2SO_4\text{:Ca, Eu}$ имеют чувствительность, сравнимую с чувствительностью коммерческого фосфора $Al_2O_3\text{:C}$ (Landauer).

В статье [10] в рамках теории функционала плотности с использованием кода CASTEP исследовано влияние одноосных напряжений на электронную зонную структуру, плотность состояний и оптические свойства кристалла K_2SO_4 . Ширина запрещенной зоны K_2SO_4 , является прямой и равна $E_g = 5,2$ эВ. Обнаружено, что ширина запрещенной зоны кристалла увеличивается для трех кристаллографических направлений и для умеренных одноосных напряжений до 1,5 ГПа. В статье [11] с помощью кода CASTEP рассчитаны электронные оптические спектры механически свободных и напряженных кристаллов сульфата калия K_2SO_4 в орторомбической фазе Pnma. Проанализированы особенности спектральных зависимостей nE и kE показателей преломления и поглощения механически свободных и напряженных кристаллов сульфата калия. Показано, что двулучепреломление механически свободного кристалла является сложной функцией энергии фотона E в диапазоне фундаментального поглощения ($E > 7$ эВ). В работе [12] расчеты зонной структуры, плотности состояний и диэлектрических функций ϵE кристалла сульфата рубидия-аммония, $RbNH_4SO_4$, в орторомбической фазе Pnma на основе теории функционала плотности (DFT) были выполнены с использованием кода CASTEP. Валентные электронные зоны кристалла плоские в k -пространстве, что соответствует относительно большой эффективной массе $m^* = 5m_e$. Верхняя валентная зона кристалла оказалась самой плоской, что может быть свидетельством слабой химической связи сульфатных комплексов (SO_4) в кристалле и, следовательно, предрасположенности к структурной нестабильности и фазовым переходам. Характерной особенностью является то, что две верхние валентные зоны образованы почти полностью p -электронами кислорода. Нижняя часть зоны проводимости образована в основном атомами водорода, верхние части этой зоны – смешанным набором химических элементов и орбитальных моментов. Рассчитанные показатели преломления в области прозрачности кристаллов удовлетворительно согласуются с экспериментом, учитывая, что инфракрасное поглощение в расчетах не учитывается. Ширина запрещенной зоны кристалла $RbNH_4SO_4$ прямого типа и равна 5,33 эВ и соответствует оптическим переходам в точке Γ зоны Бриллюэна. В статье [13] рассчитанная прямая щель между валентной зоной и зоной проводимости кристалла K_2SO_4 составляет 8,10 эВ, а непрямая щель – 7,95 эВ. Для сравнения, экспериментальное значение составляет ~9,6 эВ [14]. В статье [15] используя код CASTEP рассчитали ширину запрещенной зоны кристалла $\alpha\text{-LiNH}_4SO_4$, которая составила $E_g = 5,30$ эВ для GGA/PBE (LDA/CA-PZ), а для B3LYP – $E_g = 7,33$ эВ. Также отмечается, что экспериментальное значение ширины запрещенной зоны больше чем 7,33 эВ.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования является кристалл сульфат калия орторомбической структуры, т.е. $\beta\text{-K}_2SO_4$ относящийся к пространственной группе Pnma- D_{2h}^{16} с координационным числом $z=4$. Элементарная ячейка кристалла $\beta\text{-K}_2SO_4$ содержит 4 формульных единиц, т.е. состоит из 8 атомов калия, 4 атомов серы и 16 атомов кислорода, всего из 28 атомов.

Для проведения расчетов были использованы методы DFT, отличающиеся друг от друга выбором формы функционалов обменно-корреляционной энергии. Известно, что в методе DFT полная энергия системы имеет следующий вид:

$$E_{DFT}(\rho) = T_S(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho) + E_{XC}(\rho)$$

где $T_S(\rho)$ – функционал кинетической энергии (учитывает 99% энергии системы), $E_{ne}(\rho)$ – энергия притяжения электронов к ядрам, $J(\rho)$ – энергия кулоновского отталкивания, $E_{XC}(\rho)$ – обменно-корреляционный член. В методе DFT необходимо вычислить только полную электронную плотность. Но чтобы рассчитать кинетическую энергию, все равно необходимо вводить понятие орбиталей. Основной задачей методов DFT является выбор формул для обменно-корреляционного вклада. Проводится расчет

псевдособственных значений и собственных функций, называемых каноническими орбиталями Кона – Шэма. Соответствующие уравнения называются уравнениями Кона – Шэма [16-18]:

$$\hat{h}_{KS}\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i$$

$$\text{где } \hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{эфф}}; \quad V_{\text{эфф}}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r).$$

Расчеты структуры и электронной структуры кристалла β -K₂SO₄ проводился методом DFT с применением функционалов – B3LYP, B3PW, PWGGA, PBE, PBESOL, LDA, HSE06 и SCAN, входящих в программу CRYSTAL23 [19]. Расчеты проводились на Рабочей станции Lenovo ThinkStation P620 с 64-ядерным процессором AMD Ryzen™ Threadripper™ PRO 5995WX.

Результаты и их обсуждения. Структура β -K₂SO₄. Построена элементарная ячейка кристалла β -K₂SO₄, соответствующая орторомбической пространственной группе Pnma - D_{2h}^{16} (z=4) с размерами элементарной ячейки a=7,4295866 Å, b=5,7367251 Å, c=10,015815 Å. Объем элементарной ячейки составил 426,889 Å³, а плотность – 2,705 г/см³. Расчеты проводились методом DFT с использованием функционалов B3LYP, B3PW, HSE06, LDA, PBE, PBESOL, PWGGA и SCAN. В таблице 1 приведены полная энергия и ширина запрещенной зоны элементарной ячейки β -K₂SO₄. Ниже приведены параметры элементарной ячейки, полная энергия и ширина запрещенной зоны после оптимизации

Таблица 1. Полная энергия, ширина запрещенной зоны до оптимизации и параметры элементарной ячейки, полная энергия и ширина запрещенной зоны после оптимизации

	B3LYP	B3PW	HSE06	LDA	PBE	PBESOL	PWGGA	SCAN
E _{tot} , Hartree	-7595,67386	-7595,84641	-7593,71443	-7569,53231	-7593,29838	-7580,64489	-7596,47897	-7597,17142
E _g , eV	7,7321	7,8536	7,5286	5,4164	5,7335	5,6079	5,7609	6,4259
После оптимизации								
a, Å	7,60672907	7,62951966	7,57312857	7,31739470	7,67247536	7,51298259	7,66059120	7,47268897
b, Å	5,82941378	5,79389766	5,75131209	5,52281618	5,79915665	5,67402831	5,79285842	5,65579015
c, Å	10,22550650	10,21232202	10,13351538	9,74454024	10,21495464	10,01366024	10,20957986	9,95682212
V, Å ³	453,427296	451,432183	441,369578	393,802459	454,503033	426,871080	453,067669	420,814739
ρ, г/см ³	2,547	2,558	2,617	2,933	2,541	2,706	2,549	2,745
E _{tot} , Hartree	-7595,70604	-7595,8705	-7593,7333	-7569,56952	-7593,35246	-7580,68214	-7596,53017	-7597,19768
E _g , eV	7,1940	7,4059	7,2051	5,5825	5,1064	5,3105	5,1544	6,2554

Из таблицы видно, что для функционалов B3LYP, B3PW, HSE06, PBE и PWGGA параметры элементарной ячейки увеличились на $\Delta a = 0,177 \div 0,243$ Å, $\Delta b = 0,0146 \div 0,093$ Å, $\Delta c = 0,1177 \div 0,2096$ Å. Для этих функционалов плотность ячейки заметно уменьшилась в пределах $\Delta \rho = 0,088 \div 0,164$ г/см³. Для функционалов LDA, PBESOL и SCAN после оптимизации геометрических параметров наблюдается уменьшение всех параметров и увеличение плотности элементарной ячейки. В таблице 1 также приведены полная энергия и ширина запрещенной зоны элементарной ячейки β -K₂SO₄, значения которых изменяются после оптимизации геометрических параметров.

На рисунке 1 а) представлена структура элементарной ячейки кристалла β -K₂SO₄. Из рисунка видно, что каждый атом серы находится в тетраэдрическом окружении атомов кислорода на расстояниях S - O 1,48 и 1,49 Å. Валентные углы O - S - O составили 108,6°; 109,8°; 110,6°. Ближайшие расстояния K - O составляют 2,7; 2,71; 2,72; 2,78; 3,1 Å, а S - S - расстояния составляют 5,03 и 5,17 Å.

На рисунке 1 б) представлена структура суперячейки β -K₂SO₄, состоящей из 56 атомов, т.е. из 16 атомов калия, 8 атомов серы и 24 атомов кислорода. Суперячейка образована с применением матрицы (1 2 1) вдоль диагонали. Поэтому суперячейка в два раза больше элементарной ячейки вдоль оси y. Размеры суперячейки: a=7,42959 Å, b=11,47345 Å и c=10,01582 Å.

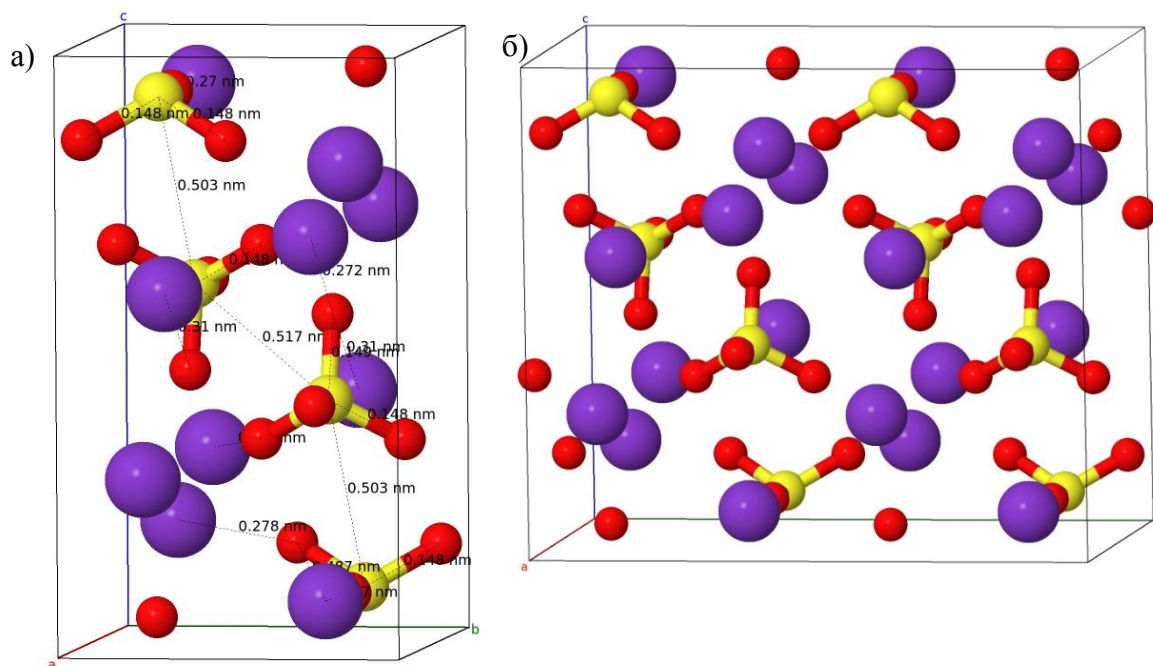


Рисунок 1. Структура элементарной ячейки (а) и суперячейки (б) $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$

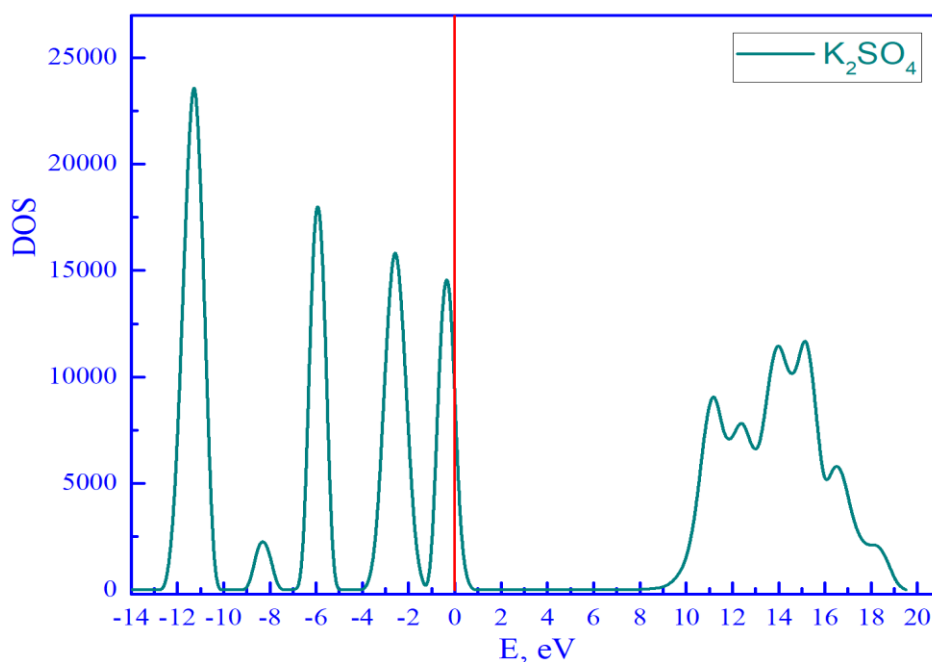


Рисунок 2. Плотность электронных состояний $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$

Электронная структура $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. На основе результатов расчетов $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ построена плотность электронных состояний (ПЭС) (рисунок 2), соответствующие первой зоне Бриллюэна (ЗБ), где обозначены k-точки ($\Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow R \rightarrow U \rightarrow Z \rightarrow \Gamma$) вдоль линии высокой симметрии. На рисунке 3 приведены парциальные плотности электронных состояний K, S и O. Из рисунков видно, что валентная зона находится ниже энергии Ферми и состоит из пяти подзон, 1-ая подзона от нуля до $-1,0$ эВ, 2-ая подзона от $-1,2$ эВ до $-3,8$ эВ, третья подзона от $-5,0$ эВ до $-7,0$ эВ, четвертая подзона $-7,5 \div -9$ эВ и пятая подзона $-10 \div -13$ эВ. Подзона валентной зоны от нуля до $-1,0$ эВ состоит из 2p-электронов атомов кислорода. Вклад 3p-электронов серы и 4s-электронов калия в эту подзону очень мал. Вторая подзона состоит 2p-электронов кислорода и 3p-электронов серы и калия. Вклад 3p-электронов серы сравним с вкладом 2p-электронов кислорода, но вклад электронов калия в плотность электронных состояний очень

мал. Третья подзона от -5 эВ до -6,8 эВ соответствуют 2р и 2s-электронам кислорода и 3р и 3s-электронам серы, вклад 3р-электронов калия также очень мал. Четвертая подзона валентной зоны имеет очень низкую плотность и соответствует 2s-состоянию кислорода. Пятая подзона валентной зоны с высокой электронной плотностью соответствует р-состояниям атомов калия.

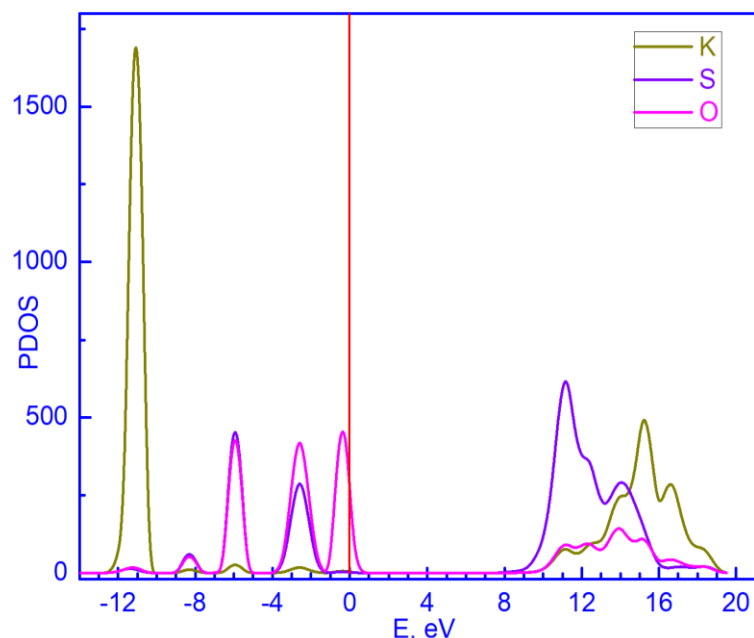


Рисунок 3. Парциальная плотность электронных состояний β -K₂SO₄

Дно зоны проводимости β -K₂SO₄ начинается со значения энергии 7,85 эВ. В зоне проводимости также обнаруживаются несколько подзон в диапазоне энергии 7,85 ÷ 19 эВ, которые сформированы из виртуальных состояний атомов калия, серы и кислорода. Нижняя часть зоны проводимости преимущественно образована из s-состояний калия, р-состояний атомов кислорода и серы.

В соответствии с обзором научной литературы, предполагаем, что для элементарной ячейки ширина запрещенной зоны для функционалов B3LYP, B3PW, HSE06 больше соответствуют экспериментальному значению. Для функционала B3PW значения ширины запрещенной зоны β -K₂SO₄ до и после оптимизации составляют 7,8536 и 7,4059 эВ, что больше соответствуют экспериментальным значениям. Для суперячейки, состоящей из 56 атомов, ширина запрещенной зоны составила без оптимизации геометрических параметров 7,8537 эВ и после оптимизации 7,4005 при использовании функционала B3PW. Необходимо отметить, ширина запрещенной зоны для элементарной ячейки и суперячейки имеют одинаковые значения и это означает правильность выбора параметров расчета.

Заключение. Методом DFT моделирована структура кристалла β -K₂SO₄ относящийся к орторомбической сингонии с пространственной группой Pnma - D_{2h}^{16} . Оптимизация геометрических параметров привела к изменению параметров ячейки до 0,24 Å. Валентные расстояния S - O составили 1.48 и 1.49 Å, а валентные углы O - S - O составили 108,6°; 109,8°; 110,6°. Рассчитанная ширина запрещенной зоны до и после оптимизации составили 7,85 эВ и 7,4 эВ при использовании функционала B3PW. Проведены расчеты полных и парциальных электронных состояний (DOS, PDOS) и их интерпретация.

Это исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP19680240).

Список литературы

1. Mc. Ginnety J.A. Redetermination of the Structures of Potassium Sulphate and Potassium Chromate: the Effect of Electrostatic Crystal Forces upon Observed Bond Lengths. Acta Cryst. (1972). B28, 2845.
2. Arnold H., Kurtz W. Richter-Zinnust A. and Bethke J. The Phase Transition of K₂SO₄ at about 850 K. Acta Cryst. (1981). B37, 1643-1651.
3. Ahmed S.A. X-Ray Studies of thr Low-Temperature Phase of K₂S04. phys. stat. sol. (b) 195, 113 (1996).
4. Anooza S.B., Bertramb R., Klimm D. The solid state phase transformation of potassium sulfate. Solid State Communications 141 (2007) 497–501

5. Lakshmanan A.R., Jose M.T., Ponnusamy V. and Vivek Kumar P.R. Luminescence in $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ phosphor – dependence on grain agglomeration, sintering temperature, sieving and washing. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35(2002) 386–396. 0022-3727/02/040386+11\$30.00
6. Byberg J. R. O-detected by ESR as a primary electron-excess defect in x-irradiated K_2SO_4 . *J. Chem. Phys.* 84 (11). 1 June 1986. 0021-9606/86/116083-03\$02.10
7. Nandkumar Mandlik, Patil B.J., Bhoraskar V.N., Sahare P.D., Dhole S.D. Thermoluminescence of Nanocrystalline $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ for Gamma Dosimetry and Calculation of Trapping Parameters using Deconvolution Method. *Solid State Physics. AIP Conf. Proc.* 1591, 369-371 (2014); doi: 10.1063/1.4872605
8. Koketai T., Tagayeva B., Tussupbekova A., Mussenova E. The effect of pre-irradiation defects on the recombination luminescence in activated crystals K_2SO_4 . *Physics Procedia. The 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL2014)*76 (2015) 97 – 100.
9. More Y.K., Patil R.R., Wankhede S.P., Kulkarni M.S., Kumar M., Bhatt B.C. and Moharil S.V. Optically Stimulated Luminescence In $\text{K}_2\text{SO}_4\text{:AEu}$ (A=Ca,Na,Al). *Advanced Materials and Radiation Physics (AMRP-2015)* AIP Conf. Proc. 1675, 020022-1–020022-4; doi: 10.1063/1.4929180.
10. Andriyevsky B., Jaskolski M., Stadnyk V.Y., Romanyuk M.O., Kashuba Z.O., Romanyuk M.M. Influence of uniaxial stresses on electronic and optical properties of K_2SO_4 crystal. *Materials Science-Poland*, 33(1), 2015, pp. 11-17. DOI: 10.1515/msp-2015-0014
11. Andriyevsky B., Romanyuk M., Stadnyk V. Simulation of elasto optical properties of K_2SO_4 crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009) 1109–1112. doi:10.1016/j.jpcs.2009.06.007
12. Andriyevsky B., Ciepluch-Trojanek W., Stadnyk V., Tuzyak M., Romanyuk M., Kurlyak V. Band structure and optical spectra of RbNH_4SO_4 crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1892–1896. doi:10.1016/j.jpcs.2007.05.017
13. Kityk I.V., Andrievskii B.V. and Yuvshenko V. O. Band Energy Calculation and Optical Constants of K_2SO_4 Single Crystals. *phys. stat. sol. (b)* 182, K79 (1994).
14. Andrievskii B.V., Kurlyak V.Yu., Romanyuk N.A. and Ursul Z.M. *Optika i Spektroskopiya* 66, 623 (1989).
15. Rudysh M.Ya., Brik M.G., Khyzhun O.Y., Fedorchuk A.O., Kityk I.V., Shchepanskyi P.A., Stadnyk V.Yo., Lakshminarayana G., Brezvin R.S., Baka Z. and Piasecki M. Ionicity and birefringence of $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ crystals: ab initio DFT study, X-ray spectroscopy measurements. *RSC Adv.*, 2017, 7, 6889–6901. DOI: 10.1039/c6ra27386f
16. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993. <https://doi.org/10.1063/1.462066>
17. Sahni V. (2004). The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory. *Quantal Density Functional Theory*, 99–123. doi:10.1007/978-3-662-09624-6_4.
18. Бурмистрова Н.А., Пожаров М.В., Смотров М.П. Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие для студентов. [Электронный ресурс] /. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2020. – 68 с.
19. Erba A., Desmarais J.K., Casassa S., Civalieri B., Dona L., Bush I.J., Searle B., Maschio L., Edith-Daga L., Cossard A., Ribaldone C., Ascrizzi E., Marana N.L., Flament J.-P. and Kirtman B. *J. Chem. Theory Comput.*, 19, 6891-6932 (2023) CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry.

МРНТИ 53.39.29

М.С. Канапинов¹, Д.К. Ескермесов², А.Н. Сагидугумар³, Д.Д. Ерболат⁴

Восточно Казахстанский технический университет имени Д.Серикбаева г. Усть-Каменогрск, Казахстан.

¹ E-mail: mega_bum_90@mail.ru² E-mail: dyeskermessov@edu.ektu.kz,³ E-mail: serik1956@mail.ru⁴ E-mail: diaserbolat16@gmail.com

ЛЕГИРЛЕНГЕН БОЛАТТЫҢ, ТҮСТІ МЕТАЛДАРДЫҢ ЖӘНЕ ОКСИДТЕРДІҢ ҰНТАҚТАРЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗ ӘДІСІМЕН КЕУЕКТІ МАТЕРИАЛДЫ ҚАЛЫПТАСТЫРУ
ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ САМОРАСПРОТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВ ОКАЛИНЫ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ, ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ
FORMATION OF POROUS MATERIAL BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS USING SCALE POWDERS OF ALLOY STEEL, NON-FERROUS METALS AND OXIDES

Аннотация. В этой статье рассмотрен процесс получения пористого материала, созданного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза используя порошки окалины, легированной стали, оксида алюминия, алюминий, хром, оксид хрома, никель. Кроме этого исследованы влияния зависимости среднего диаметра пор, механической прочности на сжатие, изгиб, пористости на структурно-фазовое состояние материала. Также в результате проведения экспериментальных исследований было доказана гипотеза, что использованием окалины, легированной стали физико-механические свойства материала снижаются, но с введением порошков никеля и хрома увеличиваются их свойства.

Ключевые слова: пористый материал, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая прочность на сжатие, изгиб, композит материала, пористость, средний диаметр пор.

Введение. Пористые материалы имеют важную роль, так как их использование обширное, но приданием определенных свойств пористому материалу дает возможность улучшить те или иные качества в производстве [1-3]. Ученными разных стран производят разработки комплексов мер мероприятий по улучшению физико-механических и функциональных свойств материала, с уменьшением себестоимости пористого материала разработками комплексов мероприятий созданиями композитов порошков шихты и это является основной задачей для решения материаловедов, металлургов при создании материала и обеспечения надежной эксплуатации, не нанося вред человечеству и окружающей среде [4-6]. Одним из таких методов получения пористого материала, который предлагаю в научном исследовании является самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Преимущества этого метода является низкая энергоемкость при получении материала, возможность использования отходов машиностроения и металлургии при получении изделий, материалов с требуемыми физико-механическими и функциональными свойствами. Кроме того для достижения требуемых параметров материала используют современные технологии подготовки порошков [7-9]. Поэтому целью исследования является создание пористых материалов с добавлением в состав шихты никеля, хрома и оксида хрома не только для увеличения физико-механических свойств, а также придания материалу каталитические свойства, что позволит материалу возможность использования в энергетической среде. Такая замена позволит нам обеспечить каталитические свойства композита пористого материала и увеличения предела прочности физико-механических свойств материала, с меньшими материальными и энергетическими, трудозатратами благодаря использованию метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Материалы и методы исследования. В качестве исследования для получения композита материала, получаемого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были выбраны порошки: окалины легированной стали (18ХНВА), оксида алюминия (Al_2O_3), алюминия марки АСД-1, хрома марки ПХ-1, никеля марки ПНК-ОТ-1. Все компоненты соединялись в необходимых соотношениях.

Стандартные порошки алюминия, никеля, хрома, оксидов алюминия и хрома смешиванием подвергались сушке в вакуумном шкафу ВШ-035М при температуре 350–360 К в течении 3–4 часов. Качество сушки определялось конечной влажностью. Высушенная (как и для других подготавливаемых порошков) окалина стали подвергалась размолу в мельнице КИД-100 и просеивалась через систему сит для отбора порошков четырех фракций: 1 – (0,5–30) мкм, 2 – (25–150) мкм, 3 – (150–200) мкм, 4 – 200 мкм и более.

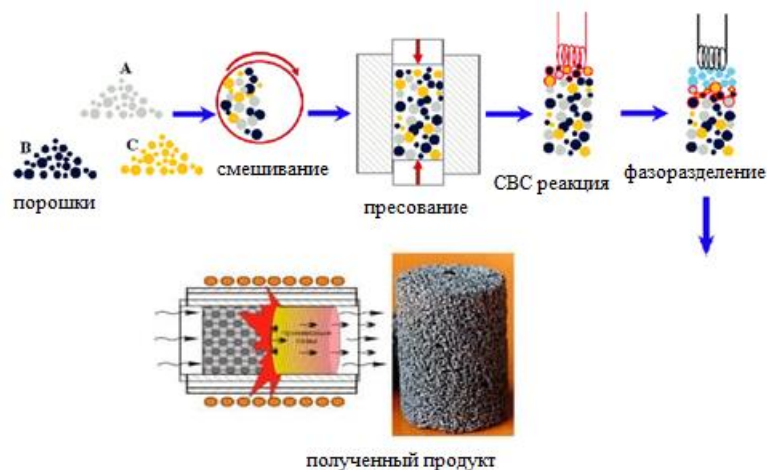


Рисунок 1. Схема установки СВС и процесс получения материала

Реагенты шихты смешивались в планетарной мельнице размольными телами в виде шаров, масса которых составляла 20–25 % от массы всех компонентов. Время смешивания составляло 1–5 часов и регулировалось временем, необходимым для получения однородной шихты. Контроль однородности смесей производился металлографически.

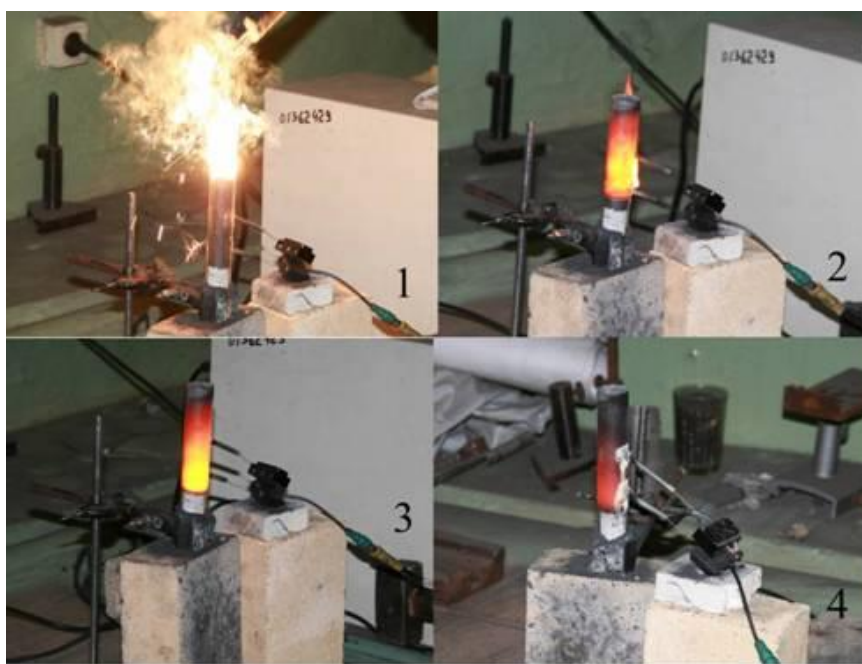


Рисунок 2. Последовательность прохождения СВС. 1 - пожег смеси. 2 - горение смеси. 3 - остановка движения фронта горения. 4 - остывание смеси

Подготовленная шихта засыпалась в соответствующие формы для производства изделия из ППММ с насыпной плотностью. Степень уплотнения определялась и контролировалась на основе соотношения.

Экспериментальные исследования по подготовке порошка, исследовании морфологии, смешиванию в планетарной мельнице произведено в центре превосходства “VERITAS”.

Процесс СВС проводился в специальных формах (формы будущих изделий), в которые помещалась шихта с насыпной плотностью без дополнительного уплотнения. Так как процесс СВС является разновидностью горения, то для инициирования СВС реакции использовали железо-магнийевый термит, который насыпался на поверхность шихты самой формы матрицы. Железо-магнийевый термит поджигался электрической дугой никель-хромовой спиралью. После окончания СВС процесса горения происходило естественное охлаждение. Вследствие реакции образуются новые вещества с определенными химическими формулами. Получение образцов материала были получены в проблемной

научно-исследовательской лаборатории СВС имени В.В. Евстигнеева АлГТУ (город Барнаул).

Исследование микроструктуры и элементный состав, и размер пор определяли с применением металлографического универсального микроскопа Axio Observer Zlm (x1000, Carl Zeiss) с приставкой EDS X-act (Oxford Instruments), рентгенофазный анализ композита пористого материала проводили на дифрактометре ДРОН-6 с трубкой *CuK α* -излучением, при этом длина волны рентгеновского излучения 1,54 Å. Шаг сканирования составлял 0,05 градусов. Обработка полученных опытных данных осуществлялась с использованием пакета программ типа *PDWin*.

Для проведения физико-механических испытаний полученных композитных материалов использоваться высокоточной универсальной испытательная машина Shimadzu AG-X plus 10 kN на растяжение, сжатие, разрыв и изгиб в центре компетенций «Smart engineering», а пористость определяли методом гидростатического взвешивания лаборатории «Контроля качества изделий машиностроения» при ВКТУ им. Д. Серикбаева.

Испытания проводились при температуре 20 °C на цилиндрических образцах с диаметром 20 мм и высотой 60 мм. Погрешность измерения конечных размеров образца не превышала 0,01 мм. Число образцов для оценки среднего значения механических характеристик должно быть не менее пяти. Испытания образцов на сжатие проводились в условиях, обеспечивающих минимальный эксцентриситет приложения нагрузки и безопасность проведения экспериментов.

Испытания образцов на изгиб проводились по трехточечной схеме. При этом нагрузка прикладывалась в центре образца.

Средний размер пор образцов определялся металлографически по результатам 250 измерений отдельных пор, а сами размеры определялись металлографическим универсально-исследовательским микроскопом CARL ZEISS Axio Observer Z1m, инвертированным для работы в отраженном свете.

Пористость ППММ определялась методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 18898-89 на образцах, имеющих форму диска диаметром 40 мм и толщиной 10...20 мм.

Результаты и их обсуждения. В таблице 1 представлены характеристики порошков используемых в процессе получения материала методом СВС, видно размеры, форма и удельная поверхность порошков.

Таблица 1. Характеристики используемых компонентов

Материал	Название по стандарту	Размер частиц, мкм	Форма частиц	Удельная поверхность, см ² /г
Al	АСД-1	160-250	округлая	1.5-2.0
Ni	ПНК-1	63-100	округлая	1.0-1.5
Cr ₂ O ₃	—	>160 мкм	овальная	3.0-4.0
Cr	ПХ-1	>160 мкм	округлая	3.0-4.0
Al ₂ O ₃	Корунд	63-100	угловатая округлая	6.0-7.0
Окалина стали 18Х2Н4МА	оксиды железа	63-125	игольчатая угловатая	5.0-6.0

Одной из гипотез которые предложением является, то что при использовании взамен. Поэтому было предложено порошки окалина легированной стали, оксид алюминия, алюминий, хром, оксид хрома, никель. Так как в окалине легированной стали имеются оксидные соединения, что приводит к снижению физико-механических свойств материала. Для этого предлагается использовать добавки в составе шихты порошки хрома, никеля. Одной из гипотез как добавки в состав шихты хрома является то, что хром является легирующим элементом, а порошок никеля добавка для увеличения упругости материала. Кроме этого можно утверждать, что произведя литературный анализ исследования ученых разных стран установлено, что хром и никель используют не только как упрочнения материала, также порошки никеля и хрома с увеличением концентрации влияют в малом количестве увеличение каталитических свойств материала. Далее определяли состав шихты представленной на таблице 2.

При исследований материала обнаружены целый ряд закономерностей изменения физико-механических и функциональных свойств. Рассмотрим ряд проведенных исследований, а именно подготовленная шихта засыпалась в соответствующие формы заполняя и уплотняя в железную матрицу порошковой шихты для производства изделия в условиях фронтального горения.

Таблица 2. Варианты шихты

Варианты	1	2	3	4
Компоненты, масс. %				
Окалина стали	54	52	50	48
Оксид Al	11	11	11	11
Оксид Cr	10	10	10	10
Al	15	15	15	15
Cr	5	6	7	8
Ni	5	6	7	8

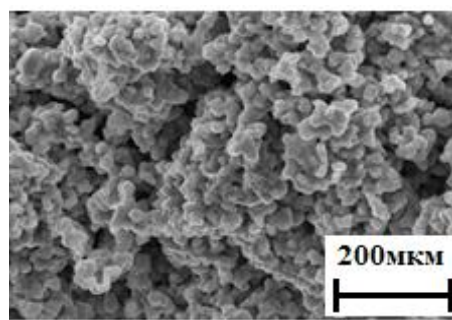


Рисунок 3. Рентгеноструктурный анализ полученного материала

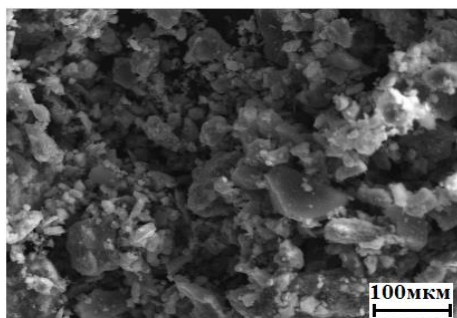
При исследовании структурно-фазного анализа материала было обнаружено целый ряд закономерностей физических и физико-механических свойств, представлены на рисунке 3.



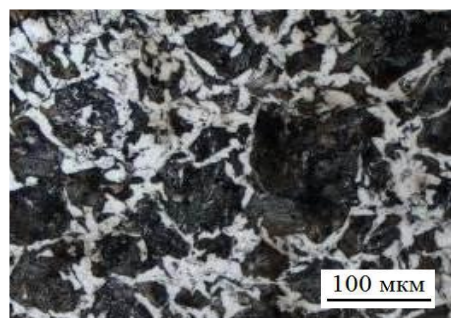
Сплав содержанием до 5 (Cr, Ni) %



Сплав содержанием до 6 (Cr, Ni) %



Сплав содержанием до 7 (Cr, Ni) %



Сплав содержанием до 8 (Cr, Ni) %

Рисунок 3. РЭМ-изображение окалины в различных концентрациях (Cr, Ni)

Рентгенофазный анализ структуры показал, что в процессе СВС реакции горения шихты в составе (окалина легированной стали, оксид алюминия, алюминий, хрома оксид хрома, никель, алюминий)

получаются новые фазные образования в структуре материала, а именно интерметаллидов Cr_5Al_8 , NiAl которые в составе материала в процессе эксплуатации высокотемпературных условиях не теряют физико-механические свойства материала.

Таблица 3. Физико-механические характеристики материала

Характеристики	Контрольные образцы			
	1	2	3	4
Содержание компонентов шихты, в % по массе				
Никель	5	6	7	8
хрома	5	6	7	8
Физико-механические свойства (усредненные значения)				
Модуль упругости $E \times 10^3$, МПа	104,8	106,0	107,6	110,3
Механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа	6,9	9,5	10,6	11,9
Механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	3,5	5,4	6,1	7,2
Средний диаметр пор d , мм	180	165	145	118
Пористость P , %	47	41	34	30

Закключение. В результате проведенных исследований по получению композитного материала были проведены значительные успехи, а именно было доказана гипотеза о том, что приведении в состав шихты с увеличением доли в составе шихты никеля и хрома модуль упругости увеличивается на 16%, механическая прочность на сжатие на 40%, механическая прочность на изгиб на 50%, но средний диаметр пор уменьшается на 45%, а пористость снижается на 25%. На основании проведенных исследований по изучению физико-механических свойств можно утверждать, что снижением среднего диаметра пор и пористости увеличивается физико-механические свойства благодаря СВС реакции получения пористого материала с введением никеля и хрома появляются интерметаллические соединения.

Все это свидетельствует, о том что большая доля в составе шихты окалина легированной стали является отходом производства в результате термической обработки легированной стали и себестоимость является низкой. Кроме этого легирующих элементов в составе шихты использовали в малом количестве. На основании результатов исследований можно утверждать, что себестоимость полученного материала будет низкая и использованием в составе шихты легирующих порошков придает материалу жаропрочные свойства, что возможность использования обширное в энергетическом цикле производстве.

Список литературы

1. В.А. Андреященко, А.Р. Топеуова. Моделирование физических процессов создания материалов. «ВЕСТНИК ВКТУ» № 4, 2023.
2. Бажина Арина Дмитриевна Разработка металлокерамических слоистых композиционных материалов на основе моноборида титана МАХ-ФА3 ситемы Ti-AL-C в условиях свободного СВС-сжатия. Диссертация Черноголовка – 2024
3. Cui, X. P. Fabrication, microstructure characterization and fracture behavior of a unique micro-laminated TiB-TiAl composites / X. P. Cui, H. Ding, Y. Y. Zhang, Y. Yao, G. H. Fan, L. J. Huang // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – № 775. – С. 1057–1067.
4. Л. С. Ещенко Технология катализаторов и адсорбентов лабораторный практикум. «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ». Минск 2015
- Наталья Пугачева, Юрий Николин, Татьяна Быкова, Екатерина Сенаева Влияние химического состава матрицы на структуру и свойства монолитных СВС-композитов. Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2021 Том 23 № 3 с. 124–138
5. Трусов Герман Валентинович Научные основы высокотемпературного синтеза наноструктурных микросфер Ni из реакционных аэрозолей и создания высокопористых материалов путем искрового плазменного спекания микросфер. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А.Г. Мерджанова Российской академии наук. Черноголовка-2023 год.
6. Dudina D., Bokhonov B., Olevsky E. Fabrication of Porous Materials by Spark Plasma Sintering: A Review // Materials. – 2019. – Vol. 12. – №. 3. – P. 541.
7. Kiminami R.H.G.A., Morelli M.R., Folz D.C., Clark D.E., Microwave synthesis of alumina powders // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2000. – Vol. 79. – P. 63-67.
8. Toniolo J.C., et al. Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 4785-4791.
9. Li X.K., et al. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO_2 , MCM-41, and SBA-15 // Journal of Catalysis. – 2005. – Vol. 236. – №. 2. – P. 181-189.

МРНТИ 29.19.22

А.С. Каюмова¹, Т.М. Сериков¹

Карагандинский университет имени Е.А.Букетова, г. Караганды, Казахстан

¹E-mail: kayumova.ainur@gmail.com*²E-mail: seikov_timur@mail.ru

**ГРАФЕН ҚОСТОТЫҒЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ ҰЗАҚТЫҒЫНЫҢ TiO₂/rGO НАНОӨЗЕКШЕЛЕРІНІҢ
ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ
АКТИВНОСТЬ НАНОСТЕРЖНЕЙ TiO₂/rGO
EFFECT OF DURATION OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF GRAPHENE OXIDE ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY
OF TiO₂/rGO NANORODS**

Аңдатпа. Бұл жұмыста электрохимиялық тұндыру әдісімен легирленген қалпына келтірілген графен қостотығы (rGO) бар титан қостотығы наноөзекшелерінің (TNR) фотокаталитикалық қасиеттері зерттелді. Негізгі назар rGO-ның TNR бетіне тұндыру циклдерінің санына және метилен көк органикалық бояғышының күн сәулесінің әсерінен фотокаталитикалық деградация тиімділігіне әсеріне аударылды. Фотокаталитикалық белсенділікті талдау TNR/rGO нанокөміршітерін фотогенерацияланған электронды кемтіктік жұптарының рекомбинациясын тиімді тежеу арқылы таза TNR-ден жоғары екенін көрсетті. Бояғыштың ыдырауының максималды тиімділігі (210 минут ішінде 92%) бір циклде тұндырылған rGO және TNR қолданылған жағдайда қол жеткізілді. rGO-ны тұндыру саны артқан сайын фотокаталитикалық белсенділік 63%-ға дейін төмендеді, бұл графен қабаттарының агрегациясымен және материалдың белсенді бетінің азаюымен байланысты. Алынған нәтижелер TNR/rGO нанокөміршітін зиянды ластағыштарды ыдырату арқылы суды фотокаталитикалық тазарту үшін қолдануда болашағы зор екенін көрсетеді.

Түйін сөздер: қалпына келтірілген графен қостотығы, фотокализ, электрохимиялық тұндыру, титан қостотығы, деградация, метилен көк.

Аннотация. В данной работе исследованы фотокаталитические свойства наностержней диоксида титана (TNR), допированных методом электрохимического осаждения, восстановленным оксидом графена (rGO). Основное внимание уделено влиянию количеству циклов осаждений rGO на TNR и эффективность фотокаталитической деградации органического красителя метиленового синего под воздействием солнечного излучения. Анализ фотокаталитической активности показал, что нанокөміршітеры TNR/rGO превосходят чистый TNR благодаря эффективному подавлению рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар. Максимальная эффективность разложения красителя (92% за 210 минут) достигается при использовании TNR и rGO осажденный в одном цикле. При увеличении числа осаждения rGO фотокаталитическая активность снижалась до 63%, что связано с агрегации графеновых слоев и уменьшением активной поверхности материала. Полученные результаты показывают рост перспективности использованных нанокөміршітера TNR/rGO для применения в фотокаталитической очистке воды, путем деградации вредных загрязнителей.

Ключевые слова: восстановленный оксид графена, фотокализ, электрохимическое осаждение, диоксид титана, деградация, метиленовый синий.

Abstract. In this work, the photocatalytic properties of titanium dioxide nanorods (TNR) doped with reduced graphene oxide (rGO) via electrochemical deposition were investigated. The main focus is on the effect of the number of rGO deposition cycles on the TNR and the efficiency of photocatalytic degradation of the organic dye methylene blue under solar radiation. Photocatalytic activity analysis showed that TNR/rGO nanocomposites outperformed pure TNR due to the effective suppression of recombination of photogenerated electron-hole pairs. The highest dye degradation efficiency (92% in 210 min) was achieved using TNR and rGO precipitated in one cycle. With an increase in the deposition number of rGO, the photocatalytic activity decreased to 63%, which is associated with the agglomeration of graphene layers and a decrease in the active surface of the material. The obtained results show the increasing potential of the used TNR/rGO nanocomposites for application in photocatalytic water purification by degradation of harmful pollutants.

Keywords: reduced graphene oxide, photocatalysis, electrochemical deposition, titanium dioxide, methylene blue.

Введение. Загрязнение водных ресурсов токсичными красителями, поступающими из промышленных сточных вод (пищевой, химической, текстильной и кожевенной отраслей), является серьезной экологической проблемой. Для их удаления применяют такие методы, как адсорбция, фотокализ, ионный обмен, коагуляция и химическое окисление. Однако некоторые из этих подходов могут снижать содержание кислорода в воде и препятствовать проникновению света, что отрицательно сказывается на водных организмах. В отличие от них, фотокализ является эффективным и экологически безопасным методом, поскольку приводит к полной минерализации загрязнителей до воды и углекислого газа, исключая вероятность вторичного загрязнения. Благодаря своей простоте, экономичности и экологической безопасности этот метод широко применяется для деградации органических красителей в воде [1].

Диоксид титана (TiO_2) широко используется в фотокатализе благодаря своей высокой химической стойкости, доступности и большой удельной поверхности. Он применяется для разложения загрязняющих веществ и расщепления воды с образованием кислорода и водорода. Для повышения производительности TiO_2 проводятся исследования, направленные на регулирование его фазового состава (анатаз, рутил, брукит), изменение морфологии (нанотрубки, наностержни, наночастицы), легирование различными элементами и модификацию поверхности для улучшения каталитических свойств. Однако, несмотря на потенциал TiO_2 как фотокатализатора, существуют два ограничения в его применении. Первое заключается в том, что TiO_2 не фотоактивен в видимом свете из-за его широкой запрещенной зоны (3,2 эВ); второе — это высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар, что снижает эффективность фотокаталитических реакций[2]. Возможным решением этих ограничений является легирование различными видами, такими как графен[3,4].

Использование rGO в сочетании с TiO_2 дает ряд значительных преимуществ по сравнению с чистым TiO_2 в фотокаталитических процессах. Введение rGO способствует быстрому переносу электронов благодаря высокой проводимости графена, тем самым уменьшая вероятность рекомбинации и увеличивая эффективность фоторазложения [5]. Включение rGO позволяет лучше поглощать видимый свет, расширяя спектр, в котором материал проявляет фотокаталитическую активность. Благодаря своей пористой структуре и высокой удельной поверхности rGO улучшает адсорбцию органических загрязнителей на поверхности композита, что способствует более эффективному их разложению в процессе фотокатализа [6]. Синергетический эффект между TiO_2 и rGO способствует образованию гетероструктур, улучшающих перенос заряда и уменьшающих энергетические барьеры, что делает процесс фотокатализа более эффективным[7].

Таким образом, нанокompозит TiO_2/rGO представляют собой перспективный материал для фотокаталитического разложения загрязнителей, очистки воды и водородной энергетики, превосходя по эффективности чистый TiO_2 .

Материалы и методы исследования. TNR были синтезированы гидротермальным методом по методике работы [8]. На поверхность полученных чистых TNR был нанесен rGO методом электрохимического осаждения. Сначала был подготовлен электролит: для этого, порошок rGO (99%, Cheaptubes) с концентрацией 0,5 г/л добавляли в фосфатный раствор и подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 часов. Ультразвуковая обработка способствовала разрушению агломератов и обеспечивала равномерное распределение rGO в растворе. Процесс электрохимического осаждения rGO на поверхность TNR осуществлялся с применением электрохимической установки CorrTest CS350 в режиме циклической вольтамперометрии. Этот подход позволяет точно контролировать формирование слоев оксида графена на подложке путем регулирования подаваемого напряжения и его циклического изменения. Напряжение изменялось в диапазоне от 0 до -1,5 В при скорости сканирования 50 мВ/с. Данный диапазон был выбран с целью эффективного восстановления оксида графена на поверхности TNR, что способствовало формированию слоя rGO.

В состав электрохимической системы входил рабочий электрод, на котором происходил процесс осаждения, а также противозлектрод Pt, замыкающий электрическую цепь. Для подбора оптимальных условий осаждения были проведены эксперименты с варьированием числа циклов от 1 до 5, продолжительность каждого цикла составляла 820 секунд. Изменение количества циклов позволило проанализировать, как толщина и плотность сформированного слоя rGO влияют на фотокаталитические характеристики полученных пленок. Морфологию синтезированных нанокompозитов получали с помощью СЭМ Mira 3LMU (Tescan). Для исследования спектров поглощения использовался спектрофлуориметр Solar CM2203. Фотокаталитическая активность нанокompозитов TNR/rGO, полученных при различных циклах осаждения, оценивалась по разложению красителя метиленового синего (МС). В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа Newport мощностью 300 Вт/см².

Результаты и их обсуждения. На рисунке 1 представлены изображения образцов обозначенные как TNR/rGO_1, TNR/rGO_2, TNR/rGO_3, TNR/rGO_4, TNR/rGO_5. Каждый из них имеет различную степень окрашивания, что связано с разными циклами осаждений и концентрации rGO на поверхности TNR.

СЭМ-изображения (рисунок 2) продемонстрировали, что нанокompозит обладает смятой структурой с характерными волнистыми морщинами, свойственными rGO. Его морфология напоминает тонкий слой rGO, сформированный вдоль углеродных волокон, что подтверждает успешность электрохимического восстановления GO на подложке. Мелкие агрегированные листы rGO, покрывающие поверхность TiO_2 , способны увеличить активную площадь материала, что делает данный

композит перспективным для применения в качестве катализатора. Кроме того, листы rGO покрывая поверхность TNR образуют дополнительный канал съема электронов, генерируемых полупроводником, из-за отличной проводимостью первого.

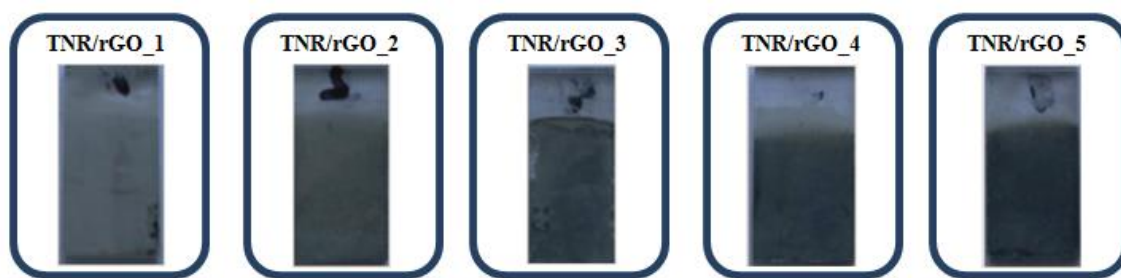


Рисунок 1. Образцы с разными циклами осаждения

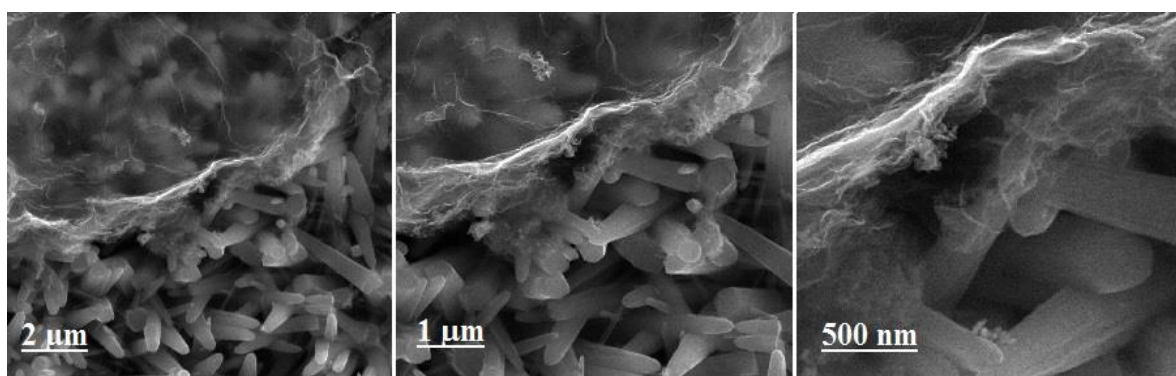


Рисунок 2. СЭМ изображения нанокompозита TNR/rGO

Измеренные спектры поглощения образцов показали, что край полосы поглощения TNR проявляется в УФ-области спектра около 300–420 нм. Восстановленный оксид графена также поглощает в УФ регионе, максимум его спектра поглощения приходится на 230 нм и сформирован переходами между орбиталями $\pi\pi^*$ –природы в ароматических связях C–C, а плечо на 260 нм связано с $n \rightarrow \pi^*$ переходами в C=O связях. TNR/rGO (с разными циклами осаждения rGO) также видны пики в УФ-областях (до 400 нм).

Чем больше цикл осаждения, тем выше влияние в видимой области (400–800 нм). Это связано с эффектом rGO, который расширяет границы в видимом аспекте. Некоторые кривые показывают смещение края распределения в сторону большей длины волны, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны TiO_2 из-за взаимодействия с rGO. Следовательно, можно предположить, что нанокompозиты продемонстрировали повышенную эффективность в формировании носителей заряда благодаря расширенному спектру наблюдаемого света. Это, в свою очередь, обеспечивает более эффективный процесс фотodeградации. Результаты исследования эффективности фотodeградации MC представлены на рисунке 3.

Фотокаталитическую активность нанокompозитных материалов оценивали по деградации красителя метиленового синего, где MC использовался в качестве источника органического загрязнения. Реакции фотокатализа в основном происходили на поверхности фотокатализатора при УФ-облучении. Изменение оптической плотности фиксировалось на характерном пике поглощения красителя MC в области 662 нм. В процессе облучения пленок, находящихся в водном растворе красителя, наблюдалось постепенное снижение его оптической плотности, что свидетельствует о разрушении молекул красителя под действием света. В начале эксперимента образцы выдерживались в растворе красителя MC в течении 12 часов для исключения погрешности связанной с адсорбцией красителя на ее поверхности. Из рисунка видно, что при продолжительном облучении деградация MC без пленки не значительна. После 210 мин облучения в присутствии пленки TNR/rGO_1 деградация красителя составила 92%, что в 1.5 раза выше, чем в чистый TNR. Деградации MC составили 83%, 79%, 75%, 63%, 61% при использовании TNR/rGO_2, TNR/rGO_3, TNR/rGO_4, TNR/rGO_5, TNR соответственно. Высокая фотокаталитическая активность нанокompозитов TNR/rGO по сравнению с чистой TNR осаждение rGO эффективно подавляет

рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар, чего не наблюдается в чистом TiO_2 [9]. Однако с различным количеством циклов осаждения rGO от 1 до 5 эффективность фотокаталитической деградации МС снизилась с 92% до 63%. Это связано с тем, что при повышенном содержании rGO увеличивается удельная площадь поверхности, что способствует его агломерации.

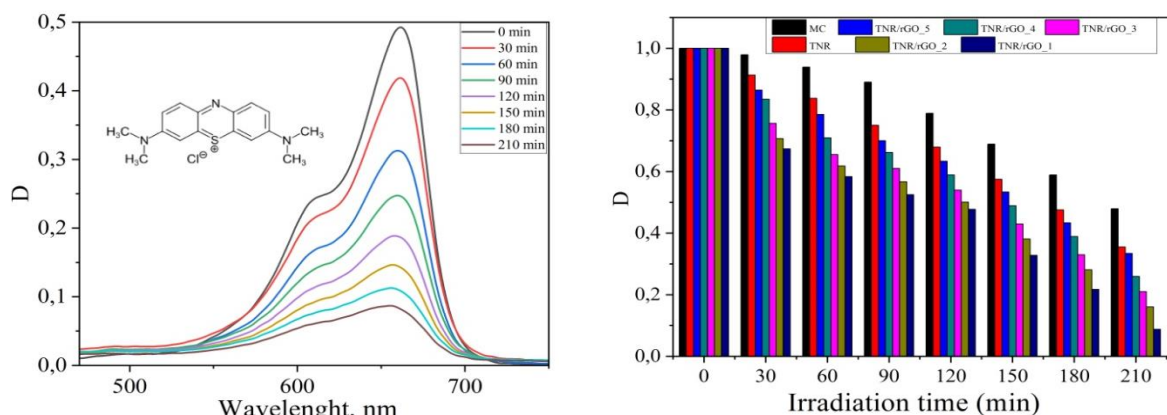


Рисунок 3. Деградация красителя МС в присутствии образцов TNR и TNR/rGO

Заключение. Проведенные исследования подтвердили, что легирование rGO в состав TNR значительно улучшает их фотокаталитические свойства. Достигнутое снижение скорости рекомбинации электронно-дырочных пар обеспечивает повышение эффективности деградации метиленового синего. Оптимальное цикл осаждения rGO играет ключевую роль в более эффективной фотокаталитической системе, однако при других циклах осаждения возможна агломерация наночастиц, снижающая активную поверхность материала. Деградация красителя МС в 1 цикле осаждения 1,5 раза выше чем чистый TNR. Таким образом, оптимизация времени осаждения позволила добиться максимальной деградации, обеспечивающий наилучший баланс между улучшенной подвижностью носителей заряда и предотвращением их рекомбинации. Полученные результаты показывают рост перспективности нанокмпозитов TNR/rGO для применения в фотокаталитической очистке воды и других экологических применениях.

Благодарности. Работа выполнена в рамках гранта Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан AP23487860.

Список литературы

1. Armaković S.J., Savanović M.M., Armaković S. Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview // *Catalysts*. - 2023, Vol.13. - P. 26.
2. Kocijan M.; Čurković L., Bdiin, I. Otero-Irurueta G., Hortigüela M.J., Gonçalves G., Radošević T., Vengust D., Podlogar M. Immobilised rGO/TiO₂ Nanocomposite for Multi-Cycle Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Medium // *Appl. Sci.* - 2022. - Vol. 12. - P.385.
3. Gu Y., Xing M., Zhang J. Synthesis and photocatalytic activity of graphene based doped TiO₂ nanocomposites // *Appl. Surf. Sci.* - 2014. - Vol. 319. - P. 8–15.
4. Rommozzi E., Zannotti M., Giovannetti R., D'Amato C., Ferraro S., Minicucci M., Di Cicco A. Reduced Graphene Oxide/TiO₂ Nanocomposite: From Synthesis to Characterization for Efficient Visible Light Photocatalytic Applications // *Catalysts*. - 2018. - Vol.8. - P.598.
5. Doluel E. C., Kartal U., Dikici T., Yurddaskal M. Effect of Ag Content on Photocatalytic Activity of Ag@TiO₂-rGO // *Journal of Electronic Materials*. - 2020. - Vol.49. - P. 3849–3859.
6. Sang L., Lei L., Burda C. Electrochemical Fabrication of rGO-embedded Ag-TiO₂ Nanoring/Nanotube Arrays for Plasmonic Solar Water Splitting // *Nano-Micro Letters*. - 2019. - Vol.11. - P.97.
7. Liu G., Xiong Z., Yang L., Shi H., Fang D., Wang M., Luo, X. Electrochemical approach toward reduced graphene oxide-based electrodes for environmental applications: A review // *Science of The Total Environment*. - 2021. - Vol.778. - P.146301.
8. Serikov T. M., Kayumova A. S., Baltabekov A. S., Ilyina L.F., Zhanbirbayeva P.A. Photocatalytic Activity of Nanocomposites Based on Titania Nanorods and Nanotubes Doped with Ag and Reduced Graphene Oxide Nanoparticles // *Nanobiotechnology Reports*. - 2023. - Vol. 18. - P. 207–215.
9. Natarajan T.S., Gopi P.K., Natarajan K., Bajaj H.C., Tayade R.J. TiO₂/graphene oxide nanocomposite with enhanced photocatalytic capacity for degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide // *Water-Energy Nexus*. - 2021. - Vol.4. - P.103–112.

МРНТИ 29.19

А.Т. Акилбеков¹, А.К. Даулетбекова², Д. А. Джунибекова³, Б. Садуова⁴, М. Текемурат⁵

НАО «Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева», г. Астана, Казахстан

¹ E-mail: akilbekov_at@enu.kz *² E-mail: ak.dauletbekova@gmail.com³ E-mail: diana911115@gmail.com⁴ E-mail: samai_b_91@mail.ru⁵ E-mail: miras.tekemurat@bk.ru

ИОНДЫҚ СӘУЛЕЛЕНУДІҢ $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ КРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2:\text{Eu}$
THE EFFECT OF ION IRRADIATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ CRYSTALS

Аннотация. Монокристаллы диэлектрика $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ сцинтилляционный материал, который широко используются и изучаются на протяжении десятилетий. Кристаллы широко используются в физике элементарных частиц, национальной безопасности и в медицинской визуализации. В результате взаимодействия ионизирующего излучения в $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ в нем образуются радиационные дефекты. Основными являются электронные центры окраски, которые оказывают существенное влияние на оптические свойства данного материала, исследование радиационной стойкости материала является важной задачей. В данной работе исследовалось влияние ионного облучения (ионы 220 МэВ Хе) на оптические характеристики кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, такие как спектры поглощения, люминесценции и световыход. Установлено, что с увеличением флюенса растет количество радиационных дефектов. Наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции и световыхода, что связано с реабсорбцией на дефектах.

Ключевые слова: монокристаллы $\text{CaF}_2:\text{Eu}$, быстрые тяжелые ионы, электронные центры окраски, агрегаты, оптическое поглощение, фотолюминесценция.

Введение. Использование монокристаллов в качестве преобразователей ионизирующего излучения очень распространено в системах визуализации и счета особенно в сочетании с оптическими датчиками, такими как фотоумножители, которые часто используются в детекторах излучения [1, 2]. Кроме того, они широко используются в физике элементарных частиц, национальной безопасности и в медицинской визуализации, таких как рентгеновская, компьютерная и позитронно-эмиссионная томография (КТ и ПЭТ, соответственно), лучевая терапия, радиография и маммография [3-16]. Электронике, которая, используется в современных системах визуализации, необходимы сцинтилляторы с исключительными свойствами, которые подбираются для каждого применения [1, 17-19]. Это также является необходимым условием для медицинской визуализации, где приоритетом является высокое качество диагностических изображений, а также минимально возможная радиационная нагрузка на пациентов [20, 21]. В течение последнего столетия, начиная с открытия первых сцинтилляционных материалов и заканчивая нашей эпохой, различные исследовательские группы пытались улучшить и адаптировать свойства сцинтилляционных материалов для конкретных применений в медицинской визуализации [22-25]. Например, в позитронно-эмиссионной томографии монокристаллы использовались для обнаружения высокоэнергетических совпадающих фотонов, которые образуются после испускания позитронов из радиоизотопов [26]. Использование сцинтилляторов с различными свойствами широко исследовалось научным сообществом, и в настоящее время ряд монокристаллических материалов был принят для использования в коммерческих ПЭТ-сканерах, таких как оксиортосиликат лютеция (LSO), ортогерманата висмута (BGO), перовскит ортоалюмината иттрия (YAP), оксиортосиликат гадолиния (GSO) и другие [14, 23, 26]. Активированные европием сцинтилляторы на основе фторида кальция ($\text{CaF}_2:\text{Eu}$) используются во многих различных приложениях, таких как спектроскопия, обнаружение заряженных частиц, исследовании двойного бета-распада, поиск темной материи, детекторы низкоэнергетического излучения, времяпролетные приложения, мобильные Комптоновские камеры, в применении солнечных батарей, а также в системах безопасности. Кроме того, CaF_2 был использован в качестве эффективного дозиметрического материала, благодаря низким атомным номерам кальция ($Z = 20$) и фтора ($Z = 9$), а также его эффективный атомный номер ($Z = 16,5$), который близок к атомному номеру мягких тканей, так называемый тканеэквивалентный детектор. До сих пор CaF_2 используется в ограниченном числе биомедицинских приложений [22-25]. Например, CaF_2 применялся в сочетании с SiPMs в гамма-спектрометрии, а благодаря биосовместимости и стабильности материала, он доказал свою значимость для флуоресцентного мечения в биологических приложениях. Кроме того, очень хорошая прозрачность в широком диапазоне длин волн, низкий коэффициент преломления и низкая энергия фононов делают CaF_2 подходящим для размещения люминесцентных ионов и, таким образом,

является хорошим выбором для мультимодальной визуализации [22]. $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ используется и изучается на протяжении десятилетий, в монокристаллической и нанокристаллической формах. Этот материал дешев и может быть легко приготовлен в больших количествах. Активированный европием фторид кальция, легко поддается механической обработке; он также негигроскопичен, инертен и нерастворим (растворимость 0,0017 г/100 г H_2O). Свойства этого материала также подходят для датчиков частиц низких энергий, и хорошо подходят для использования в вакууме, так как имеют очень низкую температуру парообразования. Кроме того, он устойчив к тепловым и механическим ударам и имеет высокую температуру плавления (1418 °C). Он имеет низкий радиационный фон, но из-за плотности 3,18 г/см³ и низкой Z световой выход также относительно умеренный (19 000 фотонов/МэВ), а выход излучаемого света приближается к 60% для йодида натрия (NaI), легированного таллием. Таким образом, этот материал не подходит для высокоэнергетических экспериментов. $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ имеет резкий максимум излучения при длине волны около 435 нм. Показатель преломления составляет 1,443, что очень близко к показателю преломления большинства стекол фотоумножителей и кремниевых P-I-N фотодиодов с неглубокими переходами. Ширина запрещенной зоны (12 эВ), а время затухания составляет около 940 нс. В данной работе образцы CaF_2 , легированных Eu облучались высокоэнергетическими ионами ксенона. Исследовалось влияние ионного облучения на оптические свойства кристаллов $\text{CaF}_2\text{:Eu}$.

Материалы и методы исследования. Фторид кальция имеет кубическую структуру решетки флюорита CaF_2 (флюорит). В этой структуре куб из ионов Ca^{2+} окружен кубом из ионов фтора (F^-), Рис. 1.

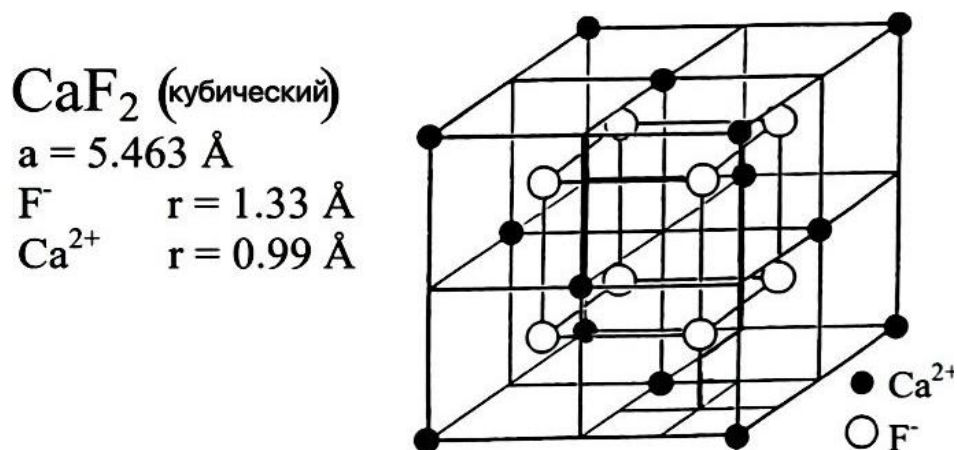


Рисунок 1. Структура кристаллов CaF_2 . Параметры кристаллической решетки

В данной работе использовались монокристаллы $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ компании Epic Crystal (Китай), используемые в детекторах.

Кристаллы $\text{CaF}_2\text{:Eu}$ облучались ионами ^{132}Xe на ускорителе ДЦ-60. Облучение образцов проводилось на ускорителе ДЦ-60 ионами 220 МэВ ^{132}Xe до флюенсов от 10^{11} до 10^{13} ион/см², при 300 К. В таблице 1 приведены параметры ионов ксенона в кристаллах CaF_2 , рассчитанные с помощью кода SRIM.

Таблица 1. Параметры ионов Хе в монокристаллах CaF_2 и BaF_2

Кристалл	Ион	E , МэВ	R , мкм	S_e , кэВ/нм	S_n , кэВ/нм
CaF_2	Xe^{132}	230	18	20	0,06

Отношение $S_e/S_n = 333$, что свидетельствует о доминировании электронных возбуждений.

Спектры поглощения были измерены на СФ-200 в спектральном интервале (200-900) нм, а спектры фотолюминесценции на спектрофлуориметре SOLAR CM2203.

Результаты и их обсуждения. На рисунке 1 представлены спектры поглощения в зависимости от флюенса.

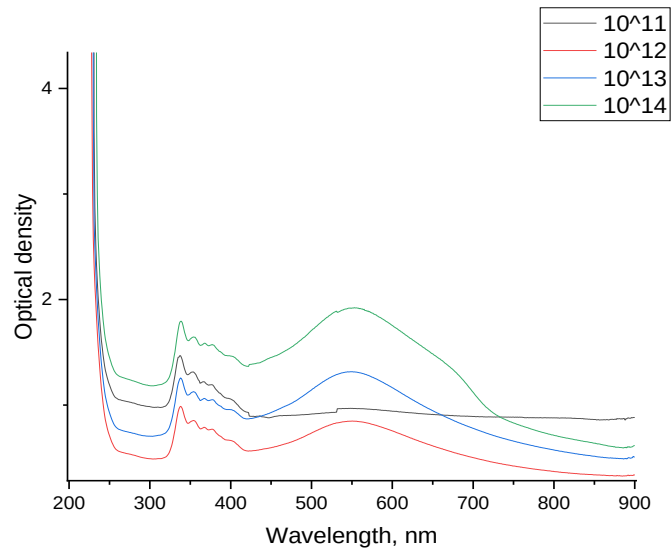


Рисунок 2. Спектры поглощения кристаллов CaF_2 : Eu облученных ионами 220 МэВ ^{132}Xe до флюенсов от 10^{11} до 10^{14} ион/см ^{2} , при 300 К

При сравнении спектров поглощения CaF_2 , облученного облученных ионами 230 МэВ ^{132}Xe при комнатной температуре в зависимости от флюенса (5×10^{11} ион/см ^{2} – 1×10^{14}) ион/см ^{2} , можно утверждать о создании электронных центров окраски и их примесные варианты. Число центров окраски растет с увеличением флюенса.

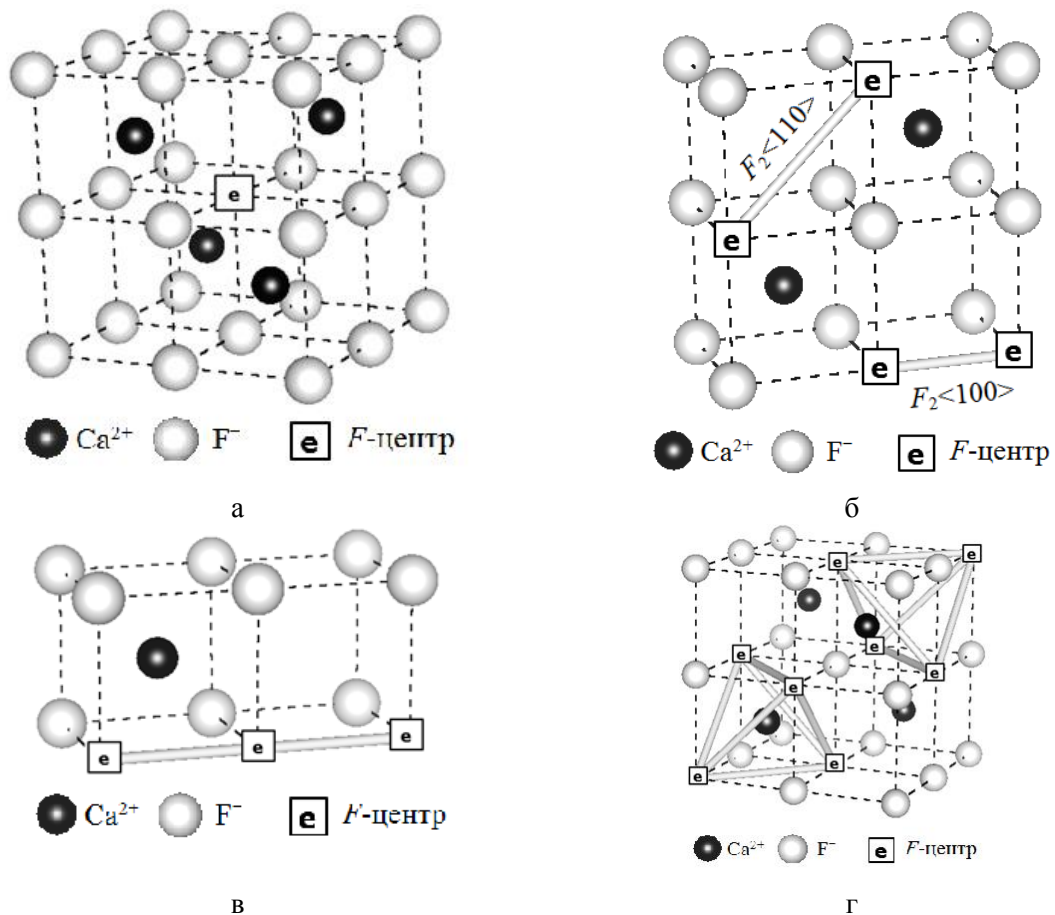


Рисунок 3. Схематическое изображение основных электронных центров окраски в кристаллах CaF_2 : а) F центр; б) F_2 центр; в) F_3 центр; г) F_4 -центр

Схематические изображения электронных центров окраски в кристаллах BaF_2 и CaF_2 приведены на рис. 3, но также существуют комплементарные им дырочные центры окраски, которые будут рассмотрены ниже. Оптические характеристики центров окраски в кристаллах фторида бария и фторида кальция даны в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики центров окраски в CaF_2

Дефект	Модель дефекта	Полоса поглощения (эВ)	
α центр	v_a	-	110
F центр	$v_a + e^-$	3,3 (376 нм)	250
F_2 центр	$2F$	2,38 (544 нм) 3,39	360
F_2^+ центр	$2v_a + e^-$	2,25 3,44 4,13	-
F_3 центр	$3F$	1,83 1,86	-
V_2	квазимолекула (фтор) F_3^-	6,5	
F_4 центр	$4F$	2,24 3,25	-
V_k	(фтор) F_2^-	3,38	~430 К
		9,7	

Анализ спектров поглощения показывает формирование примесного варианта F центра, расположенного около иона европия, так называемый F_A центр. Широкая полоса лежащая от 400 до 750 нм представляет собой полосы поглощения, связанные с агрегатами электронных центров окраски, показанных на рисунке 4.

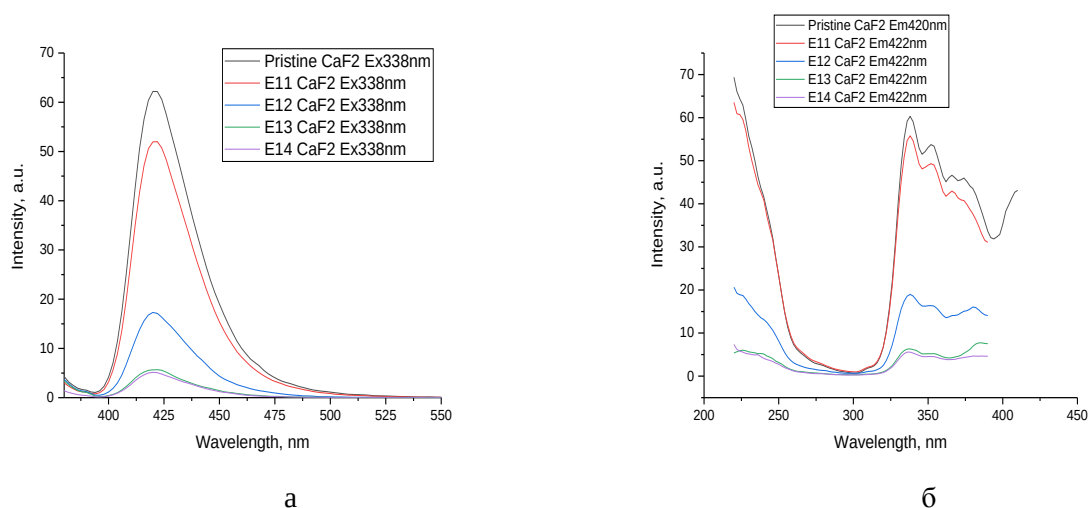


Рисунок 4. Спектры фотолуминесценции (а); спектры возбуждения (б) кристаллов CaF_2 : Eu облученных ионами 220 МэВ ^{132}Xe до флюенсов от 10^{11} до 10^{14} ион/см ^{2} , при 300 К

Исследование спектров возбуждения (Рис. 4 б) ФЛ, позволило установить длину волны возбуждающего света, как 338 нм. Возбужденная этим светом ФЛ с максимумом 420 нм (2.95 эВ) представлена на рисунке 4а. С увеличением флюенса интенсивность ФЛ уменьшается, что очевидно связано с созданием радиационных дефектов.

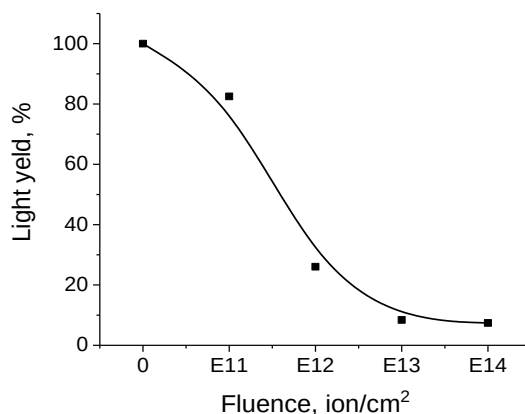


Рисунок 5. Световыход фотолюминесценции кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ облученных ионами 220 МэВ ^{132}Xe до флюенсов от 10^{11} до 10^{14} ион/см², при 300 К

Световыход ФЛ, также с увеличением флюенса уменьшается нелинейно, рисунок 5 скорее всего это связано с реабсорбцией на дефект, процесс усиливается с увеличением флюенса.

Заключение. Монокристаллы диэлектрика $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ представляют собой перспективный сцинтилляционный материал, который на протяжении десятилетий активно изучается и применяется в различных областях науки и техники. Благодаря своим уникальным оптическим свойствам кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ широко используются в физике высоких энергий, системах национальной безопасности, а также в медицинской визуализации, где они играют важную роль в детектировании ионизирующего излучения.

Одной из ключевых проблем, связанных с эксплуатацией сцинтилляционных материалов, является их радиационная стойкость. Взаимодействие ионизирующего излучения с $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ приводит к образованию радиационных дефектов, которые оказывают значительное влияние на его оптические характеристики. Основную роль среди таких дефектов играют электронные центры окраски, способные поглощать и перераспределять энергию, что приводит к изменению спектров поглощения и люминесценции материала. По мере накопления дефектов происходит ухудшение сцинтилляционных свойств кристаллов, что может ограничивать их дальнейшее использование в детекторных системах.

В данной работе исследуется влияние ионного облучения кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ ионами ксенона с энергией 220 МэВ на их оптические характеристики, включая спектры поглощения, люминесценции и световой выход. В ходе эксперимента было установлено, что с увеличением флюенса возрастает концентрация радиационных дефектов, что приводит к прогрессивному снижению интенсивности люминесценции и уменьшению светового выхода. Это объясняется процессами реабсорбции испускаемого света на образовавшихся дефектах, что снижает эффективность сцинтилляции.

Полученные результаты подчеркивают важность изучения радиационной стойкости $\text{CaF}_2:\text{Eu}$ для его дальнейшего применения в условиях высоких доз облучения. Понимание механизмов образования и эволюции радиационных дефектов позволит разрабатывать методы повышения устойчивости материала, что может способствовать созданию более надежных и долговечных сцинтилляторов для использования в фундаментальных исследованиях, радиационном мониторинге и медицинских технологиях.

Список литературы

1. Salomoni M., Pots R., Auffray E., Lecoq P. Enhancing light extraction of inorganic scintillators using photonic crystals // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – №. 2. – P. 78.
2. Maddalena F., Tjahjana L., Xie A., Arramel A., Zeng S., Wang H., Coquet P., Drozdowski W., Dujardin C., Dang C. et al. Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X-and γ-ray scintillators // *Crystals*. – 2019. – V. 9. – №. 2. – P. 88.
3. Drozdowski W., Brylew K., Chruścińska A., Kamada K., Yanagida T., Yoshikawa A. Scintillation yield enhancement in LuAG:Pr crystals following thermal annealing // *Optical Materials*. – 2012. – V. 34. – №. 12. – P. 1975-1978.
4. Michail C. et al. Information capacity of positron emission tomography scanners // *Crystals*. – 2018. – V. 8. – №. 12. – P. 459.
5. Mares J. A. et al. Scintillation Properties of Ce^{3+} and Pr^{3+} -Doped LuAG , YAG and Mixed $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AG}$ Garnet Crystals // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2012. – V. 59. – №. 5. – P. 2120-2125.

6. Mares J. A. et al. Time development of scintillating response in Ce-or Pr-doped crystals // *Physica status solidi c*. – 2007. – V. 4. – №. 3. – P. 996-999.
7. Hu Z. et al. Suppression of the slow scintillation component of Pr: Lu₃Al₅O₁₂ transparent ceramics by increasing Pr concentration // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 210. – P. 14-20.
8. Nikl M. et al. Antisite defect-free Lu₃ (GaAl_{1-x})₅O₁₂: Pr scintillator // *Applied physics letters*. – 2006. – V. 88. – №. 14.
9. Kamada K. et al. Crystal Growth and Scintillation Properties of 2-Inch-Diameter $\text{Pr:Lu}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (Pr: LuAG) Single Crystal // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2008. – V. 55. – №. 3. – P. 1488-1491.
10. Yoshikawa A. et al. Positron emission mammography using Pr: LuAG scintillator–fusion of optical material study and systems engineering // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – №. 10. – P. 1294-1297.
11. Ogino H. et al. Growth and scintillation properties of Pr-doped Lu₃Al₅O₁₂ crystals // *Journal of Crystal Growth*. – 2006. – V. 287. – №. 2. – P. 335-338.
12. Yanagida T. et al. Development of Pr: LuAG scintillator array and assembly for positron emission mammography // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2010. – V. 57. – №. 3. – P. 1492-1495.
13. Valais I., Kandarakis I., Nikolopoulos D., Michail C., David S., Loudos G., Cavouras D., Panayiotakis G. Luminescence properties of (Lu, Y) ₂SiO₅: Ce and Gd₂SiO₅: Ce single crystal scintillators under X-ray excitation for use in medical imaging systems. – 2015.
14. Valais I. G. et al. Comparative Investigation of Ce^{3+} Doped Scintillators in a Wide Range of Photon Energies Covering X-ray CT, Nuclear Medicine and Megavoltage Radiation Therapy Portal Imaging Applications // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2010. – V. 57. – №. 1. – P. 3-7.
15. Michail C. et al. Evaluation of the imaging performance of LSO powder scintillator for use in X-ray mammography // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2007. – V. 580. – №. 1. – P. 558-561.
16. Michail C. et al. Determination of the detective quantum efficiency (DQE) of CMOS/CSi imaging detectors following the novel IEC 62220-1-1: 2015 International Standard // *Radiation Measurements*. – 2016. – V. 94. – P. 8-17.
17. Kato T. et al. Development of a large-area monolithic 4×4 MPPC array for a future PET scanner employing pixelized Ce: LYSO and Pr: LuAG crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2011. – V. 638. – №. 1. – P. 83-91.
18. Hu C. et al. LuAG ceramic scintillators for future HEP experiments // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2020. – V. 954. – P. 161723.
19. Kastengren A. Thermal behavior of single-crystal scintillators for high-speed X-ray imaging // *Synchrotron Radiation*. – 2019. – V. 26. – №. 1. – P. 205-214.
20. Grammaticos P., Fountos G. The physician should benefit, not harm the patient // *Hellenic Journal of Nuclear Medicine*. – 2006. – V. 9. – №. 2. – P. 82-84.
21. Gundacker S. et al. High-frequency SiPM readout advances measured coincidence time resolution limits in TOF-PET // *Physics in Medicine & Biology*. – 2019. – V. 64. – №. 5. – P. 055012.
22. Grodzicka M., Moszyński M., Szcześniak T. Silicon photomultipliers in detectors for nuclear medicine // *Radiation Detectors for Medical Imaging Devices, Circuits, and Systems*; Iniewski, K., Iwanczyk, J., Eds. – 2015. – P. 119-148.
23. Gupta T. Radiation, ionization, and detection in nuclear medicine. – Heidelberg: Springer, 2013. – P. 451-494.
24. Preston K. (ed.). Medical Imaging Techniques: A Comparison. – Springer Science & Business Media, 2012.
25. Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems. – Berlin, Germany: Springer, 2017. – P. 20-77.
26. Michail C. M. et al. A novel method for the optimization of positron emission tomography scanners imaging performance // *Hellenic Journal of Nuclear Medicine*. – 2016. – V. 19. – №. 3. – P. 231-240.

XFTA 29.19

Ж. Досмагамбетов¹, Г. Баубекова², А.К. Даулетбекова³, Н.Н. Пірзадаева⁴, Г.Б. Ергешбай⁵, Б.Г. Сұлтан⁶, Д.А. Джунисбекова⁷

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық университеті» КеАҚ, Астана қ., Қазақстан

¹ E-mail zag7686@gmail.com

² E-mail guldar_87@mail.ru

³ E-mail ak.dauletbekova@gmail.com

⁴ E-mail: nuraiym.np@gmail.com

⁵ E-mail: vergeshbay.gulim@icloud.com

⁶ E-mail: beybaarystan@gmail.com

⁷ E-mail: diana911115@gmail.com

ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫ ХЕ ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН $Y_3Al_5O_{12}$ (100) МОНОКРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y_3Al_5O_{12}$ (100), ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ ХЕ
OPTICAL PROPERTIES OF $Y_3Al_5O_{12}$ (100) MONOCRYSTALS IRRADIATED WITH HIGH-ENERGY XE IONS

Аңдатпа. Бұл зерттеу жылдам ауыр иондармен сәулеленген иттрий-алюминий гранаты ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) монокристалдарының беткі қабатының өзгерістерін талдауға бағытталған. Жылдам ауыр иондармен өзара әрекеттесу нәтижесінде кристалл торында ақаулардың түзілуі, құрылымдық және оптикалық қасиеттерінің өзгеруі мүмкін. Зерттеу барысында сәулеленудің әсерін анықтау үшін заманауи сипаттау әдістері қолданылды. Алынған нәтижелер YAG негізіндегі материалдардың радиациялық тұрақтылығын жақсартуға және олардың болашақ технологиялық қолдану мүмкіндіктерін кеңейтуге ықпал етеді.

Түйін сөздер: иттрий-алюминий гранаты, YAG, иондық сәулелену, жылдам ауыр иондар, Раман спектрлер.

Кіріспе. Соңғы жылдары бірегей физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) монокристалдарын зерттеу және қолдану айтарлықтай артты. Бұл материалдар жоғары термиялық тұрақтылығы, механикалық беріктігі және оптикалық сипаттамаларының арқасында оптоэлектроника, лазерлік жүйелер және қатты денелік электроника сияқты түрлі салаларда кеңінен қолданылады. YAG негізіндегі технологияларды дамытудың маңызды аспектісі – олардың электрондық, кристалдық құрылымын және механикалық қасиеттерін терең түсіну болып табылады, бұл өз кезегінде заманауи зертханалық құрылғыларды қолдану арқылы мүмкін болады.

Гранат кристалдары $A_3B_2C_3O_{12}$ түріндегі күрделі оксидтер болып табылады, мұнда А, В және С — әдетте әртүрлі өлшемдегі металдық катиондар, ал В мен С бір элемент болуы мүмкін. Бұл катиондар оттегі иондарымен додекаэдрлік (А орны), октаэдрлік (В орны) және тетраэдрлік (С орны) үйлестіруде ұйымдастырылады. Гранаттың элементар ұяшығы кубтық құрылымға ие және құрамында 8 $A_3B_2C_3O_{12}$ молекуласы немесе 160 жеке атом бар, сондай-ақ, $Ia3d$ кеңістіктік тобына жатады.

Оптикалық қолданбаларда кеңінен қолданылатын гранат кристалы — иттрий-алюминий гранаты ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG). Бұл кристалда иттрий ионы додекаэдрлік орынға, ал алюминий ионы октаэдрлік және тетраэдрлік орындарға орналасады, оның торлық тұрақтысы 12 Å [1]. Катиондар бекітілген орындарда орналасқан, ал оттегі кішігірім бұрмалануға ұшырайды, ол ішкі параметрлерге байланысты.

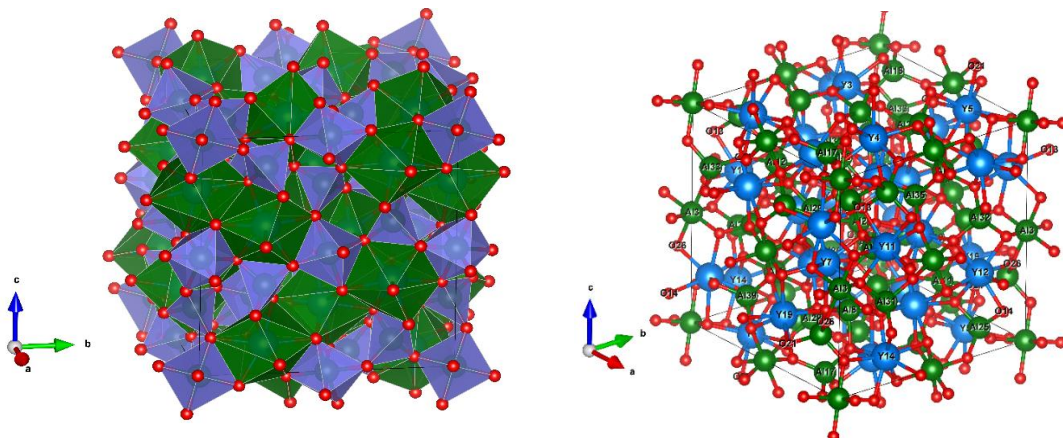
Элементарлы ұяшық сегіз формулалық бірліктен тұрады және оның құрамына 24 додекаэдрлік Y позициясы, 16 октаэдрлік Al(1) позициясы және 24 тетраэдрлік Al(2) позициясы кіреді.

YAG фотондық кристал ретінде алғаш рет 1964 жылы Geusic және оның әріптестері [2] ашқаннан кейін, оның оптика саласында көптеген артықшылықтарға ие екендігі айқын болды. Бұл механикалық тұрғыдан қатты кристалл, Моос шкаласы бойынша қаттылығы шамамен 8, тығыздығы 4,55 г/см³, төмен термиялық кеңеюге ие және химиялық және механикалық тұрақтылық көрсетеді. YAG кристалы оптикалық изотропты, жоғары оптикалық мөлдірлікке және төмен акустикалық шығынға ие, сонымен қатар үшвалентті сирек жер элементтері (RE) мен темір топтарының иондарын алмастырып қабылдай алады. RE қоспаланған бір кристалды (SC) YAG лазерлік материал, сцинтиллятор және люминофор ретінде кеңінен қолданылады.

YAG-тың тыйым салынған аймағы шамамен 6,5 эВ (190 нм) құрайды. Бұл диапазонда қоспалар мен ақаулардың энергия деңгейлері орналасқандықтан, оларды спектроскопиялық әдістер арқылы анықтауға болады. YAG кристалдарын лазерлік материал немесе сцинтиллятор ретінде қолдану кезінде сәулелену нәтижесінде пайда болатын ақаулар мен оның радиациялық төзімділігі туралы ақпарат өте маңызды.

Себебі сәулелену әсерінен пайда болатын зақымданулар кристалдардың оптикалық қасиеттерін едәуір өзгертеді, олардың лазерлік және сцинтилляциялық сипаттамаларын төмендетеді. Бұл зерттеу YAG-тың ақаулық сипаттамасын жақсарту арқылы сцинтилляторлар мен басқа фотондық құрылғылардың тиімділігін арттыруға бағытталған.

Материалдар және зерттеу әдістері. Осы мақалада ALINEASON (Германия) компаниясының (100) бағытталған $Y_3Al_5O_{12}$, (YAG) кристалдары зерттелді. 1-суретте YAG монокристалдарының құрылымы көрсетілген. Чохральский әдісімен өсірілген [3] номиналды қоспаланбаған (YAG) $Y_3Al_5O_{12}$, (100) монокристалдары DC-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) 10^{10} – 10^{13} ион/см² флюенс диапазонында 230 МэВ Хе иондарымен сәулелендірілді. 230 МэВ Хе иондарының параметрлері SRIM [4] кодына сәйкес 1-кестеде және 2-суретте көрсетілген.



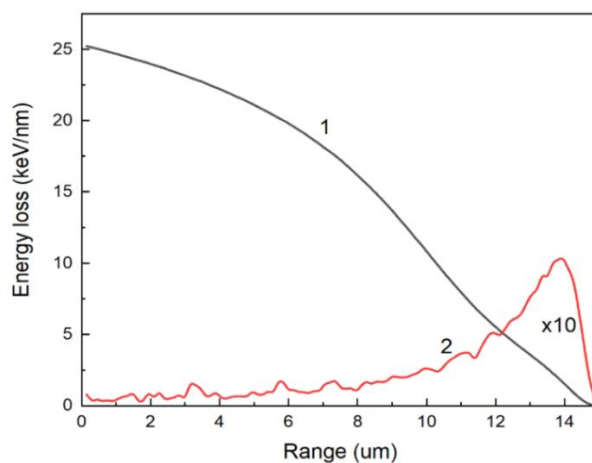
1-сурет. Полиэдрлік құрылымындағы иттрий-алюминий-гранатының кристалдық құрылымы. Сурет Vesta бағдарламасында жасалынды

1-кесте. YAG кристалдарындағы 230 МэВ Хе иондарының радиациялық параметрлері

Ион	$E_{\text{ион}}$, МэВ	Ион заряды, элементар заряд бірліктерінде	Ионның орташа жүгірісі, мкм	Электрондық шығындар Se, кэВ/нм	Ядролық шығындар Sn, кэВ / нм
^{132}Xe	230	22^+	14,25	25,2	0,08

Se/Sn қатынасы = $25,2/0,08 = 315$, яғни меншікті ионизациялық шығындар басым.

Оптикалық сіңіру спектрлері Agilent Cary 7000 UMS әмбебап спектрофотометрі (Agilent, Santa Clara, USA) көмегімен өлшенді. Комбинациялық шашырау спектрлері TriVista 777 үш торлы спектрометрін (TELEDYNE, USA) пайдалану арқылы тіркелді.



2-сурет. 1,75 МэВ Хе ионының YAG кристалдарындағы энергия жоғалтуы

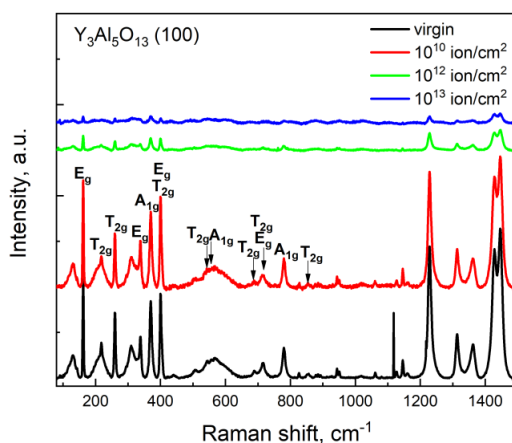
1 – меншікті ионизациялық шығындар Se (электрондық), 2 – серпімді энергия шығындары Sn (ядролық)

Нәтижелері және оларды талқылау. Раман спектроскопиясы материалдардың кристалдық құрылымындағы өзгерістерді жоғары дәлдікпен талдауға мүмкіндік беретін әдістердің бірі болып

табылады. Осы зерттеуде 230 МэВ энергиялы Хе иондарымен сәулелендірілген YAG монокристалдарының құрылымдық өзгерістері Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді.

Балкымадан өсірілген сәулеленбеген YAG кристалдарында әртүрлі нүктелік ақаулар кездеседі. Әдеби деректерге сәйкес, олардың ішінде ең кең таралғаны – $Y_{-}Al^{(3+)}$ анти-сайт ақаулары, себебі гранат құрылымында бұл ақаудың түзілу энергиясы ең төмен болып есептеледі. [5, 6] Осындай ақаулардың концентрациясы 0,1–0,2 ат. % дейін жетуі мүмкін. [7] Сонымен қатар, кристалдарда оттектік вакансиялары кездесіп, олар электрондар үшін тиімді тұзақтар ретінде әрекет етеді. Бұл вакансиялар зарядталған F^+ және бейтарап F орталықтарын түзе алады. Сондай-ақ, күрделі ақаулардың бірі – F^+ ($Y_{-}Al^{(3+)}$) орталықтары, онда иттрий ионы алюминий ионын алмастырып, октаэдрлік торда орналасады. (2-сурет) [8].

3 суретте (100) бағытында өлшенген YAG монокристалдарының Раман спектрлері әртүрлі сәулелену дозаларында зерттелді. Сәулеленбеген таза үлгілерде E_g , T_{2g} және A_{1g} симметриялы тербеліс модаларына сәйкес келетін айқын және тар шыңдар байқалады, бұл олардың жоғары кристалдық тәртібін көрсетеді.



3-сурет. (100) бағытындағы YAG монокристалының Раман спектрлері, бөлме температурасында 230 МэВ энергиялы Хе иондарымен және флюенстері 10^{10} – 10^{13} ион/см² дейінгі диапазонда сәулелендірілген

2-кесте. Раманның белсенді режимінің эксперименттік жиіліктері [10, 13]

Симметрия модасы	Ехр., $\omega_{\text{ехр}}$ (см ⁻¹) [10]	Ехр. $\omega_{\text{ехр}}$ (см ⁻¹) [13]	Эксп. $\omega_{\text{ехр}}$ (см ⁻¹) Virgin	Флюенс 6×10^{10} см ⁻²	Флюенс 1×10^{12} см ⁻²	Флюенс 1×10^{13} см ⁻²	Тербелістер [13]
A_{1g}	370	373	370	370	370	370	
A_{1g}	559	556	567	566			
A_{1g}	783	784	780	780	780		
E_g	163	164	162	162	162	162	Y
E_g	310		310	310	310		
E_g	340	340	339	338	337		
E_g	402		400	400	400	401	
E_g	523						
E_g	536						
E_g	712	720	716.5	715			
E_g	754						
T_{2g}	45						
T_{2g}	220	220	218	218	218		Translation
T_{2g}	243						
T_{2g}	261	263	259	259	260	260	Translation + Rotation + ν_3 (AlO_4)
T_{2g}	295						
T_{2g}	361						
T_{2g}	372						
T_{2g}	406	403	400	400			
T_{2g}	438						
T_{2g}	545	544	545	545			ν_3 (AlO_4)
T_{2g}	691	690	689	689			$\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4)
T_{2g}	718	720	716	715			
T_{2g}	857	857	854	854			

Сәулелену нәтижесінде құрылымдық өзгерістер анықталды. 10^{10} ион/см² флюенсте кейбір спектрлік сызықтардың қарқындылығы өзгеріп, шыңдардың кеңеюі байқалды. Бұл құбылыс сәулелену-индуцирленген ақаулардың түзілуімен түсіндіріледі, соның ішінде оттегі вакансиялары мен анти-сайт ақауларының концентрациясының артуы.

Флюенстің жоғарылауымен сәулелену әсері күрделене түседі. 10^{12} ион/см² және 10^{13} ион/см² дозаларында Раман шашырау сигналының қарқындылығы айтарлықтай әлсіреп, кейбір шыңдар толықтай жойылды. Бұл құбылыс жоғары сәулелену дозасы кезінде құрылымдық бұзылудың қарқын алып, материалдың аморфизациялану процесінің басталғанын көрсетеді.

Зерттеу [9] нәтижелеріне сәйкес, A_{1g} симметрия модальары молекулалық сипатқа ие және оларды AlO_4 тетраэдрлік кіші бірліктерінің ішкі және сыртқы модальары ретінде жіктеуге болады. Сәулеленбеген кристалда және 10^{10} ион/см² флюенсіне дейін сәулелендірілген үлгіде үш қарқынды айқын A_{1g} модасы байқалады, ал сәулелендірілген үлгіде 1200-1500 см⁻¹ аймағында жолақтардың кеңеюі көрінеді.

Талдауға [9,10,11] сәйкес, төмен жиілікті модальар негізінен ауыр Y атомдарының трансляциялық қозғалысына сәйкес келеді, сонымен қатар айналмалы және трансляциялық қозғалыстардың аздаған үлесі және AlO_4 тетраэдрлерінің ν_3 тербелмелі модальары да әсер етеді. Орташа энергетикалық модальар квадрупольдік (ν_2) молекулалық модаға байланысты, ал жоғары энергетикалық модальар негізінен AlO_4 молекулалық модальарының тыныс алу (ν_1) және ν_4 тербелістерінен тұрады [12].

Флюенс 1×10^{12} см⁻² жеткенде, Раман спектрінде 566, 715, 400, 545 ν_3 (AlO_4), 689 $\nu_1 + \nu_4$ (AlO_4), 715, 854 см⁻¹ жолақтары жойылады. Ал флюенс 1×10^{13} см⁻² дейін артқанда, Раман спектрінде тек келесі тербеліс модальары қалады: 370, 162 Y, 401 және 260 (трансляция + айналу + ν_3 (AlO_4)) см⁻¹.

Айта кететін жайт, жоғары энергетикалық модальар 10^{10} ион/см² флюенсінен бастап кеңейе бастайды, яғни олар материалдың аморфталу процесінің басталуына аса сезімтал. ЖАИ-дың жоғары әсерін ескере отырып, 10^{12} ион/см² флюенсінен бастап барлық байланыстардың іс жүзінде бұзылатынын, бұл радиациялық тректердің қабаттасуынан болатынын айтуға болады.

Қорытынды. Монокристалды YAG (100) үлгілері Хе иондарымен 230 МэВ энергияда ДЦ-60 үдеткіші арқылы $6 \times 10^{10} - 10^{13}$ ион/см² флюенстеріне дейін сәулелендірілді. Se/Sn қатынасы 315-ке тең, бұл 14,5 мкм диапазонында иондану шығындарының басым екенін көрсетеді. Төмен жиілікті модальар негізінен ауыр Y атомдарының трансляциялық қозғалысына сәйкес келеді, сонымен қатар тыныс алу және трансляциялық қозғалыстардың аздаған үлесі және AlO_4 тетраэдрлерінің ν_3 тербелмелі модальары да әсер етеді. Орташа энергетикалық модальар квадрупольдік (ν_2) молекулалық модаға байланысты, ал жоғары энергетикалық модальар негізінен AlO_4 молекулалық модальарының тыныс алу (ν_4) тербелістерінен тұрады.

Флюенс 1×10^{13} см⁻² жеткенде, Раман спектрінде тек келесі тербеліс модальары қалады: 370, 162 Y, 401 және 260 (трансляция + айналу + ν_3 (AlO_4)) см⁻¹. Бұл барлық тректердің қабаттасуын көрсетеді.

Зерттеу нәтижелері сәулеленудің YAG монокристалдарының құрылымына әсерін сипаттады. Иондық сәулелену дозасының артуы материалдағы ақаулар концентрациясын жоғарылатып, құрылымдық өзгерістерді тереңдететінін көрсетті. Алғашында локализацияланған ақаулар жоғары флюенстерде күрделі құрылымдық қайта құруларға ұласуы мүмкін. Бұл өзгерістер материалдың механикалық, электрлік және оптикалық қасиеттеріне тікелей ықпал етеді.

Жүргізілген зерттеулер сәулеленуге төзімді материалдарды дамыту үшін маңызды мәліметтер ұсынады. Раман спектрлеріндегі өзгерістер сәулеленген YAG кристалдарының тұрақтылығын бағалауға және олардың функционалдық қолдану мүмкіндіктерін айқындауға негіз болады. Бұл бағыттағы зерттеулер болашақта жоғары радиациялық жүктемелерге төзімді жаңа материалдарды әзірлеу үшін ғылыми негіз қалыптастырады.

Алғыс. Бұл зерттеуді Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландырды (грант № AP19574768).

Әдебиеттер тізімі

1. S. Geller, "Crystal chemistry of the garnets," Zeitschrift für Kristallographie 125 (1967) 1-47;
2. J.E. Geusic, H.M. Marcos, and L.G. Van Uitert, "Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets," Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 182-184;
3. H. Saeedi, M. Yadegari, S. Enayati, M. Asadian, M. Shojaei, Y. Khodaei, N. Mirzaei, I. Mashayekhi Asl, J. Cryst. Growth 363 (2013) 171-175.
4. Ziegler J. F., Biersack J. P. The stopping and range of ions in matter // Treatise on heavy-ion science: volume 6: astrophysics, chemistry, and condensed matter. – Boston, MA: Springer US, 1985. – P. 93-129.

5. Stanek C.R., McClellan K.J., Levy M.R., Milanese C., Grimes R.W. The effect of intrinsic defects on RE₃Al₅O₁₂ garnet scintillator performance // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2007. – V. 579. – №. 1. – P. 27-30. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.006>
6. Nikl M. et al. Scintillator materials—achievements, opportunities, and puzzles // *IEEE transactions on nuclear science*. – 2008. – V. 55. – №. 3. – P. 1035-1041. <https://doi.org/10.1109/TNS.2007.9134806534>
7. Zorenko Y., Zorenko T., Voznyak T., Mandowski A., Xia Q., Batentschuk M., Friedrich J. Luminescence of F⁺ and F centers in Al₂O₃-Y₂O₃ oxide compounds // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2010. – V. 15. – №. 1. – P. 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/15/1/012060>
8. Springis M., Pujats A., Valbis J. Polarization of luminescence of colour centres in YAG crystals // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1991. – V. 3. – №. 28. – P. 5457. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/28/021>
9. Papagelis K., Kanellis G., Arvanitidis J., Kourouklis G.A., Ves S. Phonons in rare-earth aluminum garnets and their relation to lattice vibration of AlO₄ // *Physica status solidi (b)*. – 1999. – V. 215. – №. 1. – P. 193-198. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199909\)215:1%3C193::AID-PSSB193%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199909)215:1%3C193::AID-PSSB193%3E3.0.CO;2-G)
11. Poulos Markos, Giaremis Stefanos, Kioseoglou Joseph, Arvanitidis John, Christofilos Dimitris, Ves Sotirios, P. Hehlen Markus, Neil L. Allan, Chris E. Mohn, and Papagelis Konstantinos. Lattice dynamics and thermodynamic properties of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – V. 162. – P. 110512. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110512>
12. Papagelis K., Kanellis G., Ves S., Kourouklis G.A. Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets (RE₃Al₅O₁₂) // *Physica status solidi (b)*. – 2002. – V. 233. – №. 1. – P. 134-150. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200209\)233:1%3C134::AID-PSSB134%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200209)233:1%3C134::AID-PSSB134%3E3.0.CO;2-Z)
13. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure I // *Spectra of diatomic molecules*. – 1950.
14. Kostić S., Lazarević Z.Ž., Radojević V., Milutinović A., Romčević M., Romčević N.Ž., Valčić A. Study of structural and optical properties of YAG and Nd: YAG single crystals // *Materials Research Bulletin*. – 2015. – V. 63. – P. 80-87. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>

XFTA 44.01.05

Оразгазинов М.Қ., Байдилдина А.Т., Қаблбек Н.С.

Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

E-mail: orazgazinov98@gmail.com

СУ-КӨМІР ОТЫНЫН ҚОЛДАНУ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА
USE OF WATER-COAL FUEL

***Аннотация.** Бұл мақалада су-көмір отыны, оның артықшылықтары сипатталған. Бұл отынды жағудың қолданыстағы тәсілдері қаралды, оның ішінде төрт дәстүрлі: қабаттың үстінде жағу, қайнаған қабатта жағу, жалындатып жағу, аралас.*

***Түйінді сөздер:** водоугольное топливо, уголь, энергетика, сжигание водоугольного топлива, предтопок.*

Әлемдік ғылыми-техникалық прогрестің дамуы, халық санының өсуі және оның әл-ауқатының жақсаруы кері жағы көмірсутегі шикізат ресурстарының сарқылуы болып табылатын энергия тұтынудың күрт ұлғаюына алып келді. Сондықтан көптеген шетелдік мамандар ХХІ ғасырдың бетін әлемдік энергетикалық жүйенің дамуындағы өтпелі кезең ретінде бағалайды. Осыған байланысты энергетикалық жүйелердің жұмысы кезінде энергия үнемдеу және экологиялық қауіпсіздік міндеттері өзекті.

Осы міндеттерді шешу үшін су көмір отыны (бұдан әрі - СКО): су - бензин, су - дизель отыны, су - мазут, су - көмір тозаңы (СКО), су - мазут - көмір тозаңы қызығушылық тудырады. Отын тапшы отынды көп үнемдеуге мүмкіндік береді. Суспензияны қолдану жану процесін қарқындылатуға, күйіктің және оттық құрылғысы камерасының қабырғаларында, сондай-ақ бүріккіште әртүрлі шөгінділердің пайда болуын жоюға мүмкіндік береді. Қазақстанның отын-энергетика кешенінің электр және жылу энергиясын өндіруді ұлғайту жолдарының бірі жағылатын шикізаттағы көмір үлесін ұлғайту болып табылады.

Қазіргі уақытта СКО жұқа ұсақталған көмірден (60-65%), су мен реагент-пластификатордан тұратын дисперсті композициялық жүйе болып табылады, ол көмірден, құрамында көмір бар қалдықтардан және көмір шламдарынан дайындалады. Өзірленген СКО-дағы көмір бөлшектерінің негізгі массасының көлемі 10-200 мкм. Мұндай СКО ЖЭО қазандық агрегаттарында жағу кезінде пайдаланылуы мүмкін. СКО-да ірі бөлшектердің едәуір болуына және инертті су фазасының болуына (60%-ға дейін) байланысты жағу кезінде мазут немесе газ алауымен, плазмотронның доғасымен немесе басқа да әдістермен қамтамасыз етілетін осындай ОТҚ-ның тұтану аймағын жылумен тұрақтандыру талап етіледі. Бұдан басқа, СКО-да минералдық бөліктің 20-25%-ға дейін болуы күл ұстау және күл шығару үшін жабдықтар орнату қажеттілігін туындатады, бұл ЖЭО қазандықтарын қайта жабдықтауға елеулі капитал салуды талап етеді. Бұл себептер көптеген елдерде СКО-ң кең таралуының негізгі тежеуші факторы болып табылады.

СКО-ды мұнайдан (дизель отыны (ДО) мен мазуттан) сұйық отынға балама ретінде кеңінен қолдану негізінен төмендегі физикалық-технологиялық міндеттерді табысты шешуге байланысты:

- бастапқы көмір шикізатын бұрынғыдан төмен энергия шығындары кезінде 10 мкм деңгейге дейін және одан төмен ұсақтау (қазіргі уақытта бұл шығындар 30-35 кВт/м³ ~ құрайды);
- көмір суспензиясының тұздары 2-3% -дан кем болғанға дейін терең деминерализациясы;
- қажетті технологиялық (жылу физикалық, реологиялық) қасиеттері бар СКО-ды минералданбаған көмір дисперсиясы негізінде алу.

Алға қойылған міндеттерді шешу қазандықтар үшін оларды қайта жабдықтауды талап етпейтін отын жасауға мүмкіндік береді.

Көмір шикізатын 10 мкм және одан төмен деңгейге дейін ұсақтау және фракциялау гидродинамикалық кавитацияны пайдалана отырып жүргізілді. Кавитация нәтижесінде көмір бөлшектерінің механикалық-гидродинамикалық деструкциясы және бұзылуы болады. Ал суды энергия тасымалдаушы ретінде пайдалану ұсақтаудың жоғары тиімділігі мен төмен энергия шығынын іске асыруға мүмкіндік береді. Жүйеде пайда болатын гидродинамикалық жүктемелер мен соққы толқындары нәтижесінде бастапқы шикізатты қайта өңдеуде кавитация әсерін қолдану заттың қызып кетуіне және қысымның өсуіне әкеледі және сол арқылы әдістің тиімділігін негіздейді [1].

Энергетикада СКО мен оның кіші түрлерін энергия тасығыш ретінде пайдалану көмірді дайындау мен жағудың белгілі тәсілдерімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие. Бұл, ең алдымен,

көмірді тасымалдау кезіндегі шығындарды азайтуға, сақтау және станцияшілік орын ауыстыру, энергетикалық қондырғылардың оттықтарына СКО-ң беру қолайлылығына қатысты. Бұдан басқа, СКО энергетикалық объектілерде тапшы және қымбат мазутты алмастыру үшін перспективалы отын болып табылады. СКО-ң жағуға көшу үшін қазандықтарды қайта жаңарту едәуір қаржы салымдарын талап ететініне қарамастан, өңірлік және жергілікті жағдайлардың сан алуандығы кезінде оны пайдалану техникалық-экономикалық тұрғыдан артықшылықты болып табылатын «энергетикалық тауашалар» жеткілікті түрде көп.

Қазіргі уақытта кез келген қайта құру немесе жаңа қуаттарды іске қосу зиянды қалдықтар бойынша қолданыстағы тұрақты қатаңдатылатын нормаларды қанағаттандыруы тиіс. Бұл міндетті шешу тәсілдерінің бірі, біздің ойымызша, арнайы алдын ала жағу камералары - оттықтарда СКО-ң жағуға ауыстыру арқылы қазандықтарды реконструкциялау болып табылады.

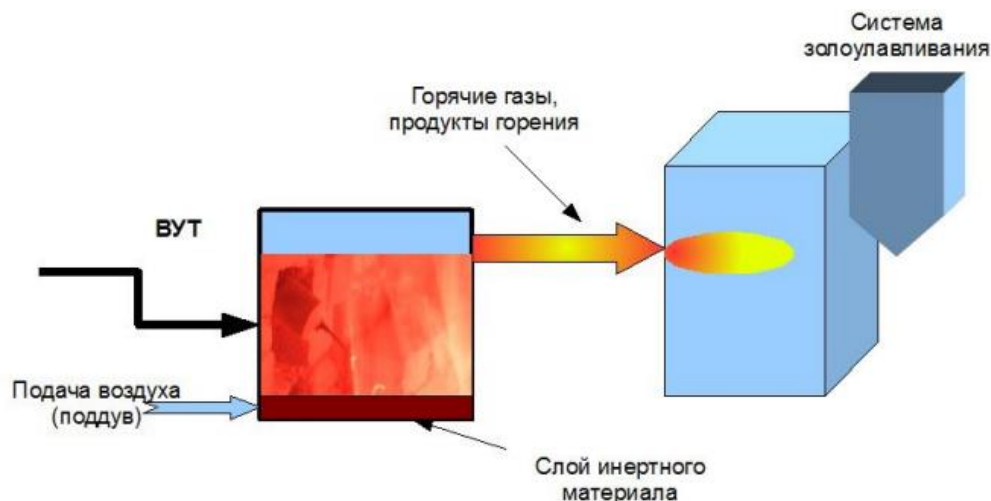
Қазіргі уақытта түрлі оттық құрылғыларында отын дайындау және оны жағудың бірқатар тәсілдері белгілі. Оттық құрылғысына бөлшектердің жоғары температура аймағында болу уақытын арттыру және оттық-жанарғы құрылғысында «от алдыру көзінің» болуы бойынша шарттар қойылады. Алайда, ұсынылған нұсқалардың кейбіреуі ғана СКО-ды оның сенімді тұтануы мен жануын қамтамасыз ете отырып, энергетикада қолдануға мүмкіндік береді [2].

Қазіргі уақытта әртүрлі қуаттағы қазандықтарда суспензиялық көмір отынын жағудың бірнеше технологиясы белгілі:

- шағын және орташа қуатты қазандықтарда қабаттың үстінен қозғалатын торлармен жағу;
- қайнаған қабатта қуаттылығы аз және орташа қазандықтарда жағу;
- әртүрлі қуаттағы қазандықтарда алау жағу;
- қуаттылығы әртүрлі қазандықтарда құйынды жағу.

СКО-ң қабаттың үстінде жағу. СКО жағу бойынша алғашқы зерттеулер мен өнеркәсіптік тәжірибелер біздің елімізде, әдетте, қолданыстағы көмір қазандықтарында жүзеге асырылды. Қазіргі уақытта біздің елде қатты отынмен жұмыс істейтін қуаттылығы аз және орташа қазандықтарда, әдетте, масақты торда (қозғалмайтын немесе қозғалатын) жағудың қабатты тәсілі пайдаланылады. Әсіресе кокстелетін маркадағы тас көмірді жағудың мұндай тәсілінің тиімділігі өте төмен. Тозандатылған отынды қазанға беру кезінде қазанның оттық көлемінде өлшенген күйінде отынның ұсақ бөлшектерін масақты тордың үстінде және неғұрлым ірі бөлшектерді не олардың конгломераттарын масақты торда бір мезгілде жағу орын алады. Осылайша, отты алау-қабатты жағу жүзеге асырылады.

СКО-ң қайнау қабатта жағу. Мәскеудегі «Гидроқұбыр» ФМУК кәсіпорнының полигонында түрлі көмірден СКО-ң дайындау бойынша бірнеше рет тәжірибелер және отты жағудың стендтік сынақтары өткізілді. Эксперименттер отынның бірінші сатысының қайнау қабатында отынды ішінара газдандыра отырып, тұрақты және басқарылатын жану процесін алу мүмкіндігін растады. Қайнау қабатында төмен температура кезінде СКО-ң жану үрдісін басқаруды қамтамасыз ету, азот оксидтерінің пайда болуын барынша төмендету, бірақ қайнау қабаты оттығының меншікті жылу өнімділігін арттыру мақсатында төмен температуралы қайнайтын қабат оттығынан және камералық оттықтан тұратын біріздендірілген құрамдастырылған нұсқа ұсынылды. Қуаттылығы аз қазандықтар үшін қайнау қабатының оттығын (оттық алды) қазандықтың камералық оттығынан бөлек шығару ұсынылады.



1-сурет. СКО-ң қайнаған қабатта жағу

Осындай қазандықтардың жұмысы кезінде СКО-ң жағу үрдісі былайша іске асырылады. Қайнаған қабаты бар оттықта ауа жетіспеушілігі жағдайында отынды алдын ала дайындау мен газдандырудың төмен температуралық процесі өтеді ($\alpha < 1$). Қыздырылған ауаның қосымша мөлшерін беру есебінен жанғыш заттардың толық әрекет етуі үшін жағдай жасалатын камералық оттықта газдандыру өнімдері мен жанбаған отынның ұсақ дисперсті қалдықтары оттық алдындағы температураға қарағанда анағұрлым жоғары температурада жанады. Камералық оттық қазанның құрылымдық бөлігі болып табылады, сондықтан жоғарыда сипатталған оттық алдында қазандық штаттық, есептік режимде жұмыс істейді. Сынақтар көрсеткендей, мұндай схема толығымен жұмысқа қабілетті, алайда персоналдың ерекше назарын қажет етеді [3].

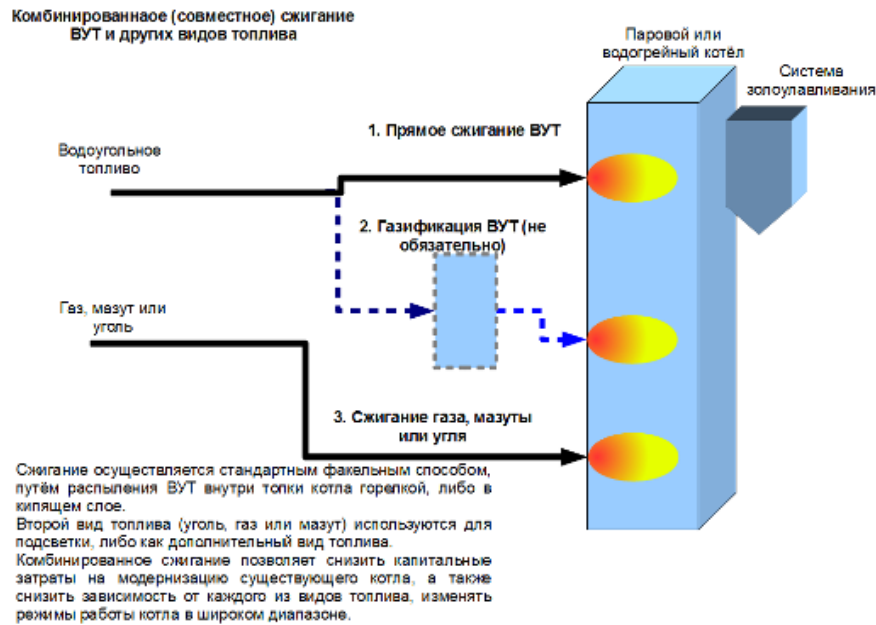
СКО-ң жалындатып жағу классикалық сызба бойынша жүзеге асырылады: отын мазутқа ұқсас бүріккіш арқылы қысыммен беріледі. СКО-ң сығылған ауамен де, бумен де шашыратуға болады - таңдау қазандық типіне және қазандықтағы жағдайларға байланысты жүргізіледі. СКО-ң толығымен дербес (автономды) жағу энергияның (көмірдің) бір ғана көзіне ие болуға және тиісінше отын шаруашылығын ұстауға жұмсалатын шығындарды төмендетуге мүмкіндік береді. Алайда, қазандықтарда толық автономды жану, әдетте, оттық алды пайдаланғанда мүмкін болады. Оларды пайдалану кезінде СКО-ң алауының траекториясы, әсіресе СКО-ң тамшылары қызатын бастапқы фазада ұзартылады. Бұл ОТЖ жану аймағының көлемін азайтуға мүмкіндік береді. Тұрақты температуралық режимді сақтау мақсатында оттық алды жылудан оқшауланған (адиабатикалық) етіп дайындалады.

Алауды жағу кезінде қатты/сұйық арақатынасы, ұнтақтау жіңішкелігі, сондай-ақ тұтқырлығы сияқты СКО-ң параметрлері СКО-ң тұрақты тұтануы мен жануын сақтау және қазандықтың жоғары пайдалану сипаттамаларын (ПӘК, шығарындылар саны және т.б.) сақтау мақсатында жобалық мәндерге мүмкіндігінше жақын болуы тиіс.



2-сурет. СКО-ның жалындатып жағудың қағидалық сызбасы

Отынның басқа түрлерімен аралас жалындатып жағу қолданыстағы объектілерде, әсіресе көмір қазандықтарында СКО-ң пайдалану кезінде неғұрлым қолайлы. СКО қазанға бір немесе бірнеше форсункалар арқылы беріледі. Газ-мазут қазандығы жағдайында екінші отын (газ немесе мазут, сондай-ақ көмір) басқа жанарғы арқылы беріледі.



3-сурет. Аралас жалындатып жағу

Аралас жағудың артықшылықтарына сызбаның қарапайымдылығын, шағын, орта және үлкен қуатты қазандықтарда пайдалану үшін оның ауқымдылығын жатқызуға болады. Бұдан басқа, құрамдастырылған өртеу ең аз мерзімдермен және бір мезгілде тұрақты жануды ұйымдастыру кезінде енгізу құнымен сипатталады. Екінші отынның болуы СКО-ң дайындау сапасына қойылатын талаптарды төмендетеді [4].

Әдебиеттер тізімі:

- 1) Бекмуратова, Б. Т. Применение водоугольного топлива в теплоэнергетике / Б. Т. Бекмуратова // Бюллетень науки и практики. – 2020. – Т. 6, № 12. – С. 261-267
 - 2) Приготовление водоугольного топлива и технологии его сжигания / Ф. А. Серант, А. И. Цепенюк, Ю. В. Овчинников [и др.] // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. – 2011. – № 1(6). – С. 95-101.
 - 3) Карпенюк, В. И. Совершенствование технологии сжигания водоугольного топлива в теплогенераторах малой и средней мощности : специальность 05.14.04 "Промышленная теплоэнергетика" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Карпенюк Виктор Иванович, 2022. – 192 с.
- Абжанова, Л. К. Разработка автоматизированной системы управления теплоэнергетического комплекса / Л. К. Абжанова, А. Б. Курентаев // Молодой ученый. – 2022. – № 17(412). – С. 11-14.

XFTA 44.01.11

Е.Б. Нұржақып¹; А.А. Сарсенова²; Г.А. Ахмадиева

Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалқ университеті, Өскемен қ., Қазақстан
 E-mail: ASarsenova@edu.ektu.kz

**ЖЕКЕ ҮЙЛЕР МЕН КӘСІПОРЫНДАР ҮШІН ГИБРИДТІ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ШЕШІМДЕР
 ГИБРИДНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ЧАСТНЫХ ДОМОВ И ПРЕДПРИЯТИЙ
 HYBRID ENERGY SOLUTIONS FOR PRIVATE HOMES AND BUSINESSES**

***Аңдатпа.** Бұл мақалада гибриді энергетикалық жүйелердің жеке үйлер мен кәсіпорындар үшін маңыздылығы қарастырылады. Дәстүрлі және жаңартылатын энергия көздерін біріктіру арқылы энергия тиімділігін арттыру жолдары, экономикалық және экологиялық артықшылықтары талданады. Сонымен қатар, Қазақстанда гибриді жүйелерді қолданудың қазіргі жағдайы мен болашағы қарастырылады. Гибрид жүйелердің артықшылықтары, оларды енгізу барысында кездесетін қиындықтар мен шешу жолдары, сондай-ақ заманауи технологиялық мүмкіндіктері қарастырылады.*

***Түйін сөздер:** гибриді энергетикалық жүйелер, күн энергиясы, жел энергиясы, энергия тиімділігі, автономды жүйелер, тұрақты даму, энергия сақтау.*

***Кіріспе.** Энергияға деген сұраныстың артуы және экологиялық тұрақтылыққа деген қажеттілік жаңартылатын энергия көздерін кеңінен пайдалануға итермелеуде. Қазіргі таңда энергияға деген сұраныстың өсуіне байланысты дәстүрлі отын көздерін пайдалану экологиялық проблемалар туғызуда, сондай-ақ оларды өндіру және тасымалдау үлкен шығындарды талап етеді. Сондықтан, баламалы және жаңартылатын энергия көздерін қолдану қажеттілігі туындап отыр. Гибрид энергетикалық жүйелер осындай мәселелердің шешімі ретінде ұсынылып, дәстүрлі және жаңартылатын энергия көздерін біріктіру арқылы тұрақты және сенімді энергиямен қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Бұл жүйелердің негізгі артықшылықтарының бірі – олардың икемділігі мен әртүрлі жағдайларға бейімделу мүмкіндігі. Оларды қолдану арқылы энергия шығындарын азайту, қоршаған ортаға тигізетін зиянды әсерді төмендету және энергетикалық тәуелсіздікке қол жеткізуге болады. Әсіресе, шалғайдағы ауылдық елді мекендерде және кәсіпорындарда бұл жүйелердің маңызы зор.*

Гибридті жүйелердің артықшылықтар

Гибрид энергетикалық жүйелердің бірнеше маңызды артықшылықтары бар:

1. **Энергия тұрақтылығы** – Бірнеше энергия көзін біріктіру арқылы үздіксіз электрмен жабдықтау қамтамасыз етіледі. Бұл әсіресе, электр желісіне қосылу қиын аудандар үшін өте маңызды.
2. **Экономикалық тиімділік** – Ұзақ мерзімді перспективада электр энергиясына жұмсалатын шығындарды азайтуға мүмкіндік береді. Бастапқы инвестиция жоғары болғанымен, болашақта бұл жүйелер өзін-өзі ақтайды.
3. **Экологиялық тазалық** – Жаңартылатын энергия көздерін қолдану арқылы көмірқышқыл газының шығарындылары азаяды, бұл қоршаған ортаға оң әсер етеді.
4. **Энергетикалық тәуелсіздік** – Бұл жүйелер орталықтандырылған электр желілеріне тәуелділікті азайтуға көмектеседі, әсіресе шалғайдағы ауылдық аймақтар үшін бұл өте тиімді.
5. **Жүйенің икемділігі** – Түрлі жағдайларға бейімделе алады, бұл оларды әмбебап және кеңінен қолдануға мүмкіндік береді.

Гибридті жүйелерді енгізу барысында кездесетін қиындықтар

Гибридті энергетикалық жүйелерді енгізу кезінде белгілі бір қиындықтар туындауы мүмкін. Біріншіден, **жоғары бастапқы инвестиция** мәселесі бар. Бұл жүйелерді орнату үшін күн панельдері, жел генераторлары, аккумуляторлық батареялар және басқару жабдықтары қажет, ал олардың құны әлі де жоғары болып отыр. Әсіресе, жеке үйлер мен шағын кәсіпорындар үшін бұл жүйелердің бастапқы шығындары көп жағдайда қолжетімді емес.

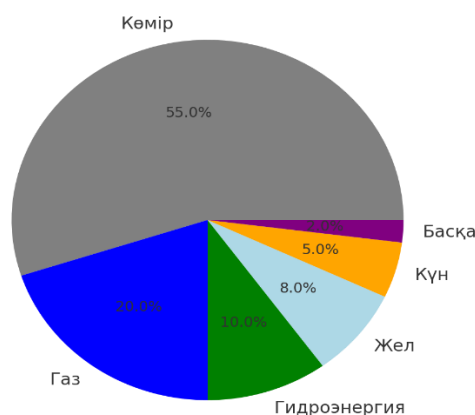
Екіншіден, **техникалық қызмет көрсету мен инфрақұрылым мәселелері** туындайды. Гибридті энергетикалық жүйелерді тиімді пайдалану үшін тұрақты техникалық қызмет көрсету қажет, бірақ көптеген аймақтарда білікті мамандардың тапшылығы байқалады. Сонымен қатар, электр желілеріне қосылу, энергияны сақтау және тарату жүйелерін тиімді ұйымдастыру да күрделі мәселелердің бірі болып табылады.

Үшіншіден, **энергия көздерінің тұрақсыздығы** – жаңартылатын энергия көздерінің басты кемшіліктерінің бірі. Күн сәулесі мен желдің күші әрқашан тұрақты болмайды, бұл энергия өндірудің өзгермелі болуына әкеледі. Сондықтан, қосымша энергия сақтау шешімдері немесе резервтік генераторлар қажет болады, бұл жобаның жалпы құнын арттырады.

Төртіншіден, **заңнамалық және қаржылық қолдау мәселелері**. Қазақстанда жаңартылатын энергия көздерін дамытуға бағытталған бірнеше мемлекеттік бағдарлама бар, алайда гибриді жүйелерді кеңінен енгізу үшін субсидиялар мен салықтық жеңілдіктер сияқты қосымша ынталандыру шаралары қажет. Көптеген кәсіпорындар мен жеке тұлғалар мұндай жүйелерді орнатуға ниетті болғанымен, қаржылық және заңнамалық шектеулер олардың кең таралуына кедергі келтіріп отыр.

Осы мәселелерді шешу үшін Қазақстанда мемлекеттік қолдауды күшейту, технологиялық инновацияларды дамыту, инфрақұрылымды жетілдіру және тұтынушыларға тиімді қаржылық механизмдер ұсыну қажет. Сондай-ақ, білікті мамандарды даярлау және техникалық қызмет көрсету жүйесін дамыту гибриді энергетикалық жүйелердің табысты енгізілуіне ықпал етеді. Қазақстанда гибриді энергетикалық жүйелерді енгізу мүмкіндіктері өте жоғары, себебі елдің табиғи және климаттық ерекшеліктері бұл технологияны кеңінен пайдалануға мүмкіндік береді.

Қазақстанда гибриді жүйелерді қолдану мүмкіндіктері. Қазақстан – аумағы үлкен, бірақ халық тығыздығы төмен мемлекет болғандықтан, көптеген шалғай елді мекендер орталықтандырылған электр желілеріне қосылмаған немесе тұрақты электрмен жабдықталмаған. Бұл ретте гибриді жүйелер осындай аймақтар үшін оңтайлы шешім бола алады, өйткені күн және жел энергиясын пайдалана отырып, халықты тұрақты қуат көзімен қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, Қазақстанда күн радиациясы деңгейі жоғары, әсіресе оңтүстік аймақтарда күн энергиясын тиімді пайдалану мүмкіндігі зор. Жел ресурстары да еліміздің батыс, орталық және солтүстік аймақтарында молынан кездеседі, бұл жел генераторларын қолдану үшін қолайлы жағдай жасайды.



1-сурет. Қазақстандағы энергия көздерінің үлесі

Жасалған диаграмма Қазақстандағы энергия көздерінің үлесін көрсетеді. Қазіргі уақытта елімізде электр энергиясын өндірудің негізгі бөлігі көмірге тиесілі, ол жалпы өндірістің 55%-ын құрайды, бұл көмірсутек отынына деген тәуелділіктің әлі де жоғары екенін көрсетеді. Газдан өндірілетін электр энергиясы 20%-ды құрайды, бұл экологиялық тұрғыдан көмірге қарағанда таза болғанымен, әлі де жаңартылатын энергия көздерімен салыстырғанда қоршаған ортаға әсері бар. Гидроэнергия үлесі 10% болса, жел және күн энергиясы тиісінше 8% және 5% деңгейінде, бұл Қазақстанның жаңартылатын энергия көздерін дамытудағы қадамдарының әлі де бастапқы сатыда екенін аңғартады. Басқа энергия көздері 2%-ды құрайды, оған биоэнергетика, геотермалдық энергия және басқа да альтернативті көздер кіреді.

Бұл диаграмма Қазақстанда жаңартылатын энергия көздерін дамыту қажеттілігін көрсетеді. Егер жел және күн энергиясының үлесін арттыруға бағытталған мемлекеттік бағдарламалар мен инвестициялар күшейтілсе, елдің энергия жүйесі экологиялық тұрғыдан тұрақты әрі тиімді болар еді. Осыған байланысты, гибриді энергетикалық жүйелер көмір мен газға тәуелділікті төмендетіп, жаңартылатын энергия көздерін біріктіру арқылы энергетикалық қауіпсіздікті қамтамасыз етудің тиімді шешімі бола алады. Үкімет тарапынан жасалып жатқан реформалар, «жасыл» экономиканы дамыту стратегиялары мен жаңартылатын энергия көздеріне субсидиялар беру сияқты шаралар гибриді жүйелердің дамуына серпін береді. Сонымен қатар, гибриді энергетикалық жүйелерді енгізу Қазақстанның энергетикалық

тәуелсіздігін арттыруға көмектеседі. Импортталатын электр қуатына деген қажеттілікті азайту арқылы мемлекет өзінің ішкі энергетикалық әлеуетін тиімді пайдалана алады. Осы бағытта мемлекеттік қолдау, инвестиция тарту және технологиялық жетістіктерді енгізу арқылы гибриді жүйелерді кеңінен қолдану мүмкін болады.

Бүгінде көптеген дамыған мемлекеттер жаңартылатын энергия көздерін гибриді жүйелер арқылы пайдалануды ұлғайтуда, сондықтан Қазақстан да бұл үрдістен қалыс қалмауы қажет. Гибриді жүйелер Қазақстандағы ауылдық жерлерде электрмен жабдықтаудың сенімділігін арттырып қана қоймай, экологиялық таза энергиямен қамтамасыз етуге мүмкіндік береді. Мемлекеттік бағдарламалар мен жеке инвестициялардың қолдауымен бұл жүйелер кеңінен таралуы мүмкін.

Гибриді жүйелерді дамытудың болашағы. Жақын болашақта гибриді энергетикалық шешімдер технологиялық жетістіктердің арқасында қолжетімді және тиімді бола түседі.

Батареялардың сақтау қабілетінің артуы, жаңа материалдардың енгізілуі және жасанды интеллект негізінде энергия тұтынуды басқару жүйелерінің дамуы бұл бағыттың әлеуетін арттырады.

Қазақстанда осы технологияларды дамыту үшін келесідей шаралар қажет:

- **Мемлекеттік субсидиялар мен жеңілдіктер** – гибриді энергетикалық жүйелерді орнату шығындарын азайту.
- **Технологиялық инновациялар** – тиімді аккумуляторлар мен ақылды басқару жүйелерін енгізу.
- **Құқықтық базаны жетілдіру** – жеке тұлғалар мен кәсіпорындарға ЖЭК пайдалану шарттарын жеңілдету.

Гибриді энергетикалық жүйелердің болашағы өте үлкен. Қазіргі таңда технологиялық жетістіктердің арқасында бұл жүйелердің тиімділігі артып келеді. Алдағы жылдары жаңа материалдар мен өндіріс әдістерінің енгізілуі гибриді энергетикалық жүйелердің қолжетімділігін арттырады. Мысалы, аккумуляторлық технологиялардың дамуы энергияны тиімді сақтауға мүмкіндік беріп, жаңартылатын энергия көздерінің тұрақсыздығын азайтады.

Сонымен қатар, жасанды интеллект пен үлкен деректерді өңдеу технологиялары арқылы гибриді жүйелерді басқару жақсарады, бұл олардың жұмысын тиімді әрі үнемді етеді. Болашақта гибриді энергетикалық жүйелерді дамыту үшін мемлекеттік қолдау, ғылыми зерттеулер және инновациялық жобалар маңызды рөл атқарады. Көптеген елдерде бұл жүйелерге инвестиция тарту мақсатында субсидиялар мен салықтық жеңілдіктер қарастырылған. Қазақстан да осы бағытта дамып, жаңартылатын энергия көздерін пайдалану арқылы энергетикалық тәуелсіздікке жетуге ұмтылуда.

Сонымен қатар, жеке кәсіпкерлер мен үй иелері үшін арнайы қаржыландыру бағдарламалары әзірленсе, бұл жүйелердің таралуына үлкен серпін берер еді. Болашақта бұл жүйелердің кеңінен таралуы электр энергиясына деген сұранысты тұрақтандырып, энергиямен қамтамасыз етудің тұрақты әрі экологиялық таза жолын қалыптастырады.

Қорытынды. Гибриді энергетикалық жүйелер жеке үйлер мен кәсіпорындар үшін болашағы зор шешім болып табылады. Олардың көмегімен тұрақты, экологиялық таза және экономикалық тиімді энергиямен қамтамасыз етуге болады. Қазақстанда бұл жүйелердің дамуы үшін мемлекеттік қолдау, технологиялық жетілдіру және қаржылық ынталандыру қажет. Гибриді энергетикалық жүйелерді пайдалану арқылы энергияны тиімді пайдалану, экологиялық тұрақтылықты қамтамасыз ету және экономикалық тиімділікті арттыру мүмкін болады.

Әдебиеттер тізімі

1. Қазақстан Республикасының жаңартылатын энергия көздерін дамыту стратегиясы.
2. Халықаралық энергетикалық агенттіктің (IEA) 2023 жылғы баяндамасы.
3. Гибриді энергетикалық жүйелер туралы зерттеулер мен талдаулар.
4. Қазақстанда жаңартылатын энергия көздерін дамыту жөніндегі мемлекеттік бағдарламалар.

МРНТИ 44.31.03

К.А. Адилбекова¹, А.Т. Нурғалиева², Г.С. Дүйсембаева³

Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

¹ E-mail: karina.adilbekova2004@gmail.com *² E-mail: nurgalieva_ase@mail.ru³ E-mail: gdyusembaeva80@mail.ru

ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ЖАБДЫҚҚА АРНАЛҒАН ПЛАЗМАЛЫҚ БҮРІККІШТІ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, ИТТРИЙ ОКСИДІН YSZ ІШІНАРА ТҰРАҚТАНДЫРУМЕН ЦИРКОНИЙ ZRO₂ НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРМИЯЛЫҚ ТОСҚАУЫЛ ЖАБЫНДАРЫН ҚОЛДАНУДЫҢ ЖОҒАРЫ ТИІМДІ ӘДІСІ

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ZRO₂ С ЧАСТИЧНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ ОКСИДОМ ИТТРИЯ YSZ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

HIGHLY EFFICIENT METHOD OF APPLYING ZIRCONIUM-BASED THERMAL BARRIER COATINGS ZRO₂ PARTIALLY STABILIZED WITH YTTRIUM OXIDE YSZ USING PLASMA SPRAYING FOR POWER EQUIPMENT

Аңдатпа. Бұл жұмыста энергетикалық жабдықты термиялық және тотығу әсерінен қорғау үшін плазмалық бүркіуді қолдана отырып, ішінара тұрақтандырылған цирконий оксиді YSZ негізіндегі термиялық тосқауыл жабындарын қолданудың жоғары тиімді әдісі қарастырылады. Жабындардың физика-механикалық қасиеттері, олардың ыстыққа төзімділігі, термоциклге төзімділігі және жабысқақ беріктігі талданады. YSZ жабындарын газ турбиналарында және экстремалды температурада жұмыс істейтін энергетикалық жүйелердің басқа элементтерінде қолдану перспективалары қарастырылған. Плазмалық ағынның параметрлерін, ұнтақтың құрамын және қолдану жағдайларын реттеу арқылы жабынның тиімділігін арттыру бойынша ұсыныстар берілген. Алынған нәтижелер энергетикалық жабдықтың ресурсы мен сенімділігін арттыруға ықпал етеді, оған қызмет көрсету шығындарын азайтады.

Түйін сөздер: термиялық тосқауыл жабындары, плазмалық бүрку, цирконий оксиді, энергетикалық жабдық, ыстыққа төзімділік, иттрий оксидімен тұрақтандыру.

Аннотация. В данной работе рассматривается высокоэффективный метод нанесения термобарьерных покрытий на основе частично стабилизированного оксида циркония YSZ с использованием плазменного напыления для защиты энергетического оборудования от термических и окислительных воздействий. Проанализированы физико-механические свойства покрытий, их термостойкость, стойкость к термоциклированию и адгезионная прочность. Рассмотрены перспективы применения YSZ-покрытий в газовых турбинах и других элементах энергетических систем, работающих при экстремальных температурах. Приведены рекомендации по повышению эффективности покрытия за счет регулирования параметров плазменной струи, состава порошка и условий нанесения. Полученные результаты способствуют увеличению ресурса и надежности энергетического оборудования, снижая затраты на его обслуживание.

Ключевые слова: термобарьерные покрытия, плазменное напыление, оксид циркония, энергетическое оборудование, термостойкость, стабилизация оксидом иттрия.

Abstract. In this paper, we consider a highly effective method for applying thermal barrier coatings based on partially stabilized zirconium oxide YSZ using plasma spraying to protect power equipment from thermal and oxidative effects. The physico-mechanical properties of the coatings, their heat resistance, resistance to thermal cycling and adhesive strength are analyzed. The prospects of using YSZ coatings in gas turbines and other elements of energy systems operating at extreme temperatures are considered. Recommendations are given for improving the effectiveness of the coating by adjusting the parameters of the plasma jet, powder composition and application conditions. The results obtained contribute to increasing the resource and reliability of power equipment, reducing its maintenance costs.

Keywords: thermal barrier coatings, plasma spraying, zirconium oxide, energy equipment, heat resistance, yttrium oxide stabilization.

Цель работы. Исследование и разработка оптимального метода нанесения термобарьерных покрытий на основе частично стабилизированного оксида циркония с использованием плазменного напыления для повышения износостойкости и термостойкости энергетического оборудования.

Актуальность и новизна работы. Современное энергетическое оборудование, включая газовые турбины, подвергается интенсивным термическим и механическим нагрузкам, что приводит к быстрому износу деталей. Термобарьерные покрытия (ТБС) на основе частично стабилизированного оксида циркония YSZ являются эффективным решением для увеличения ресурса работы таких компонентов.

Однако оптимизация методов их нанесения, в частности, использование плазменного напыления, остается актуальной задачей. Новизна работы заключается в применении высокоэффективного метода энергетического плазменного напыления, позволяющего улучшить структуру и адгезию покрытия, повысить его термостойкость и эксплуатационные характеристики.

Материалы и методы исследования.

1. Экспериментально исследованы параметры плазменного напыления, включая температуру и скорость напыляемых частиц, влияние давления газа и состава порошковой смеси.
2. Оценена термостойкость и адгезионные свойства покрытий при циклическом термическом нагружении.
3. Разработаны рекомендации по оптимизации технологического процесса нанесения покрытия для его эффективного применения в энергетическом оборудовании.

Введение. Газовые турбины работают в экстремальных условиях высоких температур (1000–1500°C), агрессивной газовой среды и значительных механических нагрузок. Основные проблемы, влияющие на их ресурс:

- Высокотемпературное окисление и коррозия, вызываемые контактами с горячими газами и примесями (серы, натрия, ванадия);
- Эрозионный износ, связанный с попаданием твердых частиц (песка, золы);
- Термоциклическая усталость, возникающая при многократных нагревах и охлаждениях;
- Оползание (крип) материала, ведущее к пластической деформации лопаток.

Для защиты деталей, работающих при температурах выше 700 °C, используют термобарьерные покрытия. Жаростойкие покрытия предназначены для защиты от высокотемпературной газовой коррозии рабочей поверхности турбинных лопаток газотурбинных двигателей. Компоненты газовой турбины должны выдерживать высокие термические и механические нагрузки из-за сгорания топлива при высоких температурах. Они должны обладать малым весом, высокой прочностью, твердостью, трещиностойкостью, а также устойчивостью к коррозии, эрозии и высокотемпературному окислению, обеспечивая при этом длительный срок службы. Элементами оборудования, которые обычно покрываются термобарьерными покрытиями, являются камеры сгорания, жаровые трубы, сопловые и рабочие лопатки первых ступеней турбины [1].

Анализируемые в данной работе теплозащитные покрытия на основе диоксида циркония, используются в составе ремонтно-восстановительной технологии для продления ресурса длинноразмерных турбинных лопаток энергетических газотурбинных установок тепловых электростанций [2]. Наиболее эффективным решением является термобарьерное покрытие (TBC, Thermal Barrier Coating) на основе циркония (ZrO_2) с частичной стабилизацией оксидом иттрия (YSZ - Yttria-Stabilized Zirconia).

Диоксид циркония - тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, с низкой теплопроводностью, с высокой вязкостью разрушения, хорошим коэффициентом термического расширения, существующее в трех кристаллических модификациях - кубической, тетрагональной и моноклинной. Высокие прочность и трещиностойкость диоксида циркония обусловлены трансформационным переходом (полиморфным превращением) метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную.

YSZ-покрытие оптимально по нескольким причинам:

- Высокая термостойкость - снижает тепловую нагрузку на лопатки;
- Низкая теплопроводность - уменьшает передачу тепла к металлическому основанию;
- Хорошая адгезия к подложке при напылении методом плазменного напыления или электронной лучевой испарительной конденсации (EB-PVD);
- Сопротивление термоциклическим нагрузкам - предотвращает растрескивание при резких перепадах температур.

Дополнительно можно применять алюминидовое Al_2O_3 защитное подслое для предотвращения окисления основного материала лопатки. YSZ-термобарьерное покрытие в сочетании с металлическим подслоем остается самым эффективным вариантом продления ресурса газотурбинных лопаток.

Структура ТБС состоит из трех слоев: первый слой - металлическое жаростойкое связующее покрытие на подложке из конструкционного жаропрочного никелевого сплава, второй слой - термически выращенный оксид, который образуется в результате окисления первого слоя из - за воздействия высокой температуры, третий слой - верхнее керамическое теплоизоляционное покрытие. Жесткие

теплозащитные материалы из высокотемпературных волокон применяются для теплоизоляции при тепловом воздействии с массопереносом. Их плотность составляет 250-1000 кг/м³ (пористость 50-94 %), прочность при сжатии - 0,5-2,5 МПа. Теплопроводность (0,3-0,6 Вт/(м·К)) зависит преимущественно от пористости, а рабочая температура варьируется в зависимости от состава тугоплавких оксидов.

На рисунке 1 представлена типичная температурная зависимость коэффициента теплопроводности для материалов с пористостью 80÷84 %. Материалы на основе различных тугоплавких оксидов имеют сопоставимые значения коэффициентов теплопроводности. Основным отличием материалов является их рабочая температура.

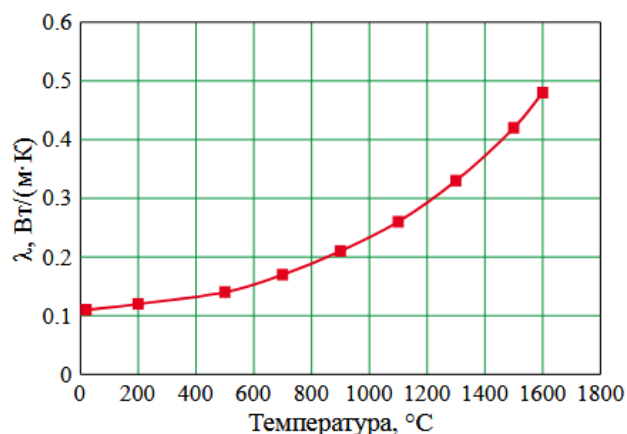


Рисунок 1. Типичная температурная зависимость коэффициентов теплопроводности материалов на основе тугоплавких оксидов с пористостью 80÷84 %

Плазменное напыление выбрано как высокоэффективный метод нанесения термобарьерных покрытий на основе циркония ZrO_2 с частичной стабилизацией оксидом иттрия YSZ благодаря его способности обеспечивать высокую адгезию, термостойкость и однородность покрытия, что значительно повышает эксплуатационные характеристики энергетического оборудования.

Плазменное напыление - один из наиболее распространённых методов термического напыления. В зоне плазменной струи создаются температуры, достаточные для плавления любых материалов. Плазматрон состоит из катода и анода, между которыми при подаче постоянного тока образуется электрическая дуга. Поток газа, проходя через камеру, ионизируется, формируя плазменную струю. При рекомбинации ионов выделяется тепловая энергия, а температура достигает 6-16 тыс. °C. Покрывающий материал плавится и переносится на подложку.

На рисунке 2 представлена схема плазменного напыления различных покрытий.

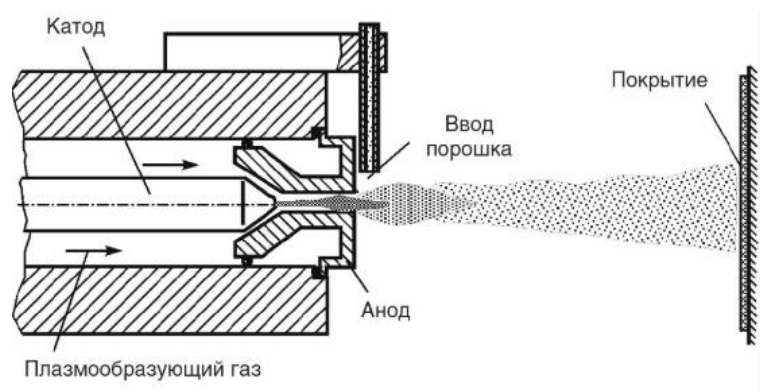


Рисунок 2. Схема плазменного напыления покрытий

Для плазменного напыления используют порошки тугоплавких металлов, оксидов, твердых сплавов и композиционных материалов (40-315 мкм) благодаря их доступности и простоте получения. Основные материалы - кобальтовые и никелевые сплавы с хромом, вольфрамом и железом, отличающиеся

твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Добавление бора и кремния формирует самофлюсующиеся сплавы, обеспечивающие плотные, износо- и коррозионностойкие покрытия, устойчивые к эрозии и окислению при высоких температурах.

Основными плазмообразующими газами являются водород, азот, аргон и гелий, обычно применяемые в смесях (2-4 компонента). Это, наряду с регулировкой тока, позволяет контролировать энерговыделение и обеспечивать повторяемость покрытия. Варьирование точки подачи материала, угла его ввода и дистанции напыления повышает гибкость процесса. Расстояние от сопла до подложки подбирается для поддержания оптимальной температуры (40-260°C). Преимущества метода - универсальность, высокая гибкость, широкий выбор материалов, неограниченная толщина покрытий, простота автоматизации и высокая производительность.

Плазмотроны позволяют наносить покрытия, как на внешние, так и на внутренние поверхности, например показанный на рисунке 3 представлен плазмотрон, служащий для нанесения покрытий в отверстиях диаметром от 40 мм. Выпускаются такие плазмотроны длиной 250 и 450 мм. Они имеют эффективное водяное охлаждение. В качестве плазмообразующего газа используется аргон или гелий. Предназначены для нанесения покрытий из металлов, керамик и металлокерамик. Обеспечивается прочность сцепления покрытий 60 МПа, расход порошка составляет 20-25 г/мин.

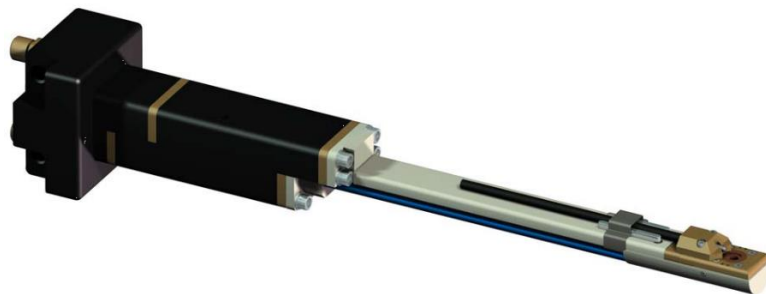


Рисунок 3. Плазмотрон SM-F300 фирмы Sulzer Metco для нанесения покрытий в отверстиях и трубопроводах

Результаты и их обсуждения. Анализ ключевых параметров плазменного напыления ТВС на основе YSZ показал, что температура и скорость частиц, давление газа и состав порошковой смеси оказывают решающее влияние на адгезию, микроструктуру и эксплуатационные свойства покрытия.

1. **Температура и скорость частиц.** Оптимальный диапазон температур (2500–2800 °C) обеспечивает равномерное расплавление материала, а скорость напыления 250–300 м/с способствует формированию плотного покрытия с хорошей адгезией и низкой пористостью.

2. **Давление газа.** Оптимальное давление (40–50 кПа) гарантирует равномерное осаждение частиц и высокую механическую прочность покрытия, тогда как отклонения от этого диапазона приводят к увеличению пористости или ухудшению структуры.

3. **Состав порошковой смеси.** Содержание Y_2O_3 в пределах 7–8 % обеспечивает наилучший баланс термостойкости и низкой теплопроводности. Добавки Al_2O_3 (до 2 %) повышают стойкость к эрозии, а HfO_2 (до 4 %) увеличивают температурную устойчивость.

Дополнительные модифицирующие добавки (Al_2O_3 , HfO_2) также были исследованы с целью улучшения механической прочности и термохимической стабильности покрытия. Введение оксида алюминия (до 2 %) увеличивало стойкость к эрозии, а оксид гафния (до 4 %) повышал температурную устойчивость.

Экспериментальные исследования подтвердили, что оптимальные параметры плазменного напыления включают температуру частиц 2500–2800 °C, скорость осаждения 250–300 м/с и давление газа 40–50 кПа. При таких условиях формируется плотное, равномерное покрытие с высокой адгезией, низкой пористостью и улучшенной термостойкостью, что делает данный метод эффективным для применения в энергетическом оборудовании.

Для оценки эксплуатационных характеристик термобарьерных покрытий на основе YSZ, полученных методом плазменного напыления, проведены испытания на термостойкость и адгезию в условиях циклического термического нагружения.

1. Методика испытаний

Образцы подвергались многократному нагреву и охлаждению (1000–1300 °С) с различными скоростями охлаждения. Адгезия оценивалась методами SEM, EDS, scratch test и испытанием на термический шок.

2. Результаты испытаний

- Термическая стабильность: после 1000 циклов при 1200 °С структура покрытия оставалась стабильной.
- Адгезия: Scratch test показал критическую нагрузку 50–70 Н, а тест на термический шок выявил лишь незначительное растрескивание верхнего слоя при резком охлаждении.
- Влияние состава: Оптимальное содержание Y_2O_3 (7–8 %) обеспечивает термостойкость, а добавки Al_2O_3 (до 2 %) и HfO_2 (до 4 %) повышают адгезию и устойчивость к окислению.

Покрyтия YSZ, нанесенные методом плазменного напыления, демонстрируют высокую термостойкость и адгезию, обеспечивая надежную защиту энергетического оборудования в условиях высоких температур.

Для обеспечения высокой эффективности и долговечности термобарьерных покрытий (ТБС) на основе иттрий-стабилизированного циркония (YSZ) при их применении в энергетическом оборудовании рекомендуется оптимизировать технологический процесс плазменного напыления.

1. Оптимизация параметров напыления.

- Подбор оптимальной температуры плазмы и скорости подачи материала для формирования плотной и равномерной структуры покрытия.
- Контроль за толщиной покрытия, обеспечивающий баланс между термостойкостью и механической прочностью.
- Выбор оптимальной скорости напыления для минимизации внутренних напряжений и предотвращения растрескивания покрытия.

2. Совершенствование состава покрытия

- Введение модифицирующих добавок (Al_2O_3 , HfO_2) для повышения стойкости к термоциклическим нагрузкам и окислению.
- Использование многослойных структур для комбинированной защиты от высокотемпературного воздействия и механических повреждений.

3. Контроль газовой среды и давления

- Регулирование состава и давления рабочей газовой среды для обеспечения равномерного распределения частиц покрытия.
- Использование инертных газов для минимизации окисления частиц в процессе напыления.

4. Улучшение адгезии покрытия

- Предварительная подготовка поверхности основания с использованием пескоструйной обработки или химического травления.
- Применение подслоя с высокой смачиваемостью для повышения сцепления между покрытием и основным материалом.

5. Использование методов постобработки

- Проведение термической обработки (аннелирования) для снятия остаточных напряжений и повышения стабильности покрытия.
- Лазерное или механическое уплотнение покрытия для улучшения его эксплуатационных характеристик.

Заключение. В результате проведенных исследований была выявлена возможность эффективного применения ТБС на основе частично стабилизированного иттрием оксида циркония YSZ методом плазменного напыления для энергетического оборудования. Полученные результаты показали, что оптимизация технологических параметров плазменного напыления улучшает физико-механические свойства покрытия, включая его термостойкость, термоциклическую прочность и адгезию.

Правильный выбор температуры и скорости напыления обеспечивает плотность и однородность покрытия. Оптимизация параметров способствует увеличению срока службы газовых турбин и других элементов энергетических систем. Кроме того, установлена возможность улучшения структуры покрытия за счёт регулирования газовой среды, давления и состава используемого порошка при плазменном напылении. С практической точки зрения, полученные результаты имеют большое значение

для повышения эффективности энергетического оборудования и снижения затрат на его техническое обслуживание.

Благодарности. Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева.

Список литературы

1. Медников А.Ф., Медведев К.С., Качалин Г.В., Тхабисимов А.Б., Качалина Е.В. Обзор современных способов формирования термобарьерных покрытий // Глобальная энергия. – 2023. – Т. 29, №4. – С. 132–148.
2. Тарасенко Ю.П., Царева И.Н., Бердник О.Б., Фель Я.А. Структура и физико-механические свойства жаростойких газопламенных покрытий NiCrCoAlY/ZrO₂ для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2011. – Т 27, №3. – С. 164–169.
3. Виноградов А.М. Материалы, использующиеся в методе плазменного напыления. – С. 1-3.
4. Wang Z., Zhang T., Guo W., Dai H., Ding K. Reliability evaluation of thermal barrier coating for engine combustion chambers based on Monte-Carlo simulation, Surface and Coatings Technology. – 2022. – С. 448.
5. Bakan E., Mack D.E., Mauer G., Vaben R., Lamon J., Nitin P. Padture High generation in gas turbines. С. 1–60.
6. Теплухин Г.Н., Гропянов А.В., Жукова М.Н. Высокотемпературные материалы в энергетике: учебное пособие. – 2-е изд-е, испр. и доп.-/СПбГТУРП.- СПб. – 2011. – С. 125.
7. Кинжебаева Г.М., Чернов А.А., Коробов Ю.С., Худорожкова Ю.В., Пантелеенко Ф.И. Разработка порошков NiCrAlY+Y₂O₃ для напыления жаростойких покрытий // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2023. – Т. 25, №3. – С. 37–47.

References

1. Mednikov A.F., Medvedev K.S., Kachalin G.V., Thabisimov A.B., Kachalina E.V. Review of modern methods of forming thermal barrier coatings // Global Energy. – 2023. – Volume 29, №4. – S. 132 – 148.
2. Tarasenko Yu.P., Tsareva I.N., Berdnik O.B., Fehl Y.A. Structure and physico-mechanical properties of heat-resistant gazoplazmennyyh coating NiCrCoAlY/ ZrO₂ for turbine blades of gas turbine engines // Bulletin of Samara State Aerospace University. – 2011. – T 27, №3. – S. 164–169.
3. Vinahradau A.M. Materials used in the plasma spraying method. – S. 1–3.
4. Wang Z., Zhang T., Guo W., Dai H., Ding K. Reliability evaluation of thermal barrier coating for engine combustion chambers based on Monte-Carlo simulation, Surface and Coatings Technology. – 2022. – S. 448.
5. Bakan E., Mack D.E., Mauer G., Vaben R., Lamon J., Nitin P. Padture High generation in gas turbines. – S. – 1–60.
6. Teplukhin G.N., Gropyanyov A.V., Zhukova M.N. High-temperature materials in power engineering: a textbook. – 2nd ed., ispr. and add. – /SPbGTURP. – St. Petersburg. – 2011. – S. 125.
7. Kinzhebaeva G.M., Chernov A.A., Korobov Yu.S., Khudorozhkova Yu.V., Panteleenko F.I. Development of nicrally+Y₂O₃ powders for spraying heat-resistant coatigs // Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science. – 2023. – T 25, №3. – S. 37–47.

МРНТИ 29.19.11

Ж.Б.Маликова¹, Ж.Т.Карипбаев², А.Т.Акилбеков³, А.К.Даулетбекова⁴, Г.М. Баубекова⁵, Г.М. Аралбаева⁶

ЕНУ имени Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

¹ E-mail: 1992.zhadramalikova@gmail.com*² E-mail: zf1@mail.ru³ E-mail: akilbekov_at@enu.kz⁴ E-mail: alma_dauletbek@mail.ru⁵ E-mail: guldar_87@mail.ru⁶ E-mail: agm_555@mail.ru

**ИОНДАРМЕН СӘУЛЕЛЕНДІРІЛГЕН ЛИТИЙ ФТОРИДІ КРИСТАЛДАРЫНДАҒЫ РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРҒА ТЕРМИЯЛЫҚ
КҮЙДІРУДІҢ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ ПРИ
ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ
THE EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON RADIATION DEFECTS IN LITHIUM FLUORIDE CRYSTALS UNDER ION
IRRADIATION**

Аңдатпа. Бөлме температурасында O^{16} иондарымен сәулелендірілген LiF кристалдарындағы F-центрлердің түзілу және күйдіру процестері зерттелді. Оптикалық жұтылу спектрлері 1.4–6.5 эВ аралығында өлшеніп, олардың алдын ала қыздыру температурасына тәуелділігі анықталды.

Түйін сөздер: Жылдам ауыр иондар, радиациялық ақаулар, оптикалық сіңіру, литий фториді, F-типті центрлер, термиялық күйдіру.

Аннотация. В кристаллах высокочистого LiF, облученных ионами O^{16} при комнатной температуре, исследованы процессы формирования и отжига F-центров. Измерены спектры оптического поглощения в диапазоне 1.4–6.5 эВ и построена их зависимость от температуры предварительного нагрева.

Ключевые слова: быстрые тяжелые ионы, радиационные дефекты, оптическое поглощение, фторид лития, центры F-типа, термический отжиг.

Abstract. The processes of formation and annealing of F-centers were studied in high-purity LiF crystals irradiated with O^{16} ions at room temperature. Optical absorption spectra in the range of 1.4–6.5 eV were measured, and their dependence on the preheating temperature was established.

Keywords: Swift heavy ions, radiation defects, optical absorption, lithium fluoride, F-type centers, thermal annealing.

Введение. Кристаллы фторида лития (LiF) являются очень известным объектом как фундаментальных, так и прикладных исследований благодаря их относительно простой кристаллической структуре, которая, тем не менее, демонстрирует широкий спектр свойств. Среди этих свойств особый интерес представляют радиационные дефекты. Подобно другим щелочно-галогидным соединениям, LiF обладает высокой чувствительностью к ионизирующему излучению, которое вызывает образование дефектов в анионной подрешетке в результате распада электронной возбуденности [1].

Эти дефекты, известные как центры окраски, изучаются уже на протяжении десятилетий благодаря их важной роли в дозиметрии и различных оптических приложениях. Стоит отметить, что в отличие от некоторых других галогенидов щелочных металлов, в LiF центры окраски не могут быть получены методом аддитивного окрашивания [2].

Исследование радиационных дефектов, вызванных быстрыми тяжёлыми ионами и импульсными электронами направлено на понимание как особенностей модификации материала, так и общих механизмов взаимодействия быстрых заряженных частиц с широкозонными диэлектриками [3–5]. Быстрые ионы передают основную часть своей энергии электронной подсистеме мишени, что приводит к эффективному образованию первичных пар Френкеля в анионной подрешетке.

Дальнейшая эволюция этих дефектов зависит от условий облучения, в частности от температуры [6–7]. При комнатной температуре компоненты пар Френкеля могут активно разобщаться за счёт диффузии, формируя устойчивые центры окраски [8–11]. В частности, анионные вакансии захватывают электроны, образуя стабильные F –центры и их агрегаты F_n . В отличие от этого, одиночные межузельные ионы (H –центры) обладают высокой мобильностью при комнатной температуре. Те из них, которые не подверглись рекомбинации, могут агрегироваться или образовывать сложные комплексы с примесными атомами и вакансиями катионов [12,13].

Материалы и методы исследования. Для проведения исследований использовались высокочистые монокристаллы фторида лития (LiF), выращенные в ЗАО «ИНПРОМ» ГОИ им. Вавилова (Санкт-

Петербург). Данные кристаллы характеризуются высоким качеством и однородностью, что делает их идеальным объектом для изучения радиационных повреждений и процессов термического отжига. Облучение кристаллов ионами O^{16} проводилось на ускорительном комплексе ДЦ-60 (Астана).

Комплексный подход, включающий облучение, позволил получить детальную информацию о механизмах образования радиационных дефектов в кристаллах фторида лития, а также изучить влияние параметров облучения на их структурные и оптические характеристики.

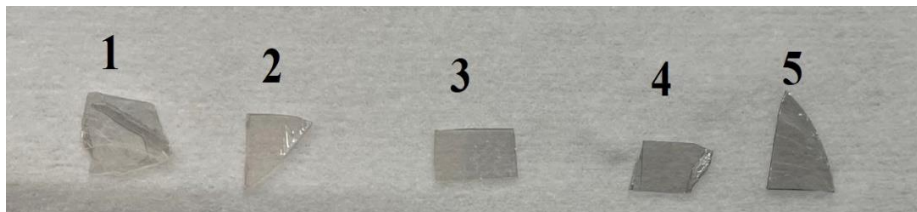


Рисунок 1. Образцы кристаллов LiF облученные высокоэнергетическими ионами кислорода (1–3), азота (4) и урана (5)

Измерение спектров оптического поглощения проводилось в диапазоне энергий 1.5–6.5 эВ с использованием спектрофотометра СФ-2000. Для получения наиболее полной картины изменения оптических свойств кристаллов LiF спектры фиксировались как непосредственно после облучения при комнатной температуре, так и после дополнительных термических обработок.

Процесс термического отжига облучённых образцов фторида лития, подвергшихся воздействию ионов кислорода осуществлялся в муфельной печи. Для точного контроля температурных условий использовалась термопара хромель-алюмель, которая располагалась в непосредственной близости от алюминиевой подложки, на которой размещались исследуемые образцы. Выбранная методика позволяла минимизировать возможные температурные градиенты и обеспечивать равномерный прогрев образцов.

После завершения этапа термического воздействия кристаллы LiF охлаждались до комнатной температуры, после чего проводились повторные измерения спектров оптического поглощения. Данный цикл «нагрев – охлаждение – измерение» выполнялся многократно, что позволило проследить эволюцию радиационных дефектов в зависимости от температуры отжига. Скорость нагрева образцов поддерживалась на уровне 5 К в секунду, что обеспечивало контролируемые условия термообработки и предотвращало резкие температурные скачки, которые могли бы повлиять на процессы рекомбинации и перераспределения радиационных дефектов. Все спектры, представленные в работе, были измерены после полного охлаждения образцов до комнатной температуры, что позволило корректно сравнивать их между собой и оценивать изменения, происходящие под воздействием термической обработки.

Результаты и их обсуждения. На рисунке 2 представлен набор спектров ОП, измеренных для образца LiF, облученного ионами кислорода флюенсами от $\Phi=1 \times 10^{13}$ ион/см² до $\Phi=1 \times 10^{15}$ ион/см² при комнатной температуре.

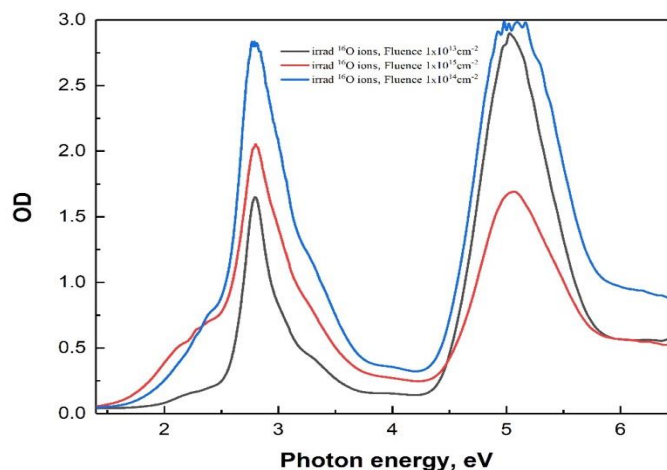


Рисунок.2 Спектры ОП LiF, облученного ионами кислорода ^{16}O с энергией 28 МэВ, измеренные при комнатной температуре после облучения

В спектре при $\Phi=1 \times 10^{13}$ ион/см² доминируют F –центры с максимумом полосы поглощения при 4,95 эВ. При более высоком флюенсе $\Phi=1 \times 10^{15}$ ион/см² интенсивность полосы F –центра уменьшаются, но возрастает интенсивность F_n –центров относящихся к F_2 и F_3^+ - центрам. Видно, что спектры совершенно подобны, они растут с увеличением флюенса.

Набор спектров оптического поглощения (ОП), измеренных для образца LiF, облучённого ионами кислорода ¹⁶O с энергией 28 МэВ с флюенсами от $\Phi=1 \times 10^{13}$ ион/см² до $\Phi=1 \times 10^{15}$ ион/см² было получено после ступенчатого нагрева образца до определённых температур в диапазоне от 293 К до 750 К. После каждого этапа термической обработки образцы охлаждались до комнатной температуры, и вновь проводились измерения спектров оптического поглощения. Эти данные позволили исследовать процессы эволюции радиационных дефектов, возникающих в кристалле LiF под воздействием различных типов облучения, а также оценить влияние температуры на их стабильность и динамику отжига.

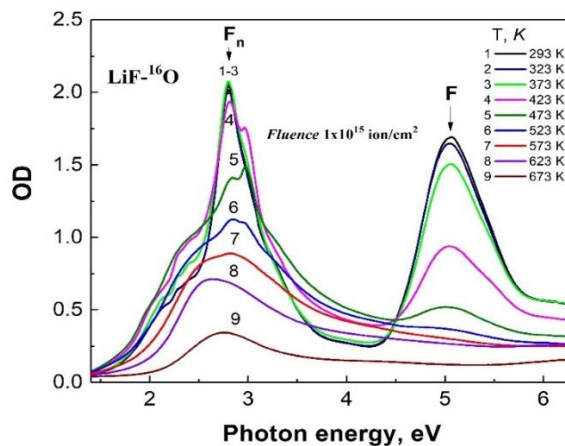


Рисунок.3 Спектр оптического поглощения кристалла LiF облученного ионами кислорода ¹⁶O с энергией 28 МэВ с флюенсами от $\Phi=1 \times 10^{13}$ ион/см² до $\Phi=1 \times 10^{15}$ ион/см² после ступенчатого нагрева от 293 К до 750 К

Данный метод позволил выделить отдельные вкладовые полосы, соответствующие различным типам радиационных дефектов, и определить их энергетическое положение и относительную интенсивность. Формирование и эволюция радиационных дефектов в LiF под воздействием ионного и электронного облучения происходят с образованием нескольких стабильных компонент, каждая из которых характеризуется своей температурной зависимостью отжига.

Исходя из результатов видно, что широкая полоса около ~ 2.8 эВ F_n состоит из F_3^+ -центров (2.77 эВ), F_2 -центров (2.8 эВ) и полос F_4 (2.29 эВ), F_3 (3.2 эВ) также F центра (4.95 эВ) что соответствует литературным данным [4,5,14].

Температурная зависимость концентрации F -центров в облучённых ионами кислорода ¹⁶O кристаллах LiF определяется их термической стабильностью и кинетикой отжига.

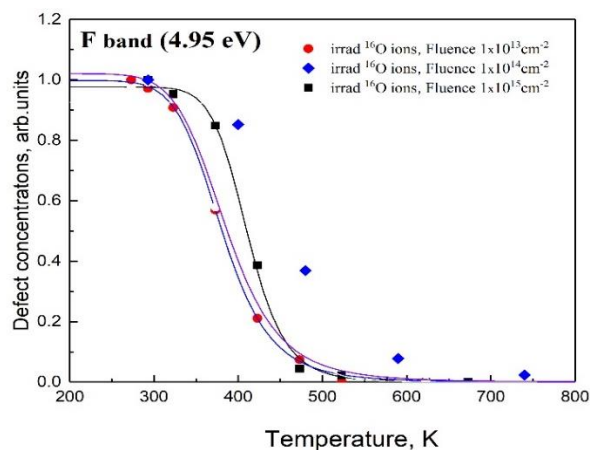


Рисунок 4. Зависимость оптического поглощения в разных спектральных областях от температуры промежуточных прогрева для кристалла LiF облученных ионами кислорода ¹⁶O

Заключение. На основе экспериментальных данных, полученных методом термического отжига, можно определить ключевые параметры, характеризующие кинетику данного процесса, – энергию активации (E_a) и предэкспоненциальный фактор (X). Эти параметры играют важную роль в понимании механизмов термически стимулированных процессов, включая восстановление радиационных дефектов и перестроение кристаллической структуры [15-17].

В ходе нашей работы нами выполнено определение энергии активации и предэкспоненциального фактора на основе экспериментальных данных по термическому отжигу. Расчеты проведены с использованием различных кинетических моделей для повышения точности и надежности полученных значений. Проведен сравнительный анализ полученных параметров для образцов, подвергшихся различным видам облучения, что позволило выявить особенности процессов восстановления радиационных дефектов в LiF-кристаллах. В настоящее время ведется подготовка научной публикации с полным анализом и обсуждением результатов, которая будет представлена в ближайшее время.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю благодарность Латвийскому университету, в частности Институт твердого тела, за научное сотрудничество, ценные рекомендации и доступ к исследовательской инфраструктуре, что внесло значительный вклад в выполнение данной работы.

Список литературы

1. Kumar M., Singh F., Khan S. A., Baranwal V., Kumar S., Agarwa D. C., Siddiqui A. M., Tripathi A., Gupta A., Avasthi D. K., Pandey A. C. Swift heavy ion induced structural and optical modifications in LiF thin film // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2005. – Т. 38. – С. 637–641.
2. Sonder E., Sibley W. A., Crawford J. H., Slifkin L. M. Point Defects in Solids. – New York, 1972. – Гл. 4.
3. Schwartz K., Volkov A. E., Sorokin M. V., Trautmann C., Voss K. O., Neumann R., Lang M. Swift ion irradiation effects in wide-band-gap materials // Phys. Rev. B. – 2008. – Т. 78. – С. 024120.
4. Trautmann C., Schwartz K., Geiss O. Ion-induced modifications in LiF // J. Appl. Phys. – 1998. – Т. 83. – С. 3560.
5. Lushchik C., Lushchik Ch., Schwartz K., Vasilchenko E., Papaleo R., Sorokin M. V., Volkov A. E., Neumann R., Trautmann C. Mechanisms of radiation damage in alkali halides // Phys. Rev. B. – 2007. – Т. 76. – С. 054114.
6. Russakova A., Maniks J., Schwartz K., Dauletbekova A., Alkilbekov A., Lisitzin V., Zdorovets M. Radiation-induced effects in LiF // IOP Conf. Ser: Mater. Sci. Eng. – 2012. – Т. 38. – С. 012040.
7. Lushchik C., Lushchik Ch., Schwartz K., Vasilchenko E., Karner T., Kudryavtseva I., Isakhanyan V., Shugai A. Radiation-induced processes in alkali halides under swift ion irradiation // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2008. – Т. 266. – С. 2868–2871.
8. Лисицын В. М., Корепанов В. И., Яковлев В. Ю. Влияние радиационного облучения на оптические свойства кристаллов LiF // Russian Physics Journal. – 1997. – Т. 39, №11. – С. 1009–1028.
9. Bradford Y. N., Williams R. T., Faust W. L. Optical absorption in LiF under irradiation // Phys. Rev. Lett. – 1975. – Т. 35, №5. – С. 300–304.
10. Yoshinari T., Iwano H., Hirai M. Optical properties of LiF crystals under high-energy irradiation // J. Phys. Soc. Jap. – 1978. – Т. 45, №3. – С. 936–943.
11. Лисицын В. М., Лисицына Л. А., Сигимов В. И. Исследование спектров поглощения радиационно-облученных кристаллов // Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19, №5. – С. 1495.
12. Лущик С. Б., Лущик А. С. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – Москва: Наука, 1989. – 264 с.
13. Лисицын В. М., Гриценко Б. П., Серикова Г. Н., Штанько В. Ф., Яковлев В. Ю. Влияние радиационного облучения на свойства кристаллов LiF // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20, №9. – С. 2610–2614.
14. Schwartz K. et al. Effect of irradiation parameters on defect aggregation during thermal annealing of LiF irradiated with swift ions and electrons // Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics. – 2010. – Т. 82. – №. 14. – С. 144116.
15. Kuzovkov V. N. et al. Theoretical analysis of the kinetics of low-temperature defect recombination in alkali halide crystals // Low Temperature Physics. – 2016. – Т. 42. – №. 7. – С. 588-593.
16. Popov A. I. et al. Thermal annealing of radiation defects in MgF2 single crystals induced by neutrons at low temperatures // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Т. 480. – С. 16-21.

МРНТИ 29.19.22

П.А. Жанбирбаева¹, Ф.Р. Амет², Б.М. Сәулебек³, Т.М. Сериков⁴

Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан

¹ E-mail: perizat.zhanbirbaeva@mail.ru*² E-mail: farizuwaqa_04@bk.ru³ E-mail: saulebekbbb@mail.ru⁴ E-mail: serikov-timur@mail.ru

**LaFeO₃-ТІҢ ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨҢДЕУ ТЕМПЕРАТУРАСЫНЫҢ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LaFeO₃
EFFECT OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE ON ELECTROTRANSPORT AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF
LaFeO₃**

Аңдатпа. Бұл жұмыста гидротермальды әдіспен синтезделген және 500°C, 600°C, 700°C және 800°C температураларында термиялық өңдеуден өткен лантан ферритінің (LaFeO₃) морфологиялық, электрофизикалық қасиеттері зерттелді. Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), энергодисперсиялық спектроскопия (ЭДС) және элементтік карталау әдістері арқылы материалдың микроқұрылымдық өзгерістері талданды. Термиялық өңдеу температурасының жоғарылауы кристаллиттердің өсуіне, ақаулардың азаюына және электр өткізгіштігінің жоғарылауына ықпал ететіні анықталды. 800°C-та күйдірілген үлгілер ең төменгі кедергіні және бетіне жарық түскен кезде ең жоғары фототок генерациясын көрсететіні анықталды. Алынған нәтижелер LaFeO₃-ты сутегі және күн энергетикасы үшін фотокаталитикалық материал ретінде қолдануға болатындығын көрсетеді.

Түйін сөздер: LaFeO₃, гидротермалды синтез, фотокатализ, морфология, ток тығыздығы.

Аннотация. В данной работе исследованы морфологические, электрофизические свойства феррита лантана (LaFeO₃), синтезированного гидротермальным методом и подвергнутого термической обработке при температурах 500°C, 600°C, 700°C и 800°C. Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и картирования элементов проанализированы микроструктурные изменения материала. Установлено, что повышение температуры термической обработки способствует росту кристаллитов, снижению количества дефектов и увеличению электропроводности. Показано, что образцы, прокаленные при 800°C, демонстрируют наименьшее сопротивление и наилучшую генерацию фототока при освещении поверхности светом. Полученные результаты могут быть пригодны для применения LaFeO₃ в качестве фотокаталитического материала для водородной и солнечной энергетик.

Ключевые слова: LaFeO₃, гидротермальный синтез, фотокатализ, морфология, плотность тока.

Abstract. In this work, the morphological and electrophysical properties of lanthanum ferrite (LaFeO₃) synthesized by the hydrothermal method and subjected to heat treatment at temperatures of 500°C, 600°C, 700°C and 800°C were investigated. Microstructural changes in the material were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and elemental mapping. It has been established that increasing the temperature of heat treatment promotes the growth of crystallites, a reduction in the number of defects and an increase in electrical conductivity. It is shown that samples calcined at 800°C exhibit the lowest resistance and the best photocurrent generation when the surface is illuminated with light. The obtained results can be suitable for the application of LaFeO₃ as a photocatalytic material for hydrogen and solar energy.

Keywords: LaFeO₃, hydrothermal synthesis, photocatalysis, morphology, current density.

Введение. Из-за роста населения на планете возросло и массовое потребление природных ресурсов и выброс вредных отходов. Поэтому, человечество сталкивается с актуальными проблемами устранения загрязнения окружающей среды, в том числе сточные воды и производства чистой энергии в виде «зеленого» водорода [1,2]. Одним из путей решений проблем нейтрализации загрязнений и получения водорода путем расщепления воды является фотокатализ с использованием солнечного излучения [3]. Для этих приложений, к материалам предъявляется ряд требований: высокая поглощательная способность в видимом и УФ диапазоне солнечного излучения, соответствующие энергетические зоны относительно потенциала расщепления воды или загрязняющего вещества, высокая удельная площадь поверхности, химическая и фотокаталитическая стабильность и подходящие электрофизические характеристики [4-6].

В последнее время сложные оксиды со структурой перовскита привлекают значительное внимание из-за их превосходных характеристик в фото/электрокаталитическом расщеплении воды [7,8]. Среди

этих соединений особое внимание уделяется перовскиту LaFeO_3 , поскольку термически стабилен, нетоксичен, обладает превосходными окислительно-восстановительными свойствами [9-11]. Кроме того, ширина запрещенной зоны LaFeO_3 составляет $\sim 2,1$ эВ, что делает его эффективным в видимой области солнечного излучения, а возможность допирования и способность к образованию гетероструктур с другими полупроводниками делают его универсальным материалом для различных фотокаталитических применений. Однако, синтез и различная обработка материала оказывают значительное влияние на его свойства, в том числе и фотоэлектрофизические характеристики.

Фотоэлектрические свойства LaFeO_3 в значительной степени зависят от его микроструктуры. Исследования показали, что уменьшение размеров частиц до нанометрового диапазона приводит к увеличению удельной поверхности и изменению электрической проводимости материала [12]. Кроме того, обработка при повышенных температурах способствует улучшению кристалличности и, как следствие, снижению сопротивления [13]. Данные характеристики могут влиять на способность поглощать видимый свет и генерировать электронно-дырочные пары, которые участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

В настоящей работе приведены результаты исследования сложного оксида со структурой перовскита LaFeO_3 , полученный гидротермальным синтезом, подвергнутый различной температуре отжига на его морфологические и фотоэлектрофизические характеристики.

Материалы и методы исследования. Нитрат лантана ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 99,999 %), нитрат железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\geq 99,95$ %), лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 99 %), стекло с покрытием оксида олова, легированного фтором (FTO, $\sim 13 \Omega/\text{cm}^2$), хлорплатиновая кислота (H_2PtCl_6 ; $\sim 38\%$) и поливиниловый спирт (ПВС) были приобретены у Sigma-Aldrich (США). Йодолит (Z-150) и полимерная пленка (MelotoniX, 25 μm) от Solaronix (Швейцария). Гидроксид аммония (NH_4OH ; 25 %) получен от ТОО «Карагандареактивсбыт».

Перовскит LaFeO_3 был синтезирован методом гидротермального синтеза. Вкратце, 5 ммоль $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5 ммоль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл деионизированной воде с помощью магнитной мешалки. Затем в раствор добавляли 10 ммоль $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. После этого, путем добавления NH_4OH pH раствора доводили до 9 и продолжали перемешивание еще 1 час. Полученную смесь поместили в муфельную печь при температуре 180°C на 12 часов. Затем, полученный калойдный раствор осаждали центрифугированием при 5000 об/мин и промывали деионизированной водой и этанолом. Образованный осадок сушили при 80°C в течение 5 часов. Далее образцы подвергались термической обработке в муфельной печи в течение 6 часов при температурах при 500°C, 600°C, 700°C и 800°C, которые, были обозначены как LFO_500, LFO_600, LFO_700 и LFO_800 соответственно.

Затем образцы наносили на подложки FTO ($15 \Omega/\text{cm}^2$, Sigma-Aldrich, США). Для этого 0,1 г поливинилового спирта растворяли в 5 мл деионизированной воде при 60°C с использованием магнитной мешалки. В полученный раствор добавляли 0,1 г синтезированного перовскита LaFeO_3 и перемешивали при комнатной температуре в течение 10 минут. Затем смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 часа. Готовый раствор наносили на подложки с помощью центрифуги (Ossila Spin Coater) при скорости 3000 об/мин. Для обеспечения стабильности перовскита LaFeO_3 нанесенные покрытия подвергали термической обработке при 450°C в течение 30 минут.

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Tescan MIRA 3LMU; Чехия). Электрофизические характеристики пленок оценивали методом импедансной спектроскопии при амплитуде подаваемого сигнала составляла 15 мВ в диапазоне от 1 МГц до 100 МГц. В качестве противоэлектрода использовали Pt, нанесенный на FTO методом электрохимического осаждения. Electroды склеивали полимерной пленкой. В качестве электролита использовали йодолит. Фотоактивность образцов оценивали путем измерения величины фотоиндуцированного тока при освещенной площади 1 cm^2 в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата/гальваностата CS350 (Corrtest Instruments, Китай). Противоположным электродом служила платиновая фольга, электродом сравнения – Ag/AgCl. Измерения проводились в электролите 0,1 М NaOH в специально изготовленной фотоэлектрохимической ячейке с кварцевым окном. В качестве источника излучения во всех экспериментах использовалась ксеноновая лампа мощностью 300 Вт/см² (Newport, США).

Результаты и их обсуждения. На рисунке 1 представлены СЭМ изображения и ЭДС анализ образцов LaFeO_3 , которые были подвержены термической обработке при температурах 500, 600, 700 и 800 °C. Из рисунков видно, что в результате гидротермального синтеза образуются сферические наночастицы образцов LaFeO_3 . Установлено, что с ростом температуры отжига растут размеры частиц. Так, для

наночастиц LFO_500 средний размер частиц составляет 150 нм, однако частицы агломерированы и визуально выглядят более крупные. Средний размер частиц LFO_800 имеют более крупные частицы, порядка 280 нм и менее агломерированы. Остальные образцы имеют промежуточные значения средних размеров частиц. Рост размеров частиц с увеличением температуры отжига возможно связан достижением точки плавления некоторых элементов и объединению в более крупные частицы.

ЭДС анализ образцов показал присутствие La, Fe и O без значительных примесей (Рисунок 1, II колонна). Отношение La:Fe:O соответствует стехиометрическому составу LaFeO_3 . С повышением температуры прокалики небольшие вариации в содержании кислорода могут быть связаны с образованием кислородных вакансий. Элементное картирование образцов показало равномерное распределение La, Fe и O по всей поверхности (Рисунок 1, III колонна).

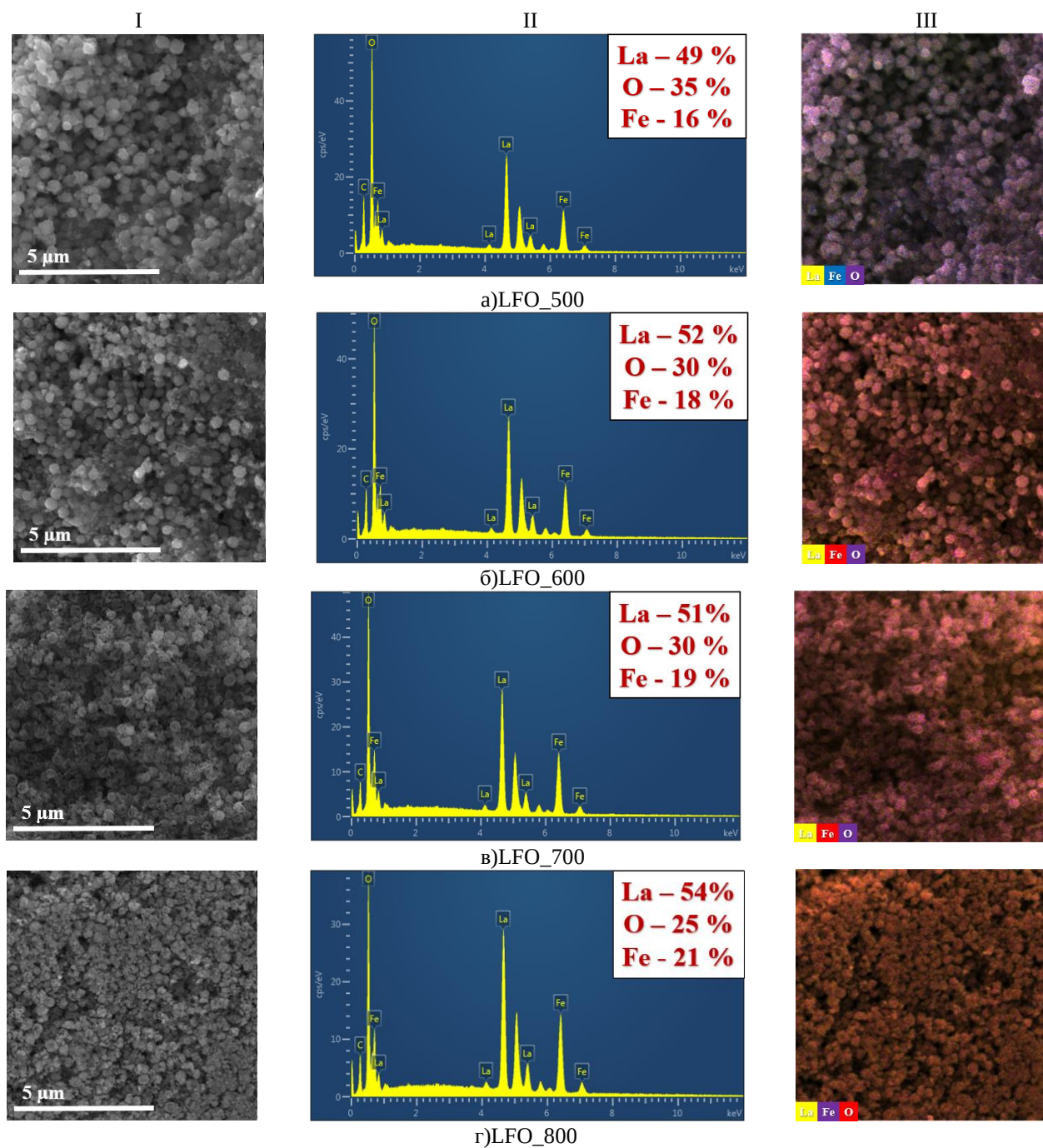


Рисунок 1. СЭМ-изображения, спектры ЭДС анализа и распределение элементов по поверхности перовскита LaFeO_3

На рисунке 2а представлены спектры импеданса LFO_500, LFO_600, LFO_700 и LFO_800. На спектрах представлены зависимости мнимой ($-Z''$) и действительной (Z') частей импеданса. С увеличением температуры отжига наблюдается изменение радиуса дуг на комплексной плоскости, что указывает на влияние термообработки на проводимость материала. Так, для LFO_500 импедансная дуга имеет наибольший радиус, что свидетельствует о высоком сопротивлении переносу заряда. Это может быть связано с недостаточно развитой кристалличностью и наличием структурных дефектов, снижающих проводимость [11]. Самые низкие значения сопротивления принадлежат образцу LFO_800, демонстрирует самую низкую дугу импеданса по сравнению с другими образцами.

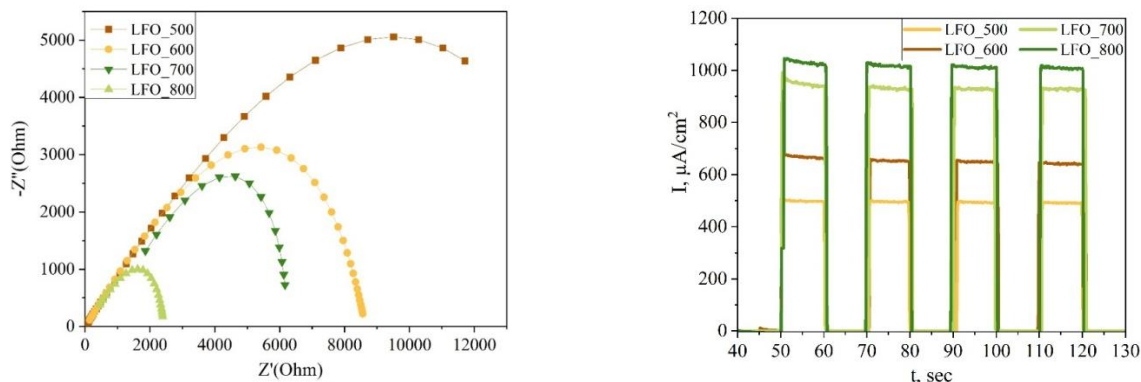


Рисунок 2. Спектры импеданса (а) и плотность генерируемого фототока пленок (б), образованных перовскитом LaFeO_3 отожженных при различной температуре

Плотность генерируемого фототока пленок оценивалась по реакции на солнечное излучение, который прерывался 10-секундным включением-выключением, как показано на рисунке 2б. Образцы демонстрируют хорошую стабильность в указанном временном интервале. Плотность фототока практически равна нулю при выключении света и мгновенно возрастает при его включении. Как показано на рисунке, повышение температуры термообработки приводит к увеличению фототока. Для образцов LFO_500, LFO_600, LFO_700 и LFO_800 плотность фототока составляет 512, 685, 980 и 1055 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ соответственно. Разность в плотности тока может быть связана с недостаточной кристалличностью и наличием дефектов, способствующих более быстрой рекомбинации носителей заряда. Кроме того, воздействие более высокой температуры может привести к спеканию частиц, улучшая связь между частицами, способствуя перемещению свободных носителей заряда между ними. Полученные результаты демонстрируют, что структурная оптимизация LaFeO_3 посредством термической обработки является эффективным методом контроля морфологических изменений формируемых частиц LaFeO_3 и его фотоэлектрических характеристик.

Заключение. В данной работе исследовано влияние температуры термической обработки на морфологию и фотоэлектрические характеристики LaFeO_3 , полученных методом гидротермального синтеза. Проведенные исследования с использованием СЭМ, ЭДС и картирования элементов показали, что повышение температуры термической обработки способствует укрупнению частиц, улучшению кристалличности и равномерности распределения элементов. Методом импедансной спектроскопии установлено, значительное снижение сопротивления и генерация фототока наблюдаются у образца, прокаленного при 800°C , что свидетельствует об улучшении электропроводности. Рост и возможность контроля фотоэлектропроводности LFO_800 делает его перспективным материалом для применения в различных области, таких как фотокаталитическая очистки и расщепления воды и солнечная энергетика.

Благодарности. Работа выполнена в рамках гранта Комитета науки Министерства науки высшего образования Республики Казахстан AP23487860.

Список литературы

1. Chen P., Ong W.J., Shi Z., Zhao X., Li N. Pb-based halide perovskites: recent advances in photo(electro)catalytic applications and looking beyond // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Vol.30. – P.1909667.
2. Zhang W., Yin J.-R., Tang X.-Q., Zhang P., Ding Y.-H. Density functional theory studies on the structural and physical properties of Cu-doped anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface // *Physica E*. – 2017. – Vol.85. – P.259–263.
3. Cheng G., Tan X., Song X., Chen X., Dai W., Yuan R., Fu X. Visible light assisted thermocatalytic reaction of $\text{CO} + \text{NO}$ over Pd/LaFeO_3 // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Vol.251. – P.130–142.

4. Li L., Xu J. Rare earth perovskite modified cobalt disulfide catalysts controlled by reaction solvent synthesis to form a p-n heterojunction // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol.505. – P.143937.
 5. Chen Z., Fan T., Zhang Q., He J., Fan H., Sun Y., Yi X., Li J. Interface engineering: Surface hydrophilic regulation of LaFeO₃ towards enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol.536. – P.105–111.
 6. Li S.D., Guo M.L., Wang X.H., Gao K. Fabrication and photocatalytic activity of LaFeO₃ ribbon-like nanofibers // *Journal of the Chinese chemical society* – 2020. – Vol.67 – P.990-997.
 7. Son M., Seo H., Watanabe M., Shiratani M., Ishihara T. Characteristics of crystalline sputtered LaFeO₃ thin film for photoelectrochemical water splitting photocathode // *Nanoscale*. – 2020. – Vol.12. – P. 9653-9660
 8. Humayun M., Ullah H., Usman M., Habibi-Yangjeh A., Tahir A.-A., Wang C., Luo W. Perovskite-type lanthanum ferrite based photocatalysts: Preparation, properties, and applications // *Journal of Energy Chemistry*. – 2022. – Vol.66. – P.314–338.
 9. Shi J., Chang Y., Tang Y., Wang X., Wang X., Zhang X., Cao J. Hydrogenated LaFeO₃ with oxygen vacancies for Enhanced Visible light photocatalytic performance // *Ceramics International*. – 2020. – Vol.46. – P.5315-5322.
 10. Zhanbirbayeva P.A., Baltabekov A.S., Kayumova A.S., Kuanyshbekova A.B., Adambay T.N., Serikov T.M. Effect of annealing duration on photocatalytic properties of LaFeO₃ perovskite // *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2024. – Vol.21, №3(49). – P.99-107.
 11. Pidburnyi M., Zanca B., Coppex C., Jimenez-Villegas S., Thangadurai V. A Review on Perovskite-Type LaFeO₃ Based Electrodes for CO₂ Reduction in Solid Oxide Electrolysis Cells: Current Understanding of Structure–Functional Property Relationships // [Chemistry of Materials](#). – 2022. – Vol.33, P.4249–4268
 12. Huang X., Zhao G., Wang G., Irvine J. Synthesis and Applications of Nanoporous Perovskite Metal Oxides // *Chemical Science*. – 2018. – Vol.9. – P. 3623-3637.
- Zainullina V.M., Korotin M. A., Kozhevnikov V. L. Electronic properties of disordered perovskite-like ferrites: Coherent potential approach // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2020. – Vol.60. – 100284

XFTA 44.01.05

М.Қ. Оразғазинов, А.Т. Байдилдина, Н.С. Қаблбек

Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

E-mail: orazgazinov98@gmail.com

**ВЫСОКОВЛАЖНОЕ УГОЛЬНОЕ ТОПЛИВО: БУДУЩЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ
АШАЖОҒАРЫ ЫЛҒАЛДЫ КӨМІР ОТЫНЫ: ЖЫЛУ ЭНЕРГЕТИКАСЫНДА ПАЙДАЛАҢУ БОЛАШАҒЫ
HIGH-MOIST COAL FUEL: THE FUTURE OF THERMAL ENERGY USE**

***Андағна.** Жылумен жабдықтау жүйесінің проблемаларын шешу мақсатында Өскемен қаласының мысалында тиімділігі төмен қазандықтардың орнына жаңа қазандықтар салудан бас тартуға мүмкіндік беретін Өскемен ЖЭО жылуы генерациялау жобасы ұсынылады. Аталған жобаны іске асыру шеңберінде негізгі шаң-көмір отынымен бірге су-көмір отынын жасуды ішінара пайдалану ұсынылады. Мұндай техникалық шешім айтарлықтай экономикалық нәтиже алуға және ЖЭО-ның экологиялық қауіпсіздігін арттыруға мүмкіндік береді, бұл ретте қазандық агрегаттарының жылу балансына әсер етпейді және оларды қайта жаңартуды талап етпейді.*

***Түйінді сөздер:** энергия тиімділігі, көмір, экология, су көмір отыны, су көмір суспензиясы, көмір дайындау қалдықтары.*

Өскемен қаласы ірі әкімшілік, өнеркәсіптік, мәдени орталық болып табылады. Түсті металлургия, ЖЭО және автомобиль шығарындылары белсенді жұмыс істейтін кәсіпорындар аясында қаланың экологиялық мәселелерінің деңгейі де өсуде. Өскемен қаласының қоршаған ортасының жай-күйі маңызды мәселе болып табылады. Негізгі экологиялық проблемаларға химиялық заттардың атмосфераға шығарындылары, түсті металлургия кәсіпорындарынан шығатын қалдықтар және автокөліктің пайдаланылған газдары жатады.

Облыс орталығы атмосфераның ластану деңгейі неғұрлым жоғары ауа сапасының индексі бойынша Қазақстанның он қаласының қатарына кіреді. Ауа жағдайының нашарлауы нәтижесінде халық тыныс алу мүшелерінің ауруларынан зардап шегеді және орташа алғанда аурулардың саны жылына 7-10% -ға өседі. Бұл тек Өскемен қаласының ғана емес, сондай-ақ кәсіпорындардан шығарындылар белсенді таралатын жақын маңдағы аудандардың мәселесі. Негізгі ластаушы заттарға мыналар жатады: көміртек оксиді, азот диоксиді, формальдегид, күкірт диоксиді, хлор, фторлы және хлорлы сутегі [1].

Ластанудың басты көздері: өлшенген бөлшектер (шаң), өлшенген PM10 бөлшектері, күкірт диоксиді, көміртек оксиді, азот диоксиді, күкіртті сутек, фенол.

Источники загрязнения атмосферы



Рис. 1. Источники загрязнения атмосферы

1-сурет. Атмосфераны ластау көздері

Қазіргі уақытта Қазақстанда мемлекеттің энергетикалық және экономикалық қауіпсіздігін қамтамасыз етудегі көмірдің рөлі мен орны қайта қарастырылуда. Бұл ретте елдің отын теңгеріміндегі көмір үлесінің ұлғаюы терең энергетикалық дағдарыстардың туындауынан қорғаудың тұрақтандырушы факторы болып табылады. Алайда көмір отынын пайдалану кезінде туындайтын экологиялық мәселелер жаңа экологиялық таза көмір технологияларын әзірлеуді және енгізуді талап етеді. Осыған байланысты көмірді суспензиялық көмір отыны (бұдан әрі - СКО) түрінде пайдалану перспективалы болып

табылады. СКО-ң енгізу энергетикалық және материалдық ресурстарды, сондай-ақ қоршаған ортаны сақтауды қамтамасыз етеді. Бұдан басқа, СКО-ды қолдану көмір өндіру және көмір өңдеу кәсіпорындарының жұқа көмір шламдарын кәдеге жаратудың неғұрлым тиімді және экологиялық таза әдісі болып табылады.

Отында жұқа көмір бөлшектерінің және сұйық фазаның - судың болуы, сондай-ақ басқа сұйық отындарға қатысты жоғары тұтқырлығы СКО-ның негізгі ерекшелік сипаттамалары болып табылады. Көрсетілген ерекшеліктер отынның қажетті толық жануын және шығатын газдардағы ең аз ықтимал зиянды шығарындыларды қамтамасыз етуге тиіс СКО-ды жағудың тиімді технологиясын таңдау кезінде шешуші болып табылады. Қазіргі уақытта, әдетте, көмірді жағудың тиімділігі төмен қабаттық тәсілі пайдаланылатын шағын және орта қуатты қазандықтарда СКО қолдану кезінде осы проблема ерекше өткір болып отыр. Бұл ретте отынның механикалық жетіспеушілігі 20-дан 60% -ға дейін құрайды [2].

СКО көршілес Ресей мен Қытайда, сондай-ақ Жапония мен АҚШ-та табысты пайдаланылатын экологиялық таза және үнемді отын болып табылады.

Өткен ғасырдың 60-70-жылдарында гидро өндіруді дамытатын көмір өндіруші елдерде орасан көлемде ілгектер мен «қалдықтар» жинақталды. Оларды қолдану тәсілін табу қажет болды. Көмірді пешке тиеу алдында оны сулаудың ескі әдісін пайдалану ұсынылды. Осылайша технология пайда болды, жанып жатқан форсункаға сулы-дисперсиялық қоспа түріндегі көмір 1 мың градус температурада жанады. Бұл ретте қыздырылған будың қатысуымен жанғыш газдар бөледі.

Жаңа технологияның алғашқы эксперименттері керемет нәтиже берді: азот диоксиді мен күкірт диоксидінің шығарындылары бірнеше есе азайды, бір гигакалорияға шакқандағы шығындар азайды, керісінше, жанармайдың іс жүзінде толық жануынан жабдықтың ұзақ мерзімге төзімділігі артты. Құрғақ көмір шаңының жарылыс қаупі нөлге дейін төмендеді.

АҚШ-та 2010 жылдан бастап жалпы қаржыландыру көлемі 6 миллиард доллар болатын «Таза көмір» бағдарламасы шеңберінде көмірдің сортына байланысты күрделі қоспалары бар ондаған суспензиялар патенттелді. 2001 жылы Қытайда 2 миллион тоннадан астам СКО өндірілді және 2020 жылға қарай мемлекеттің жоспарларына сәйкес бұл сан 100 миллион тоннаға жетуі тиіс. Ресейде қазандықтар «нөлдік» кезеңнің басынан бастап СКО-на көше бастады. Мысалы, Кемерово облысының Белов қаласында тау-кен шахта жабдықтары зауытының қазандығын мазуттан жаңа отынға ауыстыру алғашқы 20 күн ішінде 1 миллион рубльді үнемдеді [3].

Әлемдегі көмір қоры басқа көмірсутекті отын қорынан бірнеше есе асып түседі. Сонымен бірге көмір өндіруден бастап өртеуге дейінгі өмірінің барлық кезеңдерінде отынның ең «лас» түрі болып қала береді. Көмір өндірілгеннен кейін жер беті үлкен эрозияға ұшырайды және оны қалпына келтіру үшін елеулі күш-жігер талап етіледі. Қазіргі уақытта іс жүзінде барлық өндірілген көмір бастапқы қайта өңдеу кезінде сұрыптауға және байытуға ұшырайды, соның нәтижесінде ылғалдылығы мен күлі жоғары ұсақ көмір фракцияларының (септігінің, көмір шламдарының) үлкен көлемі түзіледі. Мұндай көмір қалдықтарын дәстүрлі технологиялар бойынша энергетикалық пайдалану үшін оларды сусыздандыруды жүзеге асыру қажет. Алайда суланған көмір шламдарын термиялық кептіру экономикалық жағынан ақталмаған. Байыту фабрикаларында көмірді байыту көбінесе «дымқыл» технологияларды пайдалана отырып жүргізіледі және байытылғаннан кейін қатты суланған ұсақ дисперсті қалдықтардың (кектер) орасан зор көлемі қалады, олар кейде құрамында 50% -ға дейін көміртегі бар және олар үшін көмірді жағудың дәстүрлі технологиялары қолданылмайды. Нәтижесінде қалдықтар табиғатқа шығарылады. Қазандықтарда жағу кезінде көмір әрқашан 100% пайдаланылмайды, ал жағу үрдісі қоршаған кеңістікке зиянды шығарындылармен қоса жүреді.

Осылайша, отынның неғұрлым қымбат басқа да түрлерін ауыстыруға, сапасы төмен көмір мен қалдықтарды пайдалануға мүмкіндік беретін отынның барынша толық жануы мүмкін және табиғатқа ең аз әсер ететін көмірді жағу технологиялары қажет.

Көмір қалдықтары мен төмен сортты көмірді пайдаланудың перспективалы тәсілдерінің бірі көмір суспензиясы (бұдан әрі - СКС) түріндегі көмірді жағу технологиясын қолдану болып табылады.

Түрлі көмірден жасалған СКО-ның қасиеттерін, оларды дайындау, сақтау, тасымалдау және жағу тәсілдерін зерттеу өткен ғасырдың 50-жылдарынан бастап жүргізіледі. СКО- технологияның қатты отынды жағудың басқа тәсілдерімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтары бар екені көрсетілді: жарылыс-өрт қауіпсіздігі; құбыр арқылы тасымалдау мүмкіндігі; отындардың (төмен сортты көмір, тақтатаас, көмір шламдары және көмір байыту қалдықтары) кең гаммасын жағу мүмкіндігі; жанғыш массаның жану дәрежесінің жоғары болуы (95-97%); қазандықтың жоғары ПӘК (82-85%); отын жағылғаннан кейінгі күл - құрылыс материалдары үшін дайын өнім; жоғары экологиялық сипаттамалары (көмір тозаңы, күл, NO_x, CO...).

Соңғы жылдары әлемде ең алдымен мазут және басқа энергия көздері бағасының өсуімен және қоршаған кеңістіктің экологиясы бойынша талаптардың өсуімен шартталған СКО-на қызығушылық қайта оянды.

Қазіргі уақытта Қытайда СКО технологиясында айтарлықтай жетістіктер бар. Қытайда СКО-ның дайындау технологиясы - дәстүрлі және пластификаторлардың қатысуымен шар және діріл диірмендерінде көмірді дымқыл ұнтақтау комбинациясынан тұрады. Өз жылу энергетикасында СКО пайдаланумен қатар Қытай оны танкерлермен Жапонияға шығарады. Дегенмен, белгілі бір жетістіктерге қарамастан, СКО технологиясын қазіргі уақытта аяқталған деп айтуға болмайды. СКО дайындау және жағу әдістері бойынша да, оларды іс жүзінде іске асыру бойынша да бірқатар мәселелер шешілмеген күйінде қалып отыр [4].

Халықаралық энергетикалық агенттіктің мәліметтеріне сәйкес, қазіргі уақытта әлем бұрынғыдан да көп көмір жағады. Көмірді әлемдік тұтыну 2007 жылғы 3480 млн. тоннадан 2013 жылы 3887 млн. тоннаға дейін 15% -дан астам ұлғайды, бұл жылына орта есеппен 1,8% -ды құрайды. Әлемдік экономиканың қазіргі заманғы өсуі мен саяси факторларды ескере отырып, бұл көрсеткіштер қарқынды түрде ұлғаюда, өйткені жылу электр станциялары әлі де әр түрлі елдердің энергия жүйелерінің негізін құрайды.

Қазіргі уақытта су көмірі мен орган көмірі суспензияларының тұтану және жану процестері, осындай отындарды дайындау мәселелері, сондай-ақ экономикалық және экологиялық сипаттамалары жеткілікті түрде жақсы зерделенген.

СКО негізінен табиғи газ бен мазутқа балама ретінде жылу өндіретін объектілерде пайдалануға арналған. Ол жылу және электр энергиясын өндіру кезіндегі шығындарды айтарлықтай қысқартуға мүмкіндік береді [5].

Бүгінде Өскемен ЖЭО-да бірқатар кемшіліктері бар көмір пайдаланылады:

1) көмірді жағу кезінде қазан оттығы қожданады, сондай-ақ атмосфераға зиянды шығарындылардың көп мөлшері түзіледі;

2) көмір отынының бағасы үздіксіз өседі.

СКО - ұсақталған көмірді (60-70%), суды (29-39%) және пластификаторды (1%) араластыру арқылы алынатын сұйық отын.

СКО үшін мынадай қасиеттер тән:

1) тұтану температурасы - 800-850 ° С;

2) жану температурасы - 950-1150 ° С;

3) жылу шығару қабілеті - 3700-4700 ккал/кг (15,5-19,7 МДж/кг);

4) көміртегінің жану дәрежесі - 99% астам.

СКО мынадай артықшылықтарға ие:

1) СКО нысанындағы көмірді жағу көмірді жағумен салыстырғанда азот тотықтарының шығарындыларын 35-40% -ға төмендетеді;

2) СКО құрамындағы көмірдің механикалық жанбауы 1% -дан аспайды, бұл атмосфераға қождың шығарылуын болдырмайды;

3) СКО-ның жану температуралық режимі тозаң көмірімен жағуға тән қазандықтың қождануын 30-50% -ға төмендетеді;

4) кездейсоқ төгілген кезде өндіріс пен пайдаланудың барлық сатыларында экологиялық қауіпсіз отын қоршаған ортаға зиян келтірмейді, өрт және жарылыс қауіпсіз;

5) СКО-ның жағудан болған күл құрамында 3% -дан аспайтын жанбаған көміртегі бар және бетон толтырғыш ретінде пайдаланылуы мүмкін.

СКО-ның өндіру үрдісі үш негізгі кезеңнен тұрады:

1) 3-12 мм фракция мөлшеріне дейін алдын ала ұсақтау. Шикізат ретінде ұсақ фракциялы көмір шламын пайдаланған кезде бұл сатыны алып тастауға болады;

2) шар диірмендерде < 3-150 мкм фракцияға дейін ылғалды тарту. СКО-ның өндірудің осы сатысы негізгі болып табылады, өйткені СКО-ның одан арғы сипаттамалары (тұтқырлығы мен тұрақтылығы) тартудың сапасы мен жіңішкелігіне байланысты болады;

3) гомогендеу. Бұл кезеңде көмір бөлшектерінің суспензия ішінде біркелкі бөлінбеуі жойылады, пластификаторлар мен тұрақтандырғыштар қосылады. Үшінші кезеңде СКО қажетті гомогендік қасиеттерге ие болады.



2-сурет. СКО-ның өндіру кезеңдері

Айта кету керек, 2009 жылы алғаш рет ылғалды тарту және гомогенизациялау кезеңдері біріктірілген және бір уақытта жүзеге асырылатын құрылғы іске асырылды (ылғалды тартудың гидроударлы торабы) [6].

Осылайша, СКО өндіру және жағу технологиясын енгізу Қазақстанның энергетикалық саласының алдында тұрған бірінші кезектегі міндеттердің бірі болып табылады, оны шешу импортталатын энергия көздерінің үлесін төмендетуге ғана емес, сонымен қатар атмосфералық ауаға ластаушы заттардың шығарындыларын айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді.

Әдебиеттер тізімі:

- 1) Зардинова К.Р. особенности антропогенного влияния на г. Усть-Каменогорск // Международный научный журнал «Вестник науки» № 10 (79) Том 3. октябрь 2024 г. С. 1161-1169.
 - 2) Жумадилова А. Использование водоугольного топлива на ТЭЦ-3 в г. Астане // = Материалы Республиканской научно- теоретической конференции «Сейфуллинские чтения – 9: новый вектор развития высшего образования и науки» посвященная дню Первого Президента Республики Казахстан. – 2013. – Т.1, ч.2 – С. 46
 - 3) <https://www.caravan.kz/news/ideya-vnedreniya-v-kazakhstane-vodnougolnogo-topliva-poterpela-fiasko-410389/>
 - 4) Алексеенко С.В., Мальцев Л.И., Кравченко И.В., Дектерев А.А., Кузнецов В.А. Обзор работ по приготовлению водоугольного топлива и его сжиганию в котлах // Горение и плазмохимия. - 2021. - Т. 4. - № 4. - С. 265–277.
 - 5) Хондошко, Ю. В. Способы получения водоугольного топлива // Энергетика: управление, качество и эффективность использования энергоресурсов: Сборник трудов X Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Благовещенск, 24–25 ноября 2022 года. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2022. – С. 236-238.
- Зыкин, И. Ю., Соколова М. С. Исследование возможности использования водоугольного топлива в котлах ТЭЦ ММК / И. Ю. Зыкин, // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения - 2020 : сборник научных трудов, Екатеринбург, 14–18 декабря 2020 года / Министерство науки и высшего образования РФ, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Уральский энергетический институт. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2021. – С. 83-86

XFTA 44.31.01

Б.Е. Нұрмұхамет, А.М. Акаев

Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

E-mail: AAkayev@edu.ektu.kz

**ЖЫЛУ ЭЛЕКТР СТАНЦИЯЛАРЫНЫҢ АЙНЫМАЛЫ МЕХАНИЗМДЕРІНДЕ ДІРІЛДІ ӘРТҮРЛІ ӘДІСТЕРМЕН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРАЦИИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ В ПЕРЕМЕННЫХ МЕХАНИЗМАХ ТЕПЛОВЫХ
ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
STUDY OF VIBRATION IN VARIABLE MECHANISMS OF THERMAL POWER PLANTS BY VARIOUS METHODS**

***Аннотация.** Жылу электр станцияларының (ЖЭС) айналымы механизмінің дірілі олардың жұмыс істеуіне, сенімділігіне және қауіпсіздігіне әсер ететін маңызды фактор болып табылады. Бұл мақалада дірілді зерттеудің дәстүрлі және заманауи цифрлық әдістері қарастырылады. Әр әдістің артықшылықтары мен кемшіліктеріне талдау жүргізіліп, оларды қолдану бойынша ұсыныстар берілген. Сонымен қатар дірілдің негізгі көздері, олардың жабдыққа әсері және күресу жолдары сипатталған. Дірілді бақылаудың интеллектуалды жүйелерін ЖЭС-ке енгізу перспективаларына ерекше назар аударылған.*

***Түйін сөздер:** діріл, жылу электр станциясы, спектралдық талдау, цифрлық әдістер, машиналық оқыту, Заттар интернеті.*

***Кіріспе.** Жылу электр станциялары энергиямен қамтамасыз етуде негізгі рөл атқарады, ал олардың сенімді жұмысы турбиналар, генераторлар және сорғылар сияқты айналымы механизмдермен тікелей байланысты. Бұл механизмдердің ұзақ қызмет етуіне әсер ететін негізгі факторлардың бірі – діріл. Дірілдік процестерді зерттеу ақауларды дер кезінде анықтап, апаттық жағдайларды алдын алуға мүмкіндік береді және жалпы тиімділікті арттырады. Діріл механикалық ақаулардан, теңгерімсіздіктен, бөлшектердің тозуынан, сондай-ақ жұмыс ортасының жабдық элементтерімен әрекеттесуінен туындауы мүмкін. Технологияның дамуы диагностикада заманауи әдістерді қолдануға мүмкіндік береді, бұл бақылау мен болжамның дәлдігін едәуір арттырады.*

Өзектілік

ЖЭС-тегі энергетикалық жабдықтың дірілі келесі себептер бойынша өзекті мәселе болып қала береді:

– Дірілдік тербелістер құрылымдардың шаршауынан болатын зақымға әкеліп, жабдықтың қызмет ету мерзімін қысқартады [2, 35–40 б.; 9, 64–68 б.].

– Дірілдің дер кезінде анықталмауы апаттарға және экономикалық шығындарға алып келеді.

– Диагностиканың заманауи әдістері ықтимал ақауларды болжауға және оларды алдын алуға мүмкіндік береді.

Сондықтан дірілді талдау әдістерін зерттеу және ең тиімді тәсілдерді таңдау ЖЭС қауіпсіздігі мен үздіксіз жұмысын қамтамасыз етуде маңызды рөл атқарады.

Дірілдің пайда болу себептері

ЖЭС жабдықтарындағы діріл құрылымдық ерекшеліктерге, технологиялық процестерге және пайдалану жағдайларына байланысты туындайды. Дірілдің негізгі көздері [8, 101–105 б.; 3, 44–50 б.]:

- Массаның біркелкі бөлінбеуінен туындайтын ротор теңгерімсіздігі;
- Подшипниктердің тозуы мен зақымдануы, жүктеме мен тұрақсыздықтың жоғарылауына әкеледі;
- Біліктердің бір-біріне сәйкес келмеуі, қосымша механикалық жүктемелерді тудырады;
- Резонанстық құбылыстар – діріл жиілігі жүйенің табиғи жиіліктерімен сәйкес келеді;
- Жұмыс ортасындағы турбуленттік процестер;
- Бекітпе қосылыстардың әлсіреуі.



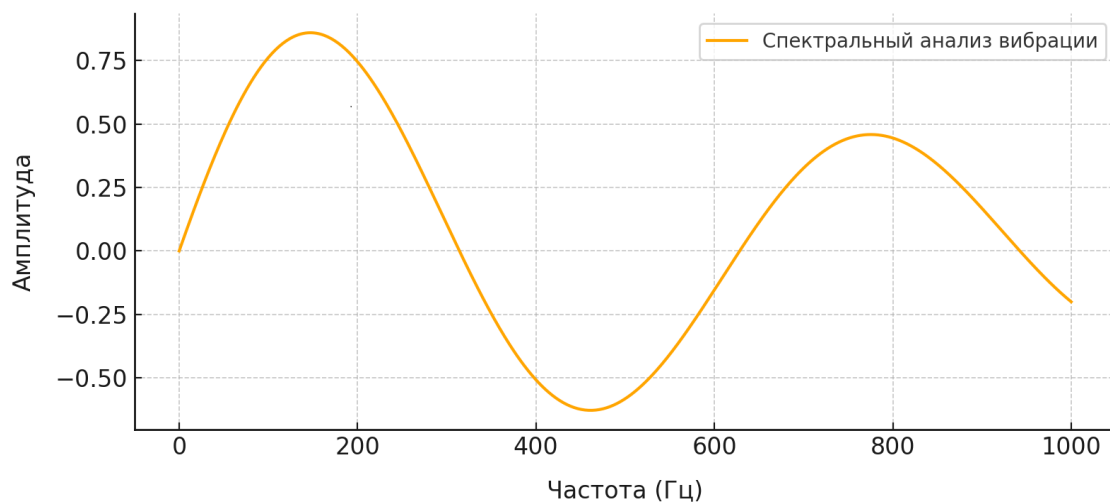
1-сурет. Сорғы дөңгелегіндегі діріл салдары

Дірілді зерттеу әдістері

Айналмалы механизмдердің дірілін зерттеудің әртүрлі әдістері бар, оларды шартты түрде дәстүрлі және заманауи цифрлық деп бөлуге болады [2, 52–59 б.; 8, 113–117 б.].

1. Дәстүрлі әдістер:

- Діріл өлшеуіштер арқылы тербеліс амплитудасы мен жиілігін өлшеу;
- Спектралдық талдау; вибрациялық сигналдардың жиілік спектрін талдау арқылы ақауларды анықтау;
- Соққы әсері әдісі: құрылымдардың меншікті жиіліктерін анықтау үшін қолданылады;
- Статистикалық мәліметтерге негізделген діріл талдауы: механизмдердің жұмысындағы ауытқуларды анықтауға мүмкіндік береді.



2-сурет. Механизмдер дірілін спектралдық талдауы

2. Заманауи цифрлық әдістер:

- Лазерлік интерферометрия; байланыссыз әрекеттесу арқылы өлшеулердің жоғары дәлдігін қамтамасыз етеді;
- Ақырғы элементтер әдісімен модельдеу: механизмдердің вибрациялық сипаттамаларын жобалау кезеңінде болжауға мүмкіндік береді;
- Жасанды нейрондық желілер мен машиналық оқыту: болжаушы талдау мен ақауларды автоматты диагностикалау үшін қолданылады;
- Нақты уақыттағы бақылау жүйелері: ауытқуларды жедел анықтап, жоюға жол ашады.

ЖЭС жабдықтарына дірілдің әсері

Дірілдің ұзақ уақыт әсері жабдықтың тозуын жеделдетіп қызмет ету мерзімін қысқартады. Негізгі салдары [3, 86–90-б.; 9, 97–100-б.]:

- Подшипниктер мен тығыздағыштардың зақымдануы;
- Бекіткіш элементтер мен қосылыстардың бұзылуы;
- Теңгерімсіздік пен механизмдердің қызып кетуі;
- ПӘКтің төмендеуіне байланысты энергия шығынының артуы;
- Құрылым элементтерінің бұзылуына байланысты апат жағдайлардың көбеюі.

Дірілмен күресу әдістері

Діріл мен оның салдарын азайту үшін келесі әдістер қолданылады [2, 198–202 б.; 3, 112–115 б.]:

- Роторларды теңгеру және массасын реттеу;
- Резонанстық құбылыстардың алдын алу үшін құрылымдық элементтерді күшейту;
- Подшипниктегі үйкелісті азайту мақсатында майлау жүйелерін оңтайландыру;
- Артық дірілді сіңіру үшін демпферлік материалдарды қолдану;
- Кері байланысқа негізделген белсенді діріл бақылау жүйелерін енгізу.

Дірілді диагностикалауды дамытудың болашағы

Дірілді диагностикалау болашағы инновациялық технологияларды енгізумен тығыз байланысты [7, 301–305-б.], олардың қатарына мыналар жатады:

- Деректерді автоматты түрде жинау және талдау үшін Заттар интернетін (Internet of Things) енгізу;
- Ақауларды болжауға арналған интеллектуалды алгоритмдерді әзірлеу;
- Діріл процестерін нақты уақытта модельдеу үшін цифрлық егіздерді пайдалану;
- Қиын жететін жерлердегі жабдықты диагностикалау мақсатында роботтар мен ұшқышсыз ұшу аппараттарын пайдалану.

Бұл шешімдерді іске асыру келесідей мүмкіндіктер береді:

- Апаттылық деңгейін төмендетіп, жабдықтың қызмет ету мерзімін ұзарту;
- Жөндеу және қызмет көрсету шығындарын азайту;
- ЖЭО жұмысының тиімділігін арттырып, энергиямен қамтудың сапасын жақсарту.

Бұл шаралар Қазақстан үшін ерекше маңызды, себебі елдегі электр энергиясының едәуір бөлігі жылу электр станцияларында өндіріледі.

1-кесте. Негізгі параметрлер бойынша әртүрлі әдістерді салыстыру

Диагностика әдісі	Артықшылықтары	Кемшіліктері
Уақыттық сипаттамаларды талдау	Қарапайымдылығы, қолжетімділігі	Диагностикалық мүмкіндіктерінің шектеулі болуы
Спектралдық талдау	Ақауларды жоғары дәлдікпен анықтау	Сигналдарды сапалы өңдеуді қажет етеді
Вейвлет-түрлендіру	Күрделі сигналдар үшін тиімді	Есептеу күрделілігі жоғары
Машиналық оқыту	Ақауларды болжау мүмкіндігі	Көп көлемдегі деректер негізінде оқытуды талап етеді

Зерттеу нәтижелері спектралдық талдау дірілді диагностикалаудың ең кең таралған әдісі болып қалатынын көрсетті, алайда заманауи машиналық оқыту алгоритмдері жабдықтың істен шығуын болжау дәлдігін арттыруға мүмкіндік береді.

Қорытынды. ЖЭО-дағы айналмалы механизмдердің дірілін зерттеу — олардың сенімділігі мен қауіпсіздігін қамтамасыз етудегі маңызды ғылыми-техникалық міндет болып табылады. Қазіргі цифрлық талдау әдістері ақауларды анықтау мен болжаудың дәлдігін едәуір жақсартады, бұл оларды одан әрі зерттеуге келешегі бар бағыт ретінде қарастыруға жол ашады. Дірілдік процестерді диагностикалау саласында жасанды интеллект, машиналық оқыту және Заттар интернеті технологияларын қолдану жөндеу шығындарын оңтайландырып, жылу электр станцияларының жалпы жұмыс тиімділігін арттыруға ықпал етеді.

Әдебиеттер тізімі

1. ГОСТ 31294-2005. Вибрация. Общие требования к методам измерения, оценки и мониторинга.
2. Жакиев Ж.К., Алиев С.А. Диагностика и надежность энергетического оборудования: учебное пособие. – Алматы: КазНТУ, 2019. – 246 с.
3. Сеитов Б.Ш. Эксплуатация и техническое обслуживание турбинного оборудования ТЭС. – Алматы: Энергоуниверситет, 2018. – 210 с.
4. СТ РК ISO 10816-1-2014. Вибрация. Контроль вибрации машин. Часть 1. Общие положения. – Астана: Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан, 2014. – 15 с.
5. СТ РК IEC 60034-14-2016. Электрические машины вращающиеся. Часть 14. Механическая вибрация машин с высотой оси от 56 мм и выше. – Астана: КТРМ МИНТ РК, 2016. – 24 с.
6. Правила технической эксплуатации электростанций и сетей Республики Казахстан. – Утв. приказом Министра энергетики РК от 28 декабря 2015 года № 998. – Астана: Министерство энергетики РК, 2015. – 126 с.
7. Иванов В.В., Чернов А.В. Диагностика и надежность машин: учебник. – М.: Машиностроение, 2019. – 320 с.
8. Кузнецов И.Н., Петрова Л.С. Методы вибродиагностики оборудования: теория и практика. – СПб.: Профессия, 2016. – 272 с.
9. Котельников Е.А. Техническая диагностика оборудования тепловых электростанций. – М.: Энергия, 2018. – 240 с.
10. Гусев С.И. Метод конечных элементов в инженерных расчетах. – М.: Солон-Пресс, 2020. – 256 с.

МРНТИ 44.33.31

К. Назаров

Лаборатория нейтронной физики, РГП Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан

E-mail: quanysh@list.ru

**ВВР-К РЕАКТОРЫНЫҢ НЕЙТРОНДЫҚ СӘУЛЕЛЕРІНДЕГІ ТӘЖІРІБЕЛІК ҚОНДЫРҒЫЛАР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
УСТАНОВКИ НА НЕЙТРОННЫХ ПУЧКАХ РЕАКТОРА ВВР-К
EXPERIMENTAL INSTALLATIONS ON NEUTRON BEAMS OF THE VVR-K REACTOR**

Реактор ВВР-К (ИЯФ МЭ РК) является водо-водяным реактором бассейнового типа, который был введен в эксплуатацию в 1967 году. Номинальная мощность 6 МВт. Реактор имеет 10 горизонтальных каналов для проведения нейтронных исследований в области конденсированных сред и ядерной физики.

В данном докладе будет представлен обзор текущего состояния комплекса спектрометров на выведенных пучках нейтронов на реакторе ВВР-К, который в настоящее время включает в себя 3 установки: АРМАН – установка нейтронной рефлектометрии с вертикальной геометрией образца, ТИТАН – установка нейтронной радиографии и томографии для исследования внутренней структуры образца, АГАВА – установка нейтронной радиографии для радиоактивных материалов, НАА – установка нейтрон-активационного анализа. В данное время ведутся работы по созданию новой установки нейтронной порошковой дифракции. Также будут рассмотрены важнейшие методические результаты развития комплекса спектрометров последние годы и планы дальнейшей модернизации установок.

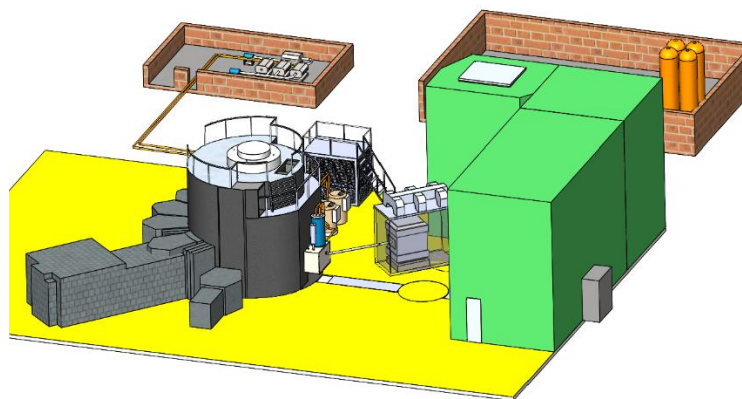


**Рисунок 1. Проект «высокоинтенсивный источник ультрахолодных нейтронов»
«ALSUN»**



Рисунок 2. Производство гидрогелевых стерильных повязок

XFTA 44.31

М.С. Канапинов¹, Г.С. Дуйсембаева², А.Ш. Агажанов³, Д.А. Самошкин⁴, А.Т. Байдилдина¹

¹ Д. Серикбаев атындағы атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан
E-mail: mega_bum_90@mail.ru, azhaparova@edu.ektu.kz

² Д. Серикбаев атындағы атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан
E-mail: adyusembaeva80@mail.ru

³ РҒА Сібір бөлімі С.С. Кутателадзе атындағы Жылуфизика институты, Новосібір қ., Ресей.
E-mail: scousekz@gmail.com

⁴ Новосібір мемлекеттік университеті, Новосібір қ., Ресей
E-mail: d.a.samoshkin@gmail.com

**INCONEL 617 ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ЖЫЛУӨТКІЗГІШТІГІН ЖӘНЕ ТЕМПЕРАТУРАӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОВОДНОСТИ
СПЛАВА INCONEL 617
RESEARCH OF THERMAL CONDUCTIVITY AND THERMAL DIFFUSIVITY OF INCONEL 617 ALLOY**

Аңдатпа. Мақалада зерттеу жұмыстарында келешегі бар және өң тiуiмдi қорытпалардың бiрi Inconel 617 қорытпасы қарастырылған. Яғни, оның құрылымдық-химиялық құрамында хром, никель, кобальт, молибден бар. Мұндай құрамнан тұратын қорытпа агрессивті ортада материалға жоғары температурада ыстыққа төзімділік қасиет бере алады. Қорытпаның көптеген физика-механикалық қасиеттері зерттелгенімен, жұмыс процесінде және металдың кеңеюіне әсер етудегі маңызды сипаттамаларының бірі болып табылатын температура өткізгіштік және жылу өткізгіштік қасиеті зерттелмеген, сол себептен берілген зерттеу жұмысы өзекті болып табылады. Өлшеу жұмыстары LFA-427 қондырағысында лазерлік жарқыл әдісімен 300 ден 1475 K дейінгі температура диапазонында зертханалық қондырағылар көмегімен жүргізілді. Алынған мәліметтер температура өткізгіштігі үшін температураның 2-4% пен 3-5% қателіктері бойынша бағаланды. Зерттеулер негізінде материалдың қасиеттерінің температураға тәуелділігіне жуықтайтын теңдеулер алынды және анықтамалық мәндер бойынша кесте құрастырылды. Бұл кесте әр түрлі мәселелерді шешуде және әр түрлі инженерлік зерттеулер мен ғылыми талдауларда қолдануға қажет болатын анықтамалық мәндер болып табылады.

Түйін сөздер: Inconel 617 қорытпасы, температураөткізгіштік, жылуөткізгіштік, лазерлік жарқыл әдісі.

Аннотация. Данное исследование показало, что одним из наиболее перспективных сплавов является сплав Inconel 617, так как структурно-химическом составе имеется хром, никель, кобальт, молибден способный придать материалу жаропрочные свойства в агрессивных средах. Несмотря на то, что многие физико-механические свойства сплава были исследованы, температуропроводность и теплопроводность, которые играют важную роль в процессе эксплуатации и воздействуют на расширение металла, до сих пор не изучены, поэтому данная исследовательская работа является актуальной. Измерение проводилось в лабораторных установках в диапазоне температур от 300 до 1475 K методом лазерной вспышки на установке LFA-427. Полученные данные оценивались в погрешности от температуры 2-4% и 3-5 % для температуропроводности. На основе проведенных исследований были получены аппроксимирующие уравнения температурных зависимостей свойств материала, а также составлена таблица справочных значений, которые могут быть использованы в различных инженерных исследованиях при решении различных задач.

Ключевые слова: сплав Inconel 617, температуропроводность, теплопроводность, метод лазерной вспышки.

Abstract. This study has shown that one of the most promising alloys is Inconel 617 alloy, because of its structural and chemical composition of chromium, nickel, cobalt, molybdenum, which can give the material heat-resistant properties in aggressive environments. Despite the fact that many physical and mechanical properties of the alloy have been investigated, the thermal diffusivity and thermal conductivity, which play an important role in the process of operation and affect the expansion of the metal, have not yet been studied, so this research work is relevant. The measurement was carried out in laboratory facilities in the temperature range from 300 to 1475 K by laser flash method on LFA-427. The data obtained were evaluated in errors from temperature of 2-4% and 3-5% for diffusivity. On the basis of the conducted studies approximating equations of temperature dependence of material properties were obtained, and a table of reference values was compiled, which can be used in various engineering studies in solving various problems.

Keywords: Inconel 617 alloy, thermal diffusivity, thermal conductivity, laser flash method.

Кіріспе. Қазіргі уақытта агрессивті ортада жұмыс істеуге жарамды, жоғары температуралы ортада ыстыққа төзімді және беріктік қасиеті жоғары, сонымен қатар тот басу процестеріне төзімділігі бар болатын қорытпаларға сұраныс артып отыр. Осындай материалдардың бірі Inconel 617 қорытпасы, композицияның құрамында хром, никель, кобальт, молибден бар. Яғни, бұл материалдың құрылымдық бөлігінен бастап жабдықтың негізгі элементіне дейін өнеркәсіптің әртүрлі салаларында қонданысқа енгізуге мүмкіндік туғызады. Алайда, әдебиеттік шолу жасай отырып зерттеу жұмыстарын жүргізгенде,

жылуөткізшіштік пен температураөткізгіштігін өлшеуге арналған бірнеше эксперименттік жұмыстардың ұсынылғанын ескеру қажет. Ол жұмыстардың нәтижелері жоғары температурада бір-бірінен ерекшеленеді, жалпы өлшеу қателіктерінен асып түсетінін байқауға болады.

Сондықтан берілген жұмысты зерттеудің маңыздылығы дәлелденген болып табылады, өйткені никель қорытпаларының біршамасы құйманың микроқұрылымына және құрылымына байланысты болады. Ал ол жоғары критикалық қысым мен температуралы агрессивті ортада қолданған кезде жылуөткізгіштікке және жылу диффузиясына әсер етеді. Сонымен қатар келесі жайтты ескеру қажет, басқа ғалымдардың зерттеу жұмыстарында жоғары температурада қорытпа қорының ескіруі кезінде жылуфизикалық қасиеттері өзгеріссіз қалған. Жоғарыда сипатталған негіздемені ала отыра, жылуөткізгіштік пен температураөткізгіштік соңына дейін зерттелмегенін белгілі. Сондықтан, зерттеудің мақсаты 1475 К дейінгі жоғары температурада қорытпаның жылуфизикалық қасиетін зерттеу болып табылады. Яғни, өндірістік жылуалмастырғыш қондырғылар жоғары критикалық параметрлерде және агрессивті ортада жұмыс істегендіктен қондырғыға тұтастай әсер етеді.

Материалдар мен зерттеу әдістері. Ұсынылған жұмыста қорытпаның температуралық өткізгіштігін өлшеу лазерлік жарқыл әдісі арқылы [4], NETZSCH фирмасының LFA-427 бірегей эксперименттік стендінде жүргізілді. Үлгінің диаметрі 12,6 мм және қалыңдығы 2,4 мм цилиндр тәрізді, ұштары жазық параллель тегістелген. Тәжірибелер 300-1475 К температура аралығында статикалық инертті атмосферада (Ar 99,992 айн. %) жүргізілді. Өлшеу процессінде үлгінің төменгі беті Nd: YAG лазерінен қысқа лазерлік импульспен (1,064 мкм) ұзындығы 0,8 мс, энергиясы 10 Дж дейін сәулеленеді. Жоғарғы бет температурасының өзгеруі сұйық азотпен салқындалатын ИК детекторымен тіркеліп жазылады. Температураөткізгіштік а шамасы жұмыста келтірілген есептеу моделі бойынша сәулелену түріндегі жылу шығынын ескере отырып, үлгінің жоғарғы бетін қыздырудан алынған термограммасы бойынша анықталды [5]. Лазерлік импульстің соңғы ұзақтығына және оның нақты формасына түзету енгізілді [6]. Inconel 617 үшін жылу кеңеюін есепке алу үшін салыстырмалы ұзарту мәндері ε [7]. Берілген температурада а-ны өлшеу лазердің бірнеше «ату» сериясында үлгіні термостаттаудан кейін жүзеге асырылады. а анықтамасының жалпы қателігі 300 К кезінде 2% және 1500 К кезінде 4% құрайды, яғни жоғары таза мыс пен молибденнен жасалған стандартты қатты үлгілерді қолдана отырып өлшеу нәтижелері анықталды.

Қорытпаның жылу өткізгіштігі λ келесі формула бойынша есептелді

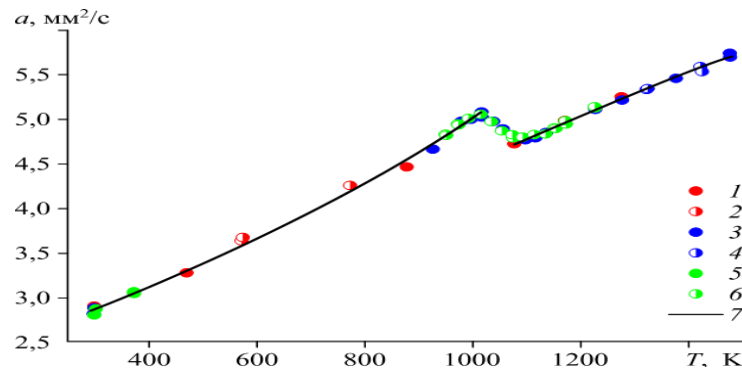
$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p, \quad (1)$$

мұндағы ρ — тығыздық, c_p — меншікті массалық жылу сыйымдылығы. Берілген температурадағы $\rho(T)$ мәні бөлме температурасындағы қорытпа тығыздығының ρ_0 мәні арқылы болды және әдеби деректерді қолдану $\varepsilon(T)$ [7] арақатынасы бойынша

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{(1 + \varepsilon(T))^3}. \quad (2)$$

ρ_0 шамасы Inconel 617 үлгісінің массасы мен геометриялық өлшемдерін өлшеу нәтижелері бойынша 0,5 % -дан аспайтын қателікпен анықталды және $\rho_0 = 8,262 \text{ г/см}^3$ бағаны құрады. c_p бойынша деректер [8] алынған, онда қорытпаның жылу сыйымдылығы 2-4 % белгісіздігі бар дифференциалды сканерлеу калориметриясы әдісімен өлшенді. ρ және c_p белгісіздіктерін ескере отырып, есептелген мәндердің қателігі λ температураға байланысты 3-5% – ға бағаланады.

Нәтижелер және оларды талқылау. Inconel 617 қорытпасының температураөткізгіштігін өлшеу бойынша эксперименталды зерттеу өткізу барысында лазерлік жарқыл әдісі арқылы зерттеудің қортындысы алынды. Үш тізбекті 300-1475 К температура интервалында қыздыру-салқындату термиялық циклы арқылы алынған зерттеу қорытындысы 1 суретте көрсетілген.



1-сурет. Inconel 617 қорытпасының температураөткізгіштігі. Қыздыру және салқындату бойынша алынған мәліметтер бірінші (1,2), екінші (3,4) және үшінші (5,6) эксперименттерде; 7- 3 және 4 теңдеулер бойынша аппроксимация

Бірінші суретте зерттеу қортындысы бойынша температураға тәуелді температураөткізгіштіктің үш эксперименттік графигі берілген. Тәуелділік эксперименттерін жүргізу барысында графиктен 1015-1076 К интервалында қисықтың сынуы байқалады, ол қорытпа материалын алуда фазалық өзгерістердің әсер етуін куәландырады. Inconel 617 [3] қорытпасына әдебиеттік шолу және термиялық анализ жүргізуге әсер еткенде, келесі гипотезаны ұсынуға болады. Фазалық өзгеру процессінде берілген анамалық температура бойынша $M_{23}C_6$, мұнда Cr, Fe немесе Mo түрінде корбидті өзгерту процесіне сәйкес келеді. Inconel 718 [9] қорытпасында температураөткізгіштік қисығында өзгерістердің байқалуы тіркелді. Сондықтан нақты деректерді алу үшін ең кіші квадраттар әдісімен салыстырмалы математикалық анализ жүргізу керек деп шешілді. Деректерді жуықтау осылайша сандық сипаттамаларды зерттеу және алынған мәліметтердің сапалы қасиеттерін қарастыруға негізделген.

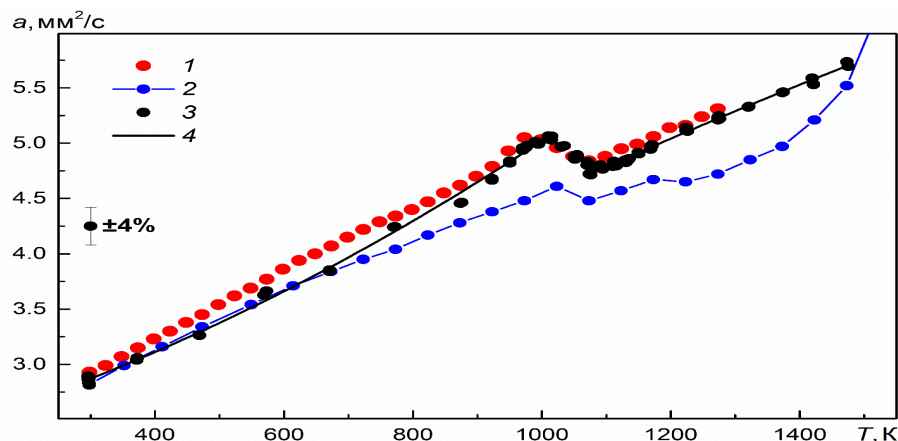
Мәндерді өлшеу бойынша деректерді жуықтау бізге келесі өрнектерді ұсынды:

$$\alpha(T) = 2,280 + 1,642 \cdot 10^{-3}T + 1,1 \cdot 10^{-6}T^2, \quad 300 \leq T \leq 1015 \text{ K}, \quad (3)$$

$$\alpha(T) = 1,358 + 3,610 \cdot 10^{-3}T - 4,5 \cdot 10^{-7}T^2, \quad 1076 \leq T \leq 1475 \text{ K}, \quad (4)$$

мұндағы α өлшем бірлігі $\text{mm}^2/\text{с}$. Жүргізілген есептеулер барысында эксперименттік нүктелердің өрнектен орта квадраттық ауытқуы 1,1 және 0,4 % пайыздан артатыны белгілі болды.

Осылайша, алынған зерттеулер температураөткізгіштіктің өзгеруі көрсетілген фазалық түрлендіру аймағынан тыс орналысқанын жылуөткізгіштік бойынша эксперименттер көрсетті

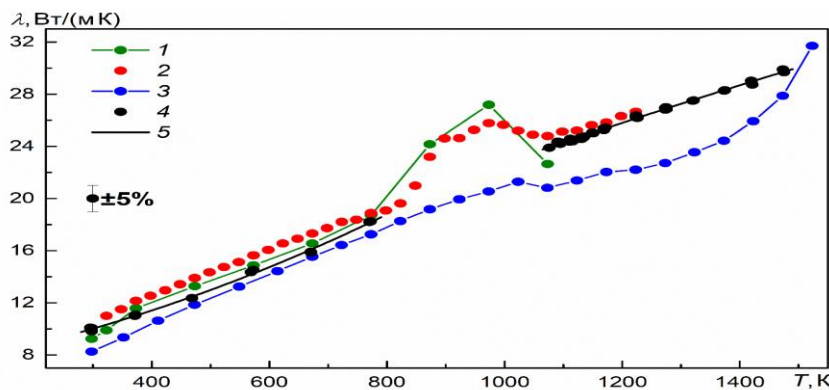


2-сурет. Inconel 617 қорытпасының температураөткізгіштігі. [2] (1), [3] (2) жұмыстарының және осы зерттеудің мәндері (3), 4 – 3 және 4 теңдеулер бойынша аппроксимация

Екінші суретте температураөткізгіштік (α) бойынша жүргізілген зерттеулер мен әдебиеттік шолу [2,3] нәтижелер бойынша салыстыру берілген. Әдебиеттік шолудағы зерттеу жұмыстарында біздің зерттеген жұмыстағы сияқты лазерлік жарқыл әдісі арқылы температураөткізгіштікті өлшеу жұмыстары

жүргізілген. Эксперименттерді [2] жүргізу барысында төрт қорытпа зерттелді. Ол қорытпалардың құрамдары және термиялық өңделуі әр түрлі. Бұл ретте температураөткізгіштік бойынша деректер барлық төрт үлгі үшін 1273 К дейін барлық зерттелген интервалда 3 % аралығында жүргізілген.

Графикте салыстыру жұмыстары үшін [2] нәтижесі ретінде, дәнекерлеу сымынан металды балқыту жолымен өндірілген үлгі алынып отыр. Келесі [3] жұмыста Inconel 617 үлгісі алдын ала 1473 К температурада сумен қатайтылды. Одан кейін қорытпа құрылымында әр түрлі ұсақ дисперсті фазалар қалыптастыру мақсатында 973 К температурада 1000 сағат аралығында жоғары таза аргон ағынында көнеюге ұшырады. Ал осы жұмыста зерттеліп отырған қорытпа аргонның статикалық атмосферасында 1273 К дейін температурада бірінші қыздыру аралығында күйдірілді (1 сурет). Графикта көрсетілгендей (2 сурет) авторлардың алған нәтижелері барлық өлшеу интервалында және өлшеу қателік шегінде [2] жұмыс деректерімен келісілген. Алайда, [3] жұмыстың деректерімен салыстыратын болса 900 К температура интервалында ғана жақсы сәйкестік бақылай аламыз. Бұл температура мәнінен жоғары мән [3] зерттеуінен берілген және осы қазіргі зерттеліп отырған жұмыс нүктесінен айтарлықтай төмен жатыр. Ал [3] – дегі $\alpha(T)$ қисығы неғұрлым күрделі мінезге ие екенін байқай аламыз. Авторлардың алған тәуелділігінен және [2] деректерінен 1015-1076 К интервалында тек бір елеулі үзіліс (сынық) байқалады. Ал [3] жұмыста $\alpha(T)$ қисығында 1073 және 1223 К кезінде екі кіші үзіліске (сынық) ие, олар [3] сәйкес реттелген фазалардың $M_{23}C_6$ және $Ni_3(Al, Ti)$ ерігіштігіне байланысты. Бұл фазалардың ерігіштігі [3] авторларының ойы бойынша матрицалық фазада тәртіпсіздік туғызатынын алға тартады. Ал бұл температура жоғарылауымен атомдарының қозғалысын төмендетеді. Сәйкесінше, температуралық тәуелділіктерден $\alpha(T)$ үзіліс (сынық) түрінде байқалады.



3-сурет. Inconel 617 қорытпасының температураөткізгіштігі. [1] (1), [2] (2), [3] (3) жұмыстарының және осы зерттеудің мәндері (4), 5 – 5 және 6 теңдеулер бойынша аппроксимация

Үшінші суретте (1) формула және [1-3] әдебиеттік шолу бойынша Inconel 617 жылуөткізгіштік есебінің нәтижесі берілген. Осы жұмыста (λ) жылуөткізгіштік есебі үшін қолданылатын (12) жұмыстан алынған жылу сыйымдылығының температуралық тәуелділігінде, 790 - 900 К температуралық интервал аралығында жоғары қарай кенет өзгеруі байқалатынын атап айтқан жөн. Ол фазалық өзгеріске байланысты болды.

Қорытпаның жылу сыйымдылық шамасы [8] жұмыста бұл тақырып бойынша анықталмаған, өйткені өлшеніп отырған c_p , өзін фазалардың өзіндік жылу сыйымдылығы және фазалық өзгеріс жылуы ретінде шағылыстырды. Сондықтан берілген жұмыста жылуөткізгіштік шамасы тек 790 К дейін және 1076 К кейінгі температуралық интервалында ғана анықталды. Онда температуралық тәуелділіктер $\alpha(T)$ және $c_p(T)$ тұрақты, монотонды өзгерді.

Үшінші суреттегі графиктен 800 К температура аумағында берілген жұмыстың нәтижесі жылуөткізгіштікті анықтаудың жиынтық қателіктері шегінде барлық әдебиеттік мәліметтерге [1-3] сәйкес келеді. Ал жылуөткізгіштіктің (λ) аномальді өзгеру аймағынан жоғары болғанда [2] мәліметтерімен толық сәйкес келеді. Жоғары температура кезінде [3]-ден $\lambda(T)$ тәуелділігі нағыз зерттеудегі нүктеден айтарлықтай төмен жатыр. Максималды айырмашылық шамамен 17% пайызды құрайды. Ал 1475 К температурасына жақындағанда авторлардың алған қисығын кесіп өтеді.

[1] жұмыста қорытпа, алдын ала 1450 К ауада күйдірілген және термиялық шаршауға сыналған. Оған циклдық қыздыру және салқындату, сонымен қатар болаттың таксоформалау имитациялық процессі кірді. Дегенмен, графиктан көріп отырғандарыңыздай жылуөткізгіштік бойынша [1] алынған деректер

барлық басқа деректермен жақсы сәйкеседі. Зерттеліп отырған осы жұмыс нәтижелерімен де сәйкестігі жоғары.

Ең кіші квадраттар әдісімен қорытпаның жылуөткізгіштігі бойынша есептелінген деректер ұқсастығы бізге келесі өрнектерді ұсынды:

$$\lambda(T) = 6,922 + 7,623 \cdot 10^{-3} T + 9,0 \cdot 10^{-6} T^2, \quad 300 \leq T \leq 790 \text{ K}, \quad (5)$$

$$\lambda(T) = 5,098 + 1,965 \cdot 10^{-2} T - 2,0 \cdot 10^{-6} T^2, \quad 1076 \leq T \leq 1475 \text{ K}, \quad (6)$$

Мұндағы - λ жылу өткізгіштік Вт/(м·К) өлшенеді. 5 және 6 өрнектермен есептелінген нүктелердің орташа квадраттық ауытқулары 1,1 аспайды және тиісінше 0,4% тең.

Кестеде Inconel 617 қорытпасының ұсынылған α және λ мәндері келтірілген, бұл мәндер (3) - (6) өрнегіне негізделіп отырып алынды. Олардың болжамды анықтау қателіктері — $\delta\alpha$ и $\delta\lambda$.

Қорытынды. Өлшеу жұмыстары LFA-427 қондырғысында лазерлік жарқыл әдісімен 300 ден 1475 K дейінгі температура диапазонында зертханалық қондырғылар көмегімен жүргізілді. Алынған мәліметтер температура өткізгіштігі үшін температураның 2-4% пен 3-5% қателіктері бойынша бағаланды.

Сонымен, Inconel 617 суперқорытпасының 300 ден 1475 K температура интервалында температураөткізгіштік және жылуөткізгіштік бойынша 2-4% пен 3-5% болжамды қателіктерін ескере отырып жаңа эксперименталды мәндер алынды.

Температураның үлкен аумағында $\alpha(T)$ және $\lambda(T)$ зерттелетін қасиеттердің қисық сызықтары әлсіз сызықты емес тәуелділіктерге ие. Ал $\alpha(T)$ қисығында 1015-1076 K аймағында айқын үзіліс байқалады, бұл фазалық түрлендіруге шартталған. Қазіргі кезде бар әдебиеттік мәліметтермен α және λ мәндері бойынша өлшенген шамаларды салыстыратын болсақ шынайылығын растайды.

Inconel 617 қорытпасының температураөткізгіштік және жылуөткізгіштік бойынша ұсынылған мәндер және олардың болжамды қателіктері бойынша алынған мәліметтер негізінде кесте құрылды. Бұл кесте болашақта әр түрлі инженерлік зерттеулер мен ғылыми талдауларда қолдануға қажет болатын анықтамалық мәндер болып табылады. Сонымен қатар инженерлік мәселелерді шешуде эксплуатациялық параметрлерлерге жуық есептеу жұмыстарын жүргізуде, яғни энергетика, машина жасау, металлургия және басқада өндірістік салаларда қондырғылар мен тетіктерді жасауда қолдануға болады.

Ғылыми мақаланы жазу процесінде генеративті ЖИ және оның көмегімен технологияны қолдану туралы хабарлама. Бұл жұмысты дайындау кезінде автор(лар) [құралдың/қызметтің атауын] [себептер] мақсатында қолданды. Осы құралды/қызметті пайдаланғаннан кейін автор(лар) мазмұнды қажетіне қарай қарап, өңдеді және жарияланымның мазмұны үшін толық жауапкершілікті өз мойнына алды.

Әдебиеттер тізімі

1. Birol Y. Thermal fatigue testing of Inconel 617 and Stellite 6 alloys as potential tooling materials for thixoforming of steels // J. Materials Sci. Eng. A. 2010. Vol. 527, No. 7–8. P. 1938–1945.
2. Rabin B.H., Swank W.D., Wright R.N. Thermophysical Properties of Alloy 617 from 25 °C to 1000 °C // Nuclear Engng Design. 2013. Vol. 262. P. 72–80.
3. Rai A.K., Trpathy H., Hajra R.N., Raju S., Saroja S. Thermophysical properties of Ni based super alloy 617 // J. Alloys Compounds. 2017. Vol. 698. P. 442–450.
4. Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N., Samoshkin D.A., Stankus S.V. Thermal conductivity and thermal diffusivity of Li-Pb eutectic in the temperature range of 293–1273 K // Fusion Engng. Design 2020. Vol. 152, No. 111456. P. 1–5.
5. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34, No. 7. P. 1909–1913.
6. Blumm J., Opfermann J. Improvement of the mathematical modeling of flash measurement // High Temp. —High Press. 2002. Vol. 34, No. 5. P. 515–521.
7. Kozlovskii Yu.M., Stankus S.V. The linear thermal expansion coefficient of Inconel 617 alloy // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 2119. P. 012136-1–012136-4.
8. Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V. Heat capacity of Inconel 617 alloy // J. Phys. Conf. Ser. 2021. Vol. 2119. P. 012138-1–012138-5.
9. Agazhanov A.Sh., Samoshkin D.A., Klovskii Yu.M. Thermophysical properties of Inconel 718 alloy // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1382. P. 012175-1–012175-5.

**МАЗМҰНЫ
СОДЕРЖАНИЕ
CONTENT**

**МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДАҒЫ ФАЗАЛЫҚ ЖӘНЕ
ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕР, МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ
ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ
МОДИФИКАЦИЯСЫ**

**ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И
СПЛАВАХ, МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

**PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN METALS AND
ALLOYS, MODIFICATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS**

1	М.Қ. Досболаев, Ә.Б. Тәжен, А.Н. Холмирзаев, Т.С. Рамазанов ТЯР-ДЫҢ КАНДИДАТТЫҚ МАТЕРИАЛЫМЕН ИМПУЛЬСТІК ПЛАЗМА АҒЫНЫНЫҢ ӨЗАРА ӨРЕКЕТТЕСУІН ЗЕРТТЕУ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА С КАНДИДАТНЫМ МАТЕРИАЛОМ ТЯР STUDY OF INTERACTION OF PULSED PLASMA FLOW WITH CANDIDATE MATERIAL OF TNR	3
2	Б.К. Рахадиллов, А.Б. Кенесбеков, Н.М. Магазов, А.Е. Кусайнов, А.Д. Толеужанова ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВЛЕННОЙ ПЛАТЫ БАЛҚЫТЫЛҒАН ТАҚТАНЫҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE FUSED BOARD	7
3	Б. Мухаметулы И.М. ФРАНК АТЫНДАҒЫ НЕЙТРОНДЫҚ ФИЗИКА ЗЕРТХАНАСЫНЫҢ МҮМКІНДІКТЕРІ ВОЗМОЖНОСТИ ЛАБОРАТОРИИ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ И.М. ФРАНКА CAPABILITIES OF THE FRANK LABORATORY OF NEUTRON PHYSICS	11
4	Б. Ержанов, Б. Мухаметулы, С.В. Сумников, А.М. Балагуров, И.С. Головин МАТЕРИАЛТАНУДАҒЫ НЕЙТРОНДЫҚ ДИФРАКЦИЯ: Fe-Ga ҚОРЫТПАЛАРЫНДАҒЫ ҚҰРЫЛЫМ МЕН ФАЗАЛЫҚ АУЫСУЛАРДЫ ЗЕРТТЕУ НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ: ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Fe-Ga СПЛАВАХ NEUTRON DIFFRACTION IN MATERIALS SCIENCE: INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS IN Fe-Ga ALLOYS	12
5	Ю.О. Амангельдиева, Е.Д. Даулетханов, А.Б. Садиев	14

ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ҚОРЫТПАЛАР: ЕРЕКШЕ ҚАСИЕТТЕРІ БАР
ИННОВАЦИЯЛЫҚ МАТЕРИАЛДАР

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ: ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С
УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

HIGH-ENTROPY ALLOYS: INNOVATIVE MATERIALS WITH UNIQUE
PROPERTIES

6	Ю.А. Недобитков, Л.И. Квеглис, А.Г. Анисимов, А.И. Недобитков ЖОҒАРЫ ЖЫЛДАМДЫҚТЫ СОҚҚЫ КЕЗІНДЕ ТОСҚАУЫЛДАҒЫ ТОЛҚЫНДЫҚ ПАКЕТТЕРДІҢ ӘРЕКЕТІН ЭКСПЕРИМЕНТТІК РАСТАУ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ В ПРЕГРАДЕ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ УДАРЕ EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE EFFECT OF WAVE PACKETS IN A SOLID BARRIER DURING A HIGH-SPEED IMPACT	17
7	М.Р. Мухаметхан, А.С. Уркунбай, Е.Д. Даулетханов ТИТАН КАРБИДІ НАНОҰНТАҒЫ НЕГІЗІНДЕГІ ГРАДИЕНТТІ КЕУЕКТІ ҚҰРЫЛЫМЫ БАР ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҰНТАҚТЫ МЕТАЛЛУРГИЯ ӘДІСТЕРІМЕН ӘЗІРЛЕУ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ-ФАЗАЛЫҚ ЖАҒДАЙЫН ЗЕРТТЕУ РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНО - ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА С ГРАДИЕНТНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ DEVELOPMENT AND STUDY OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF PERMEABLE MATERIALS BASED ON TITANIUM CARBIDE NANOPOWDERS WITH A GRADIENT POROUS STRUCTURE USING POWDER METALLURGY METHODS	21
8	Л.Н. Измайлов, Г.У. Ерболатова NiTiCu НЕГІЗІНДЕГІ ҰНТАҚТАРДЫ ЖОҒАРҒЫ ЭНЕРГИЯМЕН ҰНТАҚТАУ АРҚЫЛЫ ПІШІНДІ ЕСТЕ САҚТАЙТЫН ҚОРЫТПАЛАРДЫ ӘЗІРЛЕУ РАЗРАБОТКА СПЛАВОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ, С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ NiTiCu DEVELOPMENT OF SHAPE MEMORY ALLOYS USING HIGH ENERGY MILLING OF NiTiCu BASED POWDERS	27
9	Е.Ж. Ақболатов, М.К. Скаков, Р. Ғабдысалық 12X18H10T ЖӘНЕ AISI 316 МАРКАЛЫ ӨРТЕКТІ ТАТТАНБАЙТЫН БОЛАТТАРДЫҢ ДӘНЕКЕРЛЕНГЕН ҚОСЫЛЫСЫНЫҢ ТҮЙІРШІКЛАРАЛЫҚ КОРРОЗИЯҒА ТӨЗІМДІЛІГІН БАҒАЛАУ ОЦЕНКА СТОЙКОСТИ СВАРНОГО СОЕДИНЕНИЯ РАЗНОРОДНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ 12X18H10T И AISI 316 К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ EVALUATION OF THE RESISTANCE OF A WELDED JOINT OF DISSIMILAR STAINLESS STEELS 12Cr18Ni10Ti AND AISI 316 TO INTERGRANULAR CORROSION	33
10	С.С. Закеров, Д.Д. Ерболат, Е.А. Кизатова Ni-Al-Ti ЖҮЙЕСІ НЕГІЗІНДЕГІ ТҮРЛІ КОМПОНЕНТТІК ҚАТЫНАСЫМЕН МЕХАНОСИНТЕЗ АРҚЫЛЫ ИНТЕРМЕТАЛЛДЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ СИНТЕЗІ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ni-Al-Ti С РАЗЛИЧНЫМИ СООТНОШЕНИЯМИ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗА	39

- SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS BASED ON THE Ni-Al-Ti SYSTEM WITH VARIOUS COMPONENT RATIO BY MECHANOSYNTHESIS
- 11 **М.Ә. Берсүгір, Х. Сәлім** 45
ҚАБАТТАҒЫ, ҚАБАТТЫ ОРТАДАҒЫ ЖӘНЕ ЖАРТЫЛАЙ КЕҢІСТІКТЕГІ ЖЫЛУӨТКІЗГІШТІК КОЭФФИЦИЕНТІ АЙНЫМАЛЫ БОЛАТЫН ЖАЗЫҚ ЖЫЛУ ТОЛҚЫНДАРЫ
ПЛОСКИЕ ТЕПЛОВЫЕ ВОЛНЫ В СЛОЕ, СЛОИСТЫХ СРЕДАХ И ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ С ПЕРЕМЕННЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
PLANE HEAT WAVES IN A LAYER, LAYERED MEDIA AND A HALF-SPACE WITH A VARIABLE COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY
- 12 **А. Мәуліт, З.А. Сатбаева, А.С. Рүстемов** 52
ҚҰРЫЛЫМДЫҚ БОЛАТТАРДЫ ЭЛЕКТРОЛИТТІК-ПЛАЗМАЛЫҚ НИТРОЦЕМЕНТТЕУ
ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ
ELECTROLYTE-PLASMA NITROCEMENTATION OF STRUCTURAL STEELS
- 13 **Г.К. Токабаева** 57
МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДАҒЫ ФАЗАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ТҮРЛЕНУЛЕР, МЕТАЛДАР МЕН ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ МОДИФИКАЦИЯСЫ
ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ, МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
PHASE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN METALS AND ALLOYS, MODIFICATION OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF METALS AND ALLOYS
- 14 **А.А. Оразқанова, А.Н. Сағидұғұмар** 65
ВТ6 ТИТАН ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ, МОДИФИКАЦИЯСЫ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
СТРУКТУРА, МОДИФИКАЦИИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ6
STRUCTURE, MODIFICATION AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF VT6 TITANIUM ALLOYS
- 15 **L.G. Sulyubayeva, Y.Y. Kambarov, S.D. Bolatov** 68
ЖОҒАРЫ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ МЕХАНИКАЛЫҚ ЛЕГИРЛЕУ ҰЗАҚТЫҒЫНЫҢ ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНА ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ
EFFECT OF DURATION OF HIGH-ENERGY MECHANICAL ALLOYING ON STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF HIGH-ENTROPY ALLOYS
- 16 **М.Т. Қалиасқарова, А.Н. Сағидұғұмар** 74
ПЛАЗМАНЫҢ ЭЛЕКТРОЛИТТІК ТОТЫҒУЫ (ПЭТ): ҚАСИЕТТЕРІ, ПАРАМЕТР ӘСЕРЛЕРІ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯНЫ ӘЗІРЛЕУГЕ ШОЛУ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ (ПЭО): ОБЗОР СВОЙСТВ, ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ И РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ
PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION (PEO): PROPERTIES, PARAMETER EFFECTS, AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT OVERVIEW
- 17 **А.А. Нұрқамзинова, Л.Б. Баятанова** 78

ГАЗОТЕРМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРМЕН АЛЫНҒАН WC-Co-Cr, WC-Ni Cr, WC-Ni, Al_2O_3 -Ni Cr ЖӘНЕ Cr_3C_2 -NiCr МЕТАЛЛ КЕРАМИКАЛЫҚ
ЖАБЫНДАРЫНЫҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ WC-Co-Cr, WC-Ni Cr, WC-Ni, Al_2O_3 -Ni Cr И Cr_3C_2 -NiCr, ПОЛУЧЕННЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ
INVESTIGATION OF THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF METAL-
CERAMIC COATINGS Cr_3C_2 -NiCr AND Cr_3C_2 -NiCr OBTAINED BY GAS-
THERMAL METHODS

18	А.Е. Макаренко, И.С. Кульбакин, Т.Д. Перевалов, А.К. Кузнецова, Л.И. Квеглис, М.Б. Лесков, Г.У. Ерболатова АСҚЫН ПЛАСТИКАЛЫҚ НИКЕЛЬДІ ҚОРЫТПАЛАРДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ СВОЙСТВА СВЕРХПЛАСТИЧНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ PROPERTIES OF SUPERPLASTIC NICKEL-CONTAINING ALLOYS	82
19	О.Н. Лис, Д.П. Козленко, С.Е. Кичанов, Е.В. Лукин, И.Ю. Зель ЖОҒАРЫ ҚЫСЫМНЫҢ КВАЗИ ЕКІ ӨЛШЕМДІ МАГНИТТІК МАТЕРИАЛДАРДЫҢ КРИСТАЛДЫҚ ЖӘНЕ МАГНИТТІК ҚҰРЫЛЫМДАРЫНА ӘСЕРІ ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ КВАЗИДВУМЕРНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ THE EFFECT OF HIGH PRESSURE ON THE CRYSTALLINE AND MAGNETIC STRUCTURES OF QUASI-TWO-DIMENSIONAL MAGNETIC MATERIALS	87
20	Т. Қайсарұлы, А.Қ. Мақанова ЖОҒАРЫ ЭНТРОПИЯЛЫҚ ҚОРЫТПАЛАРДЫ АЛУДЫҢ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН ӘДІСТЕРІН ТАЛДАУ АНАЛИЗ СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ANALYSIS OF PROPERTIES AND METHODS FOR OBTAINING HIGH- ENTROPY ALLOYS	89
21	Т.Д. Перевалов, К.В. Аюбаева, Л.И. Квеглис, Г.У. Ерболатова, А.И. Недобитков, А.Б. Садиеков, И. С. Кульбакин, Г.С. Бектасова, А.Г. Анисимов³, О.А. Масанский СОҚҚЫ ЖҮКТЕМЕ ӘСЕРІНЕН МЫСТЫҢ КҮЙІНІҢ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ МЕДИ ПРИ УДАРНОЙ НАГРУЗКЕ FEATURES OF THE STATE OF COPPER UNDER IMPACT LOADING	95

НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ МАТЕРИАЛДАР ЖӘНЕ НАНОТЕХНОЛОГИЯЛАР

НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ NANOSTRUCTURED MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

22	А.У. Утегенов, А. Абдрахманов, Ж. Онайбергенов, Е. Ерланұлы, С.А. Оразбаев, Т.С. Рамазанов Ar/C₂H₂ ҚОСПАСЫНДА ЖАНАТЫН ГАЗ РАЗРЯДЫНЫҢ ПЛАЗМАСЫНДА СИНТЕЗДЕЛГЕН НАНОМАТЕРИАЛДАРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В СМЕСИ Ar/C₂H₂ CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS SYNTHESIZED IN A GLOW-GAS DISCHARGE PLASMA IN AN Ar/C₂H₂ MIXTURE	100
23	Н.Н. Юсупбекова, А.К. Даулетбекова, Д.А. Джунисбекова, З.К. Баймуханов, А.Т.Акилбеков SiO₂/Si ТРЕКТІК ТЕМПЛЕЙТІНДЕГІ ТИТАН ОКСИДІ ЖАРТЫЛАЙ ӨТКІЗГІШ МАТЕРИАЛДАРЫН СИНТЕЗДЕУ СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОКСИДА ТИТАНА В ТРЕКОВОМ ТЕМПЛЕЙТЕ SiO₂/Si SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDE SEMICONDUCTOR MATERIALS IN SiO₂/Si TRACK TEMPLATE	101
24	A. Turlybekuly, M. Sarsembina, Y. Shynybekov, A. Mentbayeva НАНОҚҰРЫЛЫМДЫҚ p-n ИНТЕРФЕЙСІН УЛЬТРА ЖОҒАРЫ СЕЗІМТАЛДЫҚ МАҚСАТЫНДА МАНИПУЛЯЦИЯЛАУ СТРАТЕГИЯСЫ СТРАТЕГИЯ МАНИПУЛИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ p-n-ИНТЕРФЕЙСАМИ ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ THE NANOSTRUCTURED p-n INTERFACES MANIPULATION STRATEGY TOWARD ULTRA-HIGH SENSITIVITY	108
25	Ж. Досмагамбетов, Г. Баубекова, А.К. Даулетбекова, Н.Н. Пірзадаева, Г.Б. Ергешбай, Б.Ғ. Сұлтан, Д.А. Джунисбекова ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫ Хе ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН Y₃Al₅O₁₂ (100) МОНОКРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ Y₃Al₅O₁₂ (100), ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Хе OPTICAL PROPERTIES OF Y₃Al₅O₁₂ (100) MONOCRYSTALS IRRADIATED WITH HIGH-ENERGY Xe IONS	109
26	D.H. Daurenbekov, A.Zh. Kainarbay, A.K. Ospanova, D.R. Salim, N.B. Ermekova МЫС ҚОСЫЛҒАН CDSE НАНОКРИСТАЛЛДАРДЫҢ СИНТЕЗІ МЕН ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТАБИҒАТЫН ЗЕРТТЕУ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОКРИСТАЛЛОВ CDSE, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE NATURE OF LUMINESCENCE OF CDSE NANOCRYSTALS DOPED WITH COPPER	114
27	A.K. Ospanova, D.H. Daurenbekov, Y.G. Koshkinbayev, A.Zh. Kainarbay, A.S. Akhmetova КОЛОИДТЫ CDTE ЖАРТЫЛАЙӨТКІЗГІШ НАНОПЛАСТИНАЛАРЫНЫҢ ӨЛШЕМГЕ ТӘУЕЛДІ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН СИНТЕЗ ПАРАМЕТРЛЕРІ	115

- РАЗМЕРНО-ЗАВИСИМЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ
СИНТЕЗА КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОПЛАСТИНОК
CDTE
SIZE-DEPENDENT OPTICAL PROPERTIES AND SYNTHESIS PARAMETERS
OF COLLOIDAL CDTE SEMICONDUCTOR NANOPATELETS
- 28 **Р.А. Соколов, Г.У. Ерболатова** 116
ПОЛИМЕРЛІ ҚҰМДЫ МАТЕРИАЛЫНЫҢ ҚҰРАМЫНЫҢ ОЛАРДЫҢ
МЕХАНИКАЛЫҚ БЕРІКТІГІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПОЛИМЕРПЕСЧАНОГО
МАТЕРИАЛА НА ИХ МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ
INVESTIGATION OF THE EFFECT OF POLYMER-SANDED MATERIAL
COMPOSITION ON THEIR MECHANICAL STRENGTH
- 29 **В.Д. Жакетов** 120
ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНЕТИЗМА И СВЕРХПРОВОДИМОСТИ В
ПЕРИОДИЧЕСКИХ И КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ
НАНОСИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ
НЕЙТРОНОВ
- 30 **Ү. Koshkinbayev, A. Ospanova, A. Akhmetova, A. Kainarbay, D. Daurenbekov** 121
COLLOIDAL QUASI-TWO-DIMENSIONAL CDSE NANOPATELETS:
INFLUENCE OF SYNTHESIS AND POST-SYNTHETIC PURIFICATION ON
OPTICAL PROPERTIES
КОЛЛОИДТЫ КВАЗИЕКІӨЛШЕМДІ CDSE НАНОПЛАСТИНАЛАРЫ:
СИНТЕЗ ШАРТТАРЫ ЖӘНЕ ПОСТСИНТЕТИКАЛЫҚ ТАЗАРТУДЫҢ
ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРГЕ ӘСЕРІ
КОЛЛОИДНЫЕ КВАЗИДВУМЕРНЫЕ НАНОПЛАСТИНЫ CDSE: ВЛИЯНИЕ
УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НА
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
- 31 **К.А. Мантиева, А.К. Даулетбекова, З.К. Баймуханов, А.Т. Акилбеков, А.А. Абдрахметова, Г.М. Аралбаева, Ш.Н. Айсағали** 122
ХИМИЯЛЫҚ ТҮНДЫРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ SiO_2/Si ТРЕК ШАБЛОНДАРЫНДА
АЛЫНҒАН CdS НАНОСЫМДАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ИПАТТАМАЛАРЫ
СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПРОВОЛОК CdS ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ В ТРЕКОВОМ ШАБЛОНЕ SiO_2/Si
STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF CdS NANOWIRES PRODUCED BY
CHEMICAL DEPOSITION IN A SiO_2/Si TRACK TEMPLATE
- 32 **Д.Р. Байжан, Ж.Б. Сағдолдина, Д.Б. Буйткенов** 127
НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ ТИТАННЫҢ БЕТІНДЕ ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ БҮРКУ
ӘДІСІМЕН КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТ ЖАБЫНДАРЫН АЛУ
ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНА МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО
НАПЫЛЕНИЯ
PRODUCTION OF CALCIUM PHOSPHATE COATINGS ON THE SURFACE OF
NANOSTRUCTURED TITANIUM BY DETONATION SPRAYING
- 33 **Т.Е. Қабдыманапова, М. Маралбекұлы, С.А. Пазылбек, Д.К. Ескермесов** 133
ЭЛЕКТРСПИННИНГ ӘДІСІМЕН НАНОТАЛШЫҚТЫ ЖҰҚА ҚАБЫҚШАЛЫ
ПОЛИМЕРЛІ ЖАБЫНДАРДЫ АЛУ
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРСПИННИНГА
OBTAINING NANOFIBRE THIN-FILM POLYMER COATINGS BY
ELECTROSPINNING

БЕТТІК ӨНДЕУ ЖӘНЕ ЖАБЫНДАР МЕН ЖҰҚА ПЛЕНКАЛАРДЫ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ СИПАТТАМАЛАРЫ

ПОВЕРХНОСТНАЯ ОБРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ, ТОНКИХ ПЛЕНОК И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

SURFACE TREATMENT AND PRODUCTION OF COATINGS, THIN FILMS AND THEIR CHARACTERISTICS

- 34 **М.К. Скаков, М.Б. Баяндинова, Д.И. Бексолтанова** 138
ТҰЗДЫ ОРТАДАҒЫ АЖМПЭ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ
ЖАБЫНДАРДЫҢ МИКРОҚҰРЫЛЫМЫ
МИКРОСТРУКТУРА КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВМПЭ В
СОЛЯНОЙ СРЕДЕ
MICROSTRUCTURE OF COMPOSITE COATINGS BASED ON UHMWPE IN A
SALINE ENVIRONMENT
- 35 **С.А. Оразбаев, Б.А. Қырықбай, С.С. Үсенхан, Е. Ерланұлы, А.У. Утегенов, Т.С. Рамазанов** 145
АТМОСФЕРАЛЫҚ ҚЫСЫМДА ПЛАЗМАЛЫҚ ӘДІСПЕН УПЕРГИДРОФОБТЫ
ЖАБЫНДАРДЫ АЛУ
ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОЙ
ОБРАБОТКИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ
OBTAINING SUPERHYDROPHOBIC COATINGS BY PLASMA TREATMENT AT
ATMOSPHERIC PRESSURE
- 36 **А.Б. Шынарбек, Б.К. Рахадиллов, А.Б. Леонидова, А.А. Бектемисов, Н.Е. Кадырболат** 146
ЭЛЕКТР ДОҒАЛЫҚ МЕТАЛДАНДЫРУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН
ЖАБЫНДАРДЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ-ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
МЕХАНИКО-ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ
MECHANICAL-TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF COATINGS PRODUCED BY
ELECTRIC ARC METALLIZATION
- 37 **З.Е. Арингожина, Б.К. Рахадиллов, А. Аманов, Г.К. Уазырханова, Е.Е. Батанов** 152
TI-6AL-4V ТИТАН ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІНЕ УЛЬТРАДЫБЫСТЫҚ
НАНОКРИСТАЛДЫ БЕТТІК МОДИФИКАЦИЯНЫҢ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА TI-6AL-4V
EFFECT OF ULTRASONIC NANOCRYSTALLINE SURFACE MODIFICATION ON
THE PROPERTIES OF TI-6AL-4V TITANIUM ALLOY
- 38 **Б. Маратұлы, Б.Н. Азаматов, А.А. Борисов, М.А. Саденова, Д.И. Калиев, М.С. Муздыбаев** 161
МАГНЕТРОНДЫ БҮРКУ ӘДІСІМЕН БАКТЕРИЦИДТІК ҚАСИЕТТЕРІ БАР МЫС
НЕГІЗІНДЕГІ КӨП ҚАБАТТЫ ЖАБЫНДАРДЫ ҚОЛДАНУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ
ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
МЕДИ, ОБЛАДАЮЩИХ БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ, МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
TECHNOLOGY OF DEPOSITION MULTILAYER COPPER-BASED COATINGS
WITH BACTERICIDAL PROPERTIES BY MAGNETRON SPUTTERING
- 39 **Б.К. Рахадиллов, Е.А. Қожахметов, Н.С. Райсов, А.Б. Нәбиолдина** 167
ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ БҮРКУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃
ЖАБЫНДАРЫНЫҢ МЕХАНИКАЛЫҚ-ТРИБОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН
ЗЕРТТЕУ

- ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОКРЫТИЙ $\text{NiCrAlY/ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
INVESTIGATION OF MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF
 $\text{NiCrAlY/ ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ COATINGS OBTAINED BY DETONATION SPRAYING
- 40 **М. Маулет, Ж.Б. Сағдолдина, Б.Ә. Әлібекова** 173
ДЕТОНАЦИЯЛЫҚ БҮРКУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН Ni-Cr-Al ЖАБЫНДАРЫНЫҢ
ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАҒА ТӨЗІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОКРЫТИЙ Ni-Cr-Al К ВЫСОКИМ
ТЕМПЕРАТУРАМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДЕТОНАЦИОННОГО
НАПЫЛЕНИЯ
STUDY OF HIGH TEMPERATURE RESISTANCE OF Ni-Cr-Al COATINGS
OBTAINED BY DETONATION SPRAYING
- 41 **З.А. Сатбаева, А.Ж. Жасұлан, Н. Серікбекұлы** 177
 TiO_2 НАНОБӨЛШЕКТЕРІНІҢ ӘРТҮРЛІ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРЫНЫҢ МИКРО
ДОҒАЛЫҚ ТОТЫҒУ НӘТИЖЕСІНДЕ АЛЫНҒАН ЖАБЫНДАРДЫҢ
ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 НА СВОЙСТВА
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ
THE IMPACT OF VARIOUS TiO_2 NANOPARTICLE CONCENTRATIONS ON THE
PROPERTIES OF COATINGS PRODUCED BY MICROARC OXIDATION
- 42 **Д.Ә. Балтабаева, Б.С Қалдар, Ш.Ш. Абдурахманова** 184
HVOF ӘДІСІМЕН ТҮНДЫРЫЛҒАН $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ЖАБЫНДАРЫНЫҢ
ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ МЕН МОРФОЛОГИЯСЫНА
ШОЛУ
REVIEW OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES, MORPHOLOGY OF
COMPOSITE $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ COATINGS SPUTTERED BY HVOF METHOD
ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, МОРФОЛОГИИ
КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, НАПЫЛЯЕМЫХ МЕТОДОМ HVOF
- 43 **Г.С. Молдабаева, Е.Е. Табиева, Е.А. Кожаметов, Г.К. Уазырханова** 190
ПЛАЗМАЛЫҚ-ЭЛЕКТРОЛИТТІК ТОТЫҒУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ
ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ
FEATURES OF PLASMA-ELECTROLYTIC OXIDATION
- 44 **А. Карейва, М.Т. Катбаева, Б.З. Әбдіқадыр, Ж.К. Алипбекова,** 197
Д.К. Ескермесов, С.А. Пазылбек
КОЛЛОИДТЫ КРЕМНИЙ ОКСИДІНІҢ ЖҰҚА ҰЛЫРЛІ ЖАБЫНДАРЫ: БАТЫРУ
ӘДІСІН ОҒТАЙЛАНДЫРУ ЖӘНЕ ЖАБЫНДАРДЫҢ СИПАТТАМАСЫ
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ КОЛЛОИДНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ:
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОГРУЖЕНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРЫТИЙ
THIN-FILM COATINGS MADE OF COLLOIDAL SILICON OXIDE: OPTIMIZATION
OF THE DIP METHOD AND CHARACTERIZATION OF COATINGS
- 45 **Серікбайқызы, А.Б. Кеңесбеков, Е.Е. Батанов, Н.М. Магазов,** 201
Е.С. Молбосынов, Т. Ерланұлы
МЕДИЦИНАЛЫҚ МАҚСАТТАҒЫ ТИТАН ҚОРЫТПАЛАРЫН ҚАРҚЫНДЫ
ПЛАСТИКАЛЫҚ ДЕФОРМАЦИЯЛАУ ӘДІСІН ӘЗІРЛЕУ
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
DEVELOPMENT OF A METHOD FOR INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION OF
TITANIUM ALLOYS FOR MEDICAL PURPOSES

**КЕҢ САҢЫЛАУЛЫ ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ НҮКТЕЛІК ЖӘНЕ ҰЗАРТЫЛҒАН
АҚАУЛАР: ОКСИДТЕР, НИТРИДТЕР, КЕРАМИКА, МИНЕРАЛДАР,
ОРГАНИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ФОТОНДЫ КРИСТАЛДАР;
КОНДЕНСИРЛЕНГЕН ОРТАЛАРДЫҢ МЕНШІКТІ ЖӘНЕ ҚОСПАЛЫ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫ**

**ТОЧЕЧНЫЕ И ПРОТЯЖЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ШИРОКОЩЕЛЕВЫХ
СИСТЕМАХ: ОКСИДЫ, НИТРИДЫ, КЕРАМИКИ, МИНЕРАЛЫ,
ОРГАНИЧЕСКИЕ И ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ; СОБСТВЕННАЯ И
ПРИМЕСНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

**POINT AND EXTENDED DEFECTS IN WIDE GAP SYSTEMS: OXIDE,
NITRIDE, CERAMICS, MINERALS, ORGANIC AND PHOTONIC
CRYSTALS; INHERENT AND IMPURITY LUMINESCENCE OF
CONDENSED MEDIA**

- 46 **К.Ш. Шункеев, Ш.Ж. Сагимбаева, А.А. Кенжебаева, А.Ч. Лущик,
Ю.В. Зоренко** 210
KCl:Na КРИСТАЛДАРЫНДА ЭКСИТОНТӘРІСДЕС ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯНЫҢ
ПАЙДА БОЛУЫНДАҒЫ ЖЕҢІЛ НАТРИЙ ИОНДАРЫНЫҢ РӨЛІ
РОЛЬ ЛЕГКИХ ИОНОВ НАТРИЯ В ФОРМИРОВАНИИ
ЭКСИТОНОПОДОБНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ KCl:Na
ROLE OF LIGHT SODIUM IONS IN FORMATION OF EXCITON-LIKE
LUMINESCENCE IN KCl:Na CRYSTALS
- 47 **Д.Д. Ерболат, М.К. Скаков, А.М. Жилкашинова, А.В. Павлов,
Г.У. Ерболатова, А.М. Урыккалиев** 218
ZrO₂ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІК КЕРАМИКАНЫҢ КҮЙДІРУ
ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ РЕЖИМІНІҢ МИКРОСТРУКТУРАҒА, ФАЗАЛЫҚ
ҚҰРАМЫНА ЖӘНЕ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СПЕКАНИЯ КОМПОЗИТНОЙ
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO₂ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
INFLUENCE OF THE TEMPERATURE REGIME OF SINTERING OF COMPOSITE
CERAMICS BASED ON ZrO₂ ON THE MICROSTRUCTURE, PHASE
COMPOSITION AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
- 48 **Т.Н. Нурахметов, Д.А. Төлеков, Ж.М. Салиходжа, Т.Т. Әлібай,
А.С. Нурпеисов, Г.Б. Байрбаева** 222
СӘУЛЕЛЕНГЕН Ca₂P₂O₇ – Eu ФОСФАТТАР МЕН LiRbSO₄ – Eu
СУЛЬФАТТАРЫНДА МЕНШІКТІ ЖӘНЕ ҚОСПАЛЫ ЭЛЕКТРОНДЫ ТЕСІКТІ
ҰСТАУ ОРТАЛЫҚТАРЫН ҚҰРУ МЕХАНИЗМДЕРІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ СОЗДАНИЯ СОБСТВЕННЫХ И
ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В
ОБЛУЧЕННЫХ ФОСФАТАХ Ca₂P₂O₇ – Eu И СУЛЬФАТАХ LiRbSO₄ – Eu
STUDIES OF THE MECHANISMS OF CREATION OF INTRINSIC AND
IMPURITY ELECTRON-HOLE CAPTURE CENTERS IN IRRADIATED
PHOSPHATES Ca₂P₂O₇ – Eu AND SULFATES LiRbSO₄ – Eu

ЗАМАНАУИ ЭНЕРГЕТИКАДА ҚОЛДАНЫЛАТЫН ФУНКЦИОНАЛДЫ МАТЕРИАЛДАР

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

FUNCTIONAL MATERIALS USED IN MODERN ENERGY

49	М.К. Скаков, А.Ж. Миниязов, Т.Р. Туленбергенов, И.А. Соколов, А.А. Агатанова СУТЕГІ ӨНДІРІСІНІҢ ЭКОЛОГИЯЛЫҚ ТАЗА ӘДІСІ: ЖОҒАРЫ ЖИІЛІКТІ РАЗРЯДТА КАТАЛИЗАТОРДЫ ҚОЛДАНУ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ МЕТОД ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРА В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ AN ECOLOGICALLY CLEAN METHOD FOR HYDROGEN PRODUCTION USING A CATALYST IN MICROWAVE DISCHARGE	229
50	В.В. Иванов, А.Т. Байдилдина ШАНДЫҚӨМІР ҚАЗАНДЫҚТАРЫНЫҢ ДИЗАЙНЫ ШЕГІНДЕ ТҮТІН ГАЗЫН ТАЗАРТУ ӘДІСТЕРІНЕ ШОЛУ ОБЗОР МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В ПРЕДЕЛАХ КОНСТРУКЦИИ ПЫЛЕУГОЛЬНЫХ КОТЛОВ OVERVIEW OF FLUE GAS PURIFICATION METHODS WITHIN THE DESIGN OF PULVERIZED COAL BOILERS	233
51	А.Б. Асылжанова, А.Т. Байдилдина, Н.С. Қаблбек ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА СУ-КӨМІР ОТЫНЫН ЗЕРТТЕУ COAL-WATER FUEL STUDY	239
52	Ж.М. Салиходжа, Т.Н. Нурахметов, Ә.Ж. Қайнарбай, Ф.У. Абуова, Р.Н. Касымканова, Г.Б. Байрбаева, Т.Т. Әлібай β -K ₂ SO ₄ КРИСТАЛЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН DFT ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛА β -K ₂ SO ₄ МЕТОДОМ DFT STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF β -K ₂ SO ₄ CRYSTAL BY DFT METHOD	245
53	М.С. Канапинов, Д.К. Ескермесов, А.Н. Сагидугумар, Д.Д. Ерболат ЛЕГИРЛЕНГЕН БОЛАТТЫҢ, ТҮСТІ МЕТАЛДАРДЫҢ ЖӘНЕ ОКСИДТЕРДІҢ ҰНТАҚТАРЫН ПАЙДАЛАНА ОТЫРЫП, ӨЗДІГІНЕН ТАРАЛАТЫН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ СИНТЕЗ ӘДІСІМЕН КЕУЕКТІ МАТЕРИАЛДЫ ҚАЛЫПТАСТЫРУ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ САМОРАСПРОТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВ ОКАЛИНЫ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ, ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ FORMATION OF POROUS MATERIAL BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS USING SCALE POWDERS OF ALLOY STEEL, NON-FERROUS METALS AND OXIDES	251
54	А.С. Каюмова, Т.М. Сериков ГРАФЕН ҚОСТОТЫҒЫНЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ ҰЗАҚТЫҒЫНЫҢ TiO ₂ /rGO НАНОӨЗЕКШЕЛЕРІНІҢ ФОТОКАТАЛИТИКАЛЫҚ БЕЛСЕНДІЛІГІНЕ ӘСЕРІ	256

- ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ОКСИДА ГРАФЕНА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
НАНОСТЕРЖНЕЙ TiO_2/rGO
EFFECT OF DURATION OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF
GRAPHENE OXIDE ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2/rGO
NANORODS
- 55 **А.Т. Акилбеков, А.К. Даулетбекова, Д. А. Джунисбекова, Б. Садуова, М. Текемурат** 260
ИОНДЫҚ СӘУЛЕЛЕНУДІҢ $\text{CaF}_2: \text{Eu}$ КРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ
ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2: \text{Eu}$
THE EFFECT OF ION IRRADIATION ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{CaF}_2: \text{Eu}$ CRYSTALS
- 56 **Ж. Досмагамбетов, Г. Баубекова, А.К. Даулетбекова, Н.Н. Пірзадаева, Г.Б. Ергешбай, Б.Ғ. Сұлтан, Д.А. Джунисбекова** 266
ЖОҒАРЫ ЭНЕРГИЯЛЫ Xe ИОНДАРЫМЕН СӘУЛЕЛЕНГЕН $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (100)
МОНОКРИСТАЛДАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (100),
ОБЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ Xe
OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (100) MONOCRYSTALS IRRADIATED
WITH HIGH-ENERGY Xe IONS
- 57 **М.Қ. Оразгазин, А.Т. Байдилдина, Н.С. Қаблбек** 271
СУ-КӨМІР ОТЫНЫН ҚОЛДАНУ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДНО-УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА
USE OF WATER-COAL FUEL
- 58 **Е.Б. Нұржақып, А.А. Сарсенова, Г.А. Ахмадиева** 275
ЖЕКЕ ҮЙЛЕР МЕН КӘСІПОРЫНДАР ҮШІН ГИБРИДТІ ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ
ШЕШІМДЕР
 ГИБРИДНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ЧАСТНЫХ ДОМОВ И
ПРЕДПРИЯТИЙ
HYBRID ENERGY SOLUTIONS FOR PRIVATE HOMES AND BUSINESSES
- 59 **К.А. Адилбекова, А.Т. Нургалиева, Г.С. Дуйсембаева** 278
ЭНЕРГЕТИКАЛЫҚ ЖАБДЫҚҚА АРНАЛҒАН ПЛАЗМАЛЫҚ БҮРІККІШТІ
ҚОЛДАНА ОТЫРЫП, ИТТРИЙ ОКСИДІН YSZ ІШІНАРА
ТҰРАҚТАНДЫРУМЕН ЦИРКОНИЙ ZrO_2 НЕГІЗІНДЕГІ ТЕРМИЯЛЫҚ
ТОСҚАУЫЛ ЖАБЫНДАРЫН ҚОЛДАНУДЫҢ ЖОҒАРЫ ТИІМДІ ӘДІСІ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ ZrO_2 С ЧАСТИЧНОЙ
СТАБИЛИЗАЦИЕЙ ОКСИДОМ ИТТРИЯ YSZ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ
HIGHLY EFFICIENT METHOD OF APPLYING ZIRCONIUM-BASED THERMAL
BARRIER COATINGS ZrO_2 PARTIALLY STABILIZED WITH YTTRIUM
OXIDE YSZ USING PLASMA SPRAYING FOR POWER EQUIPMENT
- 60 **Ж.Б.Маликова, Ж.Т.Карипбаев, А.Т.Акилбеков, А.К.Даулетбекова, Г.М. Баубекова, Г.М. Аралбаева** 284
ИОНДАРМЕН СӘУЛЕЛЕНДІРІЛГЕН ЛИТИЙ ФТОРИДІ
КРИСТАЛДАРЫНДАҒЫ РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРҒА ТЕРМИЯЛЫҚ
КҮЙДІРУДІҢ ӘСЕРІ

- ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ
THE EFFECT OF THERMAL ANNEALING ON RADIATION DEFECTS IN LITHIUM FLUORIDE CRYSTALS UNDER ION IRRADIATION
- 61 **П.А. Жанбирбаева, Ф.Р. Амет, Б.М. Сәулебек, Т.М. Сериков** 288
LaFeO₃-ТІҢ ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ ТЕМПЕРАТУРАСЫНЫҢ ӘСЕРІ
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОТОЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА LaFeO₃
EFFECT OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE ON ELECTROTRANSPORT AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF LaFeO₃
- 62 **М.Қ. Оразгазинов, А.Т. Байдилдина, Н.С. Қаблбек** 293
ВЫСОКОВЛАЖНОЕ УГОЛЬНОЕ ТОПЛИВО: БУДУЩЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ
АСАЖОҒАРЫ ЫЛҒАЛДЫ КӨМІР ОТЫНЫ: ЖЫЛУ ЭНЕРГЕТИКАСЫНДА ПАЙДАЛАНУ БОЛАШАҒЫ
HIGH-MOIST COAL FUEL: THE FUTURE OF THERMAL ENERGY USE
- 63 **Б.Е. Нұрмұхамет, А.М. Акаев** 297
ЖЫЛУ ЭЛЕКТР СТАНЦИЯЛАРЫНЫҢ АЙНЫМАЛЫ МЕХАНИЗМДЕРІНДЕ ДІРЛДІ ӨРТҮРЛІ ӘДІСТЕРМЕН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРАЦИИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ В ПЕРЕМЕННЫХ МЕХАНИЗМАХ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
STUDY OF VIBRATION IN VARIABLE MECHANISMS OF THERMAL POWER PLANTS BY VARIOUS METHODS
- 64 **К. Назаров** 300
ВВР-К РЕАКТОРЫНЫҢ НЕЙТРОНДЫҚ СӘУЛЕЛЕРІНДЕГІ ТӘЖІРИБЕЛІК ҚОНДЫРҒЫЛАР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ НА НЕЙТРОННЫХ ПУЧКАХ РЕАКТОРА ВВР-К
EXPERIMENTAL INSTALLATIONS ON NEUTRON BEAMS OF THE VVR-K REACTOR
- 65 **М.С. Канапинов, Г.С. Дуйсембаева, А.Ш. Агажанов, Д.А. Самошкин, А.Т. Байдилдина** 301
INCONEL 617 ҚОРЫТПАСЫНЫҢ ЖЫЛУӨТКІЗГІШТІГІН ЖӘНЕ ТЕМПЕРАТУРАӨТКІЗГІШТІГІН ЗЕРТТЕУ
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СПЛАВА INCONEL 617
RESEARCH OF THERMAL CONDUCTIVITY AND THERMAL DIFFUSIVITY OF INCONEL 617 ALLOY

Ғылыми басылым

«ҚАТТЫ ДЕНЕ ФИЗИКАСЫ»

Профессор Сергей Викторович Плотниковты еске алуға арналған XVI Халықаралық ғылыми конференциясының материалдары, 3- 4 сәуір 2025 ж.

Автордың өз редакциясында басып шығарылған

Басуға 22.04.2025 ж. қол қойылды. Пішімі 60x84/16. Ризографиялық басылыс.

Шартты баспа табағы 18,48. Есептік баспа табағы 27,84. Таралымы 50. Тапсырыс № 401-2025. Бағасы келісімді.

Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті,
070004, Өскемен қаласы, Протозанов көшесі, 69



Научное издание

«ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА»

Материалы XVI Международной научной конференции, посвященной памяти профессора Плотникова Сергея Викторовича, 3- 4 апреля 2025 г.

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 22.04.2025. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 18,48. Уч.-изд. л. 27,84.

Тираж 50. Заказ № 401-25. Цена договорная.

Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева,
070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Протозанова, 69



Scientific publication

«SOLID STATE PHYSICS»

Materials of the XVI International Scientific Conference dedicated to the memory of Professor Sergey Plotnikov, April 3- 4, 2025

Published in the author's edition

Signed to print on 22/04/2025. Format 60x84/16. Conventional printing plate 18,48.

Estimated printing plate 27,84. Circulation 50 copies. Order No. 401-2025. The price is negotiable.

Шығыс Қазақстан техникалық университеті. 070004, Өскемен қаласы, Протозанов көшесі, 69.
Восточно-Казахстанский технический университет. 070004, г. Усть-Каменогорск, ул. Протозанова, 69.
D. Serikbayev East Kazakhstan technical university. 070004, Ust-Kamenogorsk, 69 Protozanov Street.