-

## Номер 1, 2022

Некоторые особенности эксплуатации шарикового криогенного замедлителя на основе мезитилена на импульсном быстром реакторе ИБР-2 <i>М. В. Булавин, К. А. Мухин, А. Ыскаков, А. Д. Рогов, А. В. Галушко,</i> <i>В. А. Скуратов, И. А. Смелянский</i>	3
Высвобождение ТРИТЦ-декстрана из композитных микрокапсул под воздействием низкочастотного переменного магнитного поля <i>А. В. Михеев, И. А. Бурмистров, В. Б. Зайцев, В. В. Артемов, Д. Н. Хмеленин,</i> <i>С. С. Старчиков, М. М. Веселов, Н. Л. Клячко, Т. В. Букреева, Д. Б. Трушина</i>	10
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез <i>MAX</i> -фазы Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> с использованием различных форм углерода <i>Н. С. Ларионова, Р. М. Никонова, В. И. Ладьянов</i>	18
Исследование термической стабильности литых и микрокристаллических сплавов Al-2.5Mg-Sc-Zr <i>А. В. Нохрин, Я. С. Шадрина, В. Н. Чувильдеев, В. И. Копылов, А. А. Бобров, К. В. Лихницкий</i>	24
Модификация поверхностей низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей при облучении импульсной дейтериевой плазмой с параметрами, характерными для периферийных срывов плазмы	
А. В. Голубева, Д. В. Коваленко, С. Д. Лиджигоряев, В. А. Барсук, Н. П. Бобырь, А. А. Медников, Н. С. Климов, К. Хуанг, Д. Терентьев, Н. Ашикава, В. М. Чернов	30
Воздействие импульсных потоков ионов дейтерия и дейтериевой плазмы на сплавы систем медь-никель и медь-никель-галлий	
В. Н. Пименов, И. В. Боровицкая, В. А. Грибков, А. С. Демин, Н. А. Епифанов, С. А. Масляев, Е. В. Морозов, И. П. Сасиновская, Г. Г. Бондаренко, А. И. Гайдар, М. Падух	41
Синтез диоксида титана плазмодинамическим методом с возможностью регулирования гранулометрического состава <i>А. А. Сивков, Ю. Н. Вымпина, И. А. Рахматуллин, А. С. Ивашутенко, Ю. Л. Шаненкова, И. И. Шаненков, Д. С. Никитин</i>	51
Влияние аффинности компонентов структуры нанокомпозитов полимер/графен на их свойства	
Г. В. Козлов, И. В. Долбин	58
Диффузионное взаимодействие силицидов молибдена со сплавом Э110 И.Б. Гнесин, Б.А. Гнесин, А. Н. Некрасов, Д.В. Прохоров, Н.И. Гнесина, М.И. Карпов, И.С. Желтякова	63
Механизмы усталостного разрушения ленточных аморфных металлических сплавов при испытаниях на растяжение и изгиб	75
В. А. Феооров, Т. П. Плужникова, Д. Ю. Феоолов Термическая стабильность карбогидридов, полученных высокоэнергетическим	15
В. В. Аксенова, О. М. Канунникова, И. Н. Бурнышев, Б. Е. Пушкарев, В. И. Ладьянов	80
Влияние трансмембранного давления на морфологию поверхности и кинетические характеристики пористых пленок МФФК-3 и ПП-190	
С. И. Лазарев, С. А. Нагорнов, С. В. Ковалев, Д. Н. Коновалов, А. Ю. Корнев	86
Адаптивные автоматизированные системы управления процессами выращивания монокристаллов методами Чохральского, Степанова (EFG) и Киропулоса с использованием датчика веса	
А. В. Бородин, В. А. Бородин, Д. Н. Францев, М. В. Юдин	96
Моделирование деградации резонансно-туннельных диодов с использованием искусственных нейронных сетей <i>К. П. Пуелиниев, Н. А. Ветрова, В. Л. Шашурин</i>	102
Механизм леформационного старения материалов с высокими барьерами Пайерлса.	102
ОЦК-металлы, полупроводники и другие Б. В. Петухов	107

## Contents

\_

## No. 1, 2022

3
10
19
24
30
41
51
58
63
75
80
00
86
96
102
107

УДК 54.062:54.084:543.544.33:544.541

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ШАРИКОВОГО КРИОГЕННОГО ЗАМЕДЛИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МЕЗИТИЛЕНА НА ИМПУЛЬСНОМ БЫСТРОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2

© 2022 г. М. В. Булавин<sup>*a*, *b*</sup>, К. А. Мухин<sup>*a*, *b*</sup>, А. Ыскаков<sup>*a*, *c*, \*, А. Д. Рогов<sup>*a*</sup>, А. В. Галушко<sup>*a*</sup>, В. А. Скуратов<sup>*a*</sup>, И. А. Смелянский<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия <sup>b</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, 188300 Россия <sup>c</sup>Институт ядерной физики, Алматы, 050032 Казахстан \*e-mail: yskakov@jinr.ru Поступила в редакцию 18.04.2021 г. После доработки 22.06.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г. Принята к публикации 30.06.2021 г.

Представлены радиохимические и нейтронно-физические характеристики шарикового криогенного замедлителя на основе смеси мезитилена (смесь в виде замороженных шариков), полученные во время его эксплуатации на импульсном быстром реакторе ИБР-2. Показано, что изменение свойств смеси при высоких поглощенных дозах облучения (~100 МГр) не оказывает существенного влияния на спектр холодных нейтронов. Выигрыш в количестве холодных нейтронов с поверхности холодного замедлителя по сравнению с водяным замедлителем доходит до 10 раз. Деградация нейтронного потока в конце рабочего цикла реактора не наблюдается. В случае успешного развития технологии беспрерывной смены рабочего вещества в камере криогенного замедлителя замороженную смесь мезитилена и метаксилола можно рекомендовать к использованию на мощных импульсных источниках нейтронов.

**Ключевые слова:** криогенный замедлитель, ароматические углеводороды, мезитилен, метаксилол, поглощенная доза, радиолитический водород, вязкость, спектр нейтронов, импульсный источник нейтронов.

DOI: 10.31857/S1028096022010034

#### введение

В последнее время фокус исследований в физике конденсированного состояния вещества методами рассеяния нейтронов все больше смещается в сторону изучения длиннопериодных структур, т.е. структур с межатомным расстоянием более 4 Å. Для реализации таких исследований необходимо создавать источники нейтронов с соответствующей длиной волны, или, другими словами, источники холодных нейтронов, или холодные (криогенные) замедлители. В настоящее время на реакторе ИБР-2 в Дубне создан стабильно работающий комплекс из двух криогенных замедлителей на основе твердого дисперсного мезитилена, который генерирует высокоинтенсивные пучки холодных нейтронов для проведения физических исследований на спектрометрах в широком диапазоне длин волн [1–12].

Надо отметить, что в настоящее время единственный в России действующий источник холодных нейтронов — это комплекс криогенных замедлителей на основе мезитилена и метаксилола, в то время как в мире работают более 15: четыре – в США, три – во Франции, три – в Англии, два – в Японии, один – в Австралии, два – в Германии, один – в Венгрии, один – в Швейцарии. Поэтому развитие комплекса мезитиленовых замедлителей на реакторе ИБР-2 совместно с пуском стационарного реактора ПИК в Гатчине и модернизацией реактора ИР-8 в Москве (НИЦ "Курчатовский институт") позволит в самое ближайшее время создать в России современный парк спектрометров для изучения свойств современных материалов с высокой производительностью и точностью.

Уже сейчас уникальный опыт разработки дисперсных (шариковых) замедлителей реактора ИБР-2 необходимо использовать для создания подобного комплекса как на компактных источниках нейтронов, так и на новых, более мощных, импульсных реакторах [13–16]. Эти разработки критически важны, поскольку на использование в импульсных реакторах жидкого водорода и тяжелой воды — традиционных замедлителей на мощных стационарных нейтронных источниках из-за взрывоопасности накладывается серьезное ограничение. Известны два случая взрыва замедлителя на жидком водороде на стационарных реакторах [17]. В обоих случаях не было серьезных последствий, так как реакторы стационарного действия в 40 раз менее чувствительны к изменению их геометрии, чем импульсные реакторы. Аналогичная ситуация на импульсном быстром реакторе (ИБР-2) привела бы к серьезной ядерной аварии [18].

В настоящей работе авторы, опираясь на многолетний опыт успешной работы шариковых холодных замедлителей на основе ароматического углеводорода — мезитилена — на импульсном реакторе ИБР-2 [1–12], приводят основные результаты, полученные во время эксплуатации в условиях реального реакторного эксперимента.

#### ХОЛОДНЫЕ ЗАМЕДЛИТЕЛИ НА НЕЙТРОННЫХ ИСТОЧНИКАХ: ПРЕИМУЩЕСТВА МЕЗИТИЛЕНА

Учитывая многолетний опыт эксплуатации холодных замедлителей на нейтронных источниках разной интенсивности во всем мире [17—30], можно выделить следующие материалы, используемые в качестве рабочего вещества для замедления нейтронов: водород в жидкой фазе (также в смеси с дейтерием или чистый дейтерий), метан в жидкой и твердой фазе, мезитилен в твердой фазе.

Наиболее технологичный и чаще всего применяемый сегодня материал для холодных замедлителей — это жидкий водород [17]. Технологию его использования десятилетиями отрабатывали на самых мощных нейтронных источниках по всему миру. Основное преимущество жидкого водорода по сравнению с метаном и мезитиленом - отсутствие радиолиза и радиационных эффектов, что не накладывает никаких ограничений на его использование на самых мощных нейтронных источниках с огромной величиной поглощенной дозы. Но есть и минусы. Во-первых, термализация нейтронов в жидком водороде происходит не полностью, что приводит к снижению плотности потока холодных нейтронов и увеличению времени экспозиции образца. Неполная термализация нейтронов в жидком водороде - следствие отсутствия низколежащих вращательных уровней возбуждения молекулы и малой плотности ядер. Вовторых, как уже говорилось выше, высокая вероятность взрыва водорода ограничивает возможность его применения на импульсных реакторах (ИБР-2, ISIS, ИБР "Нептун"), которые в десятки раз более чувствительны к изменению геометрии (которое может произойти из-за взрыва водорода) по сравнению со стационарными реакторами. В-третьих, требования безопасности приводят к необходимости увеличения стенки камеры с водородом, что еще больше снижает интенсивность выхода холодных нейтронов с поверхности такого холодного замедлителя и сводят на нет всю производительность любого, самого мощного ИБР. В-четвертых, использование жидкого водорода ограничено температурой 20 К, в то время как большое количество современных научных установок — комплексов спектрометров — оптимально работают в широком интервале температур 20—100 К.

Конечно, несмотря на все эти проблемы, не стоит совсем отказываться от идеи использования жидководородного замедлителя на ИБР, хотя бы по причине его высокой радиационной стойкости, но в то же время необходимо уделить особое внимание альтернативе — ароматическим углеводородам и метану, а в первую очередь, мезитилену и его смесям.

Мезитилен обладает высокой радиационной стойкостью по сравнению с метаном или льдом [31-36]. Выход водорода из мезитилена в результате взаимодействия с потоком нейтронов в 10 раз меньше, чем из метана, а из его смеси с толуолом или метаксилолом – даже в 20 раз. В отличие от метана и льда в мезитилене практически не происходит накопление радикалов, поэтому и не наблюдаются "спонтанные" всплески температуры (реакции рекомбинации радикалов), как в метане или во льду [37–43]. Анализ литературных данных [35, 36] и опытная эксплуатация комплекса замедлителей на основе твердых шариков из мезитилена на реакторе ИБР-2 [1–12, 31] не выявили радиационную полимеризацию мезитилена под действием облучения, что, несомненно, многократно повышает ресурс работы камеры замедлителя.

Наличие низких энергетических уровней молекул в мезитилене способствует быстрой термализации нейтронов. Молекула мезитилена имеет в своем составе три комплекса CH<sub>3</sub>, которые совершают слегка заторможенное вращение вокруг оси симметрии комплекса. Энергия таких вращений для твердого мезитилена равна 7 мэВ, а для его смесей с различными производными бензола, для которых характерна структура "протонного стекла" [44–47], – 5 мэВ. Измерения спектров холодных нейтронов и экспериментальные данные о сечениях неупругого рассеяния указывают на то, что по выходу холодных нейтронов мезитилен проигрывает твердому метану, однако он лучше, чем жидкий водород, и значительно лучше льда [28].

В отличие от метана мезитилен можно использовать в более широком интервале температур. В состоянии твердой фазы мезитилен находится уже при температуре ниже 228 К, а в состоянии жидкой фазы — в интервале от 228 до 392 К. Таким образом, загрузку мезитилена в камеру замедлителя можно производить как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, а ее изменение в процессе проведения физического эксперимента позволяет менять спектр нейтронов в соответствии с требованием экспериментатора.

Что касается безопасности использования мезитилена на источнике нейтронов (в особенности на импульсном), то он не взрывоопасен и не так легко воспламеняем, как метан или водород. Мезитиленовый замедлитель представляет собой хороший компромисс межлу физическими (выход холодных нейтронов) и технологическими свойствами (радиационная стойкость, удобство в работе, безопасность). Способ загрузки камеры замедлителя твердыми замороженными шариками мезитилена позволяет легко снимать энерговыделение при замедлении быстрых нейтронов, а также оперативно осуществлять загрузку и выгрузку вещества замедлителя, что делает ресурс его работы практически неограниченным. Важно и то, что сферическая форма замедлителя в отличие от цельного замороженного куска материала позволяет образующемуся в результате облучения радиолитическому водороду беспрепятственно покидать камеру замедлителя, не создавая в ней избыточного давления.

Все вышесказанное подтверждает многолетняя (с 2012 г.) успешная безаварийная эксплуатация мезитиленового замедлителя для проведения физических экспериментов на реакторе ИБР-2.

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ КРИОГЕННОГО ШАРИКОВОГО МЕЗИТИЛЕНОВОГО ЗАМЕДЛИТЕЛЯ НА НОМИНАЛЬНОЙ МОЩНОСТИ РЕАКТОРА ИБР-2

В настоящее время комплекс шариковых криогенных замедлителей нейтронов реактора ИБР-2 на основе смеси ароматических углеводородов мезитилена и метаксилола (далее рабочей смеси) работает для проведения физического эксперимента на номинальной мощности реактора. Комплекс состоит из трех замедлителей, имеющих проектные номера 201, 202 и 203 (рис. 1). КЗ201 "производит" холодные нейтроны в направлении нейтронных пучков № 1, 4-6 и 9 (спектрометры КОЛХИДА, ЮМО, ФДВР, ДН-6, РЕФЛЕКС), КЗ202 – в направлении пучков № 7, 8, 10 и 11 (спектрометры СКАТ, НЕРА, ЭПСИ-ЛОН, РЕМУР, ГРЭЙНС и ФСД), а К3203, находящийся в настоящий момент в стадии принятия решения о реализации проекта, будет работать в направлении нейтронных пучков № 2 и 3.

Из-за различного расположения K3201 и K3202 относительно активной зоны ИБР-2 дозовая нагрузка в камерах замедлителей распределяется по-разному. Максимальная расчетная мощ-



**Рис. 1.** Комплекс шариковых криогенных замедлителей реактора ИБР-2.

ность дозы нейтронов и гамма-квантов оказывается в камере замедлителя K3201 и достигает 49.6 и 16.4 Гр/с соответственно (1 МВт мощности реактора ИБР-2 соответствует потоку нейтронов  $0.93 \times 10^{17}$  н/с). Нетрудно установить, что за один стандартный цикл работы реактора в режиме криогенного замедлителя (без смены мезитилена в камере), который равен 11 суткам, максимальная суммарная поглощенная доза в смеси будет ~100 МГр.

Подобные экстремальные условия работы в полях высокого ионизирующего излучения неизбежно приводят к изменению состава рабочей смеси. Изменение состава под действием облучения приводит к образованию радиолитического водорода и повышению вязкости рабочей смеси после облучения, а также может приводить к деградации нейтронного потока, что обязательно должно отразиться на нейтронных спектрах. Важно проанализировать эти факторы, для того чтобы дать им адекватную оценку и прогнозировать их влияние на работоспособность мезитиленового замедлителя при экстремальных дозовых нагрузках.

Анализ состава рабочей смеси до и после облучения приведен в табл. 1, в которой указаны вещества с наибольшей массовой концентрацией. Образец чистой смеси был проанализирован по ГОСТ 32507-2013 (метод Б) при 35°С (детальный углеводородный анализ бензина). Образец облученной смеси был проанализирован по ГОСТ 32507-2013 (метод Б) при 35°С, но с увеличением температуры испарителя до 330°С, а также по ГОСТ ЕN 12916 "Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектирова-

#### БУЛАВИН и др.

	Концентрация до облучения, мас. %	Концентрация после облучения, мас. %		
Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	82.6	0		
Метаксилол (1,3-диметилбензол)	16.7	0		
Псевдокумол (1,2,4-триметилбензол)	0.45	35		
3-Этилтолуол (1-метил-3-этилбензол)	0.25	0		
Параксилол (1,4-диметилбензол)	0	15		
Прочие, в том числе неидентифицированные химические вещества	0	50		

Таблица 1. Состав смеси мезитилена и метаксилола до и после облучения дозой 100 МГр

нием по коэффициенту рефракции". Компоненты идентифицировали с помощью масс-спектрометрического детектора.

Для всех компонентов после облучения характерны массы 194, 178, 133, 118, 105, которые говорят о наличии трех, двух и одного бензольного кольца. Полимеризации и образования большого количества тяжелых радикалов в смеси не наблюдается.

Радиолитический водород, который образуется под действием облучения, а также увеличение вязкости смеси являются результатом радиохимических превращений в мезитилене [46–48]. Экспериментально установлено, что во время работы камеры криогенного замедлителя при температуре ~25 К в течение одного стандартного цикла в подобных экстремальных условиях взрывоопасный радиолитический водород практически не образуется на протяжении всего цикла [29] (рис. 2).

Выход водорода начинается вовремя пострадиационного отогрева смеси в конце цикла (мощность ИБР-2 равна 0 МВт) при температуре ~90 К, а максимальная концентрация доходит до ~54% (рис. 3). Падение концентрации после 150 К на графике обусловлено принципом работы газового хроматографа, в котором осуществляется непрерывный расход исследуемого газа (в данном случае смеси гелия с водородом) через термохимический детектор. Несмотря на относительно высокую концентрацию водорода в инертном гелии, условия для образования взрывоопасной смеси в каких-либо системах криогенного замедлителя отсутствуют [31].

Вязкость облученной жидкости измеряли по ГОСТ 25271-93 "Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду". Вязкость рабочей смеси до облучения оказалось равной ~1 мПа · с, а после облучения — 54 мПа · с. Полученное значение вязкости смеси допустимо, жидкость свободно и в полном объеме (около 650 мл) сливается из камеры замедлителя, полимеризация мезитилена не происходит. В настоящее время до



**Рис. 2.** Зависимость концентрации радиолитического водорода от поглощенной дозы при температуре рабочей смеси ~25 К.



**Рис. 3.** Зависимость концентрации радиолитического водорода от температуры вовремя пострадиационно-го отогрева облученной рабочей смеси. Время отогрева около 17 ч.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 1 2022



**Рис. 4.** Спектры нейтронов для спектрометров 4 (а), 5 (б), 6 (в), 9 (г) в направлении криогенного замедлителя K3201: *1* – теплые нейтроны; *2* – холодные нейтроны; *3* – выигрыш в интенсивности холодных нейтронов с поверхности криогенного замедлителя по сравнению с водяным.

конца не установлено, при каком значении поглощенной дозы вязкость смеси начинает резко возрастать, поскольку постановка такого эксперимента в реальности является довольно сложной и дорогостоящей задачей.

Полученные экспериментальные данные об образовании радиолитического водорода и увеличении вязкости позволяют сделать вывод о том, что мезитиленовый замедлитель может стабильно и безопасно работать при T = 25 К и поглощенной дозе 100 МГр. Ресурс работы камеры замедлителя с периодической сменой облученного мезитилена в ней в данном случае практически неограничен.

Важным является и тот факт, что первые данные, полученные в 2020–2021 гг. для научных установок в направлении криогенного замедлителя K3201 (рис. 4), показывают убедительный выигрыш в плотности потока холодных нейтронов (до 10 раз) с поверхности криогенного замедлителя по сравнению с водяным замедлителем на протяжении всего реакторного цикла. Деградация плотности нейтронного потока, несмотря на высокую поглощенную дозу в мезитилене (и, как следствие, изменение состава смеси на основе мезитилена), в камере K3201 не наблюдается.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создание криогенных замедлителей на импульсных быстрых реакторах, как ИБР-2, так и следующего поколения (ИБР-3), требуют особого подхода к обеспечению безопасности во время эксплуатации. Многолетний опыт использования мезитилена в виде замороженных шариков в качестве криогенного замедлителя реактора ИБР-2 говорит о том, что этот безопасный материал с высоким выходом холодных нейтронов является прекрасной альтернативой жидкому водороду на импульсных источниках малой (компактных источниках) и средней интенсивности. Развитие технологии беспрерывной смены твердого дисперсного мезитилена в камере криогенного замедлителя позволит использовать его и на более мощных, чем ИБР-2, импульсных нейтронных источниках.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-12-00363).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ананьев В.Д., Беляков А.А., Богдзель А.А. и др. Первый в мире шариковый холодный замедлитель нейтронов. Сообщение ОИЯИ Р13-2012-113. Дубна, 2012. 14 с.
- 2. *Shabalin E., Kulikov S., Bulavin M. et al.* // Neutron News. 2013. V. 24. № 3. P. 27.
- Ananiev V., Belyakov A., Bulavin M. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2014. V. 320. P. 70.
- 4. Патент 2492538 (РФ). Шариковый холодный замедлитель нейтронов / ОИЯИ. Ананьев В.Д., Беляков А.А., Булавин М.В., Верхоглядов А.Е. // БИПМ. 2013. № 35. С. 2.
- 5. Булавин М.В., Ананьев В.Д., Беляков А.А., Верхоглядов А.Е., Куликов С.А., Мухин К.А., Шабалин Е.П. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 2. С. 131.
- 6. Ananiev V., Beliakov A., Bulavin M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. № 746. P. 012031.
- Булавин М.В., Кожевников С.В., Жакетов В.Д., Петренко А.В., Верхоглядов А.Е., Куликов С.А., Шабалин Е.П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 1. С. 5.
- 8. Булавин М.В., Васин Р.Н., Куликов С.А., Локаичек Т., Левин Д.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 5. С. 1.
- Булавин М.В. Шариковый холодный замедлитель реактора ИБР-2: некоторые аспекты создания и применения: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. Дубна: ОИЯИ, 2017. 149 с.
- Мухин К.А. Источник холодных нейтронов реактора ИБР-2 на основе дисперсного мезитилена с системой охлаждения: Дис. ... канд. тех. наук: 01.04.01. Дубна: ОИЯИ, 2019. 146 с.
- Куликов С.А. Холодные замедлители нейтронов на основе твердых дисперсных водородосодержащих материалов: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.01. Дубна: ОИЯИ, 2017. 208 с.
- 12. Bulavin M., Belyakov A., Verkhoglyadov A., Mukhin K., Kulikov S. // J. Surf. Invest.: X-ray Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. № 3. P. 434. https://doi.org/10.1134/S1027451020030040
- Аксенов В.Л., Ананьев В.Д., Комышев Г.Г., Рогов А.Д., Шабалин Е.П. // Письма в ЭЧАЯ. 2017. Т. 14. № 5. С. 556.
- Шабалин Е.П., Аксенов В.Л., Комышев Г.Г., Рогов А.Д. // Атомная энергия. 2018. Т. 124. № 6. С. 309.
- Лопаткин А.В., Третьяков И.Т., Романова Н.В., Горячих А.В., Кокорин Н.Д., Попов В.Е., Мороко В.И., Кравцова О.А., Аксенов В.Л., Куликов С.А., Рзянин М.В., Швецов В.Н., Шабалин Е.П. // Атомная энергия. 2020. Т. 129. № 4. С. 226.

- Пепелышев Ю.Н., Виноградов А.В., Рогов А.Д., Сидоркин С.Ф. // Письма в ЭЧАЯ. 2021. Т. 18. № 1(233). С. 98.
- 17. *Шабалин Е.П.* // Журн. физика элементарных частиц и атомного ядра. 2005. Т. 36. № 6. С. 1425.
- Gobrecht K. World Directory of Cold and Ultra-Cold Neutron Sources. http://www.ottosix.com/download/ cns\_world\_directory2007.pdf
- 19. *Carpenter J.M., Schulke A.W., Scott T.L. et al.* The IPNS Grooved Solid Methane Moderator // 8th International Collaboration of Advanced Neutron Sources. Oxford, 1985. V. 1. P. 311.
- Utsuro M., Sugimoto M. // J. Nucl. Sci. Tech. 1977. V. 14. P. 390.
- 21. *Clark D.D., Hossain T.Z., Hammer D. et al.* // Nucl. Sci. Eng. 1992. V. 110. № 4. P. 445.
- 22. *Ikeda S.* Cold Neutron Moderator at KENS-I // 9th International Collaboration on Advanced Neutron Sources. Villingen, 1986. V. II. P. 18.
- 23. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al.* Solid Methane Cold Moderator for the IBR-2 Reactor // The International Workshop on Cold Moderators for Pulsed Neutron Sources. Argonne, 1997. P. 73.
- 24. *Gobrecht K*. The ILL Cold Sources // The International Workshop on Cold Neutron Sources. Los Alamos, 1990. P. 19.
- 25. *Шабалин Е.П.* // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2005. Т. 36. № 6. С. 1425.
- Wehring B.W., Unlu K. The University of Texas Cold Neutron Source // 2nd International Seminar on Advanced Pulsed Neutron Sources. Dubna, 1994. P. 285.
- 27. Unlu K., Rios-Martinez C., Wehring B.W. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1995. V. 193. № 1. P. 145.
- Utsuro M., Sugimoto M., Fujita Y. Experimental Study on a Cold Neutron Source of Solid Methylbenzene / Annual Report Research Reactor Institute. Kyoto University. 1975. Report 8. P. 17.
- 29. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al.* Solid Methane Cold Moderator at the IBR-2 Reactor: Test Operation at 2 MW // 2nd International Meeting on Pulsed Advanced Neutron Sources. Dubna, 1994. P. 217.
- Scott T.L., Carpenter J.M., Miller M.E. The Development of Solid Methane Neutron Moderators at the Intense Pulsed Neutron Source Facility of Argonne National Laboratory // Proc. of the Argonne National Laboratory. Argonne, 1998. P. 299.
- Bulavin M.V., Yskakov A., Mukhin K.A. // RAD Conf. Proc. 2020. V. 4. P. 81. https://doi.org/10.21175/RadProc.2020.17
- 32. Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al. Some Radiation Effects in Cold Moderator Materials: Experimental Study // 16th Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources. Dusseldorf, 2003. V. 2. P. 911.
- 33. *Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al.* // Rad. Phys. Chem. 2003. V. 67. P. 315.
- 34. *Shabalin E.* Cold Moderator Materials: Comparative Feasibility, Engineering Aspects. http://nrd.pnpi. spb.ru/UCN\_CNS/cn/shabalin.pdf

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 1 2022

- Cher L. Organic Compounds for Cold Moderators // 14th Int. Conf. on Advanced Neutron Sources. Starved Rock, Illinois, 1998. V. 2. P. 241.
- 36. *Пшежецкий С.Я.* Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1968. 368 с.
- 37. Carpenter J. // Nature. 1987. V. 330. P. 358.
- Shabalin E.P. // Joint Inst. Nucl. Res. Commun. 1995. E17-95-142.
- Kulikov S., Ananiev V., Belyakov A. et al. // JPS Conf. Proc. 2018. V. 22. P. 011001.
- Shabalin E.P., Kulikov S., Kulagin E. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2004. V. 215. Iss. 1–2. P. 181.
- Shabalin E.P. Consideration of the "Burp" Phenomenon in Solid Methane Accounting for Nonuniform Distribution of Irradiation Defects // Proc. of the Argonne National Laboratory. Argonne, 1997. P. 245.
- 42. Гольданский В.И., Руманов Э.Н., Шабалин Е.П. // Химическая физика. 1999. № 18. С. 16.

- 43. *Carpenter J.* Cold Moderator for Pulsed Neutron Sources // Proc. of the Los Alamos Neutron Science Center. Los-Alamos, 1990. P. 131.
- 44. *Inoue K., Iwasa H., Kiyanagi Y. //* J. Atom. En. Soc. Jpn. 1979. V. 21. Iss. 11. P. 865.
- 45. Utsuro M. // J. Phys. C. 1976. V. 9. P. 171.
- Natkaniec I., Holderna-Natkaniec K., Kalus J. // Physica B. 2004. V. 350. P. 651.
- 47. Рязанцев С.В., Саночкина Е.В., Тюльпина И.В. и др. Исследование радиационно-химических превращений в системах на основе мезитилена и смесей мезитилен-ксилол. Научно-технический отчет о НИР, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2014. 41 с.
- 48. Булавин М.В., Верхоглядов А.Е., Куликов С.А. и др. Радиационные превращения в водородосодержащих материалах холодного замедлителя реактора ИБР-2 // Седьмая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям. Озерск, 2016. С. 17.

## Some Features of Operation of the Pelletized Cryogenic Moderators Based on Mesitylene at the IBR-2 Pulsed Fast Reactor

M. V. Bulavin<sup>1, 2</sup>, K. A. Mukhin<sup>1, 2</sup>, A. Yskakov<sup>1, 3, \*</sup>, A. D. Rogov<sup>1</sup>, A. V. Galushko<sup>1</sup>, V. A. Skuratov<sup>1</sup>, I. A. Smelyansky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia <sup>2</sup>Petersburg Nuclear Physics Institute, NRC "Kurchatov institute", Gatchina, 188300 Russia <sup>3</sup>Institute of Nuclear Physics, Almaty, 050032 Kazakhstan \*e-mail: yskakov@jinr.ru

The radiochemical and neutron-physical characteristics of a pelletized cryogenic moderator based on mesitylene mixture (a mixture in the form of frozen balls) obtained during its operation at the pulsed fast reactor IBR-2 are presented. It is shown that the changes in the properties of the mixture at high absorbed irradiation doses (~100 MGy) have no significant effect on the spectrum of cold neutrons. The gain in the number of cold neutrons from the surface of a cold moderator in comparison with a water moderator reaches 10 times. There is no degradation of the neutron flux at the end of the reactor duty cycle. If the technology of continuous change of the working substance in the cryogenic moderator chamber is successfully developed, the frozen mixture of mesitylene and methaxylene can be recommended for use on powerful pulsed neutron sources.

**Keywords:** cryogenic moderator, aromatic hydrocarbons, mesitylene, methaxylene, absorbed dose, radiolytic hydrogen, viscosity, neutron spectrum, pulsed neutron source.

УДК 544.77

## ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ТРИТЦ-ДЕКСТРАНА ИЗ КОМПОЗИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОЧАСТОТНОГО ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2022 г. А. В. Михеев<sup>*a*, *b*, \*, И. А. Бурмистров<sup>*b*</sup>, В. Б. Зайцев<sup>*a*</sup>, В. В. Артемов<sup>*b*</sup>, Д. Н. Хмеленин<sup>*b*</sup>, С. С. Старчиков<sup>*b*</sup>, М. М. Веселов<sup>*a*</sup>, Н. Л. Клячко<sup>*a*</sup>, Т. В. Букреева<sup>*b*, *c*</sup>, Д. Б. Трушина<sup>*b*, *d*</sup></sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия <sup>c</sup>НИЦ "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия <sup>d</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова Министерства здравоохранения РФ (Сеченовский университет), Москва, 119991 Россия \*e-mail: mikheev.av 16@physics.msu.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 20.06.2021 г. Принята к публикации 25.06.2021 г.

Синтезированы композитные микрокапсулы на основе полиэлектролитов и наночастиц оксидов железа, и исследован процесс высвобождения инкапсулированного высокомолекулярного декстрана под воздействием низкочастотного переменного магнитного поля за счет магнитомеханической активации наночастиц в полимерной оболочке. В результате химической конденсации двух- и трехвалентного железа синтезированы и методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния, порошковой рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии охарактеризованы однодоменные магнитные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> сферической формы. Полиэлектролитные микрокапсулы из полиаллиламин гидрохлорида и полистиролсульфоната натрия были модифицированы магнитными наночастицами за счет электростатической адсорбции на противоположно заряженном слое полиэлектролита. В качестве модельного вещества для инкапсуляции использован декстран, меченый тетраметилродамин-5-изотиоцианатом (ТРИТЦ-декстран), его включали в частицы СаСО<sub>3</sub> (растворяемые ядра для формирования капсул) методом соосаждения. Образны капсул исследовали методами растровой электронной микроскопии, динамического рассеяния света, флуоресцентной конфокальной микроскопии. Капсулы подвергали воздействию переменного магнитного поля с амплитудой 100 мТл и частотой 30-110 Гц. Содержание меченого декстрана в оболочке микрокапсул и в супернатанте определяли с помощью флуориметрии и флуоресцентной конфокальной микроскопии. Установлены длительность воздействия и частота магнитного поля, при которых достигается наибольшее высвобождение декстрана из композитных капсул. Воздействие низкочастотного переменного магнитного поля может приводить к существенной деформации оболочки полиэлектролитных микрокапсул, модифицированных магнитными наночастицами, и успешному высвобождению инкапсулированного вещества.

Ключевые слова: последовательная адсорбция, карбонат кальция, полиэлектролитные микрокапсулы, однодоменные магнитные наночастицы, оксид железа, броуновская релаксация магнитного момента, магнитомеханическая активация, низкочастотное переменное магнитное поле. **DOI:** 10.31857/S1028096021120116

011 10.0100770102007002112011

#### введение

В настоящее время важной проблемой медицины и биотехнологии является разработка и создание систем инкапсуляции и целевой доставки различных веществ в необходимые места организма с последующим контролируемым и/или постепенным высвобождением инкапсулированного вещества. Среди большого количества разнообразных систем доставки (липосомы [1], мицеллы [2] везикулы [3]) интерес вызывают полиэлектролитные микрокапсулы, предложенные в 1998 г. Е. Донат, Г.Б. Сухоруковым [4]. Такие капсулы активно исследуют и применяют для капсулирования и доставки ряда биологически активных веществ *in vitro* и *in vivo* [5, 6], в частности, полиэлектролитные капсулы перспективны для доставки вакцин [7–9].

Высвобождение веществ из полиэлектролитных микрокапсул происходит за счет диффузии, скорость которой зависит от характеристик инкапсулированных молекул (например, от размера молекулы), свойств полимерного комплекса, из которого сформирована микрокапсула, толшины оболочки и ряда других параметров [10]. Контролируемое высвобождение веществ подразумевает использование триггеров, запускающих этот процесс в композитных микрокапсулах, оболочки которых функционализированы подходящими молекулами и/или наночастицами. В качестве триггера можно использовать воздействие ферментов [11], ультразвукового поля [12, 13], микроволнового поля [14], лазерного излучения [15, 16]. Переменное магнитное поле также может влиять на высвобождение содержимого композитных капсул и их целостность [17, 18].

При помещении магнитных наночастиц в переменное магнитное поле первоначально хаотически ориентированные магнитные моменты будут стремиться повернуться в одну сторону. В зависимости от характеристик наночастиц и параметров магнитного поля выделяют два типа релаксации магнитного момента. В первом случае вращается магнитный момент, сама наночастица остается неподвижной — это так называемая неелевская релаксация, приводящая к разогреву окружающей среды. На неелевской релаксации основано явление магнитной гипертермии [18, 19]. Однако увеличение температуры может негативно влиять как на термочувствительные биологически активные вещества, так и на окружающие ткани.

Особое внимание заслуживает применение негреющего низкочастотного магнитного поля (частота 1–1000 Гц), которое обладает большей проникающей способностью относительно тканей, легкостью дозирования и контроля, большей локальностью и безопасностью по сравнению с греющим магнитным полем [20]. При приложении низкочастотного магнитного поля магнитный момент остается неподвижным относительно наночастицы, сама наночастица вращается в магнитном поле – это броуновская релаксация. Данный процесс не приводит к существенному выделению тепла, и основной канал диссипации энергии деформационно-механический (магнитомеханическая активация) [17, 21, 22]. На сегодняшний день существует лишь несколько работ, посвященных влиянию низкочастотного переменного магнитного поля на полиэлектролитные микрокапсулы [17, 22].

Целью работы был синтез композитных микрокапсул на основе не биоразлагаемых полиэлектролитов и наночастиц оксидов железа  $Fe_3O_4$ и исследование процесса высвобождения инкапсулированных молекул высокомолекулярного декстрана под воздействием низкочастотного переменного магнитного поля за счет магнитомеханической активации наночастиц в полимерной оболочке.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Материалы

Все химические вещества были аналитического качества и использовались без дополнительной очистки. Дигидрат хлорида кальция CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Acros Organics, CША), безводный карбонат натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ITW Reagents, CША), хлорид натрия NaCl, полистиролсульфонат натрия (ПСН) ( $M_W = 70$  кДа), полиаллиламин гидрохлорид (ПАГ) ( $M_W = 50$  кДа), ТРИТЦ-декстран ( $M_W = 65$ –85 кДа), тетрагидрат хлорида железа FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, гексагидрат хлорида железа FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, дигидрат динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) производства Sigma Aldrich, Германия. Воду очищали с помощью системы Milli-Q Plus.

#### Синтез наночастиц оксида железа $Fe_3O_4$

Наночастицы оксида железа были синтезированы химическим соосаждением ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в молярном соотношении 2 : 1 из водного раствора при добавлении гидрата аммиака [23]. Для предотвращения агрегации наночастицы были стабилизированы отрицательно заряженными цитрат-ионами.

#### Синтез полиэлектролитных микрокапсул

Микрокапсулы синтезированы с помощью метода последовательной адсорбции на частицах карбоната кальция [4]. Для получения частиц карбоната кальция и включения декстрана, меченого тетраметилродамин-5-изотиоцианатом (ТРИТЦ-декстрана), в микрокапсулы методом соосаждения смешивали по 615 мкл водных растворов CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1 моль/л) и 2 мл раствора ТРИТЦ-декстрана (2 мг/мл). Формировавшиеся кристаллы карбоната кальция захватывали ТРИТЦ-декстран, что вело к его заключению внутри частиц. Для адсорбции наночастиц в каждую пробирку добавляли 100 мкл водной суспензии наночастиц (концентрация рассчитана из уравнения реакции [23] и составила ~2.3 × 10<sup>27</sup> шт.), в течение 15 мин

перемешивали в шейкере и промывали один раз. Для растворения частиц карбоната кальция к образцам добавляли 1 мл водного раствора динатриевой соли ЭДТА (0.2 моль/л), в течение 15 мин перемешивали в шейкере, центрифугировали и удаляли супернатант. Процесс повторяли три раза, полученные микрокапсулы промывали три раза деионизированной водой. Концентрация микрокапсул была рассчитана из уравнения реакции образования карбоната кальция и составляла ~ $6.9 \times 10^8$  шт. Структура композитной оболочки имела следующий вид: РАГ/ПСН/РАГ/МНЧ/ ПСН/РАГ/ПСН (МНЧ — магнитная наночастица).

#### Воздействие низкочастотного переменного магнитного поля на композитные микрокапсулы

Для проведения экспериментов по высвобождению ТРИТЦ-декстрана из полиэлектролитных микрокапсул использовали генератор переменного магнитного поля TOR MFG 01/12 ("Наноматериалы", Россия). На микрокапсулы воздействовали непрерывным переменным магнитным полем с амплитудой 100 мТл и частотой 30-110 Гц. Эксперимент был проведен для четырех серий образцов, частоты воздействия 30, 50, 77 и 110 Гц. Для этого образец микрокапсул был разделен на пять частей (с учетом контрольного образца), затем пробирки с композитными микрокапсулами помещали в рабочую область генератора магнитного поля с помощью специального держателя. Концентрация микрокапсул в каждой пробирке составила ~ $1.4 \times 10^8$  шт., время экспозиции в магнитном поле 60 мин для каждой серии образцов. Каждую пробирку центрифугировали, супернатант отбирали и измеряли интенсивность флуоресценции с помощью флуориметра Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer на длине волны возбуждения флуоресценции ТРИТЦ-декстрана 552 нм.

Для определения оптимального времени экспозиции микрокапсул использовали переменное магнитное поле с частотой 50 Гц. Интенсивность флуоресценции ТРИТЦ-декстрана в композитных микрокапсулах измеряли спустя 2 ч после воздействия магнитного поля с помощью конфокального микроскопа Leica TCS SPE (Leica Camera AG, Германия).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения размеров, синтезированных наночастиц были использованы просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Technai Osiris (FEI, США) и анализатор Malvern Zetasizer ZS. ПЭМ-изображение синтезированных наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> представлено на рис. 1а. Наночастицы имеют форму, близкую к сферической, их средний размер, рассчитанный по ПЭМ-изображению с помощью программы ImageJ, составил  $13 \pm 1$  нм. Методом динамического светорассеяния получено распределение наночастиц по размерам (рис. 1б), из которого следует, что кроме отдельных наночастиц в суспензии присутствует незначительное количество их агрегатов. Гидродинамический диаметр наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составляет 85 ± 16 нм. Это значение в несколько раз превышает размер, полученный методом электронной микроскопии, что говорит о формировании адсорбционного слоя из молекул и ионов, присутствующих в среде, на поверхности наночастин.

Порошковая рентгеновская дифрактограмма наночастиц (рис. 1в) получена на лабораторном порошковом дифрактометре Rigaku Miniflex 600  $(\lambda = 1.5406 \text{ Å})$ . Наблюдаются рефлексы 220 при 20 = 30.0°, 311 при 35.2°, 400 при 42.9°, 511 при 56.9° и 440 при 62.5°, что согласно стандартной базе данных JCPDS (№ 89-4319) соответствует кубической кристаллической структуре шпинели, характерной для магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (пространственная группа  $Fd\overline{3}m$ ). Средний размер области когерентного рассеяния, оцененный по формуле Шерерра в приближении сферической формы наночастиц с постоянной K = 0.9, составил 15 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Фазовый состав наночастиц также исследован методом мессбауэровской спектроскопии в геометрии пропускания с использованием источника гамма-излучения <sup>57</sup>Co(Rh) и спектрометра MS-1104Em. Анализ мессбауэровских спектров показал присутствие в образце также магнитной фазы маггемита ү-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изменение дзета-потенциала наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от кислотности дисперсной фазы (рис. 1г) демонстрирует увеличение модуля дзета-потенциала при увеличении рН от 2 до 7. Так как дальнейшее повышение рН не приводит к увеличению модуля электрокинетического потенциала, адсорбцию наночастиц на полимерные оболочки проводили на слой поликатиона из суспензии наночастиц при нейтральном рН.

Магнитные свойства наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> определяли по кривой гистерезиса (рис. 2). Для получения кривой использовали вибромагнитометр EG&G PARC (модель 155). Коэрцитивная сила составила  $1.06 \pm 0.01$  кА/м, удельная намагниченность насыщения  $38.7 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kr}$ , магнитный момент ( $2.4 \pm 0.3$ ) ×  $10^{-19} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ . Наблюдаемая при



**Рис. 1.** Магнитные частицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: а – ПЭМ-изображение; б – гистограмма распределения по размерам *d*; в – порошковая дифрактограмма; г – зависимость величины дзета-потенциала от pH.

комнатной температуре кривая гистерезиса свидетельствует о том, что наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеют ферромагнитную природу. Согласно существующим представлениям синтезированные наночастицы являются однодоменными и могут релаксировать по броуновскому механизму в низкочастотном переменном магнитном поле, их можно использовать в качестве медиаторов локальной деформации благодаря магнитомеханической активации [20]. Для ее реализации важны параметры наночастицы (диаметр, материал) и магнитного поля (амплитудно-частотные и пространственновременные характеристики). Эффективная реализация магнитомеханической активации требует применения низкочастотных переменных магнитных полей (менее 0.1-1 кГц) и магнитных наночастиц диаметром от 15 до 100 нм, поскольку, с одной стороны, наночастицы должны оставаться однодоменными (переход в многодоменное состояние у магнетита происходит при диаметре около 100 нм), а с другой стороны, увеличение размера наночастиц повышает максимальную генерируемую силу в переменном магнитном поле за счет роста магнитного момента [24]. Таким образом, используемые в исследовании поля и частицы подходят для реализации магнитомеханической активации. Для нее характерна сложная связь величины эффекта (деформации) с частотой поля, которая зависит от окружения наночастиц. Связанные с наночастицами макромолекулы могут иметь обратные времена релаксации, лежащие в области низких частот переменных магнитных полей, что приводит к псевдорезонансным эффектам увеличения отклика [24, 25].



Рис. 2. Кривая намагниченности синтезированных наночастиц.

ТРИТЦ-декстран успешно включается в частицы CaCO<sub>3</sub> в процессе соосаждения, как видно из изображения микрокапсул, полученного с помощью флуоресцентного конфокального микроскопа (рис. 3а). Средний гидродинамический диаметр синтезированных микрокапсул, определенный методом динамического рассеяния света, составил 3.7 ± 0.5 мкм. Для изучения влияния низкочастотного переменного магнитного поля на морфологию оболочки на микрокапсулы воздействовали полем с амплитудой 100 мТл и частотами 30, 50, 77, 110 Гц. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-7401F (Jeol, Япония) использовали для изучения нарушения целостности оболочки полиэлектролитной микрокапсулы. О нарушении судили по РЭМ-изображениям (рис. 36–3е).

В отсутствие поля структура оболочки не нарушена, микрокапсулы остаются целыми (рис. 3б). Из сравнения изображений видно, что наибольшая деформация наблюдается при воздействии переменного магнитного поля с частотой 77 Гц (рис. 3г). При частотах 30, 50 и 110 Гц (рис. 3в, 3д, Зе) какие-либо заметные деформации отсутствуют. Основной причиной наблюдаемого разрушения микрокапсул может быть наступление псевдорезонанса в системе "оболочка-наночастицы" при совпадении обратного времени релаксации многослойной полиэлектролитной оболочки и частоты магнитного поля. При броуновской релаксации под действием низкочастотного переменного магнитного поля магнитные наночастицы начинают совершать колебательные движения. Их механическая энергия передается оболочке в форме деформаций сжатия и растяжения макромолекул, из которых состоят композитные микрокапсулы, причем на частоте 77 Гц эти деформашии многократно увеличиваются, т.е. носят резонансный характер. Соответственно, при таком эффекте происходит высвобождение инкапсулированного ТРИТЦ-декстрана из микрокапсул.

Интенсивности флуоресценции ТРИТЦ-декстрана в супернатанте после воздействия на микрокапсулы переменного магнитного поля различной частоты приведены в табл. 1. Каждое измерение проводили через 2 ч после воздействия. Видно, что ТРИТЦ-декстран высвобождается во всех случаях. В случае контрольного образца (без воздействия) высвобождение связано с диффузией ТРИТЦ-декстрана из микрокапсулы в супернатант, и в сравнении с остальными образцами оно минимально. Оболочки микрокапсул практически непроницаемы для соединений с моле-



**Рис. 3.** Изображения микрокапсул, полученные с помощью флуоресцентной конфокальной микроскопии (а) и РЭМ (6-e), до (a, б) и после (B-e) воздействия в течение 60 мин переменного магнитного поля амплитудой 100 мТл с частотой: B - 30;  $\Gamma - 50$ ; g - 77; e - 110 Гц.

Таблица 1. Интенсивность флуоресценции ТРИТЦдекстрана в супернатанте после воздействия переменного магнитного поля различной частоты и центрифугирования микрокапсул

Частота воздействия, Гц	Интенсивность флуоресценции, усл. ед.					
0	21.8					
30	42.1					
50	40.9					
77	84.4					
110	71.6					

кулярной массой больше 5 кДа [26]. Поэтому можно считать, что изменение флуоресценции из-за естественной диффузии в данном временном интервале не является статистически значимым. Максимальное значение интенсивности флуоресценции супернатанта наблюдается при воздействии поля с частотой 77 Гц, что согласуется с результатом РЭМ.

Одним из параметров воздействия является время экспозиции микрокапсул в низкочастотном переменном магнитном поле. С помощью конфокальной микроскопии были получены данные об интенсивности флуоресценции ТРИТЦдекстрана в микрокапсулах в зависимости от времени воздействия магнитного поля (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимость интенсивности флуоресценции ТРИТЦ-декстрана в оболочке микрокапсул от времени экспозиции в магнитном поле с амплитудой 100 мТл и частотой 50 Гц.

При длительности воздействия больше 10 мин интенсивность флуоресценции ТРИТЦ-декстрана практически не изменяется, что говорит об установлении равновесной концентрации в оболочке и дисперсной среде и об окончании процесса высвобождения. Таким образом, оптимальным временем воздействия поля является 10 мин, в течение которого устанавливается равновесная концентрация ТРИТЦ-декстрана в оболочке и среде, в которой находятся микрокапсулы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе продемонстрировано успешное применение низкочастотного переменного магнитного поля для контролируемого высвобождения ТРИТЦ-декстрана из композитных микрокапсул. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что у системы многослойной полиэлектролитной оболочки, в которой находятся наночастицы магнетита, есть определенное обратное время релаксации, близкое к 77 Гц. При помещении композитных капсул со структурой ПАГ/ПСН/ПАГ/МНЧ/ПСН/ПАГ/ПСН в переменное магнитное поле частотой 77 Гц благодаря магнитомеханической активации наночастиц возникает псевдорезонанс, вызывающий появление дефектов в оболочке и стимулирующий высвобождение инкапсулированного вещества. Оптимальное время воздействия магнитного поля составляет 10 мин.

Магнитомеханическая активация является основой новой концепции локального воздействия на молекулярном уровне и перспективна для управления проницаемостью оболочек микрокапсул при доставке биологически активных веществ.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН при поддержке Минобрнауки России (проект RFMEFI62119X0035) в части синтеза и характеризации наночастиц оксидов железа. Работы по модификации оболочек капсул наночастицами оксидов железа и анализу влияния негреющего магнитного поля выполнены при поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант № MK-1109.2021.1.3).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dimov N., Kastner E., Hussain M., Perrie Y., Szita N. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 12045. https://doi.org/10.1038/s41598-017-11533-1
- Zhang Y., Huang Y., Li S. // AAPS PharmSciTech. 2014. V. 15. № 4. P. 862. https://doi.org/10.1208/s12249-014-0113-z
- Elsharkasy O.M., Nordin J.Z., Hagey D.W., De Jong O.G., Schiffelers R.M., El Andaloussi S., Vader P. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2020. V. 159. P. 332. https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.04.004
- Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F, Davis S.A., Möhwald H. // Ang. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 16. P. 2201. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980904) 37:16<2201::AID-ANIE2201>3.0.CO;2-E
- Kilic E., Novoselova M.V., Lim S.H., Pyataev N.A., Pinayev S.I., Kulikov O.A., Sindeeva O.A., Mayorova O.A., Murney R., Antipina M.N., Haigh B., Sukhorukov G.B., Kiryukhin M.V. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 44159. https://doi.org/10.1038/srep44159
- De Geest B.G., Willart M.A., Hammad H., Lambrecht B.N., Pollard C., Bogaert P., De Filette M., Saelens X., Vervaet C., Remon J.P., Grooten J., De Koker S. // ACS Nano. 2012.
   V. 6. № 3. P. 2136. https://doi.org/10.1021/nn205099c
- Сомов А.Н., Дубровский А.В., Дунайцев И.А., Иванов С.А., Комбарова Т.И., Кочеткова О.Ю., Кравченко Т.Б., Титарева Г.М., Тихоненко С.А., Пинчук А.С., Фирстова В.В., Дентовская С.В. // Иммунология. 2019. Т. 40. № 5. С. 52. https://doi.org/10.24411/0206-4952-2019-15006
- Селина О.Е., Белов С.Ю., Власова Н.Н., Балышева В.И., Чурин А.И., Бартковиак А., Сухоруков Г.Б., Марквичева Е.А. // Биоорганическая химия. 2009. Т. 35. № 1. С. 113. https://doi.org/10.1134/S0132342309010138
- De Cock L.J., De Koker S., De Geest B.G., Grooten J., Vervaet C., Remon J.P., Sukhorukov G.B., Antipina M.N. // Ang. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 39. P. 6954. https://doi.org/10.1002/anie.200906266
- 10. *She Z., Antipina M.N., Li J., Sukhorukov G.B.* // Biomacromolecules. 2010. V. 11. № 5. P. 1241. https://doi.org/10.1021/bm901450r
- 11. Borodina T., Markvicheva E., Kunizhev S., Möhwald H., Sukhorukov G.B., Kreft O. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 18–19. P. 1894. https://doi.org/10.1002/marc.200700409
- De Geest B.G., Skirtach A.G., Mamedov A.A., Antipov A.A., Kotov N.A., De Smedt S.C., Sukhorukov G.B. // Small. 2007. V. 3. № 5. P. 804. https://doi.org/10.1002/smll.200600441
- 13. Петров А.В., Воронин Д.В., Иноземцева О.А., Петров В.В., Горин Д.А. // Вестн. Тамбовского гос. тех. ун-та. 2018. Т. 24. № 3. С. 539. https://doi.org/10.17277/vestnik.2018.03.pp.539-549
- 14. Borodina T., Yurina D., Sokovikov A., Karimov D., Bukreeva T., Khaydukov E., Shchukin D. // Polymer.

2020. V. 212. № 12. P. 123299. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123299

- 15. Marchenko I.V., Plotnikov G.S., Baranov A.N., Saletskii A.M., Bukreeva T.V. // J. Surface Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2010. V. 4. № 1. P. 95. https://doi.org/10.1134/S1027451010010155
- 16. Марченко И.В., Бородина Т.Н., Трушина Д.Б., Набатов Б.В., Логачев В.В., Плотников Г.С., Баранов А.Н., Салецкий А.М., Рябова А.В., Букреева Т.В. // Коллоидный журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 416. https://doi.org/10.1134/S0023291218040079
- 17. *Lu Z., Prouty M.D., Guo Z., Golub V.O., Kumar C.S.S.R., Lvov Y.M.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 5. P. 2042. https://doi.org/10.1021/la047629q
- Carregal-Romero S., Guardia P., Yu X., Hartmann P., Pellegrino T., Parak W.J. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 2. P. 570. https://doi.org/10.1039/C4NR04055D
- Hu S.-H., Tsai C.-H., Liao C.-F., Liu D.-M., Chen S.-Y. // Langmuir. 2008. V. 24. № 20. P. 11811. https://doi.org/10.1021/la801138e
- Golovin Y.I., Klyachko N.L., Majouga A.G., Gribanovskii S.L., Golovin D.Y., Zhigachev A.O., Shuklinov A.V., Efremova M.V., Veselov M.M., Vlasova K.Y., Usvaliev A.D., Le-Deygen I.M., Kabanov A.V. // Nanotechnologies in Russia. 2018. V. 13. № 5–6. P. 215. https://doi.org/10.1134/S1995078018030060
- Finotelli P.V., Silva D.D., Sola-Penna M., Rossi A.M., Farina M., Andrade L.R., Takeuchi A.Y., Rocha-Leão M.H. // Colloids Surfaces. B. 2010. V. 81. № 1. P. 206. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.07.008
- Luo D., Poston R.N., Gould D.J., Sukhorukov G.B. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 94. P. 647. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.031
- Massart R. // IEEE Trans. Magn. 1981. V. 17. № 2. P. 1247. https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188
- Golovin Y.I., Zhigachev M.V., Efremova M.V., Majouga A.G., Kabanov A.V., Klyachko N.L. // Nanotechnol. Russ. 2018. V. 13. № 5–6. P. 295. https://doi.org/10.1134/S1995078018030072
- 25. Efremova M.V., Veselov M.M., Barulin A.V. et al. // ACS Nano. 2018. V. 12. № 4. P. 3190. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06439
- 26. De Cock L.J., De Koker S., De Geest B.G., Grooten J., Vervaet C., Remon J.P., Sukhorukov G.B., Antipina M.N. // Ang. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. № 39. P. 6954. https://doi.org/10.1002/anie.200906266

### Release of TRITC-Dextran from Composite Microcapsules under the Influence of a Low-Frequency Alternating Magnetic Field

A. V. Mikheev<sup>1, 2, \*</sup>, I. A. Burmistrov<sup>2</sup>, V. B. Zaitsev<sup>1</sup>, V. V. Artemov<sup>2</sup>, D. N. Khmelenin<sup>2</sup>,
 S. S. Starchikov<sup>2</sup>, M. M. Veselov<sup>1</sup>, N. L. Klyachko<sup>1</sup>, T. V. Bukreeva<sup>2, 3</sup>, D. B. Trushina<sup>2, 4</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>Federal Research Center "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia

<sup>3</sup>Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

<sup>4</sup>Sechenov First Moscow State Medical University of the Ministry of Health of the Russian Federation (Sechenov University),

Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: mikheev.av16@physics.msu.ru

Composite microcapsules based on polyelectrolytes and nanoparticles of iron oxides were synthesized, and the release of encapsulated high-molecular dextran under the influence of a low-frequency alternating magnetic field due to the magnetomechanical actuation of nanoparticles in a polymer shell was investigated. As a result of chemical condensation of ferrous and ferric iron, single-domain magnetic spherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were synthesized and characterized by transmission electron microscopy, dynamic light scattering, powder X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. Polyelectrolyte microcapsules from polyallylamine hydrochloride and sodium polystyrene sulfonate were modified with magnetic nanoparticles due to electrostatic adsorption on the oppositely charged polyelectrolyte layer. Dextran labeled with tetramethyl rhodamine-5-isothiocyanate (TRITC-dextran) was used as a model substance for encapsulation; it was incorporated into CaCO<sub>3</sub> particles (soluble cores for the formation of capsules) by coprecipitation. The capsule samples were examined by scanning electron microscopy, dynamic light scattering, and fluorescence confocal microscopy. The capsules were exposed to an alternating magnetic field with an amplitude of 100 mT and frequencies of 30–110 Hz. The content of labeled dextran in the shell of the microcapsules and in the supernatant was determined using fluorimetry and fluorescence confocal microscopy. The duration of exposure and the frequency of the magnetic field, at which the maximum release of dextran from composite capsules is achieved, were established. Exposure to a low-frequency alternating magnetic field can lead to significant deformation of the shell of polyelectrolyte microcapsules modified with magnetic nanoparticles, and the successful release of the encapsulated substance.

**Keywords:** layer-by-layer adsorption, calcium carbonate, polyelectrolyte microcapsules, single-domain magnetic nanoparticles, iron oxide, Brownian relaxation of the magnetic moment, magnetomechanical actuation, low-frequency alternating magnetic field. УДК 541.126:546.02:546.26:546.82:546.28

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ *МАХ*-ФАЗЫ Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

© 2022 г. Н. С. Ларионова<sup>а, \*</sup>, Р. М. Никонова<sup>а</sup>, В. И. Ладьянов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Научный центр металлургической физики и материаловедения (НЦ МФМ) Удмуртского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Ижевск, 426067 Россия \*e-mail: larionova\_n@udman.ru Поступила в редакцию 22.05.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г. Принята к публикации 30.06.2021 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы 3Ti-Si-2C с использованием различных структурных форм углерода (сажа, углеродные нанотрубки, фуллерит). Фазовый состав образцов исследован методом рентгеноструктурного анализа. Показано, что количество *MAX*-фазы  $Ti_3SiC_2$  (фазы  $M_{n+1}AX_n$ , где n = 1, 2, 3, ...; M – переходный *d*-металл; A - p-элемент; X - углерод) в полученных материалах зависит от формы углерода. При использовании сажи обнаружено также формирование карбида TiC, а при использовании углеродных нанотрубок и фуллерита – TiC и  $Ti_5Si_3C_x$ . Во всех образцах присутствуют следы фазы TiSi<sub>2</sub>. Методом растровой электронной микроскопии показано, что структура образцов с фуллеритом и нанотрубками неоднородна и содержит области, состоящие одновременно из нескольких фаз.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, *MAX*-фаза, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, титан, кремний, углерод, фуллерит, углеродные нанотрубки, сажа, микроструктура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096021120104

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Силикокарбид титана Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> – типичный представитель семейства тройных слоистых карбидов со стехиометрией  $M_{n+1}AX_n$  (где n = 1, 2, 3, ...;*М* – переходный *d*-металл; *А* – *p*-элемент; *X* – углерод), так называемых МАХ-фаз, характеризующихся уникальным сочетанием свойств металла и керамики [1-4]. Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> обладает малым электросопротивлением (23 мкОм · см), температурой плавления ~2300°C и высокой окислительной стойкостью при 900°С, небольшим коэффициентом трения (менее 0.15 при трении по стали и нитриду кремния), хорошей радиационной стойкостью. При одинаковой с титаном плотности (~4.52 г/см<sup>3</sup>) Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> характеризуется значительной жесткостью и твердостью благодаря большему модулю Юнга (325-345 ГПа). В сравнении с карбидом ТіС силикокарбид титана — аномально мягкий материал, обладающий большей трещиностойкостью (5-16 МПа · м<sup>1/2</sup>). Благодаря такой комбинации свойств МАХ-фаза Ті<sub>з</sub>SiC<sub>2</sub> привлекает внимание исследователей как перспективный материал высокотемпературной керамики, защитных покрытий, датчиков, электрических контактов и других приложений.

Получить Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> в чистом виде сложно. Метод порошковой металлургии (изначально основной) требует большого числа технологических операций. Вторая фаза (в большинстве случаев ТіС, могут быть также TiSi<sub>2</sub>, SiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>), образующаяся в процессе синтеза, оказывает существенное влияние на свойства МАХ-фазы. Поэтому до сих пор актуальным является развитие методов ее синтеза [5-12]. В литературе показана возможность получения Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> чистотой от 92 до 98 мас. % методами горячего прессования in situ [1, 5, 11], механосинтеза с последующим отжигом [6], искрового плазменного спекания [9], магнетронного распыления [10], спекания в импульсном разряде [12]. В качестве исходной реакционной смеси используются как чистые порошки Ti/Si/C [5, 6, 10], так и смеси с карбидами Ti/C/SiC и Ti/Si/TiC [7-9, 11, 12]. Рассматривается эффективность избыточного добавления кремния (по отношению к стехиометрии МАХ-фазы) для компенсации его потерь при испарении во время синтеза [5, 7, 12].

Использование метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) для получения  $Ti_3SiC_2$  является экономической альтернативой более успешным, но дорогостоящим методам реактивного спекания и горячего изостатического прессования [13–17]. Для CBC характерно самоподдерживающееся протекание химической реакции, которое происходит без участия внешних источников тепла [18]. Максимальная температура горения при синтезе  $Ti_3SiC_2$  данным методом может достигать  $2373 \pm 25$  K [15]. В зависимости от условий эксперимента, реакционной смеси и дисперсности порошков разными авторами показана возможность получения методом CBC  $Ti_3SiC_2$  чистотой до 90 мас. % [13–17].

Одним из важных параметров СВС, оказывающих влияние на фазовый состав образцов, является используемый источник углерода, а именно его структура и термические свойства. Известно, что при избытке углерода в продуктах синтеза увеличивается количество TiC, а при недостатке помимо карбида формируется Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [17]. Авторами [14] показано, что при использовании сажи и графита в результате СВС-реакции формируется, соответственно, 71.5 и 82.5 об. % Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, добавление карбида SiC в обоих случаях приводит к выходу ~85 об. % Ті<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. На основе анализа литературных данных в [17] отмечается, что использование мелкодисперсного графита и высокоактивного углерода повышает выход Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Влияние источника углерода на формирование МАХ-фазы при СВС отмечается также для других составов наноламинатов [19]. Имеются данные [5] о влиянии активированного угля и графита на синтез Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> методом горячего прессования, где чистота МАХ-фазы составляет 98 и 87 мас. % соответственно.

Известно, что использование различных наноструктурных форм углерода (фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок и наноалмазов) вместо традиционных графита и сажи позволяет существенно улучшить свойства различных металломатричных материалов [20–23], которые определяются их структурой. Исследования влияния, например, фуллеренов и углеродных нанотрубок на формирование *MAX*-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> при CBC в сравнении с сажей или графитом не проводились.

Целью настоящей работы было сравнительное исследование влияния различных структурных форм углерода на формирование силикокарбида титана  $Ti_3SiC_2$  методом CBC. В качестве источника углерода брали углеродные нанотрубки и фуллерит, представляющий собой молекулярный кристалл. Исследования проводили в сравнении с сажей, которая традиционно используется при получении *МАХ*-фаз. Знание реальной структуры продуктов горения необходимо для понимания

механизмов CBC, что в свою очередь важно для более эффективного применения данного метода при получении *MAX*-фаз [16, 17].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления исходных шихтовых заготовок использовали смесь порошков титана марки ПТМ-1 (99%, 5-15 мкм), кремния марки Кр-00 (99%, фракция 76-160 мкм) и углерода, в качестве которого выбрали сажу (П803), многослойные углеродные нанотрубки (производитель УНМ "Таунит", ТГТУ, г. Тамбов) и смесь фуллерита С<sub>60/70</sub>. Смесь С<sub>60/70</sub> была получена в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН методом электродугового испарения графитовых стержней с последующей экстракцией фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи кипящим толуолом в приборе "Сокслет" и дальнейшей кристаллизацией фуллерита из раствора в ротационном испарителе. По данным высокоэффективной жидкостной хроматографии состав исходной смеси С<sub>60/70</sub>: 82.18 мас. % С<sub>60</sub>, 14.08 мас. % С<sub>70</sub>, 2.81 мас. % окси-дов С<sub>60</sub>О, С<sub>60</sub>О<sub>2</sub> и С<sub>70</sub>О; 0.93 мас. % высших фуллеренов С76, С78, С82, С84. Согласно термогравиметрическому анализу содержание остаточного толуола в образце составляет 1.1 мас. % (находится в образце в виде кристаллосольвата С<sub>60</sub>-С<sub>70</sub>- $C_6H_5CH_3$ ).

Исходные порошки Ti, Si и C предварительно сушили при температуре 140–150°C в течение 2 ч. Шихтовые заготовки подготавливали из расчета стехиометрического состава металлокерамики Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. Механическое перемешивание исходных компонентов осуществляли в бочкообразном смесителе со скоростью вращения 19 об./мин в течение 2 ч. Далее смесь засыпали в тигель диаметром 48 мм и высотой 49 мм. Процесс CBC проводили в реакторе PBC-10 объемом 10 л, изготовленном в НЦ МФМ УдмФИЦ УрО РАН, в атмосфере аргона при  $P_{\rm Ar} = 70-110$  атм. Волну послойного горения реакционной смеси инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью.

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-6 (Си $K_{\alpha}$ -излучение). Исследования фазового состава порошков проведены с помощью пакета программ MISA. Морфология образцов изучена с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Тегто Fisher Scientific Quattro S, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа на основе спектрометра EDAX Octane Elect Plus EDS System.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения исходных порошков сажи, углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллерита  $C_{60/70}$  приведены на рис. 1. Используемые углеродные



**Рис. 1.** РЭМ-изображения исходных углеродных материалов: a - caжa; 6 - многослойные УНТ; <math>b - фул-лерит  $C_{60/70}$ .

материалы отличаются морфологией и дисперсностью частиц. Размер сферических частиц сажи составлял ~100–200 нм (рис. 1а). Нанотрубки характерной нитевидной формы диаметром ~30– 70 нм представляли собой агломераты размером ~50–250 мкм (рис. 16). Частицы фуллерита – плоские, размером ~60–200 мкм, рыхлые внутри, состоящие из более мелких частиц около 1–4 мкм (рис. 1в).



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов, полученных методом CBC с использованием: 1 -сажи; 2 -углеродных нанотрубок; 3 -фуллерита C<sub>60/70</sub>.

В результате CBC-реакции смесей 3Ti–Si–2C получены материалы, отличающиеся фазовым составом в зависимости от используемой формы углерода (рис. 2). На дифрактограмме образца с сажей наблюдаются интенсивные рефлексы *MAX*-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, рефлексы карбида TiC небольшой интенсивности и следы фазы TiSi<sub>2</sub>. В материалах, синтезированных с использованием УНТ и фуллерита, помимо указанных фаз также присутствует фаза Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>, промежуточная при формировании *MAX*-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. В табл. 1 приведены количественные данные образующихся фаз. Согласно полученным результатам в образце с УНТ преобладает карбид TiC (40 мас. %), а в образце с фуллеритом C<sub>60/70</sub> — Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> (46 мас. %).

На рис. 3 представлены изображения микроструктуры сколов полученных материалов. В образце с сажей (рис. 3а) выявлено несколько структурных составляющих. Методом микрорентгеноспектрального анализа по стехиометрическому соотношению элементов определен их фазовый состав – TiC, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>. Карбосилицид Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>

Форма углерода	Ті <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> , мас. %	ТіС, мас. %	Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> C <sub>x</sub> , мас. %
Сажа	90	10	—
УНТ	32	40	28
Фуллерит	20	34	46

**Таблица 1.** Количественное содержание фаз в материалах, полученных методом CBC с использованием различных форм углерода

имеет характерную для MAX-фаз слоистую структуру и представлен в двух формах — в виде пластин толщиной 0.5—1 мкм и тороидальных частиц диаметром 5—10 мкм. Карбид ТіС сформирован в виде округлых зерен. Силицид TiSi<sub>2</sub> — кристаллы, имеющие прямоугольную огранку.

Микроструктура материалов, полученных с использованием УНТ и фуллерита, отличается

более неоднородным строением (рис. 36, 3в). В первом случае на поверхности скола выявлены округлые зерна карбида TiC со встроенными между ними пластинами  $Ti_3SiC_2$  (рис. 36). Кроме того, можно видеть крупные частицы с выраженными гранями, которые согласно энергодисперсионному анализу не являются монофазными. Во втором случае обнаружены плотные скопле-



**Рис. 3.** Микроструктура сколов образцов (в разном масштабе), полученных методом CBC с использованием: а – сажи; б – углеродных нанотрубок; в – фуллерита C<sub>60/70</sub>.

ния и частицы округлой формы, имеющие слоистую структуру (рис. 3в). Согласно микрорентгеноспектральному анализу, указанные участки могут соответствовать как MAX-фазе Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, так и промежуточной фазе Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub>. В отличие от образца, при получении которого использовалась сажа, указанные участки имеют сильно сглаженный, "оплавленный" вид. Наличие различных по форме зерен со слоистой структурой может быть объяснено многоступенчатым характером процесса их образования и роста. Кроме того, присутствуют локальные участки, сформированные частицами, имеющими ровные грани, соответствующие карбиду SiC (здесь не представлены). Отметим, что на рентгеновских дифрактограммах рефлексы карбида SiC не обнаружены (рис. 2). Слеловательно, в образие он присутствует в незначительном количестве. Важно отметить, что в образцах, полученных с использованием УНТ и С<sub>60/70</sub>, имеются участки непрореагировавшего углерола. Таким образом, форма углерола влияет на качественный и количественный фазовый состав, а также микроструктуру синтезируемых методом СВС материалов. Установление механизмов их формирования является предметом дальнейших исследований.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы 3Ti-Si-2C с использованием в качестве углерода сажи, УНТ и фуллерита С<sub>60/70</sub>. Показано, что в результате СВС-реакции в сравниваемых образцах формируется МАХ-фаза Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, количество которой зависит от формы углерода. Продуктом синтеза в случае с сажей также является карбид TiC, а в случае УНТ и фуллерита – карбид TiC и фаза  $Ti_5Si_3C_r$ . Кроме того, во всех образцах обнаружены следы силицида титана TiSi<sub>2</sub>. Методом РЭМ выявлены различия в структуре полученных материалов. Показано, что структура образцов с фуллеритом и нанотрубками неоднородна и содержит области, состоящие одновременно из нескольких фаз.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3) с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН. Авторы выражают благодарность В.А. Кареву и С.Г. Пигузову за получение образцов методом СВС.

**Конфликт интересов:** авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Barsoum M.W.* // Prog. Solid St. Chem. 2000. V. 28. P. 201.
- Андриевский Р.А. // Успехи физических наук. 2017. Т. 187. № 3. С. 296. https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.09.037972
- Rahman A., Rahaman Z. // Am. J. Modern Phys. 2015. V. 4. № 2. P. 75. https://doi.org/10.11648/j.ajmp.20150402.15
- 4. *Sun Z.M.* // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143. https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001
- 5. Yong-Ming L., Wei P., Shuqin L., Jian Ch. // Ceram. Int. 2002. V. 28. P. 227.
- Li J.-F., Matsuki T., Watanabe R. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 4. P. 1004. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00210.x
- Atazadeh N., Heydari M.S., Baharvandi H.R., Ehsani N. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2016. V. 61. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.jjrmhm.2016.08.003
- Istomin P.V., Istomina E.I., Nadutkin V., Grass V.É. // Refr. Ind. Ceram. 2019. V. 60. № 3. P. 264. https://doi.org/10.1007/s11148-019-00349-3
- Gao N.F., Li J.T., Zhang D., Miyamoto Y. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2365. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3
- Emmerlich J., Music D., Eklund P., Wilhelmsson O., Jansson U., Schneider J.M., Hogberg H., Hultman L. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 1479. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.010
- Gao N.F., Miyamoto Y., Zhang D. // Mater. Lett. 2002.
  V. 55. P. 61. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00620-6
- Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. // J. Alloys Compds. 2003. V. 352. P. 283. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01171-4
- El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2012. V. 35. P. 127. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.001
- 14. Yeh C.L., Shen Y.G. // J. Alloys Compds. 2008. V. 461. P. 654. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.088
- Afanasyev N.I., Lepakova O.K., Kitler V.D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1459. P. 012008. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1459/1/012008
- 16. Vadchenko S.G., Sytschev A.E., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Konovalikhin S.V. // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 10. № 1–2. P. 67. https://doi.org/10.1134/S1995078015010206
- 17. *Meng F., Liang B., Wang M.* // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 152. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.005
- Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 400 с.
- 19. *Thomas T., Bowen C.R.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 4150.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.088

20. *Robles Hernandez F.C., Calderon H.A.* // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 132. P. 815.

- Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N. et al. // Appl. Phys. A. 2011. V. 105. P. 45. https://doi.org/10.1007/s00339-011-6544-4
- 22. Ahmad S.I., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef Kh.M. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2020. V. 59.

P. 67.

https://doi.org/10.1515/rams-2020-0007

 Lukina I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Stupnikov V.A., Soldatov A.V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012034. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012034

# Self-Propagating High-Temperature Synthesis of *MAX*-Phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> Using Various Forms of Carbon

N. S. Larionova<sup>1, \*</sup>, R. M. Nikonova<sup>1</sup>, V. I. Lad'yanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Scientific Center for Metallurgical Physics and Materials Science of Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch RAS, Izhevsk, 426067 Russia

\*e-mail: larionova\_n@udman.ru

Composite materials 3Ti-Si-2C were obtained by self-propagating high-temperature synthesis using various structural forms of carbon (carbon black, carbon nanotubes, fullerite). The phase composition of the samples was investigated by X-ray diffraction analysis. It was shown that the amount of the *MAX*-phase Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (phase  $M_{n+1}AX_n$ , where n = 1, 2, 3, ...; M is a transition *d*-metal; *A* is a *p*-element; *X* is carbon) in the materials obtained depended on the carbon form. The formation of TiC carbide was found in the sample with carbon black, and TiC and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> were found in the samples with carbon nanotubes and fullerite. All samples contained traces of the TiSi<sub>2</sub> phase. It was shown by scanning electron microscopy that the structure of the samples with fullerite and nanotubes was inhomogeneous and contained regions that simultaneously consisted of several phases.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, MAX-phase, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, titanium, silicon, carbon, fullerite, carbon nanotubes, carbon black, microstructure, X-ray structural analysis, electron microscopy.

УДК 538.915

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЛИТЫХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Al-2.5Mg-Sc-Zr

© 2022 г. А. В. Нохрин<sup>*a*</sup>, Я. С. Шадрина<sup>*a*</sup>, \*, В. Н. Чувильдеев<sup>*a*</sup>, В. И. Копылов<sup>*a*</sup>, *b*, А. А. Бобров<sup>*a*</sup>, К. В. Лихницкий<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603950 Россия <sup>b</sup>Физико-технический институт Национальной Академии Наук Беларуси, Минск, 220141 Беларусь \*e-mail: janashadr@gmail.com Поступила в редакцию 12.04.2021 г. После доработки 22.05.2021 г. Принята к публикации 27.05.2021 г.

Представлены результаты исследований структуры и микротвердости при отжиге литых и микрокристаллических алюминиевых сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr с суммарным содержанием Sc и Zr, равным 0.32%. Содержание Sc варьируется от 0.1 до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяется концентрация Zr в сплаве. В исходном состоянии литые сплавы характеризуются однородной крупнозернистой макроструктурой. Микрокристаллические сплавы получены путем равноканального углового прессования и имеют в исходном состоянии однородную мелкозернистую структуру. Определена температура начала рекристаллизации микрокристаллических сплавов. Определены механизмы и температура начала выделения частиц из пересыщенного твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах согласно уравнению Джонсона–Мела–Аврами– Колмогорова. Установлено, что частичное замещение скандия цирконием приводит к монотонному увеличению термической стабильности твердого раствора Sc и Zr в алюминии.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, цирконий, скандий, микротвердость, электросопротивление, микрокристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S1028096022010113

#### введение

Высокопрочные микрокристаллические алюминиевые сплавы активно разрабатываются в качестве перспективных материалов в отраслях, где актуальной проблемой является снижение веса готовых изделий при условии сохранения необходимых физико-механических характеристик. Одним из эффективных легирующих элементов для сплавов системы Al-Mg является скандий. Небольшая добавка скандия (0.2-0.3 мас. %) способствует повышению прочностных характеристик деформируемых алюминиевых сплавов на 100-150 МПа [1]. Высокая термическая стабильность свойств микрокристаллических сплавов обеспечивается за счет контролируемого распада Sc в Al, приводящего к образованию наночастиц Al<sub>3</sub>Sc [2-8]. Эти частицы имеют высокую скорость роста, что приводит к увеличению размера зерна при отжиге микрокристаллических сплавов. Следует также отметить дороговизну скандия, что снижает перспективы применения сплавов Al-Sc в промышленности и обусловливает практическую актуальность задачи поиска легирующих элементов, которые могут заменить скандий, обеспечив сохранение высоких механических свойств сплавов.

Перспективной является частичная замена скандия редкоземельными элементами (РЗЭ) или переходными металлами (ПМ) с более низким коэффициентом диффузии в алюминии, чем у скандия, и высокой растворимостью в фазе Al<sub>3</sub>M (М–РЗЭ, ПМ). Это позволяет повысить термическую стабильность частиц Al<sub>3</sub>(Sc, M), а в ряде случаев сформировать частицы со структурой "ядро Al<sub>3</sub>Sc–оболочка Al<sub>3</sub>M" с малой скоростью роста [9].

Целью работы является изучение возможности частичной замены скандия на цирконий при легировании микрокристаллических сплавов Al— Mg с пониженным содержанием магния и исследование распада твердого раствора в этих сплавах.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Удельное электросопротивление (УЭС) сплава пропорционально содержанию примеси в твер-

0							
Содержание скандия	0.22Sc +	0.20Sc +	0.18Sc +	0.16Sc +	0.14Sc +	0.12Sc +	0.10Sc +
и циркония, мас. %	+ 0.10Zr	+ 0.12Zr	+ 0.14Zr	+ 0.16Zr	+ 0.18Zr	+ 0.20Zr	+ 0.22Zr
Литые сплавы ( $\rho_{exp}$ , мкОм $\cdot$ см)	4.50	4.59	4.37	4.62	4.55	4.54	4.50
Микрокристаллические сплавы (о мкОм : см)	4.49	4.46	4.58	4.50	4.56	4.57	4.48
(pexp, micom em)							
Расчет ( $\rho_{th}$ , мкОм · см)	4.62	4.62	4.61	4.61	4.60	4.60	4.59
Расчет ( $\rho_{min}$ , мкОм $\cdot$ см)				3.98			

Таблица 1. Значения удельного электросопротивления для литых и микрокристаллических сплавов Al-2.5% Mg-Sc-Zr

дом растворе, что позволяет рассчитать величину УЭС сплава через вклады отдельных легирующих элементов (ЛЭ):

$$\rho = \rho_0 + \Delta \rho_1 C_1 + \Delta \rho_2 C_2 + \dots + \Delta \rho_n C_n, \qquad (1)$$

где  $\rho_0 -$ УЭС алюминия (2.65 мкОм · см),  $C_i$  – концентрация ЛЭ в ат. %,  $\Delta \rho_i$  – прирост УЭС на 1 ат. % ЛЭ (для Mg, Sc и Zr – 0.49, 3.32, 5.85 мкОм · см/ат. % [10, 11]).

Сопоставление теоретической  $\rho_{th}$  и экспериментально измеренной  $\rho_{exp}$  величины УЭС позволяет оценить концентрацию ЛЭ в твердом растворе сплава и объемную долю выделившихся частиц второй фазы *f*.

Кинетика изменения величины *f* при распаде твердого раствора может быть описана уравнением Джонсона—Мела—Аврами—Колмогорова [12]:

$$f = f_{\max}(1 - \exp(-(t/\tau)^n)),$$
 (2)

где *t* — время отжига;  $f_{max}$  — максимальная объемная доля частиц; *n* — параметр, характеризующий механизм выделения частиц ( $n \ge 1.5$  — объемная диффузия,  $n \sim 1$  — диффузия по границам зерен, n < 1 — диффузия по ядрам дислокаций [12]);  $\tau$  характерное время процесса:  $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$ ;  $\tau_0$  константа; Q — энергия активации процесса; k постоянная Больцмана; T — температура. Согласно правилу Маттисона—Флеминга [10], связь между *f* и изменением УЭС сплава можно описать с помощью линейного уравнения:

$$(1-f) = \theta \rho, \tag{3}$$

где  $\theta$  — численный коэффициент. Это позволяет по углу наклона зависимостей  $\ln\ln((\rho_{th} - \rho_{min})(\rho(t) - \rho_{min})) - \ln t$  графически определить величину *n* [10] (здесь  $\rho_{min}$  — величина УЭС, соответствующая полному распаду твердого раствора).

#### МЕТОДИКА

Объектами исследования являются сплавы Al-2.5% Mg-Sc-Zr (здесь и далее мас. %). Суммарное содержание скандия и циркония варьируется от 0.10 до 0.22% с интервалом в 0.02%, пропорционально изменяется концентрация циркония в сплаве. Слитки размером 20 × 20 × 160 мм получены методом индукционного литья (литьевая машина INDUTHERM VTC-200). Микрокристаллическая структура сформирована с использованием технологии равноканального углового прессования (РКУП) (гидравлический пресс Ficep HF 400L) при температуре 225°C, число циклов N = 4. Отжиг образцов проводили в воздушной печи СНОЛ. Исследование микроструктуры проводили с использованием интерференционного микроскопа Leica IM DRM и растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Охford Instruments INCA 350. Микротвердость (HV) измеряли твердомером HVS-1000. Измерение УЭС выполняли вихретоковым методом при помощи прибора SIGMATEST 2.069.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В исходном состоянии литые сплавы Al– 2.5% Mg–Sc–Zr имеют однородную крупнозернистую структуру в центральной части слитков и структуру столбчатых кристаллов на краях слитков. В структуре сплавов с суммарным содержанием скандия и циркония >0.30% наблюдаются первичные частицы Al<sub>3</sub>Sc и Al<sub>3</sub>Zr. Результаты исследований показывают, что экспериментальные значения УЭС близки к своим теоретически значениям (табл. 1). Это позволяет сделать вывод о том, что большая часть скандия и циркония находится в твердом растворе алюминия.

После РКУП сплавы имеют однородную микрокристаллическую структуру со средним размером зерна ~0.5 мкм. Результаты исследований, представленные в табл. 1 показывают, что величина УЭС микрокристаллических сплавов близка к УЭС литых сплавов. Это позволяет сделать вывод о том, что в процессе РКУП не произошло деформационно-стимулированного распада твердого раствора.

На рис. 1 показаны зависимости микротвердости и УЭС от температуры отжига литых сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr. Анализ результатов показывает, что температура начала распада твердого



**Рис. 1.** Зависимости микротвердости (а) и УЭС (б) от температуры 30-минутного отжига литых сплавов AI-2.5% Mg–Sc–Zr с различным содержанием скандия и циркония: I - AI-2.5% Mg–0.10% Sc–0.22% Zr; 2 - AI-2.5% Mg–0.12% Sc–0.20% Zr; 3 - AI-2.5% Mg–0.14% Sc–0.18% Zr; 4 - AI-2.5% Mg–0.16% Sc–0.16% Sc–0.16% Zr; 5 - AI-2.5% Mg–0.18% Sc–0.14% Zr; 6 - AI-2.5% Mg–0.20% Sc–0.12% Zr; 7 - AI-2.5% Mg–0.22% Sc–0.10% Zr.

раствора составляет ~275°С, а замещение скандия цирконием приводит к увеличению термической устойчивости твердого раствора скандия и циркония в алюминии – снижению интенсивности уменьшения микротвердости и УЭС при повышении температуры отжига. По результатам энергодисперсионного анализа большинство выделившихся частиц содержат одновременно скандий и цирконий. Наибольший эффект упрочнения при отжиге литых сплавов наблюдается для сплавов с повышенным содержанием скандия. Отжиг литых сплавов при повышенных температурах 475–500°С приводит к повышению УЭС, что связано с растворением ранее выпавших частиц Al<sub>3</sub>Sc.

На рис. 2 показаны зависимости микротвердости и УЭС от температуры отжига микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr. Исследования микроструктуры отожженных микрокристал-



**Рис. 2.** Зависимости микротвердости (а) и УЭС (б) от температуры 30-минутного отжига микрокристаллических сплавов Al-2.5% Mg-Sc-Zr (обозначения сплавов – см. рис. 1).

лических сплавов показывают, что температура начала рекристаллизации составляет 375-400°С. На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры сплавов после отжига при температуре 450°С в течение 30 мин, средний размер зерна во всех сплавах составляет ~1.5-2 мкм. Обнаружено. что зависимости УЭС от температуры отжига для всех микрокристаллических сплавов имеют две стадии: стадия небольшого снижения УЭС при отжиге до температуры 300°С и стадия быстрого снижения УЭС (рис. 2). Температура начала распада пересыщенного твердого раствора составляет ~275-300°С и достаточно слабо зависит от содержания скандия и циркония. Отметим также, что, не смотря на высокую микротвердость микрокристаллических сплавов в состоянии после РКУП, после отжига при температуре 500°С микротвердость микрокристаллических сплавов Al-2.5% Mg-Sc-Zr оказывается ниже, чем микротвердость литых сплавов того же состава после аналогичного отжига. Полученный результат указывает на быстрый рост частиц при отжиге микрокристаллических сплавов, что (в соответствии



**Рис. 3.** Фотографии микроструктуры микрокристаллических сплавов Al–2.5% Mg–Sc–Zr после отжига при 450°C (30 мин) (обозначения сплавов – см. рис. 1).

с уравнением Орована) приводит к снижению вклада частиц в прочность микрокристаллических сплава.

На основании анализа результатов исследования зависимостей УЭС от времени отжига (рис. 4) с использованием уравнений (2), (3) определены значения коэффициента *n* и, как следствие, механизм выделения частиц второй фазы при отжиге литых и микрокристаллических сплавов.

Показано, что в литых сплавах увеличение концентрации скандия от 0.10 до 0.22% приводит к увеличению коэффициента *n* от 0.9–1.40 до

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 1 2022



**Рис. 4.** Анализ кинетики распада твердого раствора в микрокристаллическом сплаве Al–2.5% Mg–0.16% Sc–0.16% Zr. Зависимости  $\Delta \rho$  от времени отжига (а) и зависимости  $\rho(t)$  в двойных логарифмических координатах lnln(( $\rho_{max} - \rho_{min}$ )( $\rho - \rho_{min}$ )) – lnt (б).

1.92-2.76, что, по нашему мнению, свидетельствует о преимущественном выделении частиц Al<sub>3</sub>Sc в объеме кристаллической решетки ( $n \sim 1.5$ ), а частиц  $Al_3Zr$  – на границах дендритов и ядрах дислокаций. Отметим, что это достаточно неожиданный результат, поскольку обычно предполагается, что скандий концентрируется на границах зерен алюминиевых сплавов, а цирконий – в объеме кристаллической решетки [11]. В микрокристаллических сплавах выделение частиц происходит по ядрам дислокаций и по границам зерен (n < 1), что может быть обусловлено повышенной плотностью дислокаций в микрокристаллических сплавах, в том числе - повышенной плотностью дислокаций в неравновесных границах зерен микрокристаллических сплавов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности распада пересыщенного твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах Al–2.5% Mg–Sc–Zr с различным содержанием скандия и циркония. Показано, что температура начала распада пересыщенного твердого раствора составляет 275-300°С и слабо зависит от содержания скандия и циркония. Установлено, что в литых сплавах процесс распада имеет двухстадийный характер и происходит за счет выделения частиц Al<sub>3</sub>Sc в объеме кристаллической решетки, а частиц Al<sub>3</sub>Zr – по ядрам дислокаций и границам зерен. В микрокристаллических алюминиевых сплавах выделение частиц происходит только по ядрам дислокаций и границам зерен. Наибольший эффект упрочнения при отжиге литых сплавов наблюдается для сплавов с повышенным содержанием скандия. Исследования процессов рекристаллизации показали, что температура начала рекристаллизации в микрокристаллических сплавах составляет 375-400°С. Установлено, что частичное замещение скандия цирконием приводит к монотонному увеличению термической стабильности твердого раствора Sc и Zr в алюминии.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 18-13-00306).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Елагин В.И. // Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975. 248 с.
- Vinogradov A., Washikita A., Kitagawa K., Kopylov V.I. // Materials Science and Engineering A. 2003. V. 349. P. 318. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00813-4
- Dobatkin S., Estrin Y., Zakharov V.V., Rostova T., Ukolova O., Chirkova A. // International J. Materials Research. 2009. V. 100. P. 1697. https://doi.org/10.3139/146.110237
- 4. Zhemchuzhnikova D., Mironov S., Kaibyshev R. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. V. 48. P. 150. https://doi.org/10.1007/s11661-016-3843-6
- Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Cheverikin V.V., Kotov A.D., Portnoy V.K. // Materials Science and Engineering A. 2016. V. 659. P. 225. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.061
- *Estrin Y., Vinogradov A.* // International J. Fatigue. 2010. V. 32. P. 898. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.06.022
- Dobatkin S.V., Zakharov V.V., Vinogradov A.Yu., Kitagawa K., Krasil'nikov N.A., Rostova T.D., Bastarash E.N. // Russian Meallurgy (Metally). 2006. V. 6. P. 533. https://doi.org/10.1134/S0036029506060115

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- Nokhrin A., Shadrina I., Chuvil'deev V., Kopylov V. // Materials. 2019. V. 12. № 316. https://doi.org/10.3390/ma12020316
- Booth-Morrison Ch., Dunand D.C., Seidman D.N. // Acta Materialia. 2011. V. 59. P. 7029. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.07.057
- 10. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Копылов В.И. // Металлы. 2012. № 6. С. 82.
- 11. *Хэтч Дж.Е.* // Алюминий. Свойства и физическое металловедение. М.: Металургия, 1989. С. 422.
- 12. Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Копылов В.И. // Металлы. 2012. № 4. С. 70.

Nº 1

2022

## Studying Thermal Stability of Cast and Microcrystalline Alloys Al-2.5Mg-Sc-Zr

A. V. Nokhrin<sup>1</sup>, I. S. Shadrina<sup>1, \*</sup>, V. N. Chuvil'deev<sup>1</sup>, V. I. Kopylov<sup>1, 2</sup>, A. A. Bobrov<sup>1</sup>, K. V. Likhnitskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603950 Russia <sup>2</sup>Physical and Technical Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220141 Belarus \*e-mail: janashadr@gmail.com

The article presents the results of studies of the structure and microhardness during annealing of cast and microcrystalline AI-2.5% Mg–Sc–Zr alloys with a total Sc and Zr content of 0.32%. The Sc content varies from 0.1 to 0.22% with an interval of 0.02%, and the Zr concentration in the alloy changes proportionally. In the initial state, cast alloys are characterized by a homogeneous coarse-grained macrostructure. Microcrystalline alloys are obtained by equal-channel angular pressing and have a homogeneous fine-grained structure in the initial state. The temperature of the beginning of recrystallization of microcrystalline alloys is determined. Mechanisms and temperature of the beginning of solid solution decomposition in cast and microcrystalline alloys are determined according to the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov model. It is found that partial replacement of scandium with zirconium leads to a monotonic increase in the thermal stability of the solid solution of Sc and Zr in aluminum.

Keywords: aluminum alloys, zirconium, scandium, microhardness, electrical resistance, microcrystalline structure.

УДК 538.9

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ НИЗКОАКТИВИРУЕМЫХ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИМПУЛЬСНОЙ ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМОЙ С ПАРАМЕТРАМИ, ХАРАКТЕРНЫМИ ДЛЯ ПЕРИФЕРИЙНЫХ СРЫВОВ ПЛАЗМЫ

© 2022 г. А. В. Голубева<sup>*a*, \*</sup>, Д. В. Коваленко<sup>*b*</sup>, С. Д. Лиджигоряев<sup>*b*</sup>, В. А. Барсук<sup>*b*</sup>, Н. П. Бобырь<sup>*a*</sup>, А. А. Медников<sup>*a*</sup>, Н. С. Климов<sup>*b*</sup>, К. Хуанг<sup>*c*</sup>, Д. Терентьев<sup>*d*</sup>, Н. Ашикава<sup>*e*</sup>, В. М. Чернов<sup>*f*</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, 123182 Россия

<sup>b</sup>Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Москва, 108840 Россия

<sup>с</sup>Институт технологии безопасности ядерной энергии, Хэфэйские институты физических наук, Китайская академия наук, Анхуй, Хэфей, 230031 Китай

<sup>d</sup>Бельгийский ядерный исследовательский центр (SCKCEN), Институт ядерных материалов, Буретанг 200, МолВ-2400 Бельгия

> <sup>е</sup>Аспирантский университет перспективных исследований и Национальный институт термоядерных наук, Гифу, 240-0193 Япония <sup>f</sup>Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва, 123098 Россия \*e-mail: av\_golubeva@nrcki.ru Поступила в редакцию 27.04.2021 г. После доработки 25.06.2021 г. Принята к публикации 30.06.2021 г.

Низкоактивируемые (с быстрым спадом активности) ферритно-мартенситные стали – перспективные конструкционные материалы термоядерной энергетики. Рассматривается возможность их применения в качестве материала, обращенного к плазме, в областях установки с относительно низкой энергетической нагрузкой. Образцы сталей Русфер, Еврофер, CLAM и F82H облучали импульсными потоками дейтериевой плазмы, характерными для периферийных срывов плазмы. Были выбраны два варианта нагрузки: 0.3 МДж/м<sup>2</sup>, 1 мс – условия, при которых поверхности этих сталей не плавятся, и 0.6 МДж/м<sup>2</sup>, 1 мс – условия, при которых происходит расплавление поверхностного слоя. Образцы облучали 1–25 импульсами при каждой нагрузке. Исследована модификация поверхностного слоя. Установлено, что если при облучении поверхностный слой образцов плавится, то уже после одного импульса поверхности образцов Русфер, CLAM и F82H становятся волнистыми, а поверхность стали Еврофер остается плоской вплоть до облучения 25 импульсами с параметрами 0.6 МДж/м<sup>2</sup>, 1 мс. Это может быть связано с различиями в составе сталей. Как показали расчеты, коэффициент поверхностного натяжения в расплавленном слое стали Еврофер выше, чем в расплаве стали Русфер при той же температуре. Сталь с более высоким коэффициентном поверхностного натяжения лучше держит форму под действием внешних сил.

Ключевые слова: низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали, ЭК-181, Русфер, Еврофер, СLAM, F82H, дейтерий, импульсная плотная плазма, поверхность, рельеф. **DOI:** 10.31857/S102809602201006X

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В качестве конструкционных материалов промышленных термоядерных установок рассматривают аустенитные стали, композиты на основе карбида кремния, сплавы ванадия, ферритномартенситные стали со сниженной активацией при облучении термоядерными нейтронами. Недостатком аустенитных сталей является их длительная активация при облучении нейтронами, образовавшимися в реакции D—Т. Сплавы ванадия захватывают большое количество водорода. При использовании в термоядерных реакторах в них будет накапливаться радиоактивный тритий в высоких концентрациях, что является существенным недостатком этих материалов.

#### МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Сталь (№ плавки)	Ni	С	Ν	Si	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Та	W	Р	S	0
Русфер (ДШ41056)	0.03	0.16	0.07	0.4	0.05	0.4	12	0.6		0.15	1.09			
Еврофер (83699)	0.007	0.15	0.017			0.19	8.99	0.44	Fana	0.014	1.1			
CLAM (1506)		0.12	0.0026	0.03	0.21	0.19	9.1	0.41	Dasa	0.2	1.52	0.003	0.003	0.001
F82H		0.1				0.2	8	0.45		0.06	2.0			
CLF-1						0.3	8.5	0.5		0.08	1.5			

Таблица 1. Состав низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей (мас. %)

Из композитов SiC<sub>f</sub>/SiC пока не умеют производить детали больших размеров и сложной формы. Состав ферритно-мартенситных сталей со сниженной активацией подобран таким образом, чтобы уже через 100 лет после вывода из эксплуатации с этими материалами мог непосредственно работать персонал. Захват водорода в этих материалах значительно ниже, чем в сплавах ванадия. Поэтому из перечисленных материалов ферритно-мартенситные стали со сниженной активацией в настоящий момент являются фаворитами, несмотря на то, что это магнитные материалы и их размещение в магнитном поле токамака может быть сопряжено с технологическими проблемами.

Первую стенку реактора, сделанную из таких сталей, планируется защищать путем облицовки бериллием, а в наиболее энергонапряженных областях – вольфрамом. Возможны варианты облицовки исключительно вольфрамом, а также капиллярными пористыми структурами из тугоплавких материалов или даже из стали, смоченными литием [1]. Ряд ученых рассматривает также возможность использовать ферритно-мартенситные стали со сниженной активацией в качестве материала, обращенного к плазме, в областях, на которые приходятся относительно низкие потоки плазмы и энергии [2, 3]. Кроме того, нельзя исключить плазменное облучение конструкционных сталей в зонах, удаленных от плазмы (в результате вторичных разрядов или срывов плазмы).

Низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали разрабатывают для использования в ядерных и термоядерных установках. Стали со сниженной активацией под нейтронным облучением разработаны в Европе (сталь Еврофер), Японии (F82H), России (ЭК-181 Русфер), Китае (CLAM, CLF-1 [4]).

Основное отличие в составе этих сталей — концентрация хрома. Легирующая добавка хрома увеличивает коррозионную стойкость материала за счет того, что на поверхности образуется пленка нерастворимых оксидов хрома. Вследствие высокой концентрации хрома сталь Русфер обладает прекрасными прочностными и антикоррозионными свойствами. Однако при повышенной концентрации хрома наблюдается больший захват водорода [5]. Диффузию водорода в сталях в аспекте их потенциального использования в термоядерных установках исследуют уже более 20 лет [6]. Захват водорода в низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталях исследуют менее 10 лет [7-9]. Вместе с тем информация о поведении этих сталей при тепловых и плазменных нагрузках, которым они могут подвергаться, будучи обращенными к плазме в термоядерных реакторах, ограничена тремя публикациями. В [10, 11] изучена микроструктура низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей после фотонной тепловой нагрузки 50-200 импульсов длительностью 0.5 мс, плотность потока энергии 0.5 МДж/м<sup>2</sup>. В [12] исследовано изменение микроструктуры стали Русфер при облучении импульсной азотной плазмой. Модификацию поверхностей низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей при облучении импульсными потоками плазмы, характерными для периферийных срывов, ранее не изучали.

Целью настоящей работы было сравнительное исследование модификации поверхности низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей четырех марок — ЭК-181 (Русфер), Еврофер, F82H, CLAM — при облучении плотной импульсной плазмой с параметрами, характерными для периферийных срывов плазмы.

#### МАТЕРИАЛЫ И ОБРАЗЦЫ

В работе исследованы низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали Русфер (ЭК-181) [13, 14], Еврофер [15], F82H [16], CLAM [17], разработанные, соответственно, в России, Европе, Японии и Китае. Составы исследованных сталей приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что содержание хрома в стали Русфер несколько выше, чем в остальных сталях (12 мас. %), а в стали F82H наименьшее (8 мас. %). Напротив, содержание вольфрама в стали F82H наибольшее.

Образцы размером 10 × 10 мм были вырезаны механически и отполированы с двух сторон до зеркального блеска. Толщина образцов сталей Русфер, Еврофер, СLAM была 2 мм, стали F82H — 1 мм. Было изготовлено несколько десятков образцов каждой стали.



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности образцов низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей после полировки и отжига в вакууме: а – Русфер, б – Евровер, в – F82H, г – CLAM.

Согласно предыдущим исследованиям, 773 К оптимальная температура отжига образцов стали Русфер, при которой не меняется микроструктура материала [7]. Поэтому после резки и полировки образцы были последовательно очищены в ультразвуковой ванне в разведенном дистиллированной водой щелочном жидком растворе для очистки металлов (5%), изопропаноле, этаноле. Затем образцы были помешены в вакуум и отожжены при 773 К в течение 2 ч с целью релаксации напряжений, образовавшихся при изготовлении и полировке материала. Изображения поверхностей образцов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Versa 3D (Thermo Fisher Scientific), приведены на рис. 1.

#### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

#### Облучение импульсной плазмой на стенде КСПУ-Т

Установка КСПУ-Т, подробно описанная в [18], представляет собой одноступенчатый квазистационарный плазменный ускоритель с собственным магнитным полем. На этой установке исследуют поведение материалов под действием импульсных плазменно-тепловых нагрузок. В настоящей работе КСПУ-Т использовали для облучения материалов импульсной дейтериевой плазмой с параметрами, характерными для периферийных срывов плазмы. Образцы сталей закрепляли в центральной части стальной пластины размером  $160 \times 160 \times 5$  мм с помощью вакуумного двухстороннего (углеродного) скотча. Пластину вместе с образцами устанавливали на держатель в вакуумной камере КСПУ-Т и ориентировали перпендикулярно потоку плазмы (рис. 2а). Образцы облучали сериями из 1, 5, 10 и 25 импульсов. В каждой серии облучению подвергались сразу четыре образца (по одному образцу каждого вида исследуемых сталей), расположенные вплотную друг к другу так, что облучаемые плазмой поверхности всех образцов были в одной плоскости (рис. 2б). Распределение тепловой нагрузки по поверхности мишени иллюстрирует рис. 2в. Неоднородность потока в пределах составной мишени 20 × × 20 мм не превышала 10%. Интервал между импульсами в серии составлял ~10 мин. За это время образцы остывали до температуры, на 7-9 К превышавшей первоначальную. Таким образом, после серии из 25 импульсов температура образца могла подняться не более чем на 200 К, после серии из 10 импульсов – менее чем на 100 К. Воздух напускали в камеру непосредственно после завершения облучения образцов.

Характерную длительность плазменно-теплового воздействия на исследуемые образцы определяли по импульсу давления торможения потока плазмы на поверхность пластины, для измерения которого применяли датчик давления с чувстви-



**Рис. 2.** Схема облучения образцов низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей на установке КСПУ-Т: а – схема установки образцов в вакуумной камере КСПУ-Т; б – внешний вид пластины с четырьмя закрепленными образцами сталей; в – характерное распределение тепловой нагрузки по поверхности пластины [МДж/м<sup>2</sup>].

тельным элементом из пьезокерамики ЦТС-19 [19]. Диаметр приемной поверхности датчика составлял 5 мм. Во время экспериментов приемный торец датчика вставляли в отверстие в центре пластины так, что его поверхность находилась на одном уровне с поверхностью пластины, облучаемой плазмой. Типичный импульс давления представлен на рис. 3.

Было проведено численное моделирование динамики температуры на поверхности сталей марок Русфер и Еврофер при варьировании тепловой нагрузки. Расчеты осуществляли в программной среде Comsol Multiphysics [20]. Задавали начальную температуру образцов 293 К. Температурные зависимости теплоемкости, плотности и теплопроводности указанных марок сталей были взяты из [21, 22]. Форма импульса теплового потока, падающего на поверхность образца, соответствовала эксперименту (рис. 3). За длительность импульса принимали ширину временной зависимости на полувысоте.

На рис. 4 представлена характерная расчетная зависимость температуры поверхности стали марки Русфер от времени при тепловой нагрузке  $Q = 0.3 \text{ MДж/м}^2$ . На рис. 5 показаны расчетные зависимости максимальной температуры на поверхности сталей марок Русфер и Еврофер для  $Q = 0 - 0.7 \text{ MДж/м}^2$ . Облучение образцов проводили в двух режимах: "выше плавления" – плазменная тепловая нагрузка  $Q = 0.6 \text{ MДж/m}^2$ , 1 мс (в этих условиях максимальная температура поверхности образцов при облучении превышает температуру плавления стали и достигает ~2000 К (рис. 5)); "ниже плавления"  $-Q = 0.3 \text{ MДж/м}^2$ , 1 мс (в этих условиях максимальная температура поверхности образцов при облучении не превышает 1230 К, что ниже температуры плавления изучаемых сталей (~1620 К для стали Еврофер)). Согласно расчетам (рис. 5б), толщины всех исследованных образцов сталей много больше, чем толщина слоя, который должен плавиться при плазменной тепловой нагрузке 0.6 МДж/м<sup>2</sup>.

1.0 0.8 *Р<sub><i>p/l*</sub>, отн. ед. 0.6 0.4 0.2 0 0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 Время. мс

Рис. 3. Характерный импульс давления потока плазмы КСПУ-Т на поверхность облучаемой мишени.

При облучении начальная энергия ионов дейтерия, вылетающих их плазменного источника, меньше 1 кэВ. При столкновении плазменного сгустка с мишенью около ее поверхности образуется плотный (до  $10^{23}$  м<sup>-3</sup>) и относительно холодный (менее 5 эВ) слой плазмы [23]. Поэтому, как и в [24], предполагали, что средняя энергия частиц, взаимодействующих с поверхностью мишени, ниже 10 эВ. Доза облучения дейтерием за один импульс, согласно оценкам потока [24], составляет 7.5 ×  $10^{23}$  м<sup>-2</sup>.

#### Микроскопия

Оптическую микроскопию образцов (в том числе исследования состояния поверхности, перепада высот рельефа, торцевых шлифов образцов) проводили с помощью оптического микро-



**Рис. 4.** Расчетные зависимости температуры поверхности сталей Русфер и Еврофер от времени для  $Q = 0.3 \text{ Мдж/м}^2$ .

скопа Zeiss Imager A1m. Перед исследованиями образцы подготавливали на металлографических отрезных и шлифополировальных станках. Травление металлографических шлифов с целью выявления структуры осуществляли с помощью стандартных растворов.

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью РЭМ EVO MA10, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром XFlash Detector 5030 фирмы Bruker.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении образцов импульсной плазмой в режиме "ниже плавления" их поверхности остаются гладкими, наблюдается растрескивание поверхностного слоя всех материалов, прогрессиру-



**Рис. 5.** Расчетные зависимости максимальной температуры на поверхности сталей Русфер (*1*) и Еврофер (*2*) (а) и толщины расплавленного слоя (б) от величины тепловой нагрузки.



**Рис. 6.** Поверхность образцов стали Русфер после облучения импульсной дейтериевой плазмой, нагрузка "ниже плавления" (1 мс, 0.3 МДж/м<sup>2</sup>), количество импульсов: a – 1; б – 5; в – 25.

ющее с увеличением числа импульсов, что иллюстрирует рис. 6 на примере стали Русфер.

После облучения образцов сталей импульсным потоком дейтериевой плазмы в режиме "выше плавления" формируется волнистый рельеф поверхностей сталей Русфер, F82H, CLAM, состоящий из горбов и впадин, а поверхность стали Еврофер остается гладкой (рис. 7). На шлифах сечения видно, что при указанной нагрузке поверхностный слой расплавляется на глубину ~15 мкм (рис. 8), что совпадает с предварительными расчетами (рис. 56). РЭМ-изображения с высоким разрешением демонстрируют, что поверхности образцов, подвергавшихся расплавлению, состоят из кристаллитов с характерным размером ~0.5 мкм.

РЭМ-изображения поверхностей образцов СLAM, подвергшихся расплавлению при облуче-



Рис. 7. РЭМ-изображения образцов низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей после облучения одним импульсом в режиме "выше плавления": а – Русфер; б – CLAM; в – Еврофер; г – F82H.

нии импульсной дейтериевой плазмой, приведены на рис. 9. Аналогично выглядели поверхности трех других исследованных сталей. Такой же была и поверхность стали Русфер [10, 11] при облучении импульсными потоками тепла (не плазмы!), при которых поверхностный слой сталей плавился. Согласно [10, 11], переплавленный слой сталей состоял из ориентированных перпендикулярно поверхности зерен, имеющих форму колонн с основанием 0.1-1 мкм в диаметре. В [12] при облучении стали Русфер импульсной азотной плазмой непосредственно на поверхности наблюдался ячеистый слой толщиной 0.5-1 мкм. Аналогичную структуру переплавленного слоя наблюдали в [24] после облучения вольфрама импульсными потоками плазмы, вызывавшими циклическое плавление поверхностного слоя. Логично предположить, что в настоящих экспериментах переплавленный поверхностный слой также состоит из столбчатых кристаллитов. Перепад высот на поверхности с развитым волнистым рельефом, возникающим в результате облучения образцов плотной импульсной плазмой, находится в пределах 6-16 мкм.

В [11] при облучении аустенитной стали SS316L-IG импульсными тепловыми потоками (0.5 МДж/м<sup>2</sup>, 0.5 мс) перепад рельефа возрастал пропорционально числу импульсов и достигал величины 200 мкм при 200 импульсах. В настоящей работе при облучении импульсной дейтериевой плазмой четкой зависимости перепада высот  $\Delta h$  от количества импульсов, которыми был облучен образец низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали, не выявлено, что иллюстрирует рис. 10. Рельеф поверхности трех из четырех исследованных сталей развит, в то время как поверхность стали Еврофер остается плоской. Причины развития рельефа, вероятно, кроются в разном элементном составе исследуемых сталей.

Развитие рельефа на поверхности расплавленной стали впервые описано в [25, 26]. В [25] исследовали развитие рельефа на поверхности расплавленных аустенитных сталей при облучении нейтральным потоком высокоэнергетического водорода, мощность потока ~80 MBт/м<sup>2</sup>, дли-



**Рис. 8.** Микроструктура шлифов сечения образцов сталей Еврофер (а) и Русфер (б) после облучения одним импульсом с параметрами 1 мс, 0.6 МДж/м<sup>2</sup> на стенде КСПУ-Т.



**Рис. 9.** Поверхность образца стали CLAM, облученного импульсной дейтериевой плазмой с параметрами 1 мс, 0.6 МДж/м<sup>2</sup>, количество импульсов: a – 1; б – 5.

тельность облучения 1.5 с. Было обнаружено, что поверхность очень чувствительна к концентрации ряда примесей: сера и кислород начиная с определенного содержания приводят к развитию волнистого рельефа. Примеси P, Al, Ca действуют противоположным образом, подавляя развитие рельефа на поверхности расплавленной стали [26]. Не исключено, что аналогично могут действовать и другие примеси. Процессы на расплавленной поверхности довольно сложны, так как на расплавленный слой действуют сила поверхностного натяжения, сила тяжести, сила вязкого трения, сила реактивного испарения, а также силы при стягивании во время затвердевания. Если другие силы превышают силу вязкого трения, материал расплавленного слоя может двигаться.

Для расчета поверхностного натяжения стали может быть использована формула, предложенная Попелем [27]:

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}} - 2000 \lg \sum_{i=2}^{\kappa} F_i X_i, \qquad (1)$$

где  $\sigma_{\rm Fe}$  – поверхностное натяжение чистого железа,  $X_i$  – атомная доля *i*-го компонента в сплаве,  $F_i$  –

параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки.

При 1873 К значения *F<sub>i</sub>* для большинства легирующих добавок приведены в табл. 2. Для других



**Рис. 10.** Перепад высот рельефа в зависимости от количества импульсов (1 мс, 0.6 МДж/м<sup>2</sup>), которыми были облучены образцы сталей Русфер (квадраты) и СLAM (кружки).
Таблица 2. Параметр капиллярной активности различных элементов

Элемент	Fe	Cr	W	Mn	Si	V	С	Ν	Ni	S
F <sub>1873</sub>	1	2.5	1.5	5	2.2	0.6	2	150	1.4	500

температур значение *F* следует определять из выражения [27]:

$$F_i^T = (F_i^{1873})^{\left(\frac{1873}{T}\right)}.$$
 (2)

В табл. 3-5 приведены параметры и результаты расчетов поверхностного натяжения сталей Русфер, Еврофер и CLAM при T = 1873 К. Рассчи-

танные по формуле (1) коэффициенты поверхностного натяжения при температуре 1873 К составили:  $\sigma_{Pyc\phi ep} = 1466$ ,  $\sigma_{Espo\phi ep} = 1643$ ,  $\sigma_{CLAM} = 1677 \text{ МДж/м}^2$ . Расчетные зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры сталей приведены на рис. 11.

Так как коэффициент поверхностного натяжения расплавленной стали Еврофер больше, ее поверхность более устойчива и лучше держит форму, чем сталь Русфер. Однако согласно расчетам, коэффициент поверхностного натяжения стали CLAM еще выше, но этот материал демонстрирует развитую волнистую поверхность после переплавки поверхностного слоя. Можно предположить, что химический состав не полностью

Элемент	Содержание, мас. %	Атомная масса	F <sub>1873</sub>	n <sub>i</sub>	$\Sigma n_i$	$X_i = n_i / \Sigma n_i$	$X_i F_{1873}$	$\Sigma X_i F_{1873}$	σ, МДж/м <sup>2</sup>
Fe	91.576	56	1	1.635286		0.856215	0.856215		
Cr	11.28	52	2.5	0.216923		0.113578	0.283945		
W	1.08	183.8	1.5	0.005876		0.003077	0.004615		
Mn	0.75	55	5	0.013636		0.00714	0.035699		
Si	0.37	28	2.2	0.013214		0.006919	0.015221		
V	0.28	51	0.6	0.00549		0.02875	0.001725		
С	0.15	12	2	0.0125	1.909901	0.006545	0.01309	1.573188	1466.439
Ν	0.05	14	150	0.003571		0.00187	0.280493		
Ni	0.03	58.7	1.4	0.000511		0.000268	0.280493		
Al	0.02	27	0	0.000741		0.000388	0		
Та	0.021	181	0	0.0001163		0.0000607	0		
Ce	0.1	58	0	0.001724		0.000903	0		
S	0.005	16	500	0.000313		0.000164	0.081811		

Таблица 3. Расчет коэффициента поверхностного натяжения стали марки Русфер

Примечание:  $X_i$  – атомная доля *i*-го компонента в сплаве,  $F_i$  – параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки,  $n_i$  – количество *i*-го компонента на 100 г сплава [моль].

Таблица 4. Расчет коэффициента поверхностного натяжения стали марки Еврофер

Элемент	Содержание, мас. %	Атомная масса	F <sub>1873</sub>	n <sub>i</sub>	$\Sigma n_i$	$X_i = n_i / \Sigma n_i$	$X_i F_{1873}$	$\Sigma X_i F_{1873}$	σ, МДж/м <sup>2</sup>
Fe	93.106	56	1	1.662607		0.87052	0.87052		
Cr	8.99	52	2.5	0.172885		0.09052	0.2263		
W	1.1	183.8	1.5	0.005985		0.003134	0.0047		
Mn	0.44	55	5	0.008		0.004189	0.020943		
Si	0.07	28	2.2	0.0025	1.0(0255	0.001309	0.00288	1 207880	
V	0.19	51	0.6	0.003725		0.001951	0.00117		1622 525
С	0.12	12	2	0.01	1.808555	0.005236	0.010472	1.29/889	1055.525
Ν	0.017	14	150	0.001214		0.000636	0.095368		
Ni	0.007	58.7	1.4	0.000119		0.0000624	0.0000874		
Al	0.008	27	0	0.00296		0.000155	0		
Та	0.14	181	0	0.000773		0.000405	0		
S	0.004	16	500	0.00025		0.000131	0.065488		

Примечание:  $X_i$  – атомная доля *i*-го компонента в сплаве,  $F_i$  – параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки,  $n_i$  – количество *i*-го компонента на 100 г сплава [моль].

Элемент	Содержание, мас. %	Атомная масса	F <sub>1873</sub>	n <sub>i</sub>	$\Sigma n_i$	$X_i = n_i / \Sigma n_i$	$X_i F_{1873}$	$\Sigma X_i F_{1873}$	σ, МДж/м <sup>2</sup>
Fe	93.4324	56	1	1.668436		0.8733942	0.873394		
Cr	9.06	52	2.5	0.174231		0.091206	0.228016		
W	1.52	183.8	1.5	0.00827		0.004329	0.006494		
Mn	0.42	55	5	0.007636		0.003997	0.019987		
Si	0.025	28	2.2	0.000893		0.000467	0.001028		
V	0.19	51	0.6	0.003725		0.00195	0.00117		
С	0.12	12	2	0.01	1 070065	0.005235	0.01047	1 22204	1677 412
Ν	0.0026	14	150	0.000186	1.878003	0.0000972	0.014583	1.25594	10/7.412
Ni	0	58.7	1.4	0		0	0		
Al	0	27	0	0		0	0		
Та	0	181	0	0		0	0		
Ce	0	58	0	0		0	0		
S	0.0048	16	500	0.0003		0.000157	0.078522		
Te	0.21	47.86	0.12	0.004388		0.002297	0.000276		

Таблица 5. Расчет коэффициента поверхностного натяжения стали марки CLAM

Примечание:  $X_i$  – атомная доля *i*-го компонента в сплаве,  $F_i$  – параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки,  $n_i$  – количество *i*-го компонента на 100 г сплава [моль].

указан в спецификациях сталей, тогда как незначительные количества некоторых примесей (в первую очередь азота) могут оказать существенное влияние на коэффициент поверхностного натяжения расплава. Механизм образования волн на поверхности не вполне ясен. Если расплавленный слой потеряет баланс поверхностного натяжения в момент затвердевания, части слоя с большим натяжением могут притягивать остальные части слоя к ним [26]. Как возможное объяснение различия рельефа исследованных сталей стоит отметить и различие в концентрации азота (табл. 1). Согласно [28], при выделении азот образует кратеры.

В целях использования низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей в качестве обра-



**Рис. 11.** Зависимости коэффициента поверхностного натяжения сталей Русфер (*1*), Еврофер (*2*), CLAM (*3*) и железа (*4*) от температуры.

щенных к плазме материалов предпочтительнее, чтобы после интенсивных нагрузок поверхность стенки камеры на микроуровне сохраняла прежнюю гладкость, что может быть достигнуто за счет оптимизации концентраций легирующих добавок и контроля их содержания в выплавляемом материале.

## выводы

Было исследовано воздействие импульсной дейтериевой плазмы с параметрами, характерными для периферийных срывов плазмы, на образцы низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей Русфер, Еврофер, CLAM, F82H. Облучение проводили в двух режимах: импульсами длительностью 1 мс с энергией 0.3 и 0.6 МДж/м<sup>2</sup>. При меньшей нагрузке поверхностный слой не расплавлялся, при большей — плавился на глубину ~15 мкм.

После облучения образцов сталей дейтериевой плазмой с параметрами 0.3 МДж/м<sup>2</sup>, 1 мс, 1— 25 импульсов обнаружены трещины на поверхности образцов всех сталей. Поверхности всех образцов состояли из кристаллитов, диаметр которых в плоскости поверхности составлял ~0.5 мкм.

После облучения импульсной дейтериевой плазмой с нагрузкой 0.6 МДж/м<sup>2</sup>, 1 мс поверхности образцов всех сталей состояли из кристаллитов. В плоскости поверхности диаметр этих кристаллитов ~1 мкм. По аналогии с результатами [12] и [24] можно предположить, что переплавленный слой состоит из столбчатых кристаллитов, ориентированных перпендикулярно поверхности.

После облучения импульсной дейтериевой плазмой с нагрузкой 0.6 МДж/м<sup>2</sup>, 1 мс поверхности образцов сталей Русфер, F82H и CLAM приобрели волнистый рельеф, поверхность же образца стали Еврофер оставалась гладкой независимо от числа импульсов.

Вероятной причиной различий рельефа поверхностей образцов сталей после импульсного плазменного облучения может быть различие в содержании ряда примесей, влияющих на силу поверхностного натяжения в расплавленном слое (C, O, N, P, Al, Ca и, возможно, других элементов). Согласно проведенным расчетам коэффициент поверхностного натяжения расплавленной стали Еврофер выше, чем расплавленной стали Русфер при той же температуре.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках совместного российско-китайского гранта при поддержке РФФИ (грант № 18-58-53026 ГФЕН\_а) и NSFC (грант № 1 171 101 243).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Люблинский И.Е. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термояд. синтез. 2006. Вып. 3. С. 3.
- Bolt H., Barabash V., Federici G. et al. // J. Nucl. Mater. 2002 V. 307–311. P. 43. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01175-3
- Roth J., Sugiyama K., Alimov V. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. Iss. 1–3. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.042
- Wang L., Ye X., Feng Y. et al. // Fusion Eng. Design. 2020. V. 153. P. 111490. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111490
- Nishijima D., Tokitani M., Patino M.I. et al. // Physica Scripta. 2020. V. T171. P. 014005. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab3702
- Serra E., Perujo A., Benamati G. // J. Nucl. Mater. 1997. V. 245. Iss. 2–3. P. 108. https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100740
- Golubeva A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. Suppl. P. S983. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.214
- Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskyi V.V., Voyevodin V.N. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 442. Iss. 1–3. Suppl. 1. P. S710. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.02.053
- Ashikawa N., Sugiyama K., Manhard A. et al. // Fusion Eng. Design. 2016. V. 112. P. 236. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.04.029
- Klimov N.S., Putrik A.B., Linke J. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.098
- Klimov N.S., Linke J., Pitts R.A. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 438. P. S241. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.036

- Emelyanova O.V., Dzhumaev P.S., Yakushin V.L., Kalin B.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2015. V. 365. P. 218. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.08.048
- 13. Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н. и др. // Материалы атомной и термоядерной энергетики. 2006. № 6. С. 40.
- Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M. et al. // Nucl. Fusion. 2007. V. 47. P. 839. https://doi.org/10.1088/0029-5515/47/8/015
- 15. Fernández P., Lancha A.M., Lapeña J. et al. Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel Eurofer'97 as Possible Structural Material for Fusion Devices, Metallurgical Characterization on As-Received Condition and After Simulated Service Conditions. Report Informes Técnicos Ciemat 1048. Madrid, Spain, 2004. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\_q=RN: 36026402
- Kohyama A., Hishinuma A., Gelles D.S. et al. // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233–237. P. 138. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00327-3
- Liu Sh., Huang Q., Li Ch., Huang B. // Fusion Eng. Design. 2009. V. 84. Iss. 7. P. 1214. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2008.12.037
- Климов Н.С., Коваленко Д.В., Подковыров В.Л. и др. // ВАНТ. Сер. Термояд. синтез. 2019. Т. 42. Вып. 3. С. 52. https://doi.org/10.21517/0202-3822-2019-42-3-52-63
- 19. Лиджигоряев С.Д., Коваленко Д.В., Сафронов В.М. Измерение распределения давления торможения потока плазмы по поверхности мишени в экспериментах по имитации переходных плазменных процессов в ИТЭР на установке КСПУ-Т. // Матер. XLVI Междунар. конф. по физике плазмы и УТС. Звенигород, 2019. С. 283.
- 20. https://www.comsol.ru
- 21. *Mergia K., Boukos N.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 373. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.267
- 22. Полехина Н.А. Закономерности фазовых превращений и изменения механических свойств в различных условиях обработки 12%-ных хромистых ферритно-мартенситных сталей: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ТГУ, 2015. 132 с. http://www.ispms.ru/files/Dissertacii\_D038\_1/Polehina/Diser\_Polehina.pdf
- Belan V.G., Levashov V.F., Maynashev V.S. et al. // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233–237. P. 763. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(96)00011-6
- 24. Poskakalov A.G., Gasparyan Yu.M., Efimov V.S. et al. // Physica Scrypta. 2020. V. T171. P. 014062. https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab60f9
- 25. Madarame H., Sukegawa T., Yanagi H. et al. // Fusion Eng. Design. 1989. V. 9. P. 213.
- 26. *Madarame H., Sukegawa T. //* Fusion Eng. Design. 1991. V. 15. P. 75.
- 27. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНИТИ, 1971. 132 с.
- 28. Yanagi H., Sukegawa T., Kobayashi K. et al. // J. Nucl. Mater. 1988. V. 155–157. P. 402.

# Modification of the Surfaces of Reduced-Activation Ferritic-Martensitic Steels by Pulsed Deuterium Plasma Irradiation with Parameters Typical for Edge Localized Modes

A. V. Golubeva<sup>1,\*</sup>, D. V. Kovalenko<sup>2</sup>, S. D. Lidzhigoryaev<sup>2</sup>, V. A. Barsuk<sup>2</sup>, N. P. Bobyr<sup>1</sup>, A. A. Mednikov<sup>1</sup>, N. S. Klimov<sup>2</sup>, Q. Huang<sup>3</sup>, D. Terentyev<sup>4</sup>, N. Ashikawa<sup>5</sup>, V. M. Chernov<sup>6</sup>

<sup>1</sup>NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia

<sup>2</sup>SRC Troitsk Institute for Innovation and Fusion Research, Moscow, Troitsk, 108840 Russia

<sup>3</sup>Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031 China

<sup>4</sup>SCK CEN, Nuclear Materials Science Institute, Boeretang 200, B-2400 Mol, Belgium

<sup>5</sup>Graduate University for Advanced Studies & National Institute for Fusion Science, Gifu, 240-0193 Japan

<sup>6</sup>A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow, 123098 Russia

\*e-mail: av\_golubeva@nrcki.ru

Reduced-activation ferritic-martensitic steels are promising structural materials for fusion power engineering. The possibility of their use as plasma-facing materials in areas with low energy loads is considered. Samples of steels Rusfer, Eurofer, CLAM, and F82H were irradiated with pulsed deuterium plasma fluxes typical for of edge localized modes. Two load options were selected:  $0.3 \text{ MJ/m}^2$ , 1 ms - conditions under which the surfaces of steels did not melt, and  $0.6 \text{ MJ/m}^2$ , 1 ms - conditions under which the surface layer melted. The samples were irradiated with 1-25 pulses at each load. The modification of the surface layer was investigated. It was found that if the surface layer of the samples melted during irradiation, then after one pulse the surfaces of the Rusfer, CLAM, and F82H samples became wavy, and the surface of the Eurofer steel remained flat until irradiation with 25 pulses with parameters  $0.6 \text{ MJ/m}^2$ , 1 ms. This may be due to differences in the steel composition. Calculations showed that the surface tension coefficient in the molten layer of Eurofer steel was higher than in the molten layer of Rusfer steel at the same temperature. Steel with a higher surface tension coefficient holds its shape better when exposed to external forces.

Keywords: reduced-activation ferritic-martensitic steels, EK-181, Rusfer, Eurofer, CLAM, F82H, deuterium, pulsed dense plasma, surface, relief. УДК 669.3:614.876

# ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ПОТОКОВ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ НА СПЛАВЫ СИСТЕМ МЕДЬ—НИКЕЛЬ И МЕДЬ—НИКЕЛЬ—ГАЛЛИЙ

# © 2022 г. В. Н. Пименов<sup>*a*, \*</sup>, И. В. Боровицкая<sup>*a*, \*\*</sup>, В. А. Грибков<sup>*a*</sup>, А. С. Демин<sup>*a*</sup>, Н. А. Епифанов<sup>*a*, *b*</sup>, С. А. Масляев<sup>*a*</sup>, Е. В. Морозов<sup>*a*</sup>, И. П. Сасиновская<sup>*a*</sup>, Г. Г. Бондаренко<sup>*b*, *c*</sup>, А. И. Гайдар<sup>*c*</sup>, М. Падух<sup>*d*</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия <sup>b</sup>Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, 101000 Россия <sup>c</sup>Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, 115054 Россия <sup>d</sup>Институт физики плазмы и лазерного микросинтеза, Варшава, 01-497 Польша

> \*e-mail: pimval@mail.ru \*\*e-mail: symp@imet.ac.ru Поступила в редакцию 28.06.2021 г. После доработки 25.07.2021 г. Принята к публикации 30.07.2021 г.

Проведены эксперименты по облучению в установке Плазменный фокус PF-1000 медных сплавов Cu-4% Ni и Cu-4% Ni-10% Ga (мас. %) мощными импульсными потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия. Сплавы были облучены в двух режимах: жестком и более мягком. Жесткий режим совместное воздействие потоков дейтериевой плазмы при  $q_{\rm pl} = 10^8 - 10^9 \ {\rm Br/cm^2}, \tau_{\rm pl} = 100 \ {\rm hc}$  и ионов дейтерия при  $q_i = 10^9 - 10^{10} \text{ Br/cm}^2$ ,  $\tau_i = 50$  нс. Более мягкие режимы: воздействие потоками дейтериевой плазмы при плотности мощности  $q_{\rm pl} = 2 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и длительности импульса  $\tau_{\rm pl} = 100$  нс для сплава Cu–4% Ni, а для сплава Cu–4% Ni–10% Ga – при  $q_{\rm pl} = 5 \times 10^7 - 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>,  $q_i = 10^8 - 10^8$ 10<sup>9</sup> Вт/см<sup>2</sup> и тех же значениях длительности импульса. Характер повреждаемости сплавов Cu-4% Ni и Cu-4% Ni-10% Ga в реализованных режимах облучения примерно олинаков и опрелеляется волнообразным рельефом поверхности, наличием на ней кратеров, микропор, фрагментов каплеобразного вида и отсутствием микротрещин. В отличие от сплава Cu-4% Ni, структура поверхностного слоя сплава Cu-4% Ni-10% Ga после облучения имеет ячеистый или ячеисто-дендритный характер. Параметры образования такой структуры зависят от режима импульсного облучения образцамишени и условий последующей направленной кристаллизации расплавленного поверхностного слоя. На формирование указанной структуры заметное влияние оказывает также легирование бинарного медно-никелевого сплава третьим элементом – галлием и, вероятно, дендритная структура сплава в исходном состоянии. Наблюдается пластическая деформация в поверхностном слое каждого из исследованных сплавов после воздействия на него потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия, которая протекала механизмом скольжения по плоскостям наиболее плотной упаковки {111}, типичным для материалов с ГЦК-решеткой. Отмечено, что исследованные пластичные медные сплавы систем Cu-Ni и Cu-Ni-Ga, как и ранее исследованный сплав Cu-10% Ga, проявляют весьма высокую трещинностойкость к воздействию мощных импульсных радиационно-термических нагрузок, генерируемых в установке Плазменный фокус PF-1000, в сравнении с тугоплавкими металлами: W, Mo, V.

Ключевые слова: импульсные потоки, дейтериевая плазма, ионы дейтерия, плазменный фокус, повреждаемость, кристаллизация, ячеистая структура, пластическая деформация. **DOI:** 10.31857/S1028096022010150

## введение

Известно, что при обработке материалов мощными импульсными потоками энергии с использованием плазменных установок и сильноточных ускорителей ионных и электронных пучков можно реализовать условия, при которых на образецмишень совместно воздействуют радиационная, термическая и ударно-волновая нагрузки [1–4]. Такая комплексная обработка, с одной стороны, может приводить к повреждаемости материала (а иногда и к его разрушению), а с другой – спо-



**Рис. 1.** Схема облучения образцов сплавов Cu–4Ni и Cu–4Ni–10Ga в установке Плазменный фокус PF-1000 с использованием шестигранной трубы (а) и барабана (б) для крепления держателей образцов.

собствует изменению структурно-фазового состояния в облученных поверхностных слоях и созданию модифицированных кристаллических структур с новыми свойствами [5–8].

В этой связи медь и сплавы на ее основе, широко применяемые в различных областях науки и техники, представляют интерес для изучения влияния на них различных видов импульсных излучений с целью улучшения физико-механических и технологических свойств, а также оценки и прогнозирования их стойкости к импульсным радиационно-термическим и ударно-волновым нагрузкам. Вышеуказанные мощные импульсные ударные нагрузки испытывают, в частности, материалы внутренних поверхностей камер ("материалы первой стенки") в установках термоядерного синтеза с инерциальным удержанием [9]. В связи с этим поведение пластичных медных сплавов в подобных условиях вызывает несомненный интерес.

В литературе заметное внимание уделяется исследованиям зависимости состояния поверхности, дефектной структуры и элементного состава поверхностного слоя медно-никелевых фольг от параметров облучения потоками ионов аргона и бора в сочетании с их имплантацией [10–12]. Повышенный интерес вызывает также вопрос о воздействии на медные и другие сплавы мощных ионных пучков [5, 13], импульсного лазерного излучения [14, 15] и ударных волн [16–18]. Исследование комплексного – радиационно-термического и ударно-волнового – воздействия на медь и медно-галлиевый сплав выполнено в работе [19] с использованием установки Плазменный фокус PF-1000.

Настоящая работа продолжает исследования, проведенные в работе [19], и посвящена изучению повреждаемости и деформационных эффектов в поверхностных слоях сплавов на основе меди систем Cu–Ni и Cu–Ni–Ga при воздействии на них мощных импульсных потоков дейтериевой плазмы и ионов дейтерия, генерируемых в установке Плазменный фокус PF-1000.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Схема облучения образцов в установке Плазменный фокус PF-1000 приведена на рис. 1.

В качестве исследуемых материалов использовались сплавы Cu-4% Ni и Cu-4% Ni-10% Ga (здесь и далее – мас. %), которые были выплавлены в вакуумной печи СШВЛ-16 в графитовых тиглях в виде цилиндрических образцов диаметром Ф = 9 мм. Сплавы после выплавки имели дендритную структуру (рис. 2), и представляли собой твердые растворы никеля в меди и совместно никеля с галлием в меди, которые оставались стабильными в широком интервале температур: от комнатной до температуры плавления. Сплавы были нарезаны на образцы в форме таблеток толщиной 2 мм. Эксперименты по облучению проведены в установке Плазменный фокус PF-1000 с энергетическим запасом 600 кДж. Рабочим газом в экспериментах был дейтерий при начальном давлении в камере P = 470 Па. Использовались две методики облучения (рис. 1), которые были опробованы в работе [19] и позволяли варьировать режим обработки образцов потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия с энергией  $E_i \ge$ ≥ 100 кэВ. Сплав Си-4% Ni был облучен в двух режимах. В случае, когда образец этого сплава был закреплен на заднем торце шестигранной трубы, изготовленной из стали марки 10Х12Г20В (рис. 1а), на него воздействовала только дейтериевая плазма, так как стенка трубы экранировала образец от потока быстрых ионов дейтерия. При этом расстояние от образца до анода установки составляло L = 40 см. В случае же размещения образцов этого сплава и сплава Cu-4% Ni-10% Ga на стенке барабана-держателя, изготовленного из стали Х18Н9Т (рис. 1б), на каждый из них действовали совместно оба потока: ионы дейтерия и дейтериевая плазма. Образцы находились от анода плазменного фокуса на расстоянии L = 12 см и были смещены от оси камеры ~ на 5 см (рис. 1б). Так как в этом случае угол конуса разлета генерируемых в плазменный фокус быстрых ионов составлял ~40°, то на образцы действовала не самая мощная компонента ионного пучка, телесный угол расходимости которой ~7°-10°. Это уменьшало энергетическое воздействие на сплавы, снижало примерно на порядок величины плотность мощности потока, и образования ударных волн в объеме облучаемых сплавов не происходило. Совместное пучково-плазменное воздействие на материал Cu-4% Ni-10% Ga осуществлялось также в экспериментах, когда образцы этого сплава были закреплены вблизи переднего торца трубы и находились от анода установки на расстоянии L = 15 см. Во всех экспериментах облучаемые образцы-мишени располагались в катодной области камеры плазменного фокуса.

Параметры облучения образцов представлены в табл. 1, где эксперименты с использованием шестигранной трубы названы: "эксперимент № 1", а с применением барабана-держателя — "эксперимент № 2".

После облучения образцы исследовались методами оптической микроскопии (OM) с применением микроскопа Neophot и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа EVO 40 фирмы Zeiss с приставкой для локального рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### Повреждаемость медных сплавов

На рис. 3 и 4 представлена микроструктура облученной поверхности образцов сплава Си-4% Ni после воздействия на них импульсных потоков дейтериевой плазмы (табл. 1, эксп. № 1) и совместного воздействия потоков дейтериевой плазмы и ионов дейтерия (табл. 1, эксп. № 2). В обоих случаях наблюдается типичный характер повреждаемости поверхностного слоя, реализуемый в металлических материалах в подобных условиях пучково-плазменного воздействия [20-22]: на облученной поверхности видны волнообразный рельеф, кратеры, микропоры, каплеобразные фрагменты, но отсутствуют микротрещины. В наиболее жестком режиме облучения (табл. 1, эксп. № 2) усиливается процесс эрозии и удаления части поверхностного слоя вследствие испарения материала.

Специфика повреждаемости сплава Cu-4% Ni-10% Ga при различных режимах облучения представлена на рис. 5. Как видно из схемы на рис. 1а, образец № 3 (табл. 1) сплава мог подвергаться воздействию потоков дейтериевой плазмы, а также частично – быстрых ионов дейтерия и испытывал заметную повреждаемость поверхностного слоя. Облученная поверхность сплава (рис. 5а) имеет волнообразный характер, содержит множество вздутий, пор, каплеобразных наплывов и кратеров с большим разбросом характерных размеров – от единиц и десятков до нескольких сотен мкм. Такой вид поверхности указывает на то,



**Рис. 2.** Микроструктура участков сплавов Cu–4% Ni (а) и Cu–4% Ni–10% Ga (б) в исходном состоянии после выплавки (OM).

что в поверхностном слое при каждом импульсном воздействии потоков энергии происходило взрывное кипение, сопровождавшееся процессами испарения, эрозии, образования жидкой фазы и быстрой кристаллизации.

Снижение в образце № 4 сплава по сравнению с обр. № 3 (табл. 1) плотности потока энергии, воздействующей на поверхностный слой, привело к уменьшению его повреждаемости (рис. 5б). Это выражается в более сглаженном рельефе поверхности, а также в уменьшении количества наблюдаемых кратеров и их максимальных размеров (от нескольких сотен в обр. № 3 до нескольких десятков в обр. № 4, табл. 1). Другими словами, интенсивность выхода газовой фазы из расплава с образованием кратеров на его поверхности в обр. № 4 была ниже, чем в обр. № 3 (табл. 1), что способствовало снижению их размеров и ко-

Состав сплава и № образца	Расстояние от анода <i>L</i> , см	Плотность потока ДП, Вт/см <sup>2</sup>	Длительн. имп. ДП. т, с	Плотность потока ИД, Вт/см <sup>2</sup>	Длительн. имп. ИД. т, с	Число имп. возд., <i>N</i>			
	Эксперимент № 1								
Cu–4Ni (№ 1)	40	$2 \times 10^{7}$	$10^{-7}$	_	—	4			
Cu−4Ni−10Ga (№ 3)	15	108	$10^{-7}$	$10^8 - 10^9$	$5 \times 10^{-8}$	4			
Cu−4Ni−10Ga (№ 4)	-10Ga (№ 4) 15		$10^{-7}$	10 <sup>8</sup>	$5 \times 10^{-8}$	4			
	Эксперимент №2								
Cu–4Ni (№ 2) Cu–4Ni–10Ga (№ 5)	12	108-109	10 <sup>-7</sup>	$10^9 - 10^{10}$	$5 \times 10^{-8}$	5			

**Таблица 1.** Параметры облучения потоками дейтериевой плазмы (ДП) и ионов дейтерия (ИД) образцов сплавов Cu-4% Ni и Cu-4% Ni-10% Ga в установке Плазменный фокус PF-1000

личества. Наличие же газовой фазы в расплавленном поверхностном слое связано с присутствием в исходном состоянии сплава кислорода примеси, а также с имплантацией в материал ионов дейтерия. Их захват порами и вакансионными комплексами [23] с последующей коагуляцией в микропузыри и удалением из жидкой фазы, а также возможность образования паровой фазы при взаимодействии ионов дейтерия с присутствующим в сплаве кислородом примеси способствовали наблюдаемому на поверхности кратерообразованию. Облучение образца сплава Cu-4% Ni-10% Ga, закрепленного на барабане-держателе, происходило в наиболее жестком режиме облучения (табл. 1). Повреждаемость рассматриваемого сплава (рис. 5в) определялась высокой интенсивностью процесса эрозии материала, в результате которой заметная часть поверхностного слоя удалялась со стороны облучаемой поверхности. Поэтому на волнообразной поверхности сплава после облучения содержится заметно меньше фрагментов каплеобразного вида, кратеров и пор, чем в аналогичном сплаве после экспериментов № 1.

Блочная структура



**Рис. 3.** Микроструктура участков поверхности образца сплава Cu−4% Ni после облучения в установке Плазменный фокус в эксп. № 1 (табл. 1): расстояние от анода L = 40 см,  $q_{pl} = 2 \times 10^7$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс, число имп. N = 4 (OM).



Рис. 4. Микроструктура участков поверхности образца сплава Cu−4% Ni после облучения в установке Плазменный фокус в эксп. № 2 (табл. 1):  $q_{\rm pl} = 10^8 - 10^9$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^9 - 10^{10}$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 5: a – РЭМ; б, в – ОМ.

Следует особо подчеркнуть, что при всех реализованных режимах радиационно-термической обработки на облученной поверхности сплава Cu-4% Ni-10% Ga (как и в сплаве Cu-4% Ni) от-сутствуют микротрещины. В то же время аналогичные или близкие к ним условия пучково-плазменного воздействия на тугоплавкие материалы (W, Mo, V и др.) приводят к образованию микротрещин в облученных поверхностных слоях [24–26].

#### Ячеистая микроструктура в сплаве Си–4% Ni–10% Ga

Исследования показали, что на облученной поверхности сплава Си-4% Ni-10% Ga, пространство между кратерами представляет собой ячеистую микроструктуру, ячейки имеют каплеобразный вид, а их средний размер лежит в пределах ~0.5-1 мкм. Пример подобной структуры для образца № 3 сплава Cu-4Ni-10Ga (табл. 1) представлен на рис. 6а. Интересно, что в отдельных участках облученного поверхностного слоя некоторая часть ячеек расположена вдоль линий скольжения (рис. 6б, 6в), возникших вследствие пластической деформации материала. В других участках ячейки равномерно распределены по занимаемой площади. В наиболее жестком режиме воздействия потоков дейтериевой плазмы и ионов дейтерия на сплав Си-4% Ni-10% Ga, реализованном в эксперименте № 2 (табл. 1), на его облученной поверхности помимо ячеек наблюдается присутствие дендритов (рис. 7).

Наличие ячеистой структуры указывает на потерю устойчивости плоским фронтом кристаллизации расплава, что обычно имеет место при возникновении в нем концентрационного переохлаждения перед поверхностью раздела твердой и жидкой фаз [27–29]. Ячейки, имеющие на облученной поверхности сплава каплеобразную форму, представляют собой вершины столбчатых кристаллов, которые сформировались и выросли в процессе направленной кристаллизации расплава поверхностного слоя в условиях концентрационного переохлаждения. Можно полагать, что ветви дендритов, входивших в структуру исходного сплава (рис. 2), который в приповерхностном слое под расплавом оставался в твердом состоянии, контактировали с жидкой фазой и становились центрами зарождения и последующего быстрого роста столбчатых кристаллов в направлении градиента температуры.

Отметим, что образование столбчатой структуры наблюдалось в модифицированных поверхностных слоях различных сталей и никелевых сплавов после воздействия на них высокотемпературной импульсной плазмы при  $q_{\rm pl} \ge 2 \times 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 3-50$  мкс [1], а также в вольфраме при воздействии дейтериевой плазмы с тепловой нагрузкой 0.2–5 МДж/м<sup>2</sup> и длительности импульса 0.1– 1.2 мс [30].



Рис. 5. Микроструктура участков поверхности сплава Сu-4% Ni-10% Ga после облучения в установке Плазменный фокус (табл. 1): а – эксп. № 1 обр. № 3 ( $q_{\rm pl} = 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^8$ –10<sup>9</sup> Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 4); б – эксп. № 1 обр. № 4 ( $q_{\rm pl} = 5 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 4); в – эксп. № 2 обр. № 5 ( $q_{\rm pl} = 10^8$ – 10<sup>9</sup> Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^9$ –10<sup>10</sup> Вт/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 5 (РЭМ).

Обращает на себя внимание тот факт, что в бинарном сплаве Cu-4% Ni после облучения его потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия

100 mkm

40 мкм

40 мкм





**Рис. 6.** Микроструктура участков поверхности (табл. 1) образца № 3 сплава Cu–4% Ni–10% Ga после облучения в установке Плазменный фокус в эксперименте № 1:  $q_{pl} = 10^8$  Bt/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^8$ –10<sup>9</sup> Bt/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 4 (PЭМ).



**Рис.** 7. Микроструктура участков поверхности (табл. 1) образца № 5 сплава Cu-4% Ni-10% Ga после облучения в установке Плазменный фокус в эксперименте № 2:  $q_{\rm pl} = 10^8 - 10^9$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^9 - 10^{10}$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 5 (РЭМ).

ячеистой структуры в поверхностном слое не возникало. Аналогичная ситуация имела место и в ранее исследованном сплаве Cu-10% Ga [19] после пучково-плазменного воздействия на него примерно в том же режиме. В трехкомпонентном же сплаве Cu-4% Ni-10% Ga при облучении его в тех же условиях, что и сплав Cu-4% Ni (табл. 1, эксп. № 2), наблюдается ячеистая и ячеистодендритная (рис. 6, 7) структуры. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что увеличение степени легирования бинарных медных сплавов систем Cu-Ni и Cu-Ga путем добавления в состав третьего компонента способствовало в процессе кристаллизации расплавленного импульсным излучением поверхностного слоя потере устойчивости плоским фронтом затвердевания, по-видимому, из-за возникновения эффекта концентрационного переохлаждения в жидком растворе. Это стало причиной образования обнаруженных ячеистой и дендритной структур (рис. 6, 7).

Ячейки

Влияние концентрации легирующих элементов на морфологическую устойчивость фронта кристаллизации и структурное совершенство монокристаллов никелевых сплавов наблюдалось также в работах [31, 32].

#### Пластическая деформация в поверхностном слое

После проведенных экспериментов на облученной поверхности исследуемых сплавов присутствуют признаки пластической деформации линии скольжения. В различных участках поверхностных слоев сплава Си-4% Ni наблюдаются два вида линий скольжения: с образованием блочной (рис. 3 и 4а) и полосчатой (рис. 4б, 4в) микроструктуры. Характер пластической деформации для сплава Си-4% №-10% Ga (эксп. № 1 обр. № 4, табл. 1) представлен на рис. 8 в зоне границы двух зерен. В одном случае (рис. 8а) наблюдается одна система линий скольжения, которые в соседних зернах расположены под углом друг к другу, в другом случае (рис. 8б) в пределах каждого зерна наблюдаются две системы линий скольжения. В целом, как показал анализ, основная площадь облучения сплава содержит "сетку", состоящую из двух систем линий скольжения (рис. 9а, 9б), но встречаются участки, в которых имеются три системы линий скольжения (рис. 9в).

Представленные результаты позволяют заключить, что процесс пластической деформации в поверхностных слоях облученных образцов сплавов Cu–4% Ni и Cu–4% Ni–10% Ga протекал



Рис. 8. Микроструктура участков поверхности (табл. 1) образца № 4 сплава Cu-4% Ni-10% Ga после облучения в установке ПФ в эксперименте № 1:  $q_{\rm pl} = 5 \times 10^7$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 100$  нс,  $q_i = 10^8$  BT/см<sup>2</sup>,  $\tau = 50$  нс, число имп. N = 4 (РЭМ).

механизмом скольжения по плоскостям наиболее плотной упаковки {111}, типичным для материалов с ГЦК-решеткой [23, 33]. Этот механизм действовал как при облучении медно-никелевого сплава только потоками дейтериевой плазмы (рис. 3), так и при совместном облучении каждого из сплавов потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия (рис. 4, 6–9). Наличие блочной и полосчатой микроструктур указывает на то, что пластическая деформация в различных локальных участках поверхности сплавов протекала с участием различных систем скольжения, допустимых в металлах с ГЦК-решеткой, в зависимости от ориентировки кристаллитов в этих участках относительно оси приложенного напряжения. Термические напряжения в облученных поверхностных слоях возникали на стадии охлаждения образцов сплавов после воздействия на них импульсных потоков дейтериевой плазмы и ионов дейтерия. Вследствие возможного неоднородного распределения плотности энергии по сечению ионного пучка при импульсных разрядах в плазменном фокусе и, соответственно, флуктуаций температуры в облучаемых образцах сплавов термические напряжения могли быть различными в разных микрообъемах поверхностных слоев. В сочетании с различной ориентировкой микрокристаллитов пластическая деформация в локальных участках поверхностных слоев сплавов протекала механизмом скольжения по плоскостям {111} с участием тех систем скольжения, которые для данного участка облучаемых сплавов были предпочтительны.

Следует заметить, что более жесткий, чем в настоящей работе, режим облучения, сочетающий мощные радиационно-термические воздействия с ударно-волновыми нагрузками, который был реализован при облучении твердого раствора сплава Cu–10% Ga в работе [19], может способствовать протеканию процесса пластической деформации по механизму двойникования [16–18].

#### Элементный анализ в поверхностном слое

Результаты рентгеноспектрального анализа облученных образцов № 4 и № 5 сплава Cu-4% Ni-10% Ga после проведенных экспериментов представлены на рис. 10. Анализ показал, что после облучения сплава в его поверхностном слое, помимо основных исходных компонентов, присутствуют в качестве примесей углерод, кислород и алюминий. Углерод и алюминий могли осаждаться на поверхность образца-мишени после испарения со стенок функциональных материалов ка-



Рис. 9. Микроструктура участков поверхности (табл. 1) образца № 4 сплава Cu-4% Ni-10% Ga после облучения в установке Плазменный фокус в эксперименте № 1.



Рис. 10. Рентгеновские спектры элементов в облученном поверхностном слое сплава Cu-4%Ni-10%Ga: а – эксп. № 1, обр. № 4 для двух точек на рис. 9а – на линии скольжения (т. 1) и вблизи линии скольжения (т. 2); б – эксп. № 2 обр. № 5 в микрочастице на поверхности (табл. 1).

меры плазменного фокуса мощными потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия. При этом на облучаемую поверхность сплава осаждались также микрочастицы, испаряемые кластерным механизмом при воздействии потоков дейтериевой плазмы и ионов дейтерия на материал держателей образцов (рис. 1). В состав таких микрочастиц, наряду с указанными элементами, входили элементы стали, из которой были изготовлены держатели (рис. 10б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия экспериментов в установке Плазменный фокус по облучению медных сплавов Cu-4% Ni и Cu-4% Ni-10% Ga (мас. %) мощными импульсными потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия. Сплавы облучались в двух режимах: жестком режиме совместного воздействия потоков дейтериевой плазмы при  $q_{\rm pl} = 10^8$ –  $10^9$  BT/cm<sup>2</sup>,  $\tau_{\rm pl} = 100$  нс и ионов дейтерия при  $q_i =$  $= 10^9 - 10^{10}$  BT/cm<sup>2</sup>,  $\tau_i = 50$  нс, а также в более мягких режимах – сплав Cu–4% Ni потоками дейтериевой плазмы при плотности мощности  $q_{\rm pl} = 10^7$  BT/cm<sup>2</sup> и длительности импульса  $\tau_{\rm pl} = 100$  нс, а сплав Cu– 4% Ni–10% Ga – при  $q_{\rm pl} = 5 \times 10^7 - 10^8$  BT/cm<sup>2</sup>,  $q_i =$  $= 10^8 - 10^9$  BT/cm<sup>2</sup> и тех же значениях длительности импульса.

Показано, что характер повреждаемости сплавов Cu-4% Ni и Cu-4% Ni-10% Ga в испытанных режимах облучения примерно одинаков и определяется волнообразным рельефом поверхности, наличием на ней кратеров, микропор, фрагментов каплеобразного вида и отсутствием микротрещин. При каждом импульсном воздействии потоков энергии на обрабатываемый сплав происходило расплавление его поверхностного слоя, взрывное кипение с образованием кратеров и пор на облученной поверхности, а также испарение материала (процесс эрозии). В более жестком режиме облучения указанные процессы усиливались и сопровождались удалением части поверхностного слоя вследствие эрозии материала.

В отличие от сплава Cu-4% Ni, структура поверхностных слоев сплава Cu-4% Ni-10% Ga в реализованных режимах облучения после расплавления пучково-плазменными воздействиями и кристаллизации жидкой фазы имеет ячеистый или ячеисто-дендритный характер. Параметры образования такой структуры зависят от режима импульсного облучения образца-мишени и условий последующей направленной кристаллизации расплавленного поверхностного слоя. Кроме того, на формирование рассматриваемой структуры заметное влияние оказывает легирование бинарного медно-никелевого сплава третьим элементом — галлием и, вероятно, дендритная структура сплава в исходном состоянии.

В поверхностном слое каждого из исследованных сплавов при облучении потоками дейтериевой плазмы и ионов дейтерия под действием термических напряжений протекала пластическая деформация типичным для материалов с ГЦКрешеткой механизмом скольжения по плоскостям наиболее плотной упаковки {111}.

Полученные результаты показывают, что пластичные медные сплавы систем Cu–Ni и Cu–Ni– Ga, а также исследованный ранее сплав Cu–10% Ga [19], проявляют высокую трещинностойкость к воздействию мощных импульсных радиационно-термических нагрузок наносекундного диапазона длительности импульса, генерируемых в установке Плазменный фокус PF-1000, в сравнении с тугоплавкими металлами – W, Mo, V.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов. М.: Изд-во Круглый год, 2001. 528 с.
- Garkusha I.E., Burdakov A.V., Ivanov I.A., Kruglyakov E.P., Kuklin K.N., Landman I.S., Makhlaj V.A., Polosatkin S.V., Shoshin A.A., Tereshin V.I., Aksenov N.N. // Problems of atomic science and technology. Series: Plasma Physics. 2008. V. 14. № 6. P. 58.
- Gribkov V.A., Pimenov V.N., Ivanov L.I., Dyomina E.V., Maslyaev S.A., Miklaszewski R., Scholz M., Ugaste U.E., Doubrovsky A.V., Mezzetti F., Kulikauskas V.C., Zatekin V.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. № 36. P. 1817.
- 4. *Майер П.Н., Майер А.Е.* // Вестник Челябинского государственного университета. Сер. Физ. 2011. Вып. 11. № 38(253). С. 41.
- 5. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Блинов В.И., Бурлаков Р.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 4. С. 69.
- 6. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // УФН. 2005. Т. 175. № 5. С. 515.
- Терешин В.И., Гаркуша И.Е., Чеботарев В.В. // Модификация поверхностных слоев твердых тел мощными импульсными потоками плазмы. Радиационная плазмодинамика. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2007. Т. 9. С. 442.
- Li Z.G., He J.L., Matsumoto T., Mori T., Miyake S., Muramatsu Y. // Surf. Coat. Techn. 2003. V. 173–174. P. 1140.
- 9. *Betti R., Hurricane O.A.* // Nature Physics. V. 12. № 5. P. 435.

https://doi.org/10.1038/nphys3736

- 10. Баянкин В.Я., Гусева М.И., Тетельбаум Д.И., Гильмутдинов Ф.З. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 5. С. 77.
- Новоселов А.А., Шушков А.А., Баянкин В.Я., Вахрушев А.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14. № 4. С. 609.
- 12. Новоселов А.А., Баянкин В.Я., Филатов Д.О., Смирнов А.А., Тетельбаум Д.И. // Вестник ННГУ. Сер. Физика твердого тела. 2013. № 2(2). С. 12.
- 13. Жидков М.В., Лигачев А.Е., Колобов Ю.Р., Потемкин Г.В., Ремнев Г.Е. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 4. С. 82.

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-4-82-91

- Жихарев А.В., Баянкин В.Я., Климова И.Н., Быстров С.Г., Дроздов А.Ю., Харанжевский Е.В. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. В. 5. С. 833.
- 15. Мажукин В.И., Мажукин А.В. Демин М.М., Шапранов А.В. // Оптический журн. 2011. Т. 78. В. 8. С. 29.
- Хомская И.В., Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э. // Известия РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 11. С. 1609.
- Хомская И.В. // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 551.
- Разоренов С.В., Гаркушин Г.В. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 7. С. 77.

- Боровицкая И.В., Грибков В.А., Демин А.С., Епифанов Н.А., Латышев С.В., Масляев С.А., Морозов Е.В., Пименов В.Н., Сасиновская И.П., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Шольц М. // Перспективные материалы. 2020. № 5. С. 23. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-5-23-37
- 20. Волков Н.Б., Майер А.Е., Яловец А.П. // ЖТФ. 2002. Т. 72. В. 8. С. 34.
- 21. Zhu X.P., Lei M.K., Dong Z.H., Miao S.M. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 173. P. 105. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00321-9
- Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2012. № 1. С. 73.
- Бондаренко Г.Г. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел. М.: Изд-во Лаборатория знаний, 2016. 462 с.
- 24. Gribkov V.A., Paduch M., Zielinska E., Demin A.S., Demina E.V., Kazilin E.E., Latyshev S.V., Maslyaev S.A., Morozov E.V., Pimenov V.N. // Rad. Phys. and Chem. 2018. V. 150. P. 20.
- 25. Боровицкая И.В., Пименов В.Н., Грибков В.А., Падух М., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Парамонова В.В., Морозов Е.В. // Металлы. 2017. № 6. С. 30.
- 26. Демин А.С., Масляев С.А., Пименов В.Н., Грибков В.А., Демина Е.В., Латышев С.В., Ляховицкий М.М., Са-

синовская И.П., Бондаренко Г.Г., Гайдар А.И., Падух М. // Физика и химия обработки материалов. 2017. № 6. С. 5.

- 27. Физическое металловедение (под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена). Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 624 с.
- 28. *Няшина Н.Д., Трусов П.В.* // Вестник Пермского государственного технического университета. Математическое моделирование систем и процессов. 1998. № 6. С. 66.
- 29. *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из раствор-расплава. М.: Наука, 1978. 268 с.
- Поскакалов А.Г., Климов Н.С., Гаспарян Ю.М., Огородникова О.В., Ефимов В.С. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2018. Т. 41. В. 1. С. 23.
- 31. Ладыгин А.Н., Свердлов В.Я. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2004. № 3(85). С. 132.
- 32. Ажажа В.М., Свердлов В.Я., Кондратов А.А., Богуслаев А.В., Клочихин В.В. // Вестник Харьковского университета. 2007. № 781. С. 73.
- Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.

# Influence of Pulsed Flows of Deuterium Ion and Deuteric Plasma on Cu-Ni and Cu-Ni-Ga Alloys

V. N. Pimenov<sup>1, \*</sup>, I. V. Borovitskaya<sup>1, \*\*</sup>, V. A. Gribkov<sup>1</sup>, A. S. Demin<sup>1</sup>, N. A. Epifanov<sup>1, 2</sup>, S. A. Maslyaev<sup>1</sup>, E. V. Morozov<sup>1</sup>, I. P. Sasinovskaya<sup>1</sup>, G. G. Bondarenko<sup>2, 3</sup>, A. I. Gaydar<sup>3</sup>, M. Paduch<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Baikov Institute of metallurgy and materials science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia

<sup>2</sup>National Research University High School of Economics, Moscow, 101000 Russia

<sup>3</sup>Scientific Research Institute of Advanced Materials and Technologies, Moscow, 115054 Russia

<sup>4</sup>Institute of Plasma Physics and Laser Microfusion, Warsaw, 01-497 Poland

\*e-mail: pimval@mail.ru

\*\*e-mail: symp@imet.ac.ru

Experiments on irradiation in the Plasma Focus device of copper alloys Cu-4% Ni and Cu-4% Ni-10% Ga (wt %) by power pulsed flows of deuterium plasma and deuterium ions have been carried out. The alloys were irradiated in two modes: hard mode of combined action of the deuterium plasma flows at  $q_{pl} = 10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$ ,  $\tau_{\rm pl} = 100$  ns and deuterium ions at  $q_i = 10^9 - 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>,  $\tau_i = 50$  ns, and also in more soft conditions – Cu– 4% Ni alloy with flux of deuterium plasma at power density  $q_{pl} = 2 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  and pulse duration  $\tau_{pl} = 100 \text{ ns}$ , and Cu-4% Ni-10% Ga alloy – at  $q_{pl} = 5 \times 10^7 - 10^8 \text{ W/cm}^2$ ,  $q_i = 10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$  and the same values of the pulse duration. The nature of the damage for Cu-4% Ni and Cu-4% Ni-10% Ga alloys in the irradiation regimes implemented is approximately the same and is determined by the wavy surface relief, the presence of craters, micropores, droplet-like fragments and the absence of microcracks. Unlike the Cu-4% Ni alloy, the surface structure of the Cu-4% Ni-10% Ga alloy after irradiation has a cellular or cellular-dendritic character. The parameters of the formation of such a structure depend on the regime of pulsed irradiation of the target sample and the conditions of the subsequent directed crystallization of the molten surface layer. The formation of this structure is also significantly affected by the alloving of the binary copper-nickel alloy with the third element (gallium) and probably the dendritic structure of the alloy in the initial state of the alloys. Plastic deformation is observed in the surface layer of each of the studied alloys after exposure to the flows of deuterium plasma and deuterium ions, which proceeded by the sliding mechanism along the planes of the densest packing {111}, typical of materials with an fcc lattice. Studied ductile copper alloys of the Cu-Ni and Cu-Ni-Ga systems, as well as the previously studied Cu-10% Ga alloy, exhibit very high crack resistance to the effects of powerful pulsed radiation-thermal loads generated in the Plasma Focus installation, in comparison with refractory metals – W, Mo, V.

**Keywords:** pulsed flows, deuterium plasma, deuterium ions, plasma focus device, damage, crystallization, cellular structure, plastic deformation.

50

УДК 54.057

# СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ РЕГУЛИРОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

© 2022 г. А. А. Сивков<sup>а, b</sup>, Ю. Н. Вымпина<sup>b,</sup> \*, И. А. Рахматуллин<sup>b</sup>, А. С. Ивашутенко<sup>b</sup>, Ю. Л. Шаненков<sup>b</sup>, И. И. Шаненков<sup>b</sup>, Д. С. Никитин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 China <sup>b</sup>Инженерная школа энергетики, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия \*e-mail: ynp2@tpu.ru

Поступила в редакцию 10.03.2021 г. После доработки 07.05.2021 г. Принята к публикации 12.05.2021 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований синтеза ультрадисперсных порошков диоксида титана плазмодинамическим методом с использованием способа дифференциально-барической сепарации для регулирования их гранулометрического состава. Принцип работы способа заключается в перемещении мелкодисперсной фракции из основной камеры (в которой протекает плазмохимическая реакция) в буферную при открытии перепускного клапана за счет разности давлений. Способ позволяет осуществлять фракционное разделение и получать материалы с преимущественным содержанием мелких частиц размерами менее 1–2 мкм (вплоть до 10 нм) и крупных частиц размерами порядка 10–100 мкм в процессе синтеза без использования дополнительных устройств и методов сепарации. Экспериментальная система, реализующая дифференциально-барическую сепарацию, позволяет изменять время открытия перепускного клапана между основной и буферной камерами, что влияет на соотношение масс и фазовый состав низкодисперсной и высокодисперсной фракции с наибольшим содержанием анатаза около 80 мас. % при времени открытия перепускного клапана около 10 с, что подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: плазмодинамический синтез, диоксид титана, анатаз, рутил, дифференциальнобарическая сепарация, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия. DOI: 10.31857/S1028096022010174

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды и истощением запасов ископаемого топлива, послужили причиной активных исследований в области производства водорода в последние десятилетия [1-4]. На текущий момент разработано несколько основных способов: ферментация биомассы, крекинг некоторых видов углеводородов, электро- и фотокаталитическое разложение воды с использованием катализаторов [5, 6]. В аспекте потенциальной доступности ресурсов и экологичности процесса фоторасщепление воды наиболее предпочтительно, поэтому все больше научных работ посвящено именно этой тематике [7-10]. Среди существующих фотокатализаторов по-прежнему наиболее популярным остается диоксид титана TiO<sub>2</sub> ввиду его высокой химической стабильности и низкой стоимости [11-14]. Многие исследователи проявляют повышенный интерес к анатазу — модификации  $TiO_2$ , которая обладает наилучшей фотокаталитической активностью среди других известных структур  $TiO_2$ , что обусловлено меньшим средним размером частиц и, соответственно, более высокой поверхностной энергией [11, 14]. В связи с этим получение диоксида титана с повышенным содержанием анатаза и минимальным размером частиц является актуальной задачей.

В [15] показана принципиальная возможность получения дисперсного  $TiO_2$  с помощью метода прямого плазмодинамического синтеза. Установлено, что материал синтезированного порошка состоит из двух сильно различающихся размерами фракций: ультрадисперсной — с размером частиц до 1—2 мкм и микронной — до 200 мкм. Для фотокаталитических приложений нужны частицы с большей поверхностной энергией, которая достигается за счет уменьшения их размера, по-



**Рис. 1.** Принципиальная схема системы дифференциально-барической сепарации: *1* – электрод-ствол ускорителя; *2* – перепускной управляемый клапан между основной и буферной камерами.

этому предложено проводить фракционное разделение непосредственно в камере-реакторе сразу после окончания процесса синтеза. В настоящей работе продемонстрирована возможность применения способа дифференциально-барической сепарации для фракционного разделения частиц и преимущественного получения ультрадисперсного продукта с содержанием анатаза около 80%.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод прямого плазмодинамического синтеза диоксида титана основан на использовании сверхзвуковой плазменной струи, генерируемой импульсным сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем эрозионного типа с титановыми электродами и ускорительным каналом [15]. Импульсное электропитание ускорителя осуществляется от емкостного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи C == 14.4 мФ при зарядном напряжении  $U_{3ap} = 2.5 -$ 3.0 кВ.

Титан нарабатывается путем электроэрозионного износа с поверхности ускорительного канала при протекании тока электропитания около 100 кА, переходит в плазменное состояние, ускоряется в коаксиальной электродной системе магнитоплазменного ускорителя до скоростей порядка 1 км/с и истекает в герметичную камеру-реактор, заполненную газовой смесью кислорода и аргона при соотношении парциальных давлений ( $O_2 : Ar = 1 : 1$ ) в нормальных условиях при комнатной температуре. При распылении материала с внешней границы головной ударной волны сверхзвуковой струи происходит плазмохимическая реакция образования диоксида титана и формирование микро- и наночастиц.

В рамках настоящего исследования для фракционного разделения синтезируемого диоксида титана использовался разработанный способ дифференциально-барической сепарации, суть которого заключается в перемещении взвешенной в газовой смеси мелкодисперсной фракции из основной камеры (в которой протекает плазмохимическая реакция) в буферную за счет разности давлений в их объемах (рис. 1). Технически способ реализуется путем разделения общего объема камер на два независимых, соединенных межлу собой перепускным управляемым клапаном 2(d = 10 - 20 мм). В буферной камере создается форвакуум, после чего закрывается клапан, а основная камера наполняется смесью газов. В основной камере протекает плазмохимическая реакция при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре. После окончания плазмохимической реакции и формирования частиц диоксида титана спустя установленный временной промежуток  $\Delta t$  открывается перепускной клапан. и часть газовой смеси. содержашей взвешенные мелкодисперсные частицы. перемещается в буферную камеру за счет перепада давлений до полного его выравнивания. Более подробно метод описан в [16].

Рентгенофазовый анализ продуктов плазмодинамического синтеза проводился с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S (Cu $K_{\alpha}$ излучение). Обработку полученных дифрактограмм осуществляли в программной среде PowderCell2.4 с использованием базы структурных данных PDF4+. Степень кристалличности оценивали с помощью программного продукта XRD: Crystallinity. Структуру, морфологию и размеры частиц исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Ĥitachi TM 3000, JSM-6700F и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Philips СМ12. Для измерений удельной поверхности синтезированных порошков методом Брюнета-Эммета-Теллера (БЭТ) в азоте использовали газоабсорбционный анализатор удельной поверхности и пористости TriStar II 3020.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным фактором, способным повлиять на гранулометрический и фазовый состав продукта плазмодинамического синтеза, а также на его массу при использовании предложенного способа сепарации, является время  $\Delta t$  открытия перепускного клапана после завершения работы коаксиального магнитоплазменного ускорителя. На рис. 2 представлены зависимости масс продуктов, собранных в основной  $(m_1)$  и буферной  $(m_2)$ камерах, и суммарной массы дисперсного материала  $m_3$  от указанного параметра. Очевидно, что с увеличением времени открытия клапана масса порошка, остающегося в основной камере, заметно возрастает. в то время как масса высоколисперсного продукта, перекачанного в буферную камеру, уменьшается. Это обусловлено тем, что с увеличением временного промежутка большее количество частиц осаждается на стенки основной камеры. Обшая масса материалов остается постоянной в пределах, обусловленных некото-



**Рис. 2.** Зависимости масс порошков *m* от времени открытия перепускного клапана  $\Delta t$ : *1* – масса порошка в основной камере  $m_1$ ; *2* – масса порошка в буферной камере  $m_2$ ; *3* – суммарная масса порошка  $m_3$ .

рыми отклонениями подведенной к ускорителю энергии в серии экспериментов.

В рассматриваемых условиях максимальное количество ультрадисперсного материала выносится в объем буферной камеры при минимальном времени открытия клапана около 1 с. Однако РЭМ-изображение (рис. 3а) демонстрирует неприемлемость такого режима, так как в продукт буферной камеры при переносе попадают частицы размерами порядка 10 мкм и более. Это недостаток постепенно исключается с увеличением промежутка времени  $\Delta t$  до открытия перепускного клапана, как это видно из сопоставления РЭМ-изображений на рис. 3. Так, при  $\Delta t \ge 10$  с в порошке буферной камеры уже полностью отсутствуют частицы крупной фракции размерами более 10 мкм, а процентное содержание частиц размерами менее 400 нм вплоть до десятков нанометров монотонно возрастает. Об этом свидетельствуют соответствующие гистограммы распределения по размерам частиц субмикронного диапазона (рис. 3), согласно которым при  $\Delta t = 1$  с их содержание составляет 67.5%, при  $\Delta t = 10$  с – 80.3%, а при  $\Delta t = 30$  с – 83%.

Таким образом, увеличение  $\Delta t$  позволяет регулировать гранулометрический состав порошков буферной камеры в диапазоне размеров от 1.0-1.5 мкм до порядка 10-100 нм и выбирать необхолимый диапазон, отвечающий функциональным требованиям. Однако следует отметить, что предложенный способ не обеспечивает удаление из порошка частиц микронных размеров, которые длительное время находятся во взвешенном состоянии в основной камере. Поэтому для выделения фракции с размером гранул порядка 100 нм и менее необходимо использовать другие, дополнительные способы сепарации, например, центрифугирование. Кроме того, согласно зависимостям, приведенным на рис. 2, увеличение  $\Delta t$  сопровождается сильным перераспределением масс порошков между основной и буферной камерами (увеличением в основной и уменьшением в буферной камерах) за счет дополнительной естественной агломерации мелкой фракции и ее осаждения в основной камере с увеличением  $\Delta t$ . Так, если при минимальном  $\Delta t = 1$  с масса порошка в буферной камере составляет ~1.4 г, то при  $\Delta t \approx 10$  с она уменьшается до 1 г при полном отсутствии частиц крупной фракции, в то время как при t == 30 с она уменьшается до ~0.8 г. При дальнейшем увеличении  $\Delta t$  происходит нежелательное уменьшение *m*<sub>2</sub>, а фазовый состав продукта буферной камеры остается практически постоянным. Исходя из этих данных, с учетом сохране-



**Рис. 3.** РЭМ-изображения продуктов плазмодинамического синтеза, полученных при временах открытия перепускного клапана  $\Delta t = 1$  (а), 10 (б), 30 с (в), и соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам.



**Рис. 4.** РЭМ-изображения высокого разрешения продукта плазмодинамического синтеза из буферной камеры, полученного при  $\Delta t = 10$  с.

ния в порошке буферной камеры микронной и субмикронной фракции с достаточно близким процентным содержанием за оптимальное время открытия перепускного клапана условно принято  $\Delta t = 5-10$  с. Это время обеспечивает практически максимальное по массе выделение мелкой фракции при полном исключении частиц с размерами порядка 10–100 мкм. Одновременно в основной камере осаждается крупная фракция с относительно малым содержанием мелкой фракции.

На рис. 4 приведены типичные РЭМ-изображения высокого разрешения порошка мелкой фракции из буферной камеры при  $\Delta t = 10$  с и гистограмма распределения частиц по размерами Видно, что практически все частицы с размерами до 100 нм и более крупные имеют сферическую форму и блочное строение. Средний размер частиц субмикронной и наноразмерной фракций порошков в описанных условиях составляет около 80 нм. Содержание наноразмерных (менее 100 нм) частиц близко к 58%, а определенная методом БЭТ удельная поверхность составляет 10–15 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему размеру частиц 80 нм.

Стоит отметить, что объемы основной  $V_1$  и буферной  $V_2$  камер, а также их отношение  $V_2/V_1$  оказывают влияние на качественные характеристики процесса дифференциально-барической сепарации синтезированного продукта. При относительно малом объеме основной камеры  $V_1 = 0.017 \text{ м}^3$ (диаметр d = 0.021 м, длина l = 0.5 м) значительная часть наработанного в канале коаксиального магнитоплазменного ускорителя материала достигает противоположной стенки основной камеры, не вступая в реакцию окисления и не участвуя в образовании дисперсного продукта, где осаждается в виде расплава титана. Экспериментально установлено, что увеличение объема основной камеры за счет увеличения ее длины и диаметра позволяет существенно повысить суммарную массу дисперсного продукта  $m_3$ . На рис. 5 приведена экспериментальная зависимость отношения

масс порошков, собранных из буферной и основной камер  $m_2/m_1$ , от отношения объемов этих камер  $V_2/V_1$ . Она практически линейная и не зависит от абсолютных линейных размеров и абсолютных величин  $m_1$  и  $m_2$ , при постоянных исходных давлениях  $P_1 = 1$  и  $P_2 = 0.1$  атм. и соотношении компонентов газовой смеси  $O_2$ : Ar = 1 : 1. Зависимость показывает, что с ростом отношения  $V_2/V_1$  существенно возрастает масса высокодисперсного продукта, переходящая в буферную камеру. То есть ее объем независимо от габаритов должен быть много больше объема основной камеры  $V_2 \gg V_1$  для обеспечения предельно высокой эффективности предварительной сепарации и выделения как высокодисперсной, так и низкодисперсной фракции продукта плазмодинамического синтеза в системе Ті-О.

На рис. 6 представлены типичные дифрактограммы порошкообразных продуктов из основной и буферной камер, полученных в экспериментах при разных  $\Delta t$  и прочих одинаковых условиях ( $V_2/V_1 = 1.65, W \approx 30.0$  кДж). Фазовый анализ показал, что во всех случаях материалы состоят из двух модификаций, близких к структурным моделям анатаза аTiO<sub>2</sub> (карточка № 21-1272, тетрагональная сингония, пр. гр.  $I4_1/amd$ ) и рутила rTiO<sub>2</sub> (карточка № 21-1276, тетрагональная сингония, пр. гр. Р4<sub>2</sub>/mnm) с преимущественным содержанием анатаза. Судя по соотношениям интенсивностей сильнейших рефлексов аTiO<sub>2</sub> 101 и rTiO<sub>2</sub> 110 при углах  $2\theta = 24^{\circ} - 29^{\circ}$ , доминирование анатаза усиливается в материале из буферной камеры, в которой практически отсутствует крупная фракция порошков с размерами частиц порядка 10-100 мкм, состоящая из рутила.

Об этом косвенно свидетельствует более высокий уровень кристалличности  $\approx 98.2\%$  порошка из основной камеры по отношению к материалу из буферной камеры 97%. Результаты расчетов показали минимальное содержание анатаза  $\sim 68\%$ и максимальное рутила  $\sim 32\%$  в порошке из бу-



**Рис. 5.** Влияние отношения объемов камер на отношение масс дисперсного продукта при дифференциально-барической сепарации.

ферной камеры при времени  $\Delta t = 1$  с. Это обусловлено, как отмечено выше, попаданием в буферную камеру частиц крупной фракции. Аналогичное соотношение (анатаз 67.9% и рутил 37.1%) имеет место для порошков основной камеры. Увеличение  $\Delta t$  до ~10 с из-за исключения перехода в буферную камеру крупной фракции (рутила) обеспечивает повышение в ней содержания анатаза до 73–75% и снижение содержания рутила до 27–25%. Важно отметить, что дальнейшее увеличение  $\Delta t$  до ~60 с приводит лишь к небольшому, на уровне погрешности эксперимента около 1– 2%, снижению содержания анатаза и росту концентрации рутила. Это можно связать с возможным фазовым переходом материала наночастиц при повышении времени их нахождения в условиях повышенной температуры основной камеры из-за диссипированной в ней энергии плазменной струи.

Оценочные расчеты средних размеров областей когерентного рассеяния показали их практическое постоянство для порошков мелкой фракции из буферной камеры: 80 нм для анатаза и 90 нм для рутила, что сопоставимо с результатами статического анализа (рис. 4). Эти результаты также показывают целесообразность использования  $\Delta t \approx 10$  с для получения максимального содержания анатаза.

На рис. 7 приведены результаты ПЭМ наиболее типичных скоплений частиц высокодисперсной фракции: светлопольные изображения, картины электронной микродифракции в выделенных областях и темнопольные изображения в свете дифрагированных пучков, полученные при смещении апертурной диафрагмы в области указанных рефлексов. Во всех случаях размеры наиболее крупных сферических частиц не превышают ~250 нм, а наиболее мелких составляют около ~10 нм.

Все представленные картины микродифракции содержат кольца, пятна и рефлексы двух полиморфных фаз анатаза и рутила – рефлексам *1–3* соответствуют темнопольные изображения с яр-



Рис. 6. Дифракционные картины порошков плазмодинамического синтеза, собранных из буферной и основной камеры при разных ∆*t*: а – буферная камера; б – основная камера.



Рис. 7. Просвечивающая электронная микроскопия частиц диоксида титана плазмодинамического синтеза.

ко светящимися контурами. В некоторых случаях экстинкционные контуры расположены по всему телу целых частиц. Например, так выделяются бесформенные объекты I и II, которым соответствуют два разных рефлекса 110 и 210 фазы рутила. Эти и подобного вида объекты образовались при соединении нескольких жидкофазных нанокапель синтезированного диоксида титана с последующей относительно медленно кристаллизацией фазы со структурой рутила.

Этот факт иллюстрирует одну из закономерностей процесса плазмодинамического синтеза: подобные по морфологии объекты имеют структуру рутила. Второй предполагаемой закономерностью является образование небольшого количества сфероподобных, иногда с просматривающейся естественной огранкой, монокристаллических частиц. Геометрия экстинкционных контуров и рефлексы 211, 004 фазы анатаза полностью соответствует геометрии самих частиц, что видно из сравнения светлопольных и темнопольных изображений (частицы III и IV). То есть монокристаллические частицы, как правило, имеют структуру анатаза. Третья, наиболее очевидная, закономерность заключается в том, что подавляющее большинство частиц порошков имеет блочное строение. Судя по очертаниям экстинкционных контуров на темнопольных изображениях, блоки монокристаллические. Так, например, наблюдаются экстинкционные контуры в теле блоков частицы V и отражения от плоскостей (101) и (004) анатаза.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и реализован в экспериментальных условиях новый способ дифференциальнобарической сепарации дисперсных продуктов диоксида титана плазмодинамического синтеза непосредственно при проведении самого процесса. Указанный способ сепарации позволяет отделить ультрадисперсную фракцию частиц с размерами от 1–2 мкм и менее вплоть до ~10 нм от крупной фракции с размерами частиц порядка 10–100 мкм и более.

Показано, что масса ультрадисперсного материала, перенесенного в буферную камеру из основной, возрастает с уменьшением времени открытия перепускного клапана и с увеличением объема буферной камеры. Близким к оптимальному следует считать время 10 с, при котором полностью исключается попадание частиц крупной фракции в буферную камеру.

Результаты рентгенофазового анализа показали доминирование кристаллической фазы анатаза в буферной камере. Косвенно это свидетельствует о том, что анатаз является основным материалом мелкой фракции.

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что продукт буферной камеры состоит в основном из сфероподобных частиц с блочной структурой с размерами от ~10 до 250 нм при среднем размере около 80 нм. Блоки являются монокристаллическими и имеют в основном структуру анатаза. Показано, что в ультрадисперсных порошках присутствуют в небольшом количестве бесформенные субмикронные объекты, состоящие из материала со структурой рутила.

# СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90060).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Gao D., Yu H., Xu Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 623.
- https://doi.org/0.1016/j.apsusc.2018.08.061 2. Esmat M., El-Hosainy H., Tahawy R., Jevasuwan W.,
- Tsunoji N., Fukata N., Ide Y. // Appl. Catalysis. B. 2020. V. 285. P. 119755. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119755
- 3. *Li W., Ma Q., Wang X., He S., Li M., Ren L. //* Appl. Sur. Sci. 2019. V. 494. P. 275. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.152
- 4. Barba-Nieto I., Christoforidis K.C., Fernández-García M., Kubacka A. // Appl. Catalysis. B. 2020. V. 277. P. 119246. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119246
- 5. Barakat N.A.M., Erfan N.A., Mohammed A.A., Mohamed S.E.I. // Colloids Surf. A. 2020. V. 604. P. 125307. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125307
- 6. Zhang M., Zhong W., Xu Y., Xue F., Fan J., Yu H. // J. Phys. Chem. Solids. 2021. V. 149. P. 109796. https://doi.org/0.1016/j.jpcs.2020.109796
- 7. Ba Q., Jia X., Huang L., Li X., Chen W., Mao L. // Int. J. Hydrogen En. 2019. V. 44. № 12. P. 5872. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.054
- 8. Chang C., Lin Y., Weng H., Wei Y. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 451. P. 198.

tometry and transmission electron microscopy.

transmission electron microscopy, X-ray diffractometry.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.004

- 9. Qiu F., Qiu F., Zhu X., Guo Q., Dai Y., Xu J., Zhang T. // Powder Technol. 2017. V. 317. P. 287. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.026
- 10. Li H., Su Z., Hu S., Yan Y. // Appl. Catalysis. B. 2017. V. 207. P. 134. https://doi.org/10.1016/i.apcatb.2017.02.013
- 11. Nunes D., Pimentel A., Santos L., Barquinha P., Pereira L., Fortunato E., Martins R. // Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications, Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 328. https://doi.org/10.1016/C2016-0-01647-9
- 12. Mohamad M. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2015. V. 31. P. 405. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.027
- 13. Hayashi T., Nakamura K., Suzuki T., Saito N., Murakami Y. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136958. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136958
- 14. Barakat N.A.M., Erfan N.A., Mohammed A.A., Mohamed S.E.I. // Colloids Surf. A. 2020. V. 604. P. 125307. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125307
- 15. Сивков А.А., Вымпина Ю.Н., Ивашутенко А.С., Рахматуллин И.А., Шаненкова Ю.Л., Шаненков И.И. // Материаловедение. 2020. № 11. С. 21. https://doi.org/10.31044/1684-579X-2020-0-11-21-26
- 16. Шаненков И.И. Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эпсилон фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: Дис. ... канд. тех. наук: 05.14.12:05.09.02. Томск: ТПУ, 2018. 156 с.

# Synthesis of Titanium Dioxide by Plasma Dynamic Method with Controlling the Particle Size Distribution

# A. A. Sivkov<sup>1, 2</sup>, Yu. N. Vympina<sup>2, \*</sup>, I. A. Rahkmatullin<sup>2</sup>, A. S. Ivashutenko<sup>2</sup>, Yu. L. Shanenkova<sup>2</sup>, I. I. Shanenkov<sup>2</sup>, D. S. Nikitin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 China <sup>2</sup>School of Energy & Power Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia \*e-mail: sivkov@tpu.ru

The results of experimental studies of the synthesis of ultradispersed titanium dioxide powders by the plasma dynamic method using differential pressure separation to control their particle size distribution are presented. The essence of the method is to move the finely dispersed fraction from the main chamber (in which the plasma-chemical reaction takes place) to the buffer one when the bypass valve is opened due to the pressure difference. The method makes it possible to carry out fractional separation and obtain materials with a predominant content of small particles with sizes less than  $1-2 \,\mu m$  (up to 10 nm) and large particles with sizes of about  $10-100 \,\mu\text{m}$  in the process of synthesis without using additional devices and separation methods. The experimental system that implements differential pressure separation allows changing the opening time of the bypass valve between the main and buffer chambers, which affects the weight ratio and phase composition of the low-dispersed and highly dispersed fractions. The efficiency of the application of the method for obtaining the maximum weight of the finely dispersed fraction with the highest anatase content of about 80 wt % with a bypass valve opening time of about 10 s is shown, which is confirmed by the results of X-ray diffracУДК 541.64:539.2

# ВЛИЯНИЕ АФФИННОСТИ КОМПОНЕНТОВ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ГРАФЕН НА ИХ СВОЙСТВА

© 2022 г. Г. В. Козлов<sup>а</sup>, И. В. Долбин<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, 360004 Россия \*e-mail: i\_dolbin@mail.ru Поступила в редакцию 21.04.2021 г. После доработки 18.06.2021 г. Принята к публикации 25.06.2021 г.

В рамках фрактального анализа исследовано влияние аффинности (сродства) компонентов нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена на степень агрегации нанонаполнителя и их механические характеристики. Показано, что повышение уровня аффинности, характеризуемого разностью размерностей полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя в местах контакта, приводит к улучшению качества нанокомпозитов, а именно: уменьшение разности означает снижение уровня агрегации нанонаполнителя и повышение степени усиления нанокомпозитов. Процесс агрегации 2D-нанонаполнителя тесно связан с межфазными эффектами в нанокомпозите.

Ключевые слова: нанокомпозит, оксид графена, аффинность, агрегация, межфазные эффекты, размерность, степень усиления.

DOI: 10.31857/S1028096022010083

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Аффинностью принято называть термодинамическую характеристику, количественно описывающую степень взаимодействия веществ [1]. Этот термин трактует сродство одного вещества к другому при протекании какой-либо реакции. Это может быть химическим сродством, сродством к электрону, протону. В случае нанокомпозитов под аффинностью, как правило, понимается термодинамическое сродство между полимерной матрицей и нанонаполнителем [2, 3]. Однако кроме химических аспектов применительно к полимерным нанокомпозитам существует еще и структурная аффинность, которая заключается в близости структурных характеристик компонентов нанокомпозита и которую можно охарактеризовать разностью фрактальных размерностей полимерной матрицы и поверхности нанонаполнителя.

Как известно [4], агрегация нанонаполнителя в полимерной матрице существенно ухудшает свойства полимерных нанокомпозитов. В них этот эффект проявляется сильнее, чем в микрокомпозитах (композитах, имеющих наполнитель с размерами порядка  $10^{-6}$  м), вследствие большой удельной площади поверхности  $S_u$ , составляющей величину порядка  $10^6$  м<sup>2</sup>/кг [5].

Для нанокомпозитов разного типа характерен свой специфический вид агрегации нанонапол-

нителя. В частности, 2D-нанонаполнители (органоглина, оксид графена, нитрид бора, графен) формируют "пачки" (тактоиды), состоящие из нескольких коллинеарно упакованных пластин нанонаполнителей [6]. Степень агрегации 2D-нанонаполнителей определяет размерность их агрегатов [7] и, как следствие, оказывает влияние на уровень аффинности нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Поэтому целью настоящей работы было исследование взаимосвязи степени агрегации нанонаполнителя и уровня аффинности компонентов структуры, соответствующих нанокомпозитов, а также влияния этих характеристик на их свойства на примере нанокомпозитов поливиниловый спирт/оксид графена (ПВС/ОГ) [8].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пластины оксида графена получены из порошка природного графита методом Хаммера [8]. Сначала порошок графита очищали в ходе диализа для удаления остаточных металлических примесей, затем фильтровали и сушили в вакууме при температуре 333 К в течение 24 ч. Полученный порошкообразный оксид графена обрабатывали в деионизированной воде ультразвуком для образования гомогенной дисперсии [8]. В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 г/моль марки 122 со степенью гидролиза 98–99% производства фирмы Веіјіпд Сhem (Китай). Пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ с содержанием оксида графена 1–5 мас. % получены вакуумной фильтрацией дисперсий ПВС и оксида графена в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с порами размером 0.2 мкм производства фирмы Nucleapore (Великобритания). Их подвергали сушке в указанных выше условиях. Перед испытаниями пленки нанокомпозитов дополнительно сушили при 333 К в течение 1 ч [8].

Механические испытания выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы Changchun Xinke Co. (Китай). В качестве образцов использованы пленки толщиной 78–120 мкм, шириной 2–3 мм и длиной 20–25 мм. Испытания выполнены при температуре 293 К, скорости ползуна 1 мм/мин и предварительной нагрузке 1 H [8].

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как хорошо известно [4, 9], основным процессом, оказывающим негативное влияние на свойства полимерных нанокомпозитов, является агрегация исходных частиц нанонаполнителя. Оценить количественно степень агрегации нанонаполнителя можно с помощью параметра  $\chi$ , который определяется с помощью уравнения [10]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}},\tag{1}$$

где  $\phi_n$  и  $\phi_{ij}$  — относительное объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Другой вариант определения степени агрегации χ предложен в [4]:

$$\chi = \frac{0.35}{b_{\alpha}},\tag{2}$$

где  $b_{\alpha}$  — безразмерный параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии в композитах, который можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 (2.92b_\alpha \varphi_n)^{1.7}, \qquad (3)$$

где  $E_n$  и  $E_m$  — модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение  $E_n/E_m$  принято называть степенью усиления нанокомпозита).

Зависимость степени усиления  $E_n/E_m$  от степени агрегации нанонаполнителя  $\chi$  определяется следующим простым соотношением [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{\chi}\right)^{1.7}.$$
(4)

Приравняв правые части соотношений (3) и (4), можно получить уравнение (2) уже теоретически. Отметим, что уравнения (1) и (2) предполагают зависимость степени агрегации нанонаполнителя от межфазных эффектов, характеризуемых либо относительной долей межфазных областей  $\phi_{if}$  (уравнение (1)), либо уровнем межфазной адгезии  $b_{\alpha}$  (уравнение (2)): чем сильнее выражены эти эффекты или чем больше  $\phi_{if}$ или  $b_{\alpha}$ , тем меньше степень агрегации нанонаполнителя. Уравнение (1) предполагает, что чем больше  $\phi_{if}$ , тем сильнее "диссипация" агрегации нанонаполнителя и тем меньше ее степень х. Наличие межфазных областей в структуре нанокомпозитов снижает степень агрегации ниже единицы. Как известно [9], параметр b<sub>α</sub> определяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, величина  $b_{\alpha} = 0$ означает отсутствие межфазной адгезии, условие  $b_{\alpha} = 1.0$  определяет совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию, а критерий  $b_{\alpha} > 1.0$  дает условие реализации эффекта наноадгезии. Физический смысл уравнения (2) также очевиден: сильные межфазные связи, характеризуемые параметром  $b_{\alpha}$ , удерживают частицы нанонаполнителя от агрегации ("слипания"). Для нанокомпозитов ПВС/ОГ интервал  $b_{\alpha}$  составляет 7.23–3.90, т.е. в них реализуется эффект наноадгезии, приводящий к существенному снижению степени агрегации частиц оксида графена. Поскольку эффект наноадгезии является истинным наноэффектом, т.е. степень его реализации зависит от размера частиц нанонаполнителя [9], то это означает существование структурных наноэффектов в рассматриваемых нанокомпозитах и, как следствие, необходимость учета их влияния на свойства этих наноматериалов.

Как отмечалось выше, аффинность применительно к описанию структурных эффектов в полимерных нанокомпозитах можно количественно описать как разность  $\Delta d_f \phi$ рактальных размерностей структуры полимерной матрицы  $d_f$  и поверхности нанонаполнителя  $d_{sur}$ :

$$\Delta d_f = d_f - d_{\rm sur}.\tag{5}$$

Размерность структуры нанокомпозита *d<sub>f</sub>*, которая принята равной размерности структуры полимерной матрицы, определена согласно уравнению [9]:

$$d_f = (d - 1)(1 + v), \tag{6}$$

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 1 2022

где d — размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в данном случае d = 3), v — коэффициент Пуассона, определяемый по результатам механических испытаний с помощью соотношения [11]:

$$\frac{\sigma_Y}{E_n} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)},\tag{7}$$

где  $\sigma_Y$  и  $E_n$  — предел текучести и модуль упругости нанокомпозита соответственно.

Оценки согласно уравнению (7) показали увеличение размерности структуры  $d_f$  нанокомпозитов ПВС/ОГ в диапазоне 2.720–2.866 при изменении массового содержания оксида графена от 1 до 5 мас. %. Фрактальную размерность поверхности тактоидов оксида графена можно определить с помощью следующего соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 130\varphi_n \Big[ 1 - (d - d_{\rm sur})^{1/1.7} \Big],$$
(8)

а значения ф<sub>n</sub> рассчитать согласно хорошо известной формуле [9]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},\tag{9}$$

где  $W_n$  — массовое содержание нанонаполнителя,  $\rho_n$  — его плотность, равная для оксида графена 1600 кг/м<sup>3</sup> [8], а сумма ( $\varphi_n + \varphi_{ij}$ ) рассчитана с помощью следующего соотношения [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left( \phi_n + \phi_{if} \right)^{1.7}.$$
 (10)

Как известно [12], для рассматриваемых нанокомпозитов зависимость  $E_n/E_m(\varphi_n)$  линейна и описывается следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 60.8\varphi_n. \tag{11}$$

Сочетание уравнений (8) и (11) позволяет получить следующее условие:  $d_{sur} = \text{const} = 2.56$ . Следовательно, изменение аффинности  $\Delta d_f$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ определяется только вариацией размерности  $d_f$  или, другими словами, модификацией структуры матричного полимера при введении нанонаполнителя.

На рис. 1 приведена зависимость степени агрегации частиц оксида графена  $\chi$  от уровня аффинности структуры  $\Delta d_f$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ. Как следует из рисунка, наблюдается усиление агрегации пластин оксида графена по мере роста параметра  $\Delta d_f$ , т.е. снижения уровня аффинности компонентов нанокомпозита, что аналитически можно описать следующим уравнением:

$$\chi = 0.005 + 0.22\Delta d_f.$$
(12)



**Рис. 1.** Зависимость степени агрегации нанонаполнителя  $\chi$  от уровня аффинности его компонентов  $\Delta d_f$ для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

Отметим, что при полном соответствии размерностей  $d_f u d_{sur}$  (их соразмерности [13]) степень агрегации  $\chi$  имеет хотя и небольшую ( $\chi = 0.005$ ), но конечную величину. Физически это оправдано, поскольку согласно уравнению (4) такая величина  $\chi$  не позволяет получить нереальное условие  $E_n/E_m = \infty$ .

Как хорошо известно [14], плотноупакованные межфазные области в полимерных нанокомпозитах являются таким же армирующим элементом их структуры, как и собственно нанонаполнитель. Для нанокомпозитов ПВС/ОГ было отмечено, что увеличение содержания нанонаполнителя не приводит к пропорциональному росту содержания межфазных областей: повышение  $\phi_n$  в пять раз дает увеличение  $\phi_{if}$  только в 2.5 раза. Для объяснения этого несоответствия на рис. 2 приведена зависимость  $\phi_{if}$  от отношения  $\varphi_n/\Delta d_f$ , которая оказалась линейной и проходящей через начало координат. Это обстоятельство указывает, что непропорциональное росту  $\phi_n$  увеличение ф<sub>*if*</sub> обусловлено снижением уровня аффинности компонентов нанокомпозита, т.е. повышением  $\Delta d_{f}$ . Так, при сохранении величины  $\Delta d_f = 0.042$ , полученной для нанокомпозита ПВС/ОГс 1 мас. % нанонаполнителя, для этого же нанокомпозита с 5 мас. % оксида графена величина  $E_n/E_m$  составляла бы 7.4, тогда как экспериментально полученное значение этого параметра равно всего 2.9.

И, наконец, используя уравнения (4) и (12), можно теоретически рассчитать степень усиления  $E_n/E_m$  для рассматриваемых нанокомпозитов. На рис. 3 приведены для сравнения эксперимен-



**Рис. 2.** Зависимость относительного содержания межфазных областей  $\varphi_{if}$  от комплексного параметра  $(\varphi_n/\Delta d_f)$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ.



**Рис. 3.** Экспериментальная (сплошная линия) и рассчитанная согласно уравнениям (4) и (12) (символы) зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

тально полученные и рассчитанные указанным образом зависимости  $E_n/E_m(\varphi_n)$  для нанокомпозитов ПВС/ОГ, которое показало их хорошее соответствие (среднее расхождение теории и эксперимента составляет менее 4%).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что процесс агрегации оксида графена в нанокомпозитах ПВС/ОГ связан с межфазными явлениями, которые количественно можно охарактеризовать уровнем аффинности компонентов нанокомпозита или разностью их размерностей в месте контакта. Степень агрегации однозначно определяется уровнем аффинности компонентов нанокомпозита, но даже при нулевом ее уровне степень агрегации имеет небольшую, но ненулевую величину. Содержание межфазных областей в полимерных нанокомпозитах контролируется как содержанием нанонаполнителя, так и уровнем аффинности компонентов. Такой подход позволяет оценивать качество полимерных нанокомпозитов с помощью уровня аффинности их компонентов – чем больше уровень, тем выше качество нанокомпозита. Для оценки уровня афинности следует использовать реальные (например, с учетом степени агрегации нанонаполнителя), а не номинальные величины фрактальных размерностей. Выполненные оценки показали невозможность реализации нулевой степени агрегации, что не позволяет получить физически нереальную степень усиления, равную бесконечности. Предложенная модель показала хорошее соответствие с экспериментальными результатами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Патрушев Л.И. // Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М.: Наука, 2004. С. 526.
- 2. *Paul D.R., Robeson L.M.* // Polymer. 2008. V. 49. № 9. P. 3187.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017

- 3. *Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K.* // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1. https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136
- Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник+, 2020. 292 с.
- Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 16. P. 6515. https://doi.org/10.1021/ma100572e
- 6. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 97. https://doi.org/10.1134/S0207352819080080
- 7. Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 8. С. 1488. https://doi.org/10.21883/FTT.2019.08.47975.437
- 8. Xu Y., Hong W., Bai H. et al. // Carbon. 2009. V. 47. № 15. P. 3538. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.022
- 9. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
- Козлов Г.В., Долбин И.В. // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61. № 2. С. 125. https://doi.org/10.15372/PMTF20200212

- 11. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
- 12. *Козлов Г.В., Долбин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 11. С. 81. https://doi.org/10.1134/S1027451019060119
- Coniglio A., Stanley H.E. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52.
   № 13. P. 1068.
- 14. *Микитаев А.К., Козлов Г.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 2. С. 96. https://doi.org/10.7868/S0207352816020062

# Influence of the Affinity of the Structure Components of Polymer/Graphene Nanocomposites on Their Properties

# G. V. Kozlov<sup>1</sup>, I. V. Dolbin<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, 360004 Russia \*e-mail: i dolbin@mail.ru

The influence of the affinity of the components of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites on the degree of aggregation of the nanofiller and their mechanical characteristics has been studied within the framework of fractal analysis. It is shown that an increase in the affinity level, characterized by the difference in the dimensions of the polymer matrix and the nanofiller surface at the contact sites, leads to an improvement in the nanofiller aggregation and an increase in the degree of reinforcement of nanocomposites. The process of 2D nanofiller aggregation is connected closely with interfacial effects in the nanocomposite.

Keywords: nanocomposite, graphene oxide, affinity, aggregation, interfacial effects, dimension, reinforcement degree. УДК 548.526

# ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИЦИДОВ МОЛИБДЕНА СО СПЛАВОМ Э110

© 2022 г. И. Б. Гнесин<sup>*a*</sup>, \*, Б. А. Гнесин<sup>*a*</sup>, А. Н. Некрасов<sup>*b*</sup>, Д. В. Прохоров<sup>*a*</sup>, Н. И. Гнесина<sup>*a*</sup>, М. И. Карпов<sup>*a*</sup>, И. С. Желтякова<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия <sup>b</sup>Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук РАН, Черноголовка, 142432 Россия \*e-mail: ibgnesin@issp.ac.ru Поступила в редакцию 15.03.2021 г. После доработки 08.05.2021 г. Принята к публикации 17.05.2021 г.

Экспериментально исследована кинетика диффузионного взаимодействия заэвтектического сплава силицидов молибдена Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> + MoSi<sub>2</sub> с реакторным сплавом марки Э110 на основе циркония. Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа изучено структурное и фазовое состояние диффузионных пар, подвергнутых отжигам в вакууме при 1100, 1200 и 1300°С в течение 3, 6 и 9 ч. Во всем исследованном интервале температур и для всех выдержек на границе раздела сплавов силицидов молибдена и циркония в результате диффузионного взаимодействия образуются силициды циркония. Процесс переноса кремния является основным диффузионным процессом при взаимодействии сплава на основе циркония и силицидов молибдена. Признаков диффузии циркония в силициды молибдена не обнаружено, диффузия молибдена в цирконий значительно ограничена. Выявлены особенности структуры и химического состава образующихся в области диффузионного взаимодействия силицидных фаз. Проведен сравнительный анализ микроструктуры областей диффузионного взаимодействия силицидов Мо<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и MoSi<sub>2</sub> со сплавом циркония. Определены эффективные кинетические параметры процессов диффузионного взаимодействия при разных температурах, а также параметры температурной зависимости эффективной параболической константы роста слоя промежуточных фаз, возникающего при отжигах диффузионных пар.

**Ключевые слова:** диффузия, силициды молибдена, цирконий, пароциркониевая реакция, толерантное топливо, силициды циркония, фазовый состав, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, микроанализ.

DOI: 10.31857/S1028096022010058

### введение

Сплавы на основе циркония широко применяются в реакторостроении во всем мире. Они являются основным материалом, из которого изготавливают оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) и другие детали тепловыделяющих сборок (ТВС) ядерных энергетических установок (ЯЭУ), использующих легкую воду в качестве теплоносителя (ВВЭР, PWR, BWR, PБМК и т.д.). Они обладают высокой коррозионной стойкостью, достаточным уровнем механических свойств и, что очень важно, низким эффективным сечением захвата тепловых нейтронов [1]. На сегодняшний день в качестве оболочек ТВЭЛ в ЯЭУ используются сплавы циркония с оловом (Zircaloy 2, Zircaloy 4), ниобием (Э110, Э125, M5), сложнолеги-

рованные сплавы (ZIRLO, ЭЗ65) [2]. Их важным преимуществом также является высокая степень отработанности технологий их создания и эксплуатации. Однако серьезным недостатком сплавов циркония является их низкая стойкость при взаимодействии с водяным паром в условиях аварийных ситуаций на ЯЭУ, связанных с потерей теплоносителя [3]. При развитии подобной ситуации в активной зоне ЯЭУ происходит падение давления и интенсивный рост температуры за счет остаточного тепловыделения топлива. При достижении температуры около 900°С и выше выполненные из сплавов циркония оболочки ТВЭЛ вступают в экзотермическую реакцию с водяным паром, продуктами которой являются оксид циркония и газообразный водород. При дальнейшем росте температуры выделение тепла за счет пароциркониевой реакции значительно растет, растет и количество выделяющегося водорода. Развитие этого процесса может приводить к катастрофическим последствиям [4].

В связи с необходимостью повысить безопасность ЯЭУ усилиями МАГАТЭ была разработана концепция устойчивого к авариям топлива (accident tolerant fuel, ATF) [5]. Согласно этой концепции, решение задачи повышения уровня безопасности реакторов на легкой воде в краткосрочной перспективе достигается за счет создания защитных покрытий на существующие оболочки ТВЭЛ [6, 7]. Этот путь не потребует внесения серьезных изменений в существующие технологии конструирования и эксплуатации ЯЭУ.

Активные поиски материалов, способных защитить сплавы на основе циркония от пароциркониевой реакции, ведутся в последние годы по всему миру. Основными материалами, рассматриваемыми в качестве возможных покрытий, как правило, являются материалы, формирующие жаростойкие оксиды в процессе окисления. Это материалы, содержащие Cr, Al, Si [8]. В качестве материала защитных покрытий на оболочки ТВЭЛ рассматривают сплавы FeCrAl [9–11], MAX-фазы [12–14]. Изучали способность защитить сплавы циркония с помощью карбидных [15] и нитридных [16, 17] покрытий. Основным же материалом, рассматриваемым в качестве покрытия на оболочки ТВЭЛ, на сегодня является Cr [18–22].

Одной из важных проблем разработки покрытия на оболочки ТВЭЛ является диффузионное взаимодействие материала покрытия со сплавами циркония, которое может приводить к значительному снижению защитных свойств покрытия. Этот недостаток характерен для различных покрытий [23, 24], в том числе и для наиболее активно изучаемых покрытий на основе хрома [25, 26]. Поэтому продолжение работ по поиску новых материалов для защиты циркониевых сплавов от пароциркониевой реакции остается актуальным.

Возможным направлением научного поиска с целью создания жаростойкого покрытия на ТВЭЛ является создание покрытий на основе силицидов молибдена. Ранее силициды молибдена рассматривались в рамках концепции ATF как покрытия на перспективные молибденовые оболочки ТВЭЛ. При этом была установлена их повышенная стойкость к взаимодействию с паром в широком интервале температур [27]. Силициды молибдена продемонстрировали высокие показатели стойкости в парах воды, поэтому они могут рассматриваться в качестве перспективных материалов для создания покрытия на циркониевые оболочки ТВЭЛ устойчивого к авариям ядерного топлива. Диффузионное взаимодействие циркония с простыми веществами изучалось ранее. Были получены данные о диффузионной подвижности кремния в цирконии [28, 29], а также молибдена в цирконии [30]. Однако, на сегодняшний день в научной литературе отсутствуют данные о характере диффузионного взаимодействия силицидов молибдена с цирконием или сплавами на его основе. Важность получения этих сведений для оценки возможности силицидных покрытий обеспечить защиту циркониевых сплавов трудно переоценить.

Получение данных о характере диффузионного взаимодействия силицидов молибдена с цирконием или сплавами на его основе является основной целью этой работы. Мы исследовали взаимодействие двухфазного силицидного сплава с реакторным сплавом Э110 на основе циркония, из которого изготавливаются оболочки ТВЭЛ большинства ЯЭУ российского производства.

# МЕТОДИКА

Исследовали образцы, полученные путем диффузионного взаимодействия сплава силицидов  $Mo_5Si_3 + MoSi_2$  с реакторным сплавом марки Э110 на основе циркония.

Образцы силицидов были синтезированы в ИФТТ РАН из элементарных порошков молибдена и кремния. Был использован порошок молибдена "ПМ99,95" с чистотой 99.95 мас. % производства АО "ПОЛЕМА", а также порошок кремния с чистотой 99.8 мас. % производства ООО "Платина". Близкий к эвтектическому состав силицидного сплава был выбран на основании известных данных о стойкости Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/MoSi<sub>2</sub> к окислению, а также согласно ряду технологических свойств данных сплавов. Так как потери кремния при изготовлении силицидов были практически неизбежны, из исходных порошков была приготовлена смесь, близкая по составу к MoSi<sub>2</sub>, чтобы в результате синтеза получить эвтектическую смесь силицидов  $MoSi_2 + Mo_5Si_3$  или смесь первичных кристаллов MoSi<sub>2</sub> с данной эвтектикой. Подобные сплавы характеризуются относительно низкими температурами плавления. Выделение заметных количеств первичных кристаллов фазы Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> было бы нежелательным, так как это означало бы получение сплава с относительно высокой температурой ликвидус.

Порошки были тщательно смешаны и спрессованы при комнатной температуре при давлении прессования 25 МПа. Затем полученная прессовка была спечена при температуре  $T = 1400^{\circ}$ С в атмосфере аргона, после чего была подвергнута электронно-лучевому переплаву в охлаждаемой медной изложнице. Полученный слиток разрезали на пластины размером около 2 × 7 × 7 мм с плоскопараллельными гранями 7 × × 7 мм. Одну из плоскопараллельных граней подвергали шлифовке и полировке.

Образцы сплава марки Э110 (Zr-1 мас. % Nb) были получены из прутка диаметром 9.6 мм, изготовленного AO "Чепецкий механический завод" в соответствии с TУ 95241-89. Химический состав образцов соответствовал TУ 95166-98. Пруток разрезали на цилиндрические образцы высотой около 7 мм. Затем одна из плоских поверхностей полученных образцов подвергалась шлифовке и полировке.

Диффузионные пары для исследования приготовили методом диффузионной сварки образцов силицидов и циркония. Сварку осуществляли в модернизированной установке УДС-10 в вакууме (давление 10<sup>-3</sup> Торр) при температуре 1000°С в течение одного часа, давление прессования составляло около 3 МПа. При подготовке процесса диффузионной сварки образцы циркония и силицидов сопрягались полированными поверхностями и помещались в установку. Для предотвращения взаимодействия образцов с графитовой оснасткой установки использовали прокладки из молибдена и термически расщепленного графита. После окончания высокотемпературной выдержки полученные таким образом образцы диффузионных пар охлаждались вместе с печью.

После получения, готовые диффузионные пары были подвергнуты отжигам различной продолжительности при различной температуре. Отжиги проводили в печи сопротивления с молибденовыми нагревателями и молибденовыми деталями тепловой зоны в вакууме, при давлении  $<5 \times 10^{-5}$  Торр. Температура отжигов составляла 1100, 1200 и 1300°С, длительность – 3, 6 и 9 ч. Время выхода печи на температурный режим было около 12-15 мин и не учитывалось в общем времени выдержки. После отжигов образцы разрезали перпендикулярно плоскости контакта диффузионной пары и исследовали. Кроме того, для дополнительной оценки исходного состояния ряд образцов исследовали в состоянии сразу после получения диффузионной пары (без дополнительных диффузионных отжигов).

Резку образцов осуществляли с помощью электроэрозионного станка. Шлифовку и полировку образцов проводили путем абразивной обработки с последовательным уменьшением размера абразивных частиц. В качестве абразивов использовалась SiC-бумага с зернистостью от P120 до P2500, а также алмазные порошки от ACM 10/7 до ACM 1/0.

Микроструктуру полученных образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Tescan VEGA II XMU. Анализ химического состава структурных составляющих был произведен методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA X-sight. Все приведенные в работе иллюстрации микроструктуры получены с использованием сигнала от отраженных электронов.

Анализ кинетики диффузионного взаимодействия осуществляли по данным зависимости общей толщины слоя силицидов циркония, образующегося на границе раздела Э110 и силицидов молибдена, от температурно-временны́х параметров термообработки.

Толщину слоя определяли по изображениям микроструктуры, проводя от 17 до 27 измерений толщины для каждого образца. Толщину измеряли на случайных участках микроструктуры. Для каждого образца определяли среднюю общую толщину образовавшегося слоя силицидов циркония, а также стандартное отклонение результатов ее измерения от среднего значения. Для всех образцов был определен коэффициент вариации толщины силицидного слоя, представляющий отношение стандартного отклонения к среднему значению измеряемой величины. Для анализа изображений микроструктуры, а также для проведения измерений размеров структурных составляющих использовали программу ImageJ [31].

Эффективную параболическую константу роста  $k_{\rm эф}$  для каждой температуры определяли двумя методами.

Метод 1. Для каждой длительности выдержки при данной температуре рассчитывалась величина

$$k_{\rm sob} = x^2/2t,\tag{1}$$

где  $k_{3\phi}$  — эффективная параболическая константа роста для данной длительности и температуры отжига, x — измеренная средняя толщина слоя силицидов циркония, t — длительность отжига. Затем определялось среднее арифметическое значение  $k_{3\phi}$ , характерное для данной температуры.

Метод 2. Эффективная параболическая константа для данной температуры определялась согласно соотношению:

$$k_{\mathrm{s}\Phi} = a^2/2,\tag{2}$$

где *а* — тангенс угла наклона линейной аппроксимации зависимости толщины слоя от корня из времени для данной температуры.

По полученным данным строили зависимость натурального логарифма  $k_{3\phi}$  от величины, обратной температуре. По линейной аппроксимации



**Рис. 1.** Общий вид приготовленной диффузионной пары  $(Mo_5Si_3 + MoSi_2) - \Im 110$  (a); структура слоя силицидов молибдена:  $Mo_5Si_3 -$ светлая фаза,  $MoSi_2 -$ темная (б).

этой зависимости определяли параметры уравнения Аррениуса:

$$k_{\rm sob} = k_0 \exp(-E/RT), \qquad (3)$$

где  $k_0$  — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации роста, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Микроструктура и состав

Общий вид диффузионных пар, характерный для всех полученных образцов, представлен на рис. 1а. Как видно из рисунка, каждый образец состоял из трех основных областей:

1) расположенный вверху слой силицидов молибдена;

2) занимающий основную, среднюю часть образца слой циркония;

3) тонкий слой молибдена, расположенный внизу.

Слой молибдена представлял технологическую подложку, использованную при изготовлении образца. Основное внимание при исследовании было обращено на изменения структуры вблизи границы раздела слоя силицидов молибдена со слоем циркония, происходящие при отжигах.

Во всех исследованных случаях структура слоя силицидов молибдена была образована эвтектическими колониями ( $Mo_5Si_3 + MoSi_2$ ) с включением избыточных кристаллов фазы  $MoSi_2$  (рис. 16). Выделение первичных кристаллов фазы  $Mo_5Si_3$  не было зафиксировано ни в одном случае.

Следует отметить, что почти для всех исследованных образцов характерна зональная ликвация в слое силицидов молибдена, т.е. неоднородность распределения первичных кристаллов фазы MoSi<sub>2</sub> по объему. Присутствие подобных неоднородностей химического и фазового состава силицилного слитка может быть связано с особенностями электронно-лучевой плавки, а также с высокой температурой плавления силицидов молибдена. При этом, наблюдаемые изменения объемной доли первичных кристаллов MoSi<sub>2</sub> соответствуют изменению среднего содержания кремния в объеме сплава в пределах всего нескольких единиц атомных процентов. Таким образом, можно заключить, что примененная технология получения силицидов молибдена позволила успешно получить образцы сплавов силицидов молибдена необходимого состава. Однако, наблюдаемая (пусть и небольшая) неоднородность распределения кремния в объеме слоя силицидов молибдена приводит и к неоднородности его распределения и по плоскости диффузионного взаимодействия с цирконием. Влияние этой неоднородности на параметры диффузионного взаимодействия будет обсуждено ниже.

Структура зоны диффузионного взаимодействия циркония и силицидов молибдена всех исследованных образцов представлена на рис. 2.

Экспериментальные данные о химическом составе фаз, образующихся в результате взаимодействия, показали, что во всех случаях основным процессом диффузионного переноса являлся перенос кремния из силицидов молибдена в сплав циркония, сопровождающийся образованием слоев силицидов циркония различного состава.

Условно можно разделить образующуюся зону диффузионного взаимодействия на три области, по мере продвижения от циркония к силицидам молибдена (рис. 3):

1) область, прилегающая к цирконию,



**Рис. 2.** Структура границы раздела диффузионных пар после отжигов при различной температуре: a – 1100°С 3 ч, 6 – 1100°С 6 ч, в – 1100°С 9 ч; г – 1200°С 3 ч, д – 1200°С 6 ч, е – 1200°С 9 ч; ж – 1300°С 3 ч, 3 – 1300°С 6 ч, и – 1300°С 9 ч.

2) промежуточная область,

3) область, прилегающая к силицидам молибдена.

Наибольшей по толщине является промежуточная область, которая всегда образована фазой  $Zr_2Si$ . Слой этой фазы характерен для всех исследованных образцов. Оценка химического состава этого слоя для всех исследованных образцов показала содержание кремния на уровне 30–31 ат. %, что несколько ниже, чем стехиометрическое. Следует также отметить, что заметная толщина данного слоя позволяла оценить изменение химического состава данной фазы в зависимости от удаления от силицидов молибдена. В рамках настоящей работы подобного изменения не было обнаружено: в пределах точности используемой методики, состав данной фазы не зависел от расположения области анализа.

Также практически всегда обнаруживали слой силицида циркония  $Zr_3Si$ , образующего область, прилегающую к цирконию. Образец после отжига при 1100°С в течение 3 ч является единственным, где эта фаза выделяется не в виде сплошного слоя заметной толщины, а отдельными, не всегда сомкнутыми областями. На всех остальных исследованных образцах этот слой присутствует в полной мере. Следует отметить, что в данной работе измеренное содержание кремния в фазе  $Zr_3Si$  всегда отклонялось от стехиометрического и со-



**Рис. 3.** Микроструктура (а) и распределение компонентов по фазам (б) для образца после отжига при 1200°С в течение 6 ч. Измерение концентрации компонентов проводились вдоль линии *1*–2.

ставляло около 20 ат. %, что фактически соответствует соединению Zr<sub>4</sub>Si. Однако неопределенность области существования фазы Zr<sub>3</sub>Si, а также отклонения ее химического состава в сторону более обогащенных цирконием составов считаются известными [32]. Поэтому в данной работе эта фаза обозначается как Zr<sub>3</sub>Si, несмотря на ее фактический химический состав. При этом существуют другие современные экспериментальные оценки уровня содержания кремния в этом силициде. Например, в работе [33] авторы изучали диффузионное взаимодействие содержащей кремний МАХ-фазы титана со сплавом на основе циркония. Авторы отмечают присутствие фазы Zr<sub>3</sub>Si в исследуемых образцах. Данные о концентрации кремния в ней, полученные авторами, совпадают с полученными нами и составляют также около 20 ат. %.

Что касается третьей области зоны диффузионного взаимодействия, области, прилегающей к силицидам молибдена, то ее строение на том или ином участке образца зависит от структуры силицидов молибдена на этом участке. Так, в случае выхода на поверхность диффузионного контакта с цирконием силицида MoSi<sub>2</sub> между ним и силицидами циркония возникает тонкая (1-2 мкм) прослойка силицида Мо<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (рис. 3, 4а). Далее формируется слой силицида циркония, содержание кремния в котором составляет около 42 ат. %. Согласно анализу имеющихся данных, это, вероятнее всего, фаза Zr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>. В ряде случаев в пределах этой фазы находятся отдельные области силицида циркония с содержанием кремния около 46 ат. %. Предполагается, что это фаза Zr<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>.

В случае выхода на поверхность раздела силицида Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, либо мелкодисперсной эвтектиче-



**Рис. 4.** Микроструктура границы раздела вблизи фазы  $MoSi_2(a)$  и эвтектики  $Mo_5Si_3 + MoSi_2(6)$ . Образцы после отжига в течение 9 ч при температуре 1200°С (а) и 1300°С (б). Области анализа химического состава указаны точками, результаты анализа представлены в табл. 1.

ской смеси  $Mo_5Si_3 + MoSi_2$  указанные выше силициды циркония с содержанием кремния 40 ат. % и более, не образуются (рис. 4б). Взамен указанных силицидов в структуре, помимо слоев  $Zr_2Si$  и  $Zr_3Si$ , наблюдается фаза, характеризующаяся соотношением атомных концентраций молибдена и циркония  $R_{Mo} = C_{Mo}/(C_{Mo} + C_{Zr}) = 54-60\%$ , а также признаками присутствия кремния в количестве 4–7 ат. % (табл. 1). Точный анализ химического состава данной фазы был затруднен вследствие малых размеров ее кристаллитов (1–2 мкм).

Следует отметить, что эта фаза встречается в малых количествах во всех исследованных образцах. Однако даже после наиболее длительных и наиболее высокотемпературных термообработок, которые применяли в настоящей работе, данная фаза не образовала протяженного слоя (даже на локальных участках), несмотря на то, что ее количество выросло. Увеличение ее объемной доли в слое диффузионного взаимодействия приводило к ее росту в виде отдельных кластеров, а не в виде слоев (рис. 4б).

	Рис. 4б									
номер точки	концентрация, ат. %			dana	номер точки	конц				
на рисунке	Si	Zr	Мо	фаза	на рисунке	Si	Zr	Мо	фаза	
1	—	100.0	_	Zr	1	64.9	-	35.1	MoSi <sub>2</sub>	
2	22.4	77.6	—	Zr <sub>3</sub> Si	2	36.1	—	63.9	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	
3	31.0	69.0	_	Zr <sub>2</sub> Si	3	35.6	_	64.4	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	
4	43.4	56.6	_	Zr <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	4	3.6	37.8	58.6	$Mo_3Zr_2Si_x$	
5	36.9	_	63.1	Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	5	6.9	41.6	51.4	$Mo_3Zr_2Si_x$	
6	64.5	_	35.5	MoSi <sub>2</sub>	6	30.7	69.3	_	Zr <sub>2</sub> Si	
7	65.0	_	35.0	MoSi <sub>2</sub>	7	30.9	69.1	_	Zr <sub>2</sub> Si	
8	64.7	_	35.3	MoSi <sub>2</sub>	8	19.5	80.5	_	Zr <sub>3</sub> Si	
—	_	_	_	-	9	19.9	80.1	_	Zr <sub>3</sub> Si	
_	_	_	_	_	10	_	100.0	_	Zr	
_	—	—	_	—	11	—	100.0	—	Zr	

Таблица 1. Результаты исследований химического состава в областях, обозначенных на рис. 4

Температура, °С	Выдержка, ч	Общая толщина слоя, мкм	Стандартное отклонение, мкм	Объем выборки, шт.	Коэффициент вариативности, %
	3	4.7	0.7	27	15.2
1100	6	6.6	0.6	18	9.8
	9	7.8	0.7	18	9.5
	3	9.0	0.8	22	9.2
1200	6	12.2	1.0	18	8.1
	9	14.4	1.2	17	8.5
1300	3	15.4	1.1	27	7.4
	6	21.4	1.1	17	5.2
	9	24.1	1.0	23	4.1

Таблица 2. Толщина образующегося слоя силицидов циркония в исследованных образцах

В литературе имеются данные о возможности образования в системе Mo–Zr–Si тройного соединения на базе фазы Лавеса Mo<sub>2</sub>Zr [34]. При этом указывается, что кремний в таком случае замещает именно цирконий, а не молибден. Это означает, что параметр  $R_{\rm Mo}$ , составляющий 66.7% для Mo<sub>2</sub>Zr, при введении кремния лишь вырастает, достигая уровня более 70%. Однако, обнаруженная фаза имеет, как уже указывалось выше, значение параметра  $R_{\rm Mo}$  в интервале 54–60%, что говорит, скорее, против гипотезы о возникновении обнаруженной фазы на базе фазы Mo<sub>2</sub>Zr. Для более надежного определения состава обнаруженной фазы, а также ее кристаллической структуры, необходимы дальнейшие исследования.

Обобщая сказанное выше, можно заключить, что полученные экспериментальные данные свидетельствует о процессе переноса кремния как об основном диффузионном процессе, протекающем при взаимодействии сплава марки Э110 на основе циркония с силицидами молибдена. Перенос циркония в силициды молибдена зафиксирован не был. Определенные свидетельства слабого переноса молибдена в цирконий были обнаружены, однако этот процесс практически не оказывает влияния на общее диффузионное взаимодействие изучаемых материалов в рассмотренных температурно-временны́х рамках.

#### Кинетика взаимодействия

Особенности кинетики взаимодействия силицидов молибдена и сплава Э110 на основе циркония изучались путем определения единой эффективной константы параболического роста области диффузионного взаимодействия. В табл. 2 приведены экспериментально определенные значения общей толщины области диффузионного взаимодействия (суммарной толщины всех слоев силицидов циркония) для исследованных образцов, а также некоторые статистические параметры, характеризующие проведенные измерения.

Приведенные в табл. 2 данные позволяют определить некоторые общие закономерности взаимодействия сплава Э110 с двухфазным силицидным сплавом. Так, стандартное отклонение при измерении средней толшины области взаимодействия находится практически на одном и том же уровне для всех исследованных образцов и составляет всего около 1 мкм. Учитывая рост абсолютного значения средней толщины слоя взаимодействия при росте температуры и времени выдержки образцов, очевидно, что коэффициент вариативности толщины слоя взаимодействия падает с ростом толщины слоя взаимодействия. Это достаточно важный факт, позволяющий сделать вывод о том, что, несмотря на определенную неоднородность химического состава силицидов молибдена, используемых в данной работе, описание общей кинетики процессов их диффузионного взаимодействия с цирконием может быть осуществлено единой константой параболического роста. Разница в механизмах взаимодействия с цирконием силицида Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и силицида MoSi<sub>2</sub> была достаточной для того, чтобы проявились некоторые структурные отличия, которые были отмечены выше. Однако общее влияние этих различий не привело к значительному колебанию толшины зоны обшего лиффузионного взаимодействия. Более того, с ростом времени и температуры термообработки общая неопределенность средней толщины слоев силицидов практически не выросла. А величина относительной неопределенности в определении этого параметра, напротив, снизилась в три раза. Это говорит о том, что в рассмотренных в работе температурно-временных рамках даже двухфазные сплавы силицидов молибдена можно рассматривать как достаточно однородный источник кремния с точ-





Рис. 5. Зависимость общей толщины слоя всех силицидов циркония от корня квадратного из времени (а) и зависимость натурального логарифма  $k_{\rm 20}$  от 1/T (б).

ки зрения процессов диффузионного взаимодействия со сплавами на основе циркония.

Зависимость толщины зоны диффузионного взаимодействия от корня квадратного из времени для различных температур отжига приведена на рис. 5а. Очевидно, что полученные данные хорошо соответствуют параболическому закону, что подтверждает диффузионную природу исследуемого процесса.

На рис. 5б представлена зависимость рассчитанных двумя методами констант параболического роста от температуры термообработки образцов. В обоих случаях, полученные результаты позволяют констатировать, что зависимость константы параболического роста исследуемых фаз от температуры хорошо соответствует уравнению Аррениуса. Расчет параметров этого уравнения на основе полученных экспериментальных данных для случая определения методом нахождения среднего арифметического констант для данной температуры приводит к следующему выражению:

$$k_{\rm sop} = 8.75 \times 10^{-8} \exp(-208\,800/RT).$$
 (4)



Рис. 6. Сравнение экспериментальных данных по толщине слоя силицидов циркония с полученными методами 1 и 2.

Для случая определения методом нахождения из производной линейной аппроксимации закона роста в параболических координатах для данной температуры:

$$k_{\rm ab} = 1.23 \times 10^{-8} \exp(-188600/RT).$$
 (5)

Верификация полученных зависимостей путем расчета толщины образующегося слоя силицидов циркония для разных температурно-временных параметров термообработки и сравнение полученных значений с экспериментально определенными приведены на рис. 6. Из приведенных данных видно, что в обоих случаях расчетные толщины слоев близки как друг к другу, так и к экспериментальным значениям. Но при расчете константы параболического роста путем определения среднего арифметического для данной температуры расчетные данные толщины слоев лучше совпадают с экспериментальными во всем диапазоне времен выдержки и температур. Поэтому в настоящей работе мы склонны считать данные, полученные первым методом, более належными.

Следует также отметить, что образование тонких слоев силицидов циркония на этапе диффузионной сварки фиксировалось нами. Толщины подобных слоев находились на уровне, примерно соответствующем стандартному отклонению определения толщины, указанному ранее, и составляли 0.5-1 мкм. Введение поправки на подобную величину не вносило заметных изменений в результаты верификации получаемых данных по кинетике роста, что не удивительно в виду малой величины этих поправок.

В таблице 3 приведены результаты исследования кинетики взаимодействия циркония и кремния, полученные в различных работах, включая настоящую. Для удобства сопоставления по дан-

Диффузионная пара	Zr–Si	Zr–Si	Zr–Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	$Zr-(Mo_5Si_3 + MoSi_2)$
Источник	[28]	[29]	[33]	Данная работа
Температура, °С	900	1200	1300	1300
Выдержка, ч	15	16	10	9
Толщина слоя, мкм	~150	~250	36.2	24.1
Расчетная толщина слоя при выдержке 9 ч, мкм	116.2	187.5	34.3	24.1

Таблица 3. Толщина образующегося слоя силицидов циркония в различных работах по исследованию диффузии Si в Zr

ным каждой работы был произведен расчет толщины образующихся слоев силицидов циркония за единое время выдержки — 9 часов:

$$x_9 = x_t (9/t)^{1/2}, (6)$$

где для каждой соответствующей работы  $x_9$  — расчетная толщина образующихся слоев при выдержке в течение 9 ч,  $x_t$  — толщина слоев из строки 5 табл. 3, t — длительность выдержки из строки 4 табл. 3. Результаты этих расчетов находятся в строке 6 табл. 3.

Анализ приведенных данных позволяет утверждать, что диффузия кремния в цирконий наименее активно протекает при взаимодействии с цирконием именно силицидов молибдена. Само по себе это является положительным фактором для перспективных силицидных покрытий на ТВЭЛ.

Причем интересным результатом является и то, насколько наличие кремния в силицидах молибдена подавило диффузию самого молибдена. Полученные в настоящей работе результаты согласуются с данными о подвижности молибдена и кремния в силицидах молибдена, полученными в работе [35]. Ее авторами установлено, что во всех промежуточных фазах системы Мо-Si диффузия кремния идет значительно активнее диффузии молибдена. Авторы связывают этот факт с различным количеством точечных дефектов в подрешетках кремния и молибдена. Эти результаты и выводы согласуются с наблюдаемой нами картиной, когда при взаимодействии силицидов молибдена с цирконием основным продуктом являются именно силициды циркония, а не фазы, содержашие цирконий и молибден.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

При диффузионном взаимодействии силицидов молибдена со сплавом на основе циркония Э110 при температурах 1100–1300°С и временах порядка нескольких часов основным процессом переноса вещества является диффузионный перенос кремния из силицидов молибдена в сплав циркония. Перенос циркония в силициды молибдена практически не зафиксирован. Перенос молибдена в цирконий весьма ограничен.

Кинетика роста слоев силицидов циркония хорошо описывается параболическим законом для всех исследуемых образцов. Этот процесс сопровождается формированием на границе силицидов молибдена и сплава циркония слоев силицидов циркония различной стехиометрии.

Значительных колебаний толщины образующегося слоя силицидов циркония в зависимости от фазового состава силицидов молибдена не обнаружено. Коэффициент вариации при измерении толщины слоев силицидов циркония падает с ростом температуры и времени диффузионного взаимодействия, что говорит о допустимости изучения кинетики диффузионного взаимодействия методами, выбранными в данной работе.

Определены кинетические параметры диффузионного взаимодействия силицидов молибдена и сплава Э110. Зависимость константы параболического роста от температуры определяется уравнением  $k_{\rm sob} = 8.75 \times 10^{-8} \exp(-208800/RT)$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации "Росатом" в рамках научного проекта № 20-21-00137.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Разработка, производство эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов / Под ред. Решетникова Ф.Г. Москва: Энергоатомиздат, 1995. В 2-х кн. 320 + 336 с.
- Tang C., Stueber, M., Seifert H., Steinbrueck M. // Corrosion Reviews. 2017. V. 35. № 3. P. 141. https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0010
- Cheng T., Keiser J.R., Brady M.P., Terrani K.A., Pint B.A. // J. Nucl. Mater. 2012. V. 427. I. 1–3. P. 396. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.007
- 4. The Fukushima Daiichi Accident. Vienna. IAEA, 2015. 1254 p.
Zinkle S.J., Terrani K.A., Gehin J.C., Ott L.J., Snead L.L. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. № 1–3. P. 374. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.005

5. Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reac-

- Savchenko A.M., Ivanov V.B., Novikov V.V., Skupov M.V., Kulakov G.V., Orlov V.K., Uferov O.I., Konovalov Y.V. // Conf. TopFuel Annual Meeting. American Nuclear Society. Zurich, Switzerland. 2015. Sep. 13–17.
- 8. *Terrani K.A.* // J. Nucl. Mater. 2018. V. 501. P. 13. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.043
- Maier B., Yeom H., Johnson G., Dabney T., Walters J., Romero J., Shah H., Xu P., Sridharan K. // JOM. 2018. V. 70. P. 198. https://doi.org/10.1007/s11837-017-2643-9
- Gigax J.G., Kennas M., Kim H., Maier B.R., Yeom H., Johnson G.O., Sridharan K., Shao L. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 519. P. 57. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.004
- Dabney T., Johnson G., Yeom H., Maier B., Walters J., Sridharan K. // Nuclear Materials and Energy. 2019. V. 21. P. 100715. https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100715
- Maier B.R., Garcia-Diaz B.L., Hauch B., Olson L.C., Sindelar R.L., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 712. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.028
- Yeom H., Hauch B., Cao G., Garcia-Diaz B., Martinez-Rodriguez M., Colon-Mercado H., Olson L., Sridharan K. // Thin Solid Films. 2016. V. 615. P. 202. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.024
- Imtyazuddin M., Mir A.H., Tunes M.A., Vishnyakov V.M. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. 151742. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151742
- Usui T., Sawada A., Amaya M., Suzuki A., Chikada T., Terai T. // J. Nucl. Sci. Technol. 2015. V. 52. № 10. P. 1318. https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1020901
- 16. Alat E., Motta A.T., Comstock R.J., Partezana J.M.,
- *Wolfe D.E.* // J. Nucl. Mater. 2016. V. 478. P. 236. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.05.021
- Tunes M.A., Felipe C. da Silva, Camara O., Schön C.G., Sagás J.C., Fontana L.C., Donnelly S.E., Greaves G., Edmondson P.D. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 512. P. 239. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.10.013
- Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Rombaeva M., Syrtanov M.S., Bleykher G.A. // Surface and Coatings Technology. 2020. V. 389. P. 125618. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125618
- Карпюк Л.А., Краснобаев Н.Н., Маслов А.А., Новиков В.В., Орлов В.К., Титов А.О., Кузнецов В.И., Рыкунов Д.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2020. Т. 106. № 5. С. 4.
- Kim H.-G., Kim I.-H., Jung Y.-I., Park D.-J., Park J.-Y., Koo Y.-H. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 465. P. 531. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.030

- Park J.-H., Kim H.-G., Park J.-Y., Jung Y.-I., Park D.-J., Koo Y.-H. // Surface and Coatings Technology. 2015. V. 280. P. 256. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.022
- Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C., Barberis P., Roubeyrie C., Perche D., Duthoo D., Schuster F., Brachet J.-C., Schweitzer E.W., Nimishakavi K. // Nuclear Engineering and Technology. 2018. V. 50. I. 2. P. 223. https://doi.org/10.1016/j.net.2017.12.004
- 23. Yeom H., Maier B., Johnson G., Dabney T., Walters J., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 507. P. 306. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.014
- Ougier M., Michau A., Lomello F., Schuster F., Maskrot H., Schlegel M.L. // J. Nucl. Mater. 2020. V. 528. P. 151855. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151855
- Brachet J.-C., Rouesne E., Ribis J., Guilbert T., Urvoy S., Nony G., Toffolon-Masclet C Le, Saux M., Chaabane N., Palancher H., David A., Bischoff J., Augereau J., Pouillier E.// Corrosion Science. 2020. V. 167. P. 108537. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108537
- 26. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Tang C., Steinbrück M. // Corrosion Science. 2020. V. 175. P. 108883. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108883
- 27. Wood E.S., Parker S.S., Nelson A.T. // Molybdenum Disilicide Oxidation Kinetics in High Temperature Steam. United States. Affiliation: Los Alamos National Laboratory, January 2016. Report number: LA-UR-15-26776.

https://doi.org/10.2172/1323383

- Bertolino N., Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Spinolo G., Munir Z.A. // J. Alloys Compd. 1999. V. 288. P. 238. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00077-8
- Roy S., Paul A. // Materials Chemistry and Physics. 2014. V. 143. I. 3. P. 1309. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.039
- A. Paz y Puente), Dickson J., Keiser D.D., Sohn Y.H. // International J. Refractory Metas. and Hard Materials. 2014. V. 43. P. 317. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.12.017
- Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Preibisch S., Rueden C., Saalfeld S., Schmid B., Tinevez J.-Y., White D.J., Hartenstein V., Eliceiri K., Tomancak P., Cardona A. // Nature Methods. 2012. V. 9. P. 676. https://doi.org/10.1038/nmeth.2019
- Okamoto H. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1990.
   V. 11. № 5. P. 513. https://doi.org/10.1007/BF02898272
- Tallman D.J., Yang J., Pan L., Anasori B., Barsoum M.W. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 460. P. 122. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.006
- Blažina Ž., Trojko R., Ban. Z. // J. Less Common Metals. 1984. V. 97. P. 91. https://doi.org/10.1016/0022-5088(84)90012-2
- 35. Prasad S., Paul. A. // Intermetallics. 2011. V. 19. I. 8. P. 1191. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.027

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 1 2022

## **Diffusion Interaction of Molybdenum Silicides with E110 Alloy**

# I. B. Gnesin<sup>1, \*</sup>, B. A. Gnesin<sup>1</sup>, A. N. Nekrasov<sup>2</sup>, D. V. Prokhorov<sup>1</sup>, N. I. Gnesina<sup>1</sup>, M. I. Karpov<sup>1</sup>, I. S. Zheltyakova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia <sup>2</sup>Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia \*e-mail: ibgnesin@issp.ac.ru

In this work, the kinetics of diffusion interaction of the molybdenum silicides  $Mo_5Si_3 + MoSi_2$  alloy with the zirconium-based E110 alloy is experimentally investigated. The structure and phase composition of diffusion couples subjected to vacuum annealing at 1100, 1200, and 1300°C for 3, 6, and 9 hours have been studied by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In the entire investigated range of temperatures and durations of annealing, zirconium silicides are formed as a result of diffusion interaction at the interface between the molybdenum silicides and zirconium. The silicon diffusion into zirconium is the main diffusion process during the interaction between the zirconium-based alloy and the molybdenum silicides. Signs of the diffusion of the zirconium into molybdenum silicides were not found, the diffusion of molybdenum into zirconium is significantly limited. The features of the structure and chemical composition of silicide phases formed in the region of diffusion interaction of silicides  $Mo_5Si_3$  and  $MoSi_2$  with a zirconium alloy is carried out. The effective kinetic parameters of the diffusion interaction at different temperatures, as well as the parameters of the temperature dependence of the effective parabolic constant of the growth of the layer of intermediate phases, arising during the annealing of diffusion couples, are determined.

**Keywords:** diffusion, molybdenum silicides, zirconium, vapor-zirconium reaction, accident tolerant fuel, zirconium silicides, phase composition, microstructure, scanning electron microscopy, microanalysis. УДК 539.42

# МЕХАНИЗМЫ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА РАСТЯЖЕНИЕ И ИЗГИБ

© 2022 г. В. А. Федоров<sup>а,</sup> \*, Т. Н. Плужникова<sup>а</sup>, Д. Ю. Федотов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия \*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

> Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 20.06.2021 г. Принята к публикации 30.06.2021 г.

Рассмотрены особенности усталостного разрушения ленточных образцов аморфных сплавов при испытаниях на растяжение и изгиб. Предложены механизмы разрушения, основанные на перераспределении избыточного свободного объема в образцах. Механизм роста усталостной трещины при испытаниях на растяжение следующий. После зарождения с торцевой поверхности образца на концентраторах нагрузки трещина формирует перед своей вершиной серию микропор за счет перераспределения избыточного свободного объема. После разрыва микропоры образуют на поверхности разрушения характерный полосчатый рельеф, наблюдаемый вплоть до зоны долома. Одновременно рост трещины сопровождается формированием "венозного узора" при переходе усталостной трещины из одной плоскости в другую. При испытаниях на изгиб исходно равномерно распределенный избыточный свободный объем мигрирует преимущественно в область растяжения. За счет упругого взаимодействия образуются скопления избыточного свободного объема в плоскостях, нормальных к поверхности растяжения. В этих плоскостях зарождаются трещины, поверхности которых испытывают касательный сдвиг относительно друг друга. Дальнейшие изгибные нагружения способствуют раскрытию трещины.

Ключевые слова: аморфные металлические сплавы, усталость, изгиб, растяжение, поверхность разрушения, механизмы разрушения, избыточный свободный объем, экструзия, интрузия. DOI: 10.31857/S1028096022010046

## введение

Усталостные испытания являются одним из видов исследований влияния циклических деформационных шумов и случайных процессов на целостность различных изделий из аморфных металлических сплавов. В отличие от кристаллических сплавов аморфные не обладают дальним порядком [1, 2]. Неупорядоченная структура и метастабильное состояние отвечают в металлических стеклах за необычные механизмы деформации [3, 4]. В настоящий момент имеется достаточно много данных о деформации кристаллических материалов. Сведений о деформации аморфных тел значительно меньше [5-7], так как аморфное состояние твердого тела – наименее изученная область современного структурного материаловедения. Аморфные сплавы обладают набором уникальных свойств [8–10]. одним из таких свойств является способность к пластическому течению [11, 12]. Эта способность связана с металлическим характером межатомной связи, при которой легче идут процессы коллективных перемещений [13]. Пластическая деформация в аморфных сплавах может протекать гомогенно или негомогенно [14].

При гомогенном течении однородно нагруженный образец испытывает однородную деформацию. При негомогенной деформации пластическое течение локализовано в тонких дискретных полосах сдвига, а остальной объем твердого тела остается недеформированным [15]. Изучение смены механизмов пластического течения представляет собой сложную экспериментальную задачу. Сведения об условиях изменения характера пластического течения аморфных сплавов носят противоречивый характер. В [16] показано, что тип пластического течения, формирование его закономерностей определяются кинетикой необратимой структурной релаксации. В случае негомогенной деформации на поверхности деформированных растяжением, сжатием, изгибом или прокаткой образцов формируются ступени сдвига. Эти ступени соответствуют выходу на поверхность полос сдвига. Таким образом, аморфные сплавы обладают существенной локальной пластичностью при негомогенной деформации.

На проявление характеристик пластичности аморфных металлических сплавов могут влиять многие факторы, такие как состав материала, гео-



**Рис. 1.** Зависимость величины разрушающих напряжений  $\sigma$  от логарифма числа циклов *N* при усталостных испытаниях на растяжение образцов сплав АМАГ-186.

метрия образца, химическая среда, температура, среднее напряжение, остаточное напряжение, состояние поверхности и т.д. Среди этих факторов стоит отметить геометрические параметры образцов, которые оказывают большое влияние на усталостное поведение металлических стекол [17, 18]. Большинство исследований усталостных свойств материалов проводят на объемных образцах металлических стекол [19–21].

Основной механизм усталостного разрушения объемных аморфных металлических сплавов до сих пор остается неясным. В общем случае возникновение усталостных трещин объясняют дефектами отливки и пористостью образцов, возникающей при литье сплава [22]. Исследований механизмов усталостного разрушения ленточных образцов аморфных сплавов практически нет.

Целью работы было выявление основных закономерностей усталостного разрушения ленточных образцов аморфного металлического сплава на основе Со при длительных циклических испытаниях на растяжение и изгиб.

#### УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЛЕНТОЧНЫХ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА РАСТЯЖЕНИЕ

Материалом для проведения исследования были выбраны ленты аморфных металлических сплавов АМАГ-186 ( $Co_{85.5}Fe_{2.27}Si_{5.15}Mn_{4.07}B_2Cr_1$ ), АМАГ-180 ( $Co_{78.5}Ni_{4.73}Fe_4Si_{7.25}Mn_{1.88}B_2Cr_{1.5}$ ). Размер рабочей области образцов 20 × 3.5 × 0.02 мм.

Усталостные испытания образцов проводили на специально разработанной установке растягивающей нагрузкой, изменяющейся от некоторого минимального значения до максимального, с частотой 2 Гц. Зависимость изменения напряжения в образце от времени представляет собой периодическую функцию [23].

По результатам усталостных испытаний были построены зависимости разрушающей нагрузки  $\sigma$  от логарифма числа N циклов нагружения (кривые Веллера). На рис. 1 приведена зависимость для сплава АМАГ-186. При росте усталостных трещин выявлены области зарождения трещины, ее роста, переходная зона и зона долома [24].

Проведены фрактографические исследования поверхности разрушения. В области зарождения трещины имеет место вязкое разрушение (рис. 2а) с образованием плотно расположенных микроутяжек. Характерное расстояние между утяжками ~0.5-1.5 мкм. Основная зона роста усталостной трещины развивается подобно сколу с образованием "венозного узора" (рис. 2б). Образование подобного узора наблюдали в [25] при разрушении объемного сплава на основе циркония. На поверхностях роста усталостной трещины наблюдаются характерные для такого вида разрушения ступени, соответствующие одноразовому скачкообразному подрастанию трещины (рис. 2в). Характерная величина такого "скачка" 0.2-0.5 мкм. В зоне долома трещина продвигается вязко, с образованием локализованных зон пластичности в местах остановки. Величина скачков ~5-8 мкм (рис. 2г).

Представляется следующий механизм роста собственной усталостной трещины (рис. 3). После зарождения с торцевой поверхности образца на естественных концентраторах нагрузки трещина образует перед своей вершиной серию микропор за счет направленной миграции избыточного свободного объема [26] в область растягивающих напряжений. После слияния пор и разрыва перемычек на поверхности разрушения формируется рельеф (рис. 2в). Такой рельеф формируется вплоть до зоны долома. Формирование "венозного узора" обусловлено переходом усталостной трещины из одной плоскости в другую.

#### УСТАЛОСТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦОВ АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ НА ИЗГИБ

Испытания на изгиб проводили на специально разработанном устройстве [23]. Частота нагружения образца составляла 12 Гц. Величину напряжений  $\sigma$ , возникающих в образце, оценивали по формуле (1):

$$\sigma = E \frac{y}{\rho},\tag{1}$$

где *у* – толщина образца; р – радиус кривизны изгиба образца, *E* – модуль Юнга материала образца. На рис. 4 приведена зависимость разрушаю-





**Рис. 2.** Поверхность усталостного разрушения: а – поверхность в зоне зарождения трещины; б – формирование "венозного узора" на поверхности разрушения; в – характерные ступени роста усталостной трещины на поверхности разрушения; г – поверхность разрушения в зоне долома.

щего напряжения σ от логарифма числа *N* циклов нагружения образцов сплава АМАГ-186.

Проведены фрактографические исследования поверхности разрушения и берегов роста трещины. На поверхности разрушения выявлены три зоны (рис. 5): 1 – зона образования трещины, поверхность разрушения гладкая, без видимых следов пластичности; 2 – зона усталостного роста, связанная с образованием деформационного рельефа с характерным размером блоков структуры ~0.5–1 мкм; 3 – зона долома с развитием грубых пластических сдвигов. Трещина зарождается со стороны поверхности с растягивающими напря-



**Рис. 3.** Механизм развития усталостного разрушения при растяжении с образованием микроутяжек в вершине трещины.

жениями. По характеру формирования деформационного рельефа и разрушения можно предположить образование интрузий и экструзий.



Рис. 4. Зависимость величины разрушающих напряжений  $\sigma$  от логарифма числа циклов *N* при усталостных испытаниях на изгиб образцов сплав АМАГ-186.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 1 2022

**Рис. 5.** Поверхность роста усталостной трещины при испытаниях на изгиб: *1* – зона зарождения трещины;

2 - 30на усталостного роста; 3 - 30на долома.



 $\begin{array}{c} (a) \\ (b) \\ (c) \\$ 

Рис. 7. Механизм зарождения трещин на поверхности образца при усталостных испытаниях на изгиб: а – исходное состояние; б – перераспределение свободного объема в область растягивающих напряжений; в – формирование плоских скоплений свободного объема; г – формирование экструзий и интрузий; д – раскрытие трещины.

На рис. 6 видно, что трещина образуется вдоль экструзии. Ветвления трещин и сдвигов при испытаниях на изгиб не наблюдали. "Венозного узора" на берегах трещины также нет. Это подтверждает, что зарождение трещины происходит сколом.

В ненагруженном образие избыточный свободный объем равномерно распределен (рис. 7а). При шиклически повторяющихся изгибах происхолит перераспрелеление избыточного своболного объема. Он мигрирует преимущественно в область растяжения (рис. 7б). За счет упругого взаимолействия образуются скопления свободного объема в плоскостях, нормальных к поверхности растяжения (рис. 7в) (наподобие образования полигональных стенок). В этих плоскостях зарождаются трещины, поверхности которых испытывают касательный сдвиг относительно друг друга (рис. 7г). Изгибные нагружения способствуют раскрытию трещины (рис. 7д). Образование подобных трешин и слвигов наблюдали экспериментально (рис. 6).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механизм роста усталостной трещины в аморфных сплавах при испытаниях на растяжение основан на направленном перераспределении избыточного свободного объема в области растягивающих напряжений.

После зарождения с торцевой поверхности образца на концентраторах нагрузки трещина формирует перед своей вершиной серию микропор за счет перераспределения избыточного свободного объема, которые после разрыва формируют на поверхности разрушения характерный рельеф. Одновременно рост трещины сопровождается формированием "венозного узора" при переходе усталостной трещины из одной плоскости в другую.

Предложен и подтвержден экспериментально механизм зарождения трещины, в основе которого лежит процесс возникновения экструзий и интрузий. Образование микротрещин обусловлено перераспределением избыточного свободного объема в образце, что приводит к образованию плоских скоплений — источников зарождения трещины при сдвиге одних слоев сплава относительно других.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании ЦКП Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Inoue A., Takeuchi A. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 2243. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027



- Johnson W.L. // MRS Bull. 1999. V. 24. P. 42. https://doi.org/10.1557/S0883769400053252
- Schuh C.A., Hufnagel T.C., Ramamurty U. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 4067.
- https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.01.052
  4. Trexler M.M., Thadhani N.N. // Prog. Mater. Sci. 2010. V. 55. P. 759.
- https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.002
- Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 248 с.
- 6. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
- 7. Глезер А.М., Молотилов Б.В. Структура и механические свойства аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 208 с.
- Аморфные металлические сплавы / Ред. Люборский Ф.Е. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
- 9. *Манохин А.И., Митин Б.С., Васильев В.А., Ревякин А.В.* Аморфные сплавы. М.: Металлургия, 1984. 160 с.
- Металлические стекла / Ред. Гилман Дж.Дж. и др. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
- 11. *Nair B., Priyadarshini G.* // Mater. Sci. 2016. V. 3. № 3. P. 1022.
  - https://doi.org/10.3934/matersci.2016.3.1022
- 12. *Suryanarayana C., Inoue A.* Bulk Metallic Glasses. USA: Taylor and Francis Group, 2011. 548 p.
- 13. Глезер А.М., Пермякова И.Е. Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: Физматлит, 2012. 360 с.
- Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. Аморфные металлические сплавы. Киев: Наук. думка, 1987. 248 с.
- 15. Глезер А.М., Плотникова М.Р., Сундеев Р.В., Шурыгина Н.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 11. С. 1687.

https://doi.org/10.7868/S0367676513110173

- Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Хоник В.А. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 3. С. 395. https://doi.org/10.1134/1.1884696
- Greer J.R., De Hosson J.T.M. // Prog. Mater. Sci. 2011.
   V. 56. P. 654. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.01.005
- Jang D., Gross C.T., Greer J.R. // Int. J. Plast. 2011. V. 27. P. 858. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.09.010
- Li D.-F., Yang Y.-L., Shen Y., Xu J. // J. Mater. Sci. Tech. 2021. V. 89. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.015
- Wang Z., Wang C., Zhao Y.-L., Kai J.-J., Liu C.-T., Hsueh C.-H. // Surf. Coat. Tech. 2021. V. 410. P. 126927. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126927
- Sha Z., Lin W., Poh L.H., Xing G., Liu Z., Wang T. // Appl. Mech. Rev. 2020. V. 72. P. 050801. https://doi.org/10.1115/1.4048056
- Xianqi L., Lichao Y., Liu P., Chengqi S., Bingchen W., Yujie W. // Int. J. Fatigue. 2021. V. 143. P. 106004. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.106004
- 23. Федотов Д.Ю., Федоров В.А., Яковлев А.В., Плужникова Т.Н., Березнер А.Д. // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и тех. науки. 2016. Т. 21. № 3. С. 1396. https://doi.org/10.20310/1810-0198-2016-21-3-1396-1399
- 24. Федотов Д.Ю., Федоров В.А., Яковлев А.В., Плужникова Т.Н., Шлыкова А.А. // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и тех. науки. 2017. Т. 22. № 5. С. 1109. https://doi.org/10.20310/1810-0198-2017-22-5-1109-1114
- Zhu Y., Fu J., Zheng C., Ji Z. // Opt. Laser Tech. 2015.
   V. 75. P. 157.
- https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2020.106052 26. *Spaepen F.* // Acta Metall. 1977. V. 25. P. 407.
- https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90232-2

# Mechanisms of Fatigue Failure of Band Amorphous Metal Alloys in Tensile and Bending Tests

V. A. Fedorov<sup>1, \*</sup>, T. N. Pluzhnikova<sup>1</sup>, D. Yu. Fedotov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, 392000 Russia \*e-mail: fedorov-tsu.tmb@inbox.ru

The features of fatigue failure of amorphous ribbon alloys during tests for tension and bending are considered. The mechanisms of fatigue failure based on the redistribution of the excess free volume in the samples are proposed. The fatigue crack growth mechanism in tensile tests is as follows. After nucleation from the end surface of the sample on the load concentrators, the crack forms a series of micropores in front of its apex due to the redistribution of the excess free volume. After rupture, micropores form a characteristic banded relief on the fracture surface, which is observed up to the rupture area. At the same time, crack growth is accompanied by the formation of a "vein pattern" during the transition of the fatigue crack from one plane to another. Before bending tests, in an unloaded sample, the excess free volume is evenly distributed. In bending tests, the initially uniformly distributed free volume migrates mainly into the stretch region. Due to the elastic interaction, accumulations of excess free volume are formed in planes normal to the stretching surface. Cracks are formed in these planes, the surfaces of which are tangentially shifted relative to each other. Further bending loads promote crack opening.

**Keywords:** amorphous metal alloys, fatigue, bending, stretching, fracture surface, fracture mechanisms, excess free volume, extrusion, intrusion.

УДК 544.463

# ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КАРБОГИДРИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ ТИТАНА В СРЕДЕ ТОЛУОЛА

© 2022 г. В. В. Аксенова<sup>*a*, \*</sub>, О. М. Канунникова<sup>*b*</sup>, И. Н. Бурнышев<sup>*a*</sup>, Б. Е. Пушкарев<sup>*a*</sup>, В. И. Ладьянов<sup>*a*</sup></sup>

<sup>а</sup>Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Ижевск, 426067 Россия <sup>b</sup>Ижевская государственная сельскохозяйственная академия, Ижевск, 426069 Россия \*e-mail: aksenova@udman.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 07.07.2021 г. Принята к публикации 14.07.2021 г.

Карбогидриды титана получали высокоэнергетическим измельчением титана в шаровой планетарной мельнице в присутствии толуола. В зависимости от продолжительности высокоэнергетического измельчения были получены ГЦК- и ГПУ-карбогидриды с различным содержанием углерода и водорода. Методами рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии, термодесорбции и растровой электронной микроскопии проведено исследование структурно-фазового состояния и термической стабильности твердой фазы реакционной смеси при последовательных стадиях механосинтеза. При малых временах измельчения (50 мин) появляется эндотермический пик при температуре 430°C за счет α → β-фазового превращения в Ті в присутствии водорода. Водород стабилизирует  $\beta$ -Ті, снижая температуру его формирования до температуры 300°С. Экзотермический пик при температуре около 530°С соответствует высвобождению энергии деформации измельченного порошка Ті. Обработка в планетарной мельнице в течение 5 ч приводит к образованию смеси α-Ті (ГПУ) и карбогидридов Ті (ГПУ и ГЦК). Установлено, что для ГПУ-карбогидридов наблюдается более высокая температура десорбции водорода, чем для ГЦК-карбогидридов. Обсуждается корреляция пиков термодесорбции и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии. Сделаны предположения о механизмах термически стимулированных структурнофазовых превращений карбогидридов.

**Ключевые слова:** высокоэнергетическое измельчение, титан, толуол, карбогидриды титана, термическая стабильность, рентгеновская дифракция, термодесорбция водорода, дифференциальная сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096022010022

## введение

В последние годы наноструктурированные материалы благодаря своим улучшенным физикомеханическим свойствам являются объектом пристального внимания многих исследователей. Помимо низкой плотности, к этим свойствам относятся повышенная прочность, жесткость, износостойкость, усталостная стойкость, пластичность и ударная вязкость [1–3]. Наноструктурированные порошки могут быть синтезированы различными методами: химическими, физическими и механическими. Среди этих методов механическое легирование методом высокоэнергетического измельчения [4–7] является одним из наиболее перспективных методов синтеза наноструктурированных карбидов [8–10], композитов [11] и твердых растворов [12]. Этот метод дает преимущество при получении однородных, мелкозернистых сплавов при комнатной температуре, включая низкую стоимость и простоту обработки, энергоэффективность и хороший потенциал для масштабного производства [6, 7]. В настоящее время титан и его сплавы востребованы в аэрокосмической, автомобильной и медицинской областях промышленности вследствие низкой плотности, высокого соотношения прочности и веса, а также хорошей коррозионной стойкости.

Механическое измельчение вызывает высокоэнергетическое воздействие на металлический порошок путем столкновения между шариками и частицами порошка, вызывая сильную пластическую деформацию и разрушение. В месте разру-

шения происходит атомная диффузия, приводящая к холодной сварке частиц. Для того, чтобы получить в процессе механосинтеза гомогеннолегированные порошки с хорошей микроструктурой, необходимо достичь баланса между сваркой и измельчением. Этот баланс достигается главным образом добавлением органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) [13, 14]. ПАВ адсорбируются на поверхности порошка и минимизируют холодную сварку между частицами порошка, тем самым подавляя агломерацию. Кроме того, применение органических ПАВ может существенно изменить реакции замещения, протекающие при термической обработке измельченных порошков [15]. При высокоэнергетическом измельчении титана в толуоле происходит разложение углеводородов с одновременным насыщением металлического порошка водородом и углеродом и образование деформационно-индуцированных карбогидридов ГЦК-титана [16, 17]. Таким образом, при использовании жидких углеводородов в качестве среды измельчения синтезируются ГПУ- и ГЦК-карбогидриды титана, стабильные до 800-900°С [18], на основе которых при более высоких температурах формируется карбид титана.

Поскольку конечный продукт каждой стадии механосинтеза существенно отличается по своим структурным и тепловым свойствам, при изучении механизма высокоэнергетического измельчения металлов, термической стабильности синтезированных соединений методы термического анализа находят применение [19–21].

Целью данной работы является изучение термической стабильности ГПУ- и ГЦК-карбогидридов титана, полученных высокоэнергетическим измельчением в шаровой планетарной мельнице.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наноструктурированные карбогидриды были получены механоактивацией в планетарной шаровой мельнице АГО-2С порошка титана в среде толуола [22]. Порошок титана (98.92%, марка ТПП) и толуол (99.5%, ч. д. а., Экос-1) загружали в два стакана мельницы объемом 150 мл каждый. Стаканы мельницы изготовлены из стали марки 40Х13, шары диаметром 8 мм — из стали марки ШХ15. При загрузке стакана масса шаров составляла 200 г, порошка титана — 30 г, а объем толуола — 50 мл. Время измельчения варьировалось от 50 мин до 20 ч, скорость вращения водила составляла 890, а стаканов — 1820 об./мин.

Для исследования структуры твердой фазы после измельчения был проведен рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker) с монохроматическим излучением Cu $K_{\alpha}$ . Термический анализ карбогидридов титана проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью установки Perkin Elmer Diamond DSC при нагревании до температуры 700°С в корундовых (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) тиглях. Термические анализы проводились при скорости нагрева 20°С/мин в потоке аргона.

Спектры термодесорбции (ТДС) водорода из твердой фазы были получены на газоанализаторе G8 Galileo H (Bruker). В качестве газов-носителей использовали азот (99.996%) и аргон (99.999%). Образцы массой 0.19–0.22 г нагревали в инфракрасной трубчатой печи в диапазоне температур 200–910°С, скорость нагрева составляла 0.355°С/с (21.3°С/мин).

Микрофотографии порошков были получены методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), при этом использовался сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы порошков титана на разных стадиях механосинтеза представлены на рис. 1. Исходный образец порошка Ті представляет собой гексагональную α-модификацию – ГПУ-фазу. На первых этапах измельчения октаэдрические и тетраэдрические поры ГПУ-структуры титана заполняются соответственно углеродом и водородом, продуктами деструкции толуола [22]. При этом существенных изменений в фазовом составе не наблюдается. Вследствие низкой растворимости водорода в α-фазе титана дальнейшая высокоэнергетическая обработка в планетарной мельнице приводит к структурно-фазовому превращению ГПУ  $\rightarrow$  ГЦК. Известно [18], что в системе титан-водород уже при низкой концентрации водорода происходит постепенный переход ГПУ-решетки в ГЦК-решетку. При избытке водорода происходит переход от тетраэдрического к октаэдрическому заполнению решетки титана атомами внедрения. После 10 ч обработки интенсивность пиков ГЦК-фазы значительно увеличивается, а остаточный α-Ті определяется только по наиболее интенсивным пикам. В конечном продукте после 20 ч измельчения преобладает ГЦК-фаза твердого раствора углерода и водорода в титане. Кроме основных пиков на дифрактограммах механоактивированных образцов обнаружены рефлексы, относящиеся к кубической структуре α-Fe, как результата износа измельчающих тел (шаров и барабана мельницы). Ранее [22] нами был установлен состав карбогидридов титана на разных стадиях механоактивании.

Заметное уширение линий на дифрактограммах образцов при больших временах измельчения указывает на наличие микродеформаций кри-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы исходного образца (*1*) порошка титана и после высокоэнергетического измельчения в течение: 50 мин (*2*), 5 ч (*3*), 10 ч (*4*), 15 ч (*5*), 20 ч (*6*).

сталлической решетки, а также мелких кристаллитов. Известно [23], что введение дефектов решетки (дислокаций) ускоряет диффузию примесных атомов.

Кинетика поглощения и выделения водорода связана как с увеличением концентрации дефектов кристаллической структуры, так и с уменьшением размеров частиц порошка и, как следствие, образованием дополнительной реакционной поверхности. На рис. 2 представлены полученные методом РЭМ микрофотографии кристаллов твердой фазы на разных стадиях измельчения. В соответствии с данными РЭМ исходный порошок титана представляет собой смесь частиц губчатой и осколочной форм с размерами до 100-200 мкм (рис. 2а). В результате соударений с мелющими шариками частицы порошка сплющиваются, и после 5 ч МА-порошок приобретает сложную иерархическую структуру, в которой мелкие кристаллиты (до 5 мкм) объединяются в пластинчатые агломераты размерами до 20-30 мкм (рис. 2б). При увеличении времени высокоэнергетического воздействия частицы твердой фазы измельчаются, а присутствие толуола предотвращает холодную сварку. После 20 ч измельчения частицы приобретают гранулированную форму, размер агломератов составляет не больше 10– 20 мкм, а размер отдельных частиц 2–3 мкм (рис. 2в).

Механоактивированные материалы, как правило, находятся в наноструктурированном метастабильном состоянии и при приложении к ним внешнего воздействия (нагрев, давление, облучение и т.д.) переходят в энергетически выгодное состояние. В случае наноструктурированных металлических материалов это рекристаллизация и других структурно-фазовые превращения.

На рис. 3, 4 представлены кривые ДСК и ТДС на последовательных стадиях механосинтеза α-Ті в среде толуола. Кривая ДСК твердой фазы (рис. 3, термограмма *I*) после 50 минут измельчения характеризуется эндотермическим пиком при 430°С (380–470°С), экзотермическим – при 530°С (460–560°С) и выше 600°С – интенсивным эндотермическим пиком.

Эндоэффект при температуре 430°С возникает за счет  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового превращения в Ті вследствие присутствия водорода, который стабилизирует  $\beta$ -Ti (ОЦК-структура), снижая температуру его образования до 300°С. Известно [24], что при больших добавках  $\beta$ -стабилизаторов (содержание добавок выше 5 ат. %) возможно значительно снизить температуру границы, при которой фиксируется  $\beta$ -фаза.

Увеличение тепловыделения при температуре около 530°С может быть связано с ростом зерен за счет минимизации энергии межзеренных границ, уменьшения решеточной деформации и плотности дислокаций порошка Ті. Исследователь Lu с соавторами [19] наблюдали сходный тепловой эффект у механически легированных порошков Ni и Al. На кривой ТДС (рис. 4а, спектр *1*) в этом диапазоне температур нет существенных эффектов. Очевидно, что измельчение смеси Ті-толуол индуцирует изменение термических свойств порошка Ті. Эндотермический пик выше темпера-



**Рис. 2.** РЭМ-изображения образцов порошка титана исходного (а) и на разных стадиях высокоэнергетического измельчения: 5 ч (б) и 20 ч (в).



**Рис. 3.** ДСК-кривые образцов порошка титана после механосинтеза в среде толуола: 50 мин (*1*), 5 ч (*2*), 10 ч (*3*), 15 ч (*4*), 20 ч (*5*).

туры 600°С на термограмме ДСК (рис. 3, кривая *I*), как и пик ТДС (рис. 4а, спектр *I*) при температуре около 800°С можно отнести к разложению ГПУкарбогидридов. В ГПУ-карбогидридах водород занимает преимущественно октаэдрические поры и поэтому на ДСК-кривой наблюдается один эндопик, соответствующий разложению карбогидрида и десорбции водорода из октапор.

Кривая ДСК твердой фазы на основе титана после 5 ч механосинтеза (рис. 2, кривая 2) характеризуется двумя эндотермическими процессами: пиком примерно при 480°С (460–520°С) и эндоэффектом с началом при температуре 525°С.

В работе [17] предложена модель мартенситного фазового превращения, включающая два этапа: преобразование решетки из ГПУ в ГЦК путем мартенситного превращения, а затем расширение решетки за счет проникновения атомов Н. Аналогичный механизм реализуется при реакции Ті и н-гептана при механической активации [20]. При нагревании промежуточная фаза разлагается, что сопровождается десорбцией водорода. В нашем случае эндотермический пик при температуре около 480°С обусловлен разложением промежуточной фазы. которая представляет собой пересыщенный твердый раствор С и Н, стабилизирующий дефектную ГПУ-структуру титана. При разложении образуется стабильная ГПУ-структура. Эндоэффект связан с выделением газовой фазы на спектре ТДС (рис. 4a, спектр 2, пик  $\sim$ 570°С). Эндотермический пик на кривой ДСК связан с разложением ГПУ-карбогидридов и согласуется с пиком ТДС при температуре около 800°С.

Твердая фаза после 10 и 15 ч механосинтеза представляет собой ГЦК-структуру. Известно [18], что термическое разложение ГЦК-карбогидридов на термограмме характеризуется серией эндотермических пиков. Это связано с тем, что кроме октаэдрических пор, водород частично занимает тетраэдрические. Процесс разложения начинается с десорбции водорода из тетраэдрических пор, а затем частичного перераспределения его в октаэдрические поры.

В нашем исследовании разложение ГЦК-карбогидридов после 10 и 15 ч механосинтеза (рис. 3, кривые 3, 4) на термограммах характеризуется двумя эндоэффектами, связанными с десорбцией водорода из октапор и перераспределению его в тетрапоры (1) и десорбцией водорода из тетрапор, в которых он связан более прочно (2). Эндотермические пики кривых ДСК подтверждаются пи-



**Рис. 4.** ТДС-спектры образцов порошка титана после измельчения: 50 мин (1), 5 ч (2), 10 ч (3), 15 ч (4), 20 ч (5) (а); десорбция водорода на последовательных стадиях высокоэнергетического измельчения (б).

ками на спектрах ТДС водорода (рис. 4, спектры 3, 4) в диапазоне температур  $300-770^{\circ}$ С, которые соответствуют разложению ГЦК-карбогидридов Ті.

Степень разложения углеводородов возрастает с увеличением продолжительности помола в высокоэнергетической шаровой мельнице. Водород постепенно вытесняется углеродом из металлической матрицы при обогащении порошка Ті атомами С и Н (рис. 4б). Реакция превращается в твердотельную реакцию после 20 ч измельчения. В твердой фазе на основе титана после 20 ч измельчения образуются карбогидриды, которые разлагаются при еще более низких температурах (эндотермический пик примерно при 400°С). На кривой ТДС в этом диапазоне обнаружены четко выраженные пики при 309 и 406°С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована термическая стабильность карбогидридов титана, полученных измельчением в шаровой планетарной мельнице в присутствии толуола. Показано, что при использовании толуола в качестве среды измельчения и источника водорода и углерода формируются пересыщенные твердые растворы С и Н в ГПУ- и ГЦКструктурах титана.

Сделан вывод, что высокоэнергетическое измельчение титана в среде толуола до 5 ч приводит к образованию смеси α-Ті (ГПУ) и Ті-карбогидридов (ГПУ и ГЦК).

Структурно-фазовые превращения при разложении ГЦК-карбогидридов после 10 и 15 ч механосинтеза характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Увеличение доли ГПУкарбогидридов сопровождается уменьшением размеров кристаллитов твердой фазы. ГПУ-карбогидриды содержат меньше водорода, чем ГЦК-карбогидриды. При этом температура разрушения ГПУ-карбогидридов выше, чем ГЦКкарбогидридов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме НИР (№ 121030100001-3). Исследования выполнялись с использованием оборудования ЦКП "Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий" УдмФИЦ УрО РАН.

Авторы выражают свою благодарность Д.Г. Калюжному за получение данных ТДС измельченных порошков.

**Конфликт интересов:** автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Li L., Lai M.O.* // Mater. Des. 1995. V. 16. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1016/0261-3069(95)00005-J
- Gleiter H. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2
- Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. // Prog. in Mater. Sci. 2006. V. 51. P. 427. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.08.003
- 4. Suryanarayana C. // Mater. Sci. 2001. V. 46. P. 1. http://www.crystallography.ru/MA/articles/MA& MM2001.pdf
- Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abdellahi M., Bahmanpour M. // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2016. V. 25. № 1. P. https://link.springer.com/article/10.3103/ S1061386216010039
- El-Eskandarany M.S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy. 2nd ed. Elsevier Inc., Oxford. 2015. 348 p.
- Suryanarayana C. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. S229. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.063
- 8. *El-Eskandarany M.S.* // J. Alloys Compd. 2000. V. 305. P. 225.

https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00692-7

- Shona In-Jin, Joa Hyoung-Gon, Kwon H. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 187. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.011
- Razavi M., Rahimipour M.R., Mansoori R. // J. Alloys Compd. 2008. V. 450. P. 463. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.013
- 11. Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Баграмов Р.Х., Аксененков В.В., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н. // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 3. С. 76. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-3-76-84
- Zhang S., Tam S.C. // J. Mater. Process. Technol. 1997. V. 67. P. 112. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02828-2
- Montone A., Grbovic J., Bassetti A., Mirenghi L., Rotolo P., Bonetti E., Pasquini L., Antisari M.V. // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 494. P. 137. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.494.137
- 14. *Shaw L., Zawrah M., Villegas J., Luo H., Miracle D. //* Metall. Mater. Trans. A. 2003. V. 34. № 1. P. 159. https://doi.org/10.1007/s11661-003-0217-7
- Lee W, Kwun Sl. // J. Alloy Compd. 1996. V. 240. P. 193. https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02224-4
- Dorofeev G.A., Lad'yanov V.L., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Aksenova V.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 18. P. 9690. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101
- 17. *Xiao H.Z.* // Scripta Metall. Mater. 1992. V. 27. P. 571. https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90342-C
- Лаврененко В.А., Антонова М.М., Шемет В.Ж. Кинетика процессов в гидридных системах. Киев: Наук. думка, 1992. 188 с.

85

- Lu L., Lai M.O., Zhang S. // J. Mat. Res. Bull. 1994. V. 29. № 8. P. 889. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5509-4\_8
- Suzuki T.S., Nagumo M. // Scripta Metall. Mater. 1995.
   V. 32. № 8. P. 1215. https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00128-I
- Bolokang A.S., Motaung D.E., Arendse C.J., Muller T.F.G. // Adv. Powder Technol. 2015. V. 26. P. 632. https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.01.013
- 22. Kanunnikova O.M., Aksenova V.V., Dorofeev G.A. // Mater. Sci. Forum. 2019. V. 946. P. 351. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.351
- Chen Y., Williams J.S. // J. Alloys Compd. 1995. V. 217. P. 181. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01338-1
- 24. *Цвикер У.* Титан и его сплавы. Берлин–Нью-Йорк, 1974. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1989. 512 с.

# Thermal Stability of Carbohydrides Obtained by High-Energy Milling of Titanium in Toluene Medium

V. V. Aksenova<sup>1, \*</sup>, O. M. Kanunnikova<sup>2</sup>, I. N. Burnyshev<sup>1</sup>, B. E. Pushkarev<sup>1</sup>, V. I. Ladyanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, 426067 Russia <sup>2</sup>Izhevsk State Agricultural Academy, Izhevsk, 426069 Russia \*e-mail: aksenova@udman.ru

Titanium carbohydrides were obtained by high-energy milling of titanium in a planetary ball milling the presence of toluene. Depending on the duration of high-energy milling, HCC and HCP carbohydrides with different carbon and hydrogen contents were obtained. The structural-phase state and thermal stability of the solid phase of the reaction mixture at successive stages of mechanosynthesis have been studied by the methods of X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, thermal desorption, and scanning electron spectroscopy. At short milling times (50 min), an endothermic peak appears at a temperature of 430°C due to the  $\alpha \rightarrow \beta$ -phase transformation in Ti in the presence of hydrogen. Hydrogen stabilizes  $\beta$ -Ti, reducing the temperature of its formation to a temperature of 300°C. The exothermic peak at a temperature of about 530°C corresponds to the release of the deformation energy of the crushed Ti powder. Treatment in a planetary mill for 5 hours leads to the formation of a mixture of  $\alpha$ -Ti (HCP) and Ti carbohydrides (HCP and FCC). It is established that for HCP-carbohydrides, a higher temperature of hydrogen desorption is observed than for HCC-carbohydrides. The correlation of the thermal desorption peaks and the differential scanning calorimetry curves is discussed. Assumptions are made about the mechanisms of thermally stimulated structural– phase transformations of carbohydrides.

**Keywords:** high-energy milling, titanium, toluene, titanium carbohydrides, thermal stability, X-ray diffraction, hydrogen thermal desorption, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy.

УДК 66.081.6

# ВЛИЯНИЕ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК МФФК-3 и ПП-190

© 2022 г. С. И. Лазарев<sup>*a*</sup>, С. А. Нагорнов<sup>*b*</sup>, С. В. Ковалев<sup>*a*, *c*, \*, Д. Н. Коновалов<sup>*a*, \*\*</sup>, А. Ю. Корнев<sup>*b*</sup></sup>

<sup>а</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000 Россия <sup>b</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, 392000 Россия <sup>c</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия \*e-mail: sseedd@mail.ru

> \*\**e-mail: kdn1979dom@mail.ru* Поступила в редакцию 22.03.21 г. После доработки 07.05.2021 г. Принята к публикации 14.05.2021 г.

Рассмотрена проблема очистки биотоплива с использованием метолов микрофильтрации и прелварительной фильтрации при различном трансмембранном давлении. Приведена схема экспериментальной установки для проведения процесса микрофильтрации. Одним из главных элементов установки является рабочая ячейка плоскокамерного типа, конструкция которой подробно описана. Для осуществления процесса мембранной очистки подобраны рабочие образцы микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190 производства ООО НПП "Технофильтр", г. Владимир. Получены кинетические зависимости удельного выходного потока для пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 в зависимости от времени при различном трансмембранном давлении. На зависимостях наблюдаются четыре периода изменения удельного выходного потока, где формируются гелевые сгустки на мембране МФФК-3 и фильтре ПП-190. Приведены зависимости содержания воды в фильтрате от трансмембранного давления. Для отделения воды от Э-фазы необхолимо поллержание лавления в баромембранной системе не менее 0.5 МПа. Провелены электронно-микроскопические исследования исходных и рабочих образцов пористых пленок МФФК-3 и ПП-190. Хроматографический анализ пермеата и концентрата после микрофильтрационной очистки показал, что через мембранную перегородку проходят такие компоненты, как метанол, маргариноолеиновая, олеиновая, бегеновая, уруковая, доказадиеновая кислоты, образуя на поверхности динамический гелевой слой, предотвращающий пропускание молекул воды.

Ключевые слова: микрофильтрация, биотопливо, вода, метанол, удельный выходной поток, концентрация.

DOI: 10.31857/S1028096022010095

## введение

На промышленных предприятиях машиностроения, химической, биологической промышленности для разделения, очистки технологических растворов применяют фильтрацию, баромембранные и другие процессы, в том числе микро- и ультрафильтрацию. Но существует проблема с подбором мембран, которые могли бы обладать высокими показателями для качественного разделения растворенных веществ и высокой производительностью во времени, поэтому исследования таких процессов являются актуальной задачей [1–3]. В [4, 5] методами рентгенографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследовано влияние ряда факторов на структуру аморфных сплавов на основе алюминия, железа и кобальта.

При очистке биологических, пищевых жидкостей, а также топлива и масел мембранные процессы сопровождаются образованием осадка и гелевых сгустков, своеобразным воздействием компонентов водной среды, эмульсий на поверхность активного слоя мембран. Фильтрационные, баромембранные процессы требуют современного конструктивного оформления аппаратов, обеспечивающих высокое качество очистки и разделения, хорошую производительность при малых энергозатратах [6–8].

Имеется небольшое количество публикаций, посвященных исследованию фильтрации, мембранной технологии для очистки, разделения топлив и масел. В [9] отмечается, что наиболее выгодным сырьем для производства биодизеля (транспортного топлива, альтернативного нефтяному дизелю) являются осадки канализационных очистных предприятий, донные илы, извлекаемые из водоемов при восстановлении качества воды, так как практически не требуются экономические затраты на производство этого сырья. Кроме того, происходит утилизация таких отходов.

В [10] доказано, что коронная обработка полиакрилонитрильных и полиэфирсульфоновых мембран в поле униполярного коронного разряда позволяет повысить производительность мембранной очистки эмульсий типа "масло в воде" при уменьшении токсичности пермеатов. Для очистки отработанных моторных масел в [11] предлагается мембранная технология разделения жидких полидисперсных систем, которая позволяет снизить энергоемкость перерабатывающего производства.

В [12] приведены данные экспериментальных исследований, доказывающие влияние технологических параметров на производительность и качество электромембранного разделения трехкомпонентного раствора органическое вещество-неорганическая соль-вода. Материалы исследований [13] показывают эффективность физико-химических методов очистки дизельного топлив от смол, серы и других примесей. Отстаивание и центрифугирование также повышают противоизносные свойства дизельного топлива.

Исследования характеристик дизельного двигателя с турбонаддувом и состава выхлопных газов [14] доказали эффективность применения добавок биотоплива (метанола, бутанола и этанола) в сравнении с очищенным дизельным топливом вследствие отсутствия в составе серы и серной кислоты. В [15] исследованы кинетические характеристики непористых диффузионных мембран, позволяющие эффективно очищать *н*-бутанол от водных примесей мембранным методом.

В [16] изучено влияние параметров униполярного коронного разряда (время обработки, напряжение) на кинетические характеристики полиэфирсульфоновой мембраны при разделении модельных эмульсий типа "нефть в воде". Получены изображения с изменениями сорбционной поверхности мембран, обработанных в коронном разряде.

На основе проведенных исследований по регенерации отработанных масел и топлива в [17] разработаны технология и регламент экстракционной очистки (рафинирования). Для очистки и разделения отработанного моторного масла в [18] предложен перспективный баромембранный метод (нанофильтрация).

В [19] изучен баромембранный процесс очистки и разделения моторных масел с применением микрофильтрационных мембран (полимерных, металлокерамических, керамических, углеродных). Доказано, что на кинетические характеристики процесса микрофильтрации оказывает влияние материал мембраны и ее размеры.

В [20] исследован процесс ультрафильтрации отработанного моторного масла, позволяющий определить температуру вспышки системы масло-присадка, разделив его на компоненты. Понизить температуру вспышки очищенного масла можно, добавляя реагент на основе химических элементов, из которых состоит применяемая в масле присадка. Обзор работ [1-20] позволяет отметить, что повышение качества топлива, снижающего количество вредных выбросов в атмосферу, в настоящее время является актуальной задачей и относится к приоритетным направлениям развития экономики и промышленности как в Российской Федерации, так и за ее пределами. Поэтому целью работы было проведение кинетических, электронно-микроскопических и хроматографических исследований влияния трансмембранного давления на морфологию поверхности и кинетические характеристики пористых пленок МФФК-3, ПП-190 в процессе мембранной очистки биотоплива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были смесь метилового эфира растительного масла (Э-фаза) и воды в соотношении 1 : 1 (объем 5 л), а также исходные и рабочие образцы микрофильтрационной мембраны МФФК-3, предварительного фильтра ПП-190 (производство ООО НПП "Технофильтр", г. Владимир), характеристики которых представлены в табл. 1, 2 [21].

Микрофильтрационная фторопластовая композиционная гидрофобная мембрана типа МФФК представляет собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан) с размером пор 0.45 мкм и общей пористостью 80–85 [21]. Полипропиленовые фильтры марки ПП используют для предварительной и тонкой осветляющей фильтрации жидкостей с высоким уровнем отделения частиц или для снижения нагрузки на мембранные фильтры [21].

Методика исследования состояла в следуюшем. Эксперимент по исследованию кинетических характеристик пористых пленок при микрофильтрационном разделении технологических растворов проводили на установке, представленной на рис. 1 [3]. Исходный раствор из расходной емкости 1 через вентиль Вр1 подавали в плунжерный насос 2 марки НД 100/63, который создавал рабочее давление и направлял исходный раствор через вентиль высокого давления *Bp2* в гидроаккумулятор 6, сглаживающий пульсации давления и расхода раствора в системе. Гидроаккумулятор 6 представляет собой цилиндрический бак объемом 3.5 л, верхняя часть которого заполнена воздухом, сжатым компрессором высокого давления 9 через вентиль Вр7 до давления, составляю-

#### ЛАЗАРЕВ и др.

	Производительность	_			_
Средний	по этиловому спирту,	Точка пузырька	Рабочее давление,	Максимальная	Диапазон
диаметр пор, мкм	при <i>P</i> = 0.05 МПа	по этанолу	кПа · (кгс/см <sup>2</sup> )	температура, К	pH
	J, дм <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> · ч),				
0.45	Не менее 7500	56	Не менее 0.56	353	1-13

Таблица 1. Характеристики микрофильтрационной мембраны МФФК-3

Таблица 2. Характеристики предварительного фильтра ПП-190

Эффективность		Начальная			
удержания частиц, мкм		производительность	Максимальный	Маканылал	
Не менее 98%	Не менее 95%	по дистиллированной воде, при <i>P</i> = 0.05 МПа, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> мин	перепад давления, МПа	температура, К	Диапазон рН
3	2	Не менее 400	0.5 при 293 К, 0.2 при 353 К	363	2-13
удержания у Не менее 98% 3	настиц, мкм Не менее 95% 2	производительность по дистиллированной воде, при $P = 0.05$ МПа, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> мин Не менее 400	Максимальный перепад давления, МПа 0.5 при 293 K, 0.2 при 353 K	Максимальная температура, К 363	Диапазон 2—13

щего 30—40% от рабочего. Давление воздуха в гидроаккумуляторе 6 фиксировали с помощью манометра 7. В случае превышения давления воздух стравливали вентилем *Bp8*. Из гидроаккумулятора 6 исходный раствор через вентиль *Bp4* подавали в рабочую ячейку 3, давление контролировали с помощью образцового манометра 8. Электроконтактный манометр *12* с помощью электроконтактного реле выключал плунжерный насос 2 при превышении давления выше установленного значения [22].

Разделяемый раствор в виде ретентата, пройдя рабочую ячейку 3 через дроссели 4 и поплавковые ротаметры 5, возвращался обратно в расходную емкость 1. Расход раствора задавали рабочим хо-

дом плунжерного насоса 2. Температуру раствора в системе определяли с помощью термометра 10. Жидкость в виде пермеата, прошедшая в процессе разделения через мембраны рабочей ячейки 3, собиралась в емкости 11 [22]. Трубопроводы, плунжер насоса, игольчатые вентили, соприкасающиеся с насосом, были изготовлены из нержавеющей стали. Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5% от установленного значения [22].

Одним из главных элементов установки является рабочая ячейка плоскокамерного типа, в которой непосредственно происходит процесс микрофильтрационного разделения. Конструкция микрофильтрационной ячейки представлена



**Рис. 1.** Схема лабораторной баромембранной установки: *1* – расходная емкость; *2* – плунжерный насос НД 100/63; *3* – рабочая ячейка; *4* – дроссель; *5* – поплавковые ротаметры; *6* – гидроаккумулятор; *7* – манометр; *8* – образцовый манометр; *9* – компрессор высокого давления; *10* – термометр; *11* – емкости; *12* – электроконтактный манометр.



**Рис. 2.** Схема микрофильтрационной ячейки: *1* – средняя часть ячейки; *2* – диэлектрический фланец корпуса; *3* – металлическая пластина; *4* – штуцер ввода исходного раствора; *5* – штуцеры вывода ретентата; *6* – штуцеры вывода пермеата; *7* – прокладка; *8* – болт; *9* – шайба; *10* – гайка; *11* – мембрана; *12* – ватман; *13* – пористая подложка; *14* – металлическая сетка.

на рис. 2 [3]. Ячейка представляет собой двухкамерный разделительный модуль, выполненный из нержавеющей стали. Рабочий раствор подается в штуцер ввода исходного раствора 4 ячейки и равномерно распределяется по камерам разделения, образованным двумя мембранами 11 и поверхностями средней части 1, и выходит по штуцерам вывода ретентата 5. Часть раствора под действием избыточного давления проникает через мембраны 11, затем через ватман 12, служащий прокладкой под микрофильтрационной мембраной, далее через пористую подложку 13, затем через металлическую сетку 14, выполненную из нержавеющей стали, и по каналам, сделанным в штуцерах, попадает в сборники пермеата (бюксы объемом 50 мл). С каждой стороны ячейки на диэлектрических фланцах корпуса 2 расположены по три штуцера вывода пермеата 6. Для уплотнения фланцев 2 со средней частью 1 ячейки используют прокладки 7 из паронита толщиной  $(0.3-2) \times 10^{-3}$  м. Ячейка стягивается шестью болтами 8 при помощи шайб 9 и гаек 10. Для

равномерного распределения стягивающего усилия используют металлические пластины *3*. Размеры камер разделения ячейки в собранном виде составляют 0.06 × 0.13 × (0.0003–0.002) м. Рабочая площадь мембран в каждой камере разделения равна 7.8 × 10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup> [22].

Перед проведением экспериментальных исследований требуется выполнить подготовительные операции, для чего в начале эксперимента необходимо осмотреть образцы исследуемых пористых пленок на наличие дефектов. После этого микрофильтрационную мембрану вымачивают в дистиллированной воде для удаления глицерина с поверхности активного слоя и порового пространства. Непосредственно перед проведением эксперимента мембраны погружали в исследуемые растворы. После предварительной подготовки пористые пленки устанавливают в разделительный модуль. Мембрану необходимо расположить на подложке (ватмане) так, чтобы она не имела контакта с металлическими поверхностя-



Рис. 3. РЭМ-изображения воздушно-сухих образцов (×4000) микрофильтрационной мембраны МФФК-3.

ми. Мембрану располагают к разделяемому раствору активным слоем. Затем баромембранный модуль устанавливают на лабораторную установку. Необходимый расход для обеспечения требуемой скорости в межмембранном канале регулируется ходом плунжера насоса 2 (рис. 1). Рубашка плунжера насоса 2 охлаждается водой, подаваемой из центральной магистрали водоснабжения. Затем при закрытых вентилях 4 включают плунжерный насос 2. В течение 30 мин проводят холостой опыт для стабилизации трансмембранного давления. Затем выключают установку, сбрасывается давление в системе. Пермеат из емкостей 11 сливается в расходную емкость 1, и установка не используется в течение нескольких часов. После выдерживания оставшийся раствор в установке возвращается в расходную емкость 1. Запускают vстановку, выволят на рабочий режим и проволят контрольный опыт в течение 4 ч для обжатия мембран и приведения их в рабочее состояние. В зависимости от производительности мембран и необходимого количества собранного в течение 0.5-2 ч пермеата проводят рабочий опыт. Для фиксации времени проведения эксперимента используют секундомер, с помощью мерного цилиндра измеряют объем собранного пермеата, а в полученном объеме пермеата определяют концентрацию растворенных веществ. После проведения рабочего эксперимента трансмембранное давление сбрасывают, установка отключают [22].

Удельный выходной поток, полученный через мембранную перегородку, рассчитывают по следующей зависимости [23, 24]:

$$J = \frac{V}{F_{\rm M}\tau},\tag{1}$$

где V – объем собранного пермеата [м<sup>3</sup>];  $F_{\rm M}$  – рабочая площадь мембраны [м<sup>2</sup>];  $\tau$  – время проведения эксперимента [с].

Следующим этапом экспериментов были электронно-микроскопические исследования исходных и рабочих образцов пористых пленок МФФК-3, ПП-190. Поверхности заранее вы-



**Рис. 4.** РЭМ-изображения воздушно-сухих образцов предварительного фильтра ПП-190, полученные с разным увеличением: а – ×400; б – ×550; в – ×2000; г – ×3500.



**Рис. 5.** Образцы пермеата (фильтрата) при давлении 0.15 (*1*), 0.25 (*2*), 0.35 (*3*), 0.50 МПа (*4*) и ретентата (концентрата) (*5*).



**Рис. 6.** Зависимость удельного выходного потока для мембраны МФФК-3 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.



**Рис.** 7. Зависимость удельного выходного потока для предварительного фильтра ПП-190 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

бранных для эксперимента воздушно-сухих и рабочих образцов пористых пленок МФФК-3, ПП-190 изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6510 при различном увеличении и многократной повторяемости эксперимента. На рис. 3, 4 представлены выборки РЭМ-изображений исходных образцов пористых пленок МФФК-3 и ПП-190.

Полученные образцы пермеата и ретентата после фильтрации через мембрану МФФК-3 (рис. 5) анализировали на содержание растворенных компонентов при помощи хроматографии, а также определяли концентрацию воды, плотность и вязкость раствора. Для проведения хроматографического анализа использовали метод внутреннего стандарта. При приготовлении калибровочных образцов и внутреннего стандарта использовали хроматографически чистые вешества. Анализ проводили в соответствии с инструкцией работы на хроматографе. Для анализа использовали аппаратно-программный комплекс "Кристалл 4000М" с пламенно-ионизационным детектором, поток делили в соотношении 1:30, диапазон формируемых давлений 20-250 кПа.

Технические данные аппаратно-программного комплекса "Кристалл 4000М": температура колонки 170–280°С; скорость подъема 15 град/мин; температура детектора 290°С; температура испарителя 280°С; количество изотерм — одна; скорость охлаждения от 280 до 50°С за 16 мин; температурная стабильность 0.1°С; расход газа-носителя от 10 до 100 мл/мин.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 6, 7 представлены зависимости удельного выходного потока для пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении. Анализ зависимости функции  $J = f(\tau, P)$  мембранной системы (рис. 6) показал, что с увеличением продолжительности экспериментальных исследований удельный выходной поток пермеата мембраны МФФК-3 снижается. Особенно четко это наблюдается в интервале 600-1200 с при трансмембранном давлении 0.15 МПа (первый период). Это, вероятно, связано с частичным блокированием пор органическими соединениями, содержащимися в исходном растворе. Однако далее устанавливается период (второй период 1200-5400 с), в течение которого, вероятно, некоторые органические соединения (кислоты) исходного раствора на поверхности мембраны создают примембранный гелевой слой, а другие движутся над ним. Таким образом, можно предположить, что над поверхностью мембраны из оставшихся элементов формируется динамический гелевой слой. причем его формирование заканчивается уплотнением примембранного слоя во временном интервале 5400-7200 с (третий период) (рис. 6). Подобное утверждение может быть связано с тем, что с течением



**Рис. 8.** РЭМ-изображения рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3, полученные с разным увеличением:  $a - \times 370$ ;  $6 - \times 1800$ ;  $B - \times 3500$ ;  $r - \times 7000$ .



**Рис. 9.** РЭМ-изображения рабочих образцов предварительного фильтра ПП-190, полученные с разным увеличением:  $a - \times 650$ ;  $6 - \times 1800$ ;  $B - \times 3000$ .

времени в исходном растворе появляется больше воды за счет концентрирования, а эфира и других кислот — меньше за счет проникания их в пермеат. Дальнейшее фильтрование происходит в установившемся режиме 7200—10800 с (четвертый период). Тем не менее с ростом трансмембранного давления от 0.15 до 0.25 МПа наблюдается увеличение удельного выходного потока, что связано с возрастанием движущей силы процесса баромембранного разделения. При дальнейшем увеличении трансмембранного давления удельный вы-

Таблица 3. Изменение компонентного состава смеси метилового эфира растительного масла (Э-фаза) и воды после микрофильтрационной очистки

	Концентрация, %				
паименование компонента	Образец № 1	Образец № 4	Образец № 5		
Метанол	6.048	1.899	1.056		
Маргариноолеиновая кислота	5.680	5.822	6.608		
Олеиновая кислота	8.660	9.075	9.128		
Бегеновая кислота	_	6.194	2.997		
Эруковая кислота	1.070	7.151	5.386		
Доказадиеновая кислота	6.027	1.898	2.164		

#### ВЛИЯНИЕ ТРАНСМЕМБРАННОГО ДАВЛЕНИЯ

Показатали	Номер пробы					
показатель	1	2	3	4	5	
Вязкость кинематическая при 293 К, мм <sup>2</sup> /с	6.01	5.68	5.48	5.51	4.28	
Вязкость кинематическая при 313 K, мм <sup>2</sup> /с	3.94	3.97	4.24	4.15	3.18	
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	893.3	889.6	883.4	883.4	940	
Содержание воды, %	1.6	1.2	0.6	0.4	40	
рН водной вытяжки	8.1	7.6	7.2	6.8	12	

Таблица 4.	Физико-химические	характеристики	образцов пе	рмеата и концент	рата
		1 1	1 1	1	

ходной поток на мембране снижается. Вероятно, основная причина — изменение концентрации ретентата, а также его кинематической вязкости и плотности в связи с проницанием в пермеат части воды.

Анализ зависимости функции  $J = f(\tau, P)$  мембранной системы (рис. 7) показал, что с увеличением продолжительности экспериментальных исследований удельный выходной поток пермеа-



**Рис. 10.** Вид проб после отстаивания в течение 3 ч пермеата (фильтрата) при давлении: 1 - 0.15; 2 - 0.25; 3 - 0.35; 4 - 0.50 МПа. Овалом отмечена выпавшая на дно вода.



**Рис. 11.** Зависимость содержания воды в фильтрате *С* от трансмембранного давления *P*: *1* – при отстаивании; *2* – при декантировании.

та предварительного фильтра ПП-190 подчиняется уравнению фильтрования в интегральной форме при постоянном трансмембранном давлении. С течением времени скорость фильтрования уменьшается по нелинейному закону (так как сопротивление осадка увеличивается), а удельный объем фильтрата и высота слоя осадка увеличиваются [25]. С ростом трансмембранного давления от 0.15 до 0.35 МПа также отмечается уменьшение удельного выходного потока.

На рис. 8, 9 представлены РЭМ-изображения рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 и предварительного фильтра ПП-190. Анализ изображений образцов пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 (воздушно-сухих и рабочих образцов), полученных при различных увеличениях до и после действия трансмембранного давления, показывает морфологические особенности их поверхности. Фиксируются остаточные гелевые сгустки, которые отчетливо видны на рис. 8а–8в, в отличие от предварительного фильтра ПП-190 (рис. 9), на изображениях которых такие образования отсутствуют.

При сравнении РЭМ-изображений исходных и рабочих образцов (рис. 3, 8) можно отметить, что действительно на поверхности активного слоя видны гелевые образования. В случае предварительного фильтра такие образования отсутствуют. Поверхность рабочего образца предварительного фильтра забита продуктами разделения исходного раствора, что отмечается при сравнении рис. 4 и 9 и также подтверждается экспериментальными исследованиями кинетических характеристик, где с течением времени происходит снижение удельного выходного потока. Поэтому при работе с пористыми пленками МФФК-3, ПП-190 при действии трансмембранного давления их активный слой может изменять свою структуру. Это, вероятно, может привести к снижению или увеличению доли кристаллических или аморфных областей в активном слое мембраны, что влияет на разделительные характеристики пористых пленок МФФК-3 и ПП-190.

Хроматографическим методом обнаружено, что после мембранной фильтрации смеси метилового эфира растительного масла (Э-фаза) и воды изменяется ее компонентный состав (табл. 3). Учитывая, что процесс микрофильтрационного разделения показал свою эффективность, анализ хроматограмм проводят именно после баромембранного разделения. Фиксируют различие хроматограмм пермеата и концентрата после разделения. Анализ показал, что после разделения через микрофильтрационную мембрану проходят такие компоненты, как метанол, маргариноолеиновая, олеиновая, бегеновая, уруковая, доказадиеновая кислоты. образуя на поверхности частичный динамический гелевой слой и затормаживая пропускание молекул воды. Концентрация, например, метанола в образце № 1 пермеата (при трансмембранном давлении 0.15 МПа) превышает более чем в три раза концентрацию в образце № 4 (при трансмембранном давлении 0.5 МПа), что хорошо коррелирует с полученными данными кинетических характеристик мембранного разделения. Однако под действием трансмембранного давления происходит проскок небольшого количества волы.

Результаты анализа образцов пермеата и ретентата после микрофильтрационной очистки на мембране МФФК-3 на содержание воды, плотность, вязкость, представлены в табл. 4. По результатам проведенных исследований установлено, что принципиально процесс микрофильтрационной очистки позволяет разделить воду и Э-фазу, однако сразу после разделения остаточное содержание воды в любой пробе все еще достаточно высокое по сравнению с нормами как для дизельного топлива (не более 200 мг/кг), так и для эфиров (не более 500 мг/кг).

После отстаивания в течение нескольких часов часть воды выпала на дно емкости, и в объеме ее содержание снизилось (рис. 10, 11). Таким образом, для отделения воды от Э-фазы необходимо поддержание давления в баромембранной системе не менее 0.5 МПа, однако при этом количество воды остается слишком большим (0.18%), и для доведения ее содержания до нормы — от 0.02% для дизельного топлива до 0.05% для биодизеля нужно проводить доочистку или вторично разделять полученный пермеат. Минимального значения 0.05% удалось достичь при отстаивании и декантировании верхнего слоя образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования кинетическим, электронно-микроскопическим и хроматографическим методами в процессе микрофильтрационной очистки позволяют сделать следующие выводы.

Получены кинетические зависимости удельного выходного потока для пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 в зависимости от времени при различном трансмембранном давлении. Отмечены четыре периода изменения удельного выходного потока, где формируются гелевые сгустки на мембране МФФК-3, которые существенно влияют на процесс баромембранного разделения, а предфильтр ПП-190 засоряется (забивается). Приведены зависимости содержания воды в пермеате от трансмембранного давления. Для отделения воды от Э-фазы необходимо поддерживать давление в мембранной системе не менее 0.5 МПа.

Электронно-микроскопические исследования исходных и рабочих образцов микрофильтрационной мембраны МФФК-3 показывают, что на поверхностности активного слоя осаждаются гелевые сгустки, вероятно, продукты органических кислот, а предфильтр ПП-190 засоряется (забивается) продуктами разделения Э-фазы. Хроматографический анализ пермеата и концентрата после микрофильтрационной очистки показал, что через мембранную перегородку проходят такие компоненты, как метанол, маргариноолеиновая, олеиновая, бегеновая, уруковая, доказадиеновая кислоты, а некоторые из них служат для образования на поверхности динамического гелевого слоя, затормаживающего пропускание молекул воды.

Результаты исследований на растровом электронном микроскопе получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Фазуллин Д.Д., Яровикова Д.А., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О. // Вестн. технолог. ун-та. 2021. Т. 24. № 1. С. 57.
- 2. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 765. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3145
- 3. Лазарев С.И. Научные основы электрохимических и баромембранных методов очистки, выделения и получения органических веществ из промышленных стоков. Дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.03. Тамбов: ТГУ, 2001. 543 с.
- Abrosimova G.E., Aronin A.S. // Phys. Solid State. 2017.
   V. 59. № 11. P. 2248. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.11.45066.142
- 5. *Abrosimova G.E., Aronin A.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2018. V. 12. № 3. P. 492. https://doi.org/10.1134/S1027451018030023
- Lazarev S.I., Kovalev S.V., Kovaleva O.A., Konovalov D.N. // Russ. Eng. Res. 2020. V. 40. № 3. P. 198. https://doi.org/10.3103/S1068798X20030168
- 7. Ковалев С.В., Лазарев С.И., Ковалева О.А., Коновалов Д.Н. // Вестн. машиностроения. 2020. № 2. С. 34.
- Kovalev S.V., Lazarev S.I., Konovalov D.N., Lua P. // Chem. Petroleum Eng. 2020. V. 56. № 1–2. P. 109. https://doi.org/10.1007/s10556-020-00747-2

95

- Kuchkina A. Yu., Sushchik N.N. // J. Sib. Federal Univ. Biol. 2014. V. 7. № 1. P. 14. http://elib.sfu-kras.ru/ handle/2311/13340
- Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Шайхиев Т.И., Фридланд С.В. // Вестн. технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 14. С. 229.
- 11. Пахотина И.Н., Осадчий Ю.П., Пахотин Н.Е. // Информационная среда вуза. 2016. № 1 (23). С. 241.
- 12. Липин А.Г., Бурчу М.П., Липин А.А. // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2013. № 3 (35). С. 98.
- 13. Остриков В.В., Вигдорович В.И., Оробинский В.И., Афоничев Д.Н., Забродский И.А. // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 5(609). С. 53.
- 14. *Дэсин П.* // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 1(605). С. 20.
- 15. Пулялина А.Ю., Файков И.И., Нестерова В.П., Подешво И.В., Полоцкая Г.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 5. С. 348. https://doi.org/10.1134/S2218117219050079
- Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В. // Перспективные материалы. 2020. № 6. С. 30.

- 17. Дмитриева 3.Т. // Химия и технология топлив и масел. 2017. № 4(602). С. 50.
- 18. Пахотин Н.Е., Осадчий Ю.П., Пахотина И.Н. // Современные материалы, техника и технологии. 2017. № 7(15). С. 63.
- 19. *Гриценко В.О., Орлов Н.С.* // Мембраны. Сер. Критические технологии. 2002. № 16. С. 10.
- Морозов И.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Пахотин Н.Е., Крикунов А.В. // Аграрный вестн. Верхневолжья. 2018. № 2(23). С. 87.
- 21. https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/ (дата обращения: 07.02.2021).
- 22. Абоносимов О.А. Научные и практические основы электробаромембранной технологии в процессах химической водоподготовки и регенерации промышленных растворов. Автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.03. Тамбов: ФГБОУ ВО ТГТУ, 2016. 364 с.
- 23. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 352 с.
- 24. *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
- 25. *Голубев Г.В.* // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4(3). С. 725.

## Influence of Transmembrane Pressure on Surface Morphology and Kinetic Characteristics of Porous MFFK-3 and PP-190 Films

## S. I. Lazarev<sup>1</sup>, S. A. Nagornov<sup>2</sup>, S. V. Kovalev<sup>1, 3, \*</sup>, D. N. Konovalov<sup>1, \*\*</sup>, A. Yu. Kornev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

<sup>2</sup>All-Russian Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, 392000 Russia

<sup>3</sup>Derzhavin Tambov State University, Tambov, 392000 Russia

\*e-mail: sseedd@mail.ru

\*\*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

The problem of biofuel purification using microfiltration and pre-filtration methods at various transmembrane pressures is considered. The diagram of an experimental setup for carrying out the microfiltration process is presented. One of the main elements of the installation is a flat-chamber type working cell, the design of which is described in detail. For the implementation of the membrane purification process, working samples of the MFFK-3 microfiltration membrane and the PP-190 pre-filter manufactured by NPP Technofilter, Vladimir, have been selected. The kinetic dependences of the specific output flux for porous films MFK-3 and PP-190 have been obtained as a function of time at various transmembrane pressures. The dependences show four periods of change in the specific output flux, where gel clots are formed on the MFFK-3 membrane and the PP-190 filter. The dependences of the water content in the filtrate on the transmembrane pressure are given. To separate water from the E-phase, it is necessary to maintain a pressure in the baromembrane system of at least 0.5 MPa. Electron microscopy studies of the initial and working samples of porous films MFK-3 and PP-190 have been carried out. Chromatographic analysis of the permeate and concentrate after microfiltration purification has shown that such components as methanol, margarine oleic, oleic, behenic, urucic, and proofadienic acids, pass through the membrane partition, forming a dynamic gel layer on the surface, preventing the passage of water molecules.

Keywords: microfiltration, biofuel, water, methanol, specific output flux, concentration.

УДК 54.053:62-523.6

# АДАПТИВНЫЕ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДАМИ ЧОХРАЛЬСКОГО, СТЕПАНОВА (EFG) И КИРОПУЛОСА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАТЧИКА ВЕСА

© 2022 г. А. В. Бородин<sup>а,</sup> \*, В. А. Бородин<sup>а,</sup> \*, Д. Н. Францев<sup>b,</sup> \*\*, М. В. Юдин<sup>b,</sup> \*\*

<sup>а</sup> Экспериментальный завод научного приборостроения со Специальным конструкторским бюро РАН, Черноголовка, 142432 Россия <sup>b</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия \*e-mail: bor@ezan.ac.ru \*\*e-mail: faramir@ezan.ac.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 20.06.2021 г. Принята к публикации 25.06.2021 г.

Обобщаются результаты создания адаптивных систем управления процессами выращивания монокристаллов оксидов и сапфира методами Чохральского, Степанова (EFG — edge-defined film-fed growth) и Киропулоса с использованием датчиков веса. Разработанные адаптивные автоматизированные системы управления для этих методов выращивания применяются на установках роста кристаллов, которые производит Экспериментальный завод научного приборостроения со Специальным конструкторским бюро РАН для промышленного применения и проведения исследовательских работ.

**Ключевые слова:** рост кристаллов, управление технологическим процессом, адаптивная система, автоматическое управление, оборудование, обратная связь.

DOI: 10.31857/S1028096021120050

## введение

Системы автоматизированного управления процессом роста кристаллов позволяют существенно снизить издержки производства, исключить субъективное влияние оператора оборудования на процесс роста, повысить воспроизводимость свойств получаемых кристаллов. Эти системы, контролирующие и поддерживающие заданный диаметр кристалла, известны и традиционно применяются на установках для выращивания кристаллов методом Чохральского [1-9]. Как правило, регуляторы систем автоматизированного управления для выращивания монокристаллов методом Чохральского настраивают по результатам пробных процессов. Коэффициенты настройки регулятора являются константами, в частности, в случае использования пропорционального интегрально-дифференцирующего регулятора (ПИД-регулятора).

Однако, как было показано в [10, 11], при выращивании кристаллов методом Степанова (EFG – edge-defined film-fed growth) или с увеличением диаметра и длины кристаллов, получаемых методом Чохральского, применение регуляторов с заданными коэффициентами либо невозможно, либо встречает определенные трудности. В этих случаях в процессе выращивания в системе кри-

сталл-расплав значительно изменяются тепловые условия, и необходимо учитывать изменения свойств (характеристик) объекта управления, которые происходят по мере вытягивания кристалла. Под объектом управления будем понимать одну из характеристик, например, вес кристалла, скорость его изменения, диаметр кристалла или скорость его изменения. В принципе это могут быть и другие характеристики, которые контролируют с помощью соответствующих датчиков и которые прямо или косвенно определяют поперечный размер кристалла или его профиль. Изменение свойств объекта управления проявляется в том, что по мере выращивания кристалла и его перемешения относительно уровня расплава, нагревателей и экранов изменяется отклик контролируемой характеристики на заданное управляющее воздействие. Если система управления не учитывает изменение свойств объекта управления в ходе процесса кристаллизации, то качество управления может снижаться или автоматическое управление вообще может быть потеряно.

Адаптивные, или самонастраивающиеся системы — это системы, которые автоматически приспосабливаются к изменению свойств объекта управления и внешних условий, обеспечивая необходимое качество управления путем изменения схемы или параметров управляющего устройства. Адаптация проводится непосредственно в процессе роста, в частности, путем программной настройки коэффициентов регулятора мощности нагрева, а также при необходимости автоматической регулировкой скорости вытягивания кристалла.

Целью настоящей работы было обобщение полученных результатов разработки адаптивных автоматизированных систем управления для установок роста кристаллов методами Чохральского, Степанова (EFG), а также автоматизированной системы установки для роста сапфира методом Киропулоса.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТОДОВ ЧОХРАЛЬСКОГО И СТЕПАНОВА

В работе рассматриваются системы автоматического управления, которые используют косвенный метод наблюдения за объектом управления метод взвешивания растущего кристалла. В действительности датчик веса измеряет сумму всех сил. действующих на кристалл. включая вес выращиваемого кристалла, силу поверхностного натяжения расплава и другие силы. Для получения сигнала управления, который является функцией разности между величиной, измеряемой датчиком, и заданным в программе значением, необходимо вычислять силу, действующую на датчик в каждый момент времени процесса и связанную с формой растущего кристалла. Эту вычисляемую и вносимую в программу управления силу (или ее производную по времени) принимаем как опорный сигнал.

Уравнение, определяющее сумму действующих на кристалл сил, принято называть уравнением наблюдения датчика. Для метода Чохральского это уравнение, полученное Бардсли с соавторами [1], имеет следующий вид:

$$W(t) = g\rho_s \pi \int_0^t r^2 v_{\rm cr}(t) dt +$$

$$+ \rho_I g \pi r^2(t) h(r, \theta) + \rho_I g \pi a^2 r(t) \cos\theta,$$
(1)

где  $\theta(t) = \beta + \alpha(t), \beta -$ угол роста,  $\alpha(t) -$ угол продольного профиля кристалла, g -ускорение свободного падения,  $\rho_L$ ,  $\rho_s -$ плотности расплава и кристалла, r -радиус кристалла, a -капиллярная постоянная,  $a^2 = 2\sigma/\rho_L g$ , где  $\sigma -$ коэффициент поверхностного натяжения расплава,  $v_{cr}(t)$ скорость кристаллизации,  $h(r, \theta) -$  высота мениска расплава. Первое слагаемое в (1) соответствует весу кристалла, выращенного за время t, второе – весу мениска высотой h, и последнее – действующей на кристалл силе поверхностного натяжения. Уравнение наблюдения для метода Степанова, учитывающее гидродинамические эффекты вблизи фронта кристаллизации, получено в результате исследований [10, 12, 13]:

$$W(t) = g\rho \int_{0}^{t} S(t)_{s} v_{cr}(t) dt + S(t)\rho_{L}gh(r,\theta) + \Gamma(t)\rho_{L}g\sigma\cos\beta + gH_{eff}(t)\rho_{L}S(t) + K_{Rcr}(t) + \int S[\rho(h)]v_{cr})dS,$$
(2)

где  $H_{\rm eff}$  — расстояние между свободной поверхностью расплава в тигле и линией основания мениска, S(t),  $\Gamma(t)$  — площадь и периметр кристалла соответственно, h — высота мениска,  $v_{\rm cr}$  — скорость кристаллизации,  $K_R$  — коэффициент сопротивления канала формообразователя течению расплава,  $p(h, V_0)$  — гидродинамическое давление под фронтом кристаллизации.

В качестве информационного сигнала о поперечном сечении растущего кристалла была выбрана производная сигнала датчика веса  $y = \dot{W}_{real}(t)$ . Управляющим воздействием является мощность нагрева *P*. В дополнение к этому каналу управления можно применять скорость вытягивания кристалла  $v_0$ . Под динамической характеристикой объекта управления будем понимать изменение производной сигнала датчика веса во времени  $\dot{W}_{real}(t)$  при изменении мощности нагрева на заданную величину  $\Delta P$ . При описании поведения объекта управления будем пользоваться определениями и терминами, принятыми в теории управления [14].

При разработке эффективных алгоритмов управления необходима информация о поведении объекта управления при изменении управляющего воздействия (т.е. необходимо знать динамические характеристики объекта управления). Принципиальным является вопрос о том, изменяется ли, и насколько существенно, динамическая характеристика объекта управления по мере вытягивания кристалла. При ее существенном изменении в ходе процесса выращивания возникает необходимость коррекции действий регулятора, т.е. возникает необходимость в адаптивной системе управления.

Методика исследования динамических характеристик объектов управления и результаты этих исследований при выращивании монокристаллов алюмоиттриевого граната методом Чохральского и профилированных кристаллов сапфира методом Степанова детально представлены в 10-12]. Было показано, что при выращивании кристаллов методом Степанова динамические характеристики объекта управления существенно изменяются в ходе роста и классический ПИДрегулятор не применим, и система управления должна иметь адаптивный регулятор. При выращивании кристаллов методом Чохральского динамические характеристики объекта управления также изменяются с течением времени. Однако изменение постоянной времени и коэффициента усиления невелико по сравнению с методом Степанова. Поэтому в ряде случае для управления



**Рис. 1.** Блок-схема унифицированного адаптивного регулятора:  $y_{sp}$  – опорный сигнал (производная программной силы); y – производная сигнала датчика веса; e – величина рассогласования; u – сигнал управления.

ростовым процессом в методе Чохральского допустимо использовать ПИД-регулятор с постоянными коэффициентами.

## АДАПТИВНЫЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТОДОВ ЧОХРАЛЬСКОГО И СТЕПАНОВА

Полученные экспериментальные данные о динамических характеристиках объектов управления [11, 12] позволили предложить структуру унифицированного адаптивного программного регулятора, учитывающую особенности ростовых процессов в каждом из этих способов (рис. 1). Адаптивная система управления содержит два контура: основной контур и контур адаптации. Для контура адаптации объектом управления является основная система автоматизированного управления.

Основной контур регулирования содержит три альтернативных блока формирования сигнала управления u(t): ПИД-регулятор, релейный регулятор и предиктор управляющего сигнала. За работой основного контура управления следит блок "Супервизор", выполняющий функции контура адаптации, обеспечивающий безопасность процесса регулирования и осуществляющий переключение блоков формирования сигнала управления. Регулятор использует разную стратегию управления для методов Чохральского и Степанова. В методе Чохральского задействованы ПИД-регулятор и релейный регулятор, а для ростового процесса в методе Степанова применяют предиктор управляющего сигнала и релейный регулятор. Это связано с тем, что как было показано выше, переходные процессы при способе Степанова обладают большой величиной перерегулирования, и применение классического ПИД-регулятора не обеспечивает управление процессом.

При выращивании кристаллов методом Чохральского на вход регулятора поступает опорный сигнал, в качестве которого выступает производная программной силы  $y_{sp} = \dot{W}_{prog}$ . Учитывая периодичность опроса датчика, перейдем к дискретной форме записи выражений. В регуляторе из опорного сигнала  $\dot{W}_{prog}[k]$  вычитается текущее значение реальной производной силы  $\dot{W}_{real}(k)$ , где k – номер выборки. Полученное значение рассогласования *e*[*k*] поступает на входы ПИД-регулятора, релейного регулятора и блока "Супервизор". В нормальном режиме функционирования "Супервизор" коммутирует выход ПИД-регулятора с входом объекта управления. ПИД-регулятор осуществляет выработку управляющего воздействия u[k]. Блок "Супервизор" отслеживает величину рассогласования e[k]. Если рассогласование выходит из заранее заданного интервала [-е, +е], то "Супервизор" отключает ПИД-регулятор и подключает к входу объекта управления релейный регулятор. Происходит накопление данных о входном  $\dot{W}_{prog}[k]$  и выходном u[k] сигналах объекта управления. На основе этих данных специальный программный блок вычисляет новые коэффициенты ПИД-регулятора. После "Супервизор" переключает управление на ПИД-регулятор.

При выращивании кристаллов методом Степанова (EFG) величина рассогласования e[k]поступает на вход блока "Супервизор", блока релейного регулятора и блока предиктора управляющего воздействия. В этом случае ПИД-регулятор не участвует в управлении. Блок "Супервизор" использует инкрементальный релейный регулятор с зоной нечувствительности  $[-e_s, +e_s]$  [11]. В течение заданного количества срабатываний релейного регулятора вычисляется изменение мощности нагрева. Блок "Супервизор" отключа-



Рис. 2. Кристалл алюмо-иттриевого граната, выращенный на установке "НИКА-3" в автоматическом режиме.



Рис. 3. Производственный участок роста профилированного сапфира на установках "НИКА-Профиль".



**Рис. 4.** Выращенные с применением адаптивной автоматизированной системы управления 24 сапфировые пластины шириной 90 мм и толщиной 1.4 мм, предназначенные для изготовления защитных экранов мобильных устройств.

ет релейный регулятор и подключает к управлению предиктор управляющего сигнала. Предиктор каждый такт управления изменяет мощность на заданную величину  $u[k] = u[k-1] + K_L[k]$ . Корректор осуществляет подстройку коэффициента предиктора  $K_L$ , используя величину рассогласования e[k]:  $K_L[k+1] = K_L[k] - \lambda e[k]$ , где  $\lambda$  – коэффициент коррекции. Блок "Супервизор" при выходе сигнала из заданного интервала  $[-e_s, +e_s]$  переключает управление на релейный регулятор. В течение заданного количества срабатываний релейного регулятора вычисляется коэффициент линейного тренда управляющего сигнала, и блок "Супервизор" возвращает управление предиктору.

Описанную адаптивную унифицированную систему управления и унифицированный датчик веса размещают на установках серии "НИКА" для выращивания кристаллов методами Чохральского и Степанова. Чувствительность датчика веса в зависимости от массы получаемых кристаллов составляет от  $10^{-5}$  до 2 ×  $10^{-5}$  Н. На рис. 2 показан кристалл алюмо-иттриевого граната, вырашенный на установке "НИКА-3" в автоматическом режиме. Производственный участок роста профилированного сапфира на установках "НИКА-Профиль" представлен рис. 3. На рис. 4 показаны выращенные с применением адаптивной автоматизированной системы управления 24 сапфировые пластины шириной 90 мм и толщиной 1.4 мм, предназначенные для изготовления защитных экранов смартфонов, устройств.

#### АДАПТИВНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТОДА КИРОПУЛОСА

Главным отличием метода Киропулоса от методов Чохральского и Степанова является то, что рост кристалла происходит не с поверхности расплава, а внутри него. Поэтому реальная скорость кристаллизации слитка в отличие от указанных методов не зависит от скорости вытягивания кристалла, а определяется температурным градиентом в расплаве. На часть кристалла, погруженную в расплав, действует выталкивающая сила, поэтому изменение показаний датчика веса обусловлено вариациями скорости кристаллизации и формы межфазной границы (например, резкое прорастание вершины конуса фронта кристаллизации в расплав). Выведенное уравнение наблюдения датчика для метода Киропулоса имеет вид [15]:

$$W(L) = g\rho_s \{V_{up}(L)\} + 2\pi r(L)\sigma \cos\{\alpha(L) + \beta\} - g(\rho_s - \rho_L)V_{low}(L) + \rho_L g\pi r^2(L)h(L),$$
(3)

$$V_{\rm low}(L) = 1/3 \pi r^3(L) \operatorname{ctg}(1/2 \gamma(L)), \qquad (4)$$

$$V_{\rm up}(L) = \pi \int r^2(L) d(L), \tag{5}$$

$$L = (v_{\rm cr} + v_0)t, \tag{6}$$

где  $V_{\text{low}}(L)$  – объем кристалла в расплаве,  $V_{\text{up}}(L)$  – объем кристалла над расплавом,  $\gamma(L)$  – угол при вершине конуса, описывающего форму межфазной границы, *v*<sub>cr</sub> – линейная скорость кристаллизации (вертикальная компонента скорости продвижения фронта вглубь расплава в процессе роста), v<sub>0</sub> – скорость вытягивания кристалла. Отметим. что. как правило. линейная скорость кристаллизации на порядок превосходит скорость вытягивания  $v_{\rm cr} \gg v_0$ . Таким образом, сигнал датчика веса кристалла при его выращивании методом Киропулоса является функцией двух свободных параметров – линейной скорости кристаллизации и формы фронта кристаллизации. Например, причиной уменьшения производной показаний датчика веса может являться как снижение линейной скорости кристаллизации v<sub>cr</sub>, так и уменьшение угла ү. Ввиду этого объект управления не наблюдается в достаточно широкой зоне. Ширина зоны вычисляется согласно (3)-(6) на основании возможных изменений скорости кристаллизации и формы фронта и быстроты их изменения. Предлагаемый регулятор мощности нагревателя содержит зону нечувствительности, равную зоне, в которой отсутствует наблюдаемость объекта управления. Следует также отметить, что в ходе процесса выращивания может возникать контакт периферийных частей фронта кристаллизации со стенкой тигля. Причина этого заключается в неравномерности теплового поля, создаваемого нагревателем. Наиболее эффективно развитие (увеличение площади) такого контакта может быть предотвращено повышением скорости вытягивания кристалла, вызывающим мгновенное падение уровня расплава в тигле и его уход из зоны контакта. Исходя из указанных особенностей процесса и того, что  $e = \dot{W}_{\text{real}}$  –  $-\dot{W}_{\text{prog}}$ , был реализован следующий алгоритм автоматического управления одновременно по каналам мощности нагревателя и скорости вытягивания кристалла:

$$\Delta P = \begin{cases} 0, & \text{IF}(e_1 < e < e_2) \\ + p_{1(\text{PID})}, & \text{IF}(e > e_2) \\ - p_{2(\text{PID})}, & \text{IF}(e < e_1) \end{cases},$$
(7)  
$$v = \begin{cases} v_0, & \text{IF}(e < e_{\text{contact}}) \\ v_{\text{contact}}, & \text{IF}(e > e_{\text{contact}}) \end{cases},$$

где  $\Delta P$  — изменение мощности нагревателя на каждом такте управления  $e_1$  и  $e_2$  — пределы зон нечувствительности регулятора для положительной и отрицательной ошибки,  $p_{1(\text{PID})}$  и  $p_{2(\text{PID})}$  — величины изменения мощности нагрева, осуществляемые ПИД-регулятором при положительной и отрицательной ошибке, IF — логическая функция выполнения условия,  $v_{\text{contact}}$  — скорость вытягивания кристалла при детектировании контакта кристалла со стенкой тигля, сопровождающееся уве-



**Рис. 5.** Установка серии "НИКА-М" для выращивания слитков сапфира методом Киропулоса, оснащенная системой управления процессом роста с обратной связью.

личением ошибки порогового значения  $e_{\text{contact}}$ . Заметим, что для расчета опорного значения согласно (3)–(6) необходимо найти форму кристалла r(L). В [16] показано, что для решения этой задачи можно с необходимой для управления степенью точности ограничиться рассмотрением только процесса массопереноса в гидростатическом приближении.

На рис. 5 показана одна из установок серии "НИКА-М" для выращивания слитков сапфира методом Киропулоса, на которой успешно применяется система управления с обратной связью [15]. Контроль процесса роста в автоматическом режиме с обратной связью стал возможен благодаря новой



**Рис. 6.** Расчетная (штриховая линия) и реальная формы кристалла, полученного в автоматическом режиме выращивания.

системе динамического измерения всех сил, действующих на растущий кристалл и водоохлаждаемый шток. Программное обеспечение позволяет устранить шум, связанный с движением воды по штоку и другими помехами, и выделить полезный сигнал с устройства измерения сил.

На рис. 6 представлены расчетная (штриховая линия) и реальная формы кристалла, полученного в автоматическом режиме выращивания.

#### выводы

Для установок выращивания кристаллов методами Чохральского и Степанова разработан адаптивный унифицированный регулятор, который программно переключается на соответствующий метод выращивания. Коэффициенты настройки регулятора автоматически устанавливаются в ходе процесса роста. При изменении разности производной программной силы и производной силы, измеряемой датчиком выше установленных пределов, регулятор автоматически переключается на релейный регулятор и возвращается на основной тип регулирования, после того как величина контролируемого разбаланса войдет в установленный коридор.

Для установки выращивания кристаллов методом Киропулоса создан адаптивный регулятор, учитывающий, что объект управления в силу специфики метода может быть не наблюдаем с помощью датчика веса в достаточно широких диапазонах. В связи с этим предложен и реализован специальный алгоритм управления по двум каналам: скорости подъема кристалла и мощности нагрева. В зоне наблюдаемости управление осуществляется по каналу мощности нагрева. В зоне отсутствия наблюдаемости – по каналу скорости или по двум каналам.

Адаптивные системы управления применяются на оборудовании роста кристаллов, выпускаемых Экспериментальным заводом научного приборостроения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bardsley W., Green G.W., Holliday C.H., Hurle D.T.J. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 16. P. 277.
- 2. Zinnec A.E., Novis B.E., Brandle C.D. // J. Cryst. Growth. 1973. V. 19. P. 187.
- Kimoto T., Wachi A., Sacurai S., Mikami M. // Trans. Soc. Instrum. Contr. Eng. 1973. V. 48. Iss. 6. P. 595.
- Лейбович В.С., Сухарев В.А., Шушков В.М., Федоров В.А. // Приборы и системы управления. 1975. № 5. С. 7.
- 5. Лейбович В.С. // Рост кристаллов. 1986. Т. 15. С. 143.
- Satch B.T., Inui J., Iwamoto H. // Fujitsu Sci. Tech. J. 1976. V. 3. P. 624.
- Kurlov V.N., Rossolenko S.N. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 3–4. P. 417.
- Winklera J., Neubertb M., Rudolphc J. // Acta Phys. Polonica A. 2013. V. 124. № 2. P. 181.
- 9. *Sahanskiy S.P.* // J. Sib. Fed. Univ. Eng. Technol. 2014. V. 7. № 1. P. 20.
- Borodin A.V., Frantsev D.N. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 275. P. 2089.
- Францев Д.Н. Адаптивная система управления процессами роста кристаллов для методов Степанова и Чохральского: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01. М.: ИФТТ РАН, 2009. 163 с.
- Бородин А.В. Процессы кристаллизации и формообразования профилированных изделий из монокристаллов сапфира и разработка новых технологий их получения: Дис. ... д-ра тех. наук: 05.16.09. М.: МИСиС, 2010. 269 с.
- 13. Borodin A.V., Borodin V.A., Zhdanov A.V. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198–199. P. 220.
- Егупов Н.Д. Методы классической и современной теории автоматического управления М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 2000. Т. 1. 748 с.
- 15. Бородин А.В., Бородин В.А., Смирнов К.Н., Ширяев Д.Б., Францев Д.Н., Юдин М.В. // Научное приборостроение. 2014. Т. 24. № 3. С. 92.
- 16. Singh G., Ghosh B., Deshpande R.Y. // Kristall Technik. 1981. V. 16. P. 1239.

# Adaptive Automated Control Systems for Growing Single Crystals by Czochralski, Stepanov (EFG) and Kyropoulos Methods Using a Weight Sensor

A. V. Borodin<sup>1, \*</sup>, V. A. Borodin<sup>1, \*</sup>, D. N. Frantsev<sup>2, \*\*</sup>, M. V. Yudin<sup>2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Experimental Factory of Scientific Engineering with the Special Design Bureau RAS, Chernogolovka, 142432 Russia <sup>2</sup>Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

\*e-mail: bor@ezan.ac.ru

\*\*e-mail: faramir@ezan.ac.ru

The results of the creation of adaptive control systems for growing single crystals of oxides and sapphire by Czochralski, Stepanov (EFG – edge-defined film-fed growth) and Kyropoulos methods using weight sensors are summarized. The developed adaptive automated control systems for these growing methods are used in crystal growth units produced by the Experimental Factory of Scientific Engineering with the Special Design Bureau RAS for industrial application and research.

Keywords: crystal growth, process control, adaptive system, automatic control, equipment, feedback.

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, 2022, № 1, с. 102–106

УДК 538.915

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫХ ДИОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

© 2022 г. К. П. Пчелинцев<sup>*a*, \*</sup>, Н. А. Ветрова<sup>*a*, \*\*</sup>, В. Д. Шашурин<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005 Россия \*e-mail: pkp@bmstu.ru \*\*e-mail: vetrova@bmstu.ru Поступила в редакцию 31.05.2021 г. После доработки 20.06.2021 г. Принята к публикации 30.06.2021 г.

Приборы на основе наноразмерных нелинейных элементов с поперечным транспортом носителей заряда широко применяются в различных современных радиоэлектронных системах. Однако в настоящее время не разработан оптимальный (с точки зрения временной сложности и точности) подход для прогнозирования эксплуатационных параметров с учетом временно́го фактора и внешнего воздействия подобных устройств. В данной работе авторами предложен вариант решения задачи моделирования деградации гетероструктурных наноэлектронных приборов с поперечным транспортом носителей заряда на основе искусственной нейронной сети прямого распространения. Использование нейросетевых подходов при моделировании резонансно-туннельных диодов позволяет значительно (на несколько порядков) повысить быстродействие таких моделей. Обучение разработанной искусственной нейронной сети данными, полученными в рамках испытаний на надежность низкоразмерных полупроводниковых гетероструктурных диодов, позволяет в несколько раз повысить точность модели за счет учета влияния технологических погрешностей (возникающих при производстве), а также различных деградационных изменений (протекающих с течением времени и под воздействием внешних факторов в процессе эксплуатации резонансно-туннельных диодов).

**Ключевые слова:** гетероструктуры, терагерцовый диапазон, осциллятор, полупроводниковые эпитаксиальные слои, беспроводная связь, наноэлектроника, резонансно-туннельный диод, математическое моделирование, искусственные нейронные сети, персептрон, деградация.

DOI: 10.31857/S1028096022010137

#### введение

В настоящее время в современных радиоэлектронных системах в качестве нелинейного элемента широко применяется резонансно-туннельный диод (РТД). При изменении параметров слоев гетероструктуры РТД можно осуществлять управление формой вольтамперной характеристики, создавая диод, оптимальный для различных устройств [1], к примеру, осцилляторов [2] или смесителей [3] терагерцового диапазона. Однако на сегодняшний день является нерешенной задача обеспечения требуемого уровня надежности РТД при стабильном технологическом процессе изготовления [4]. Причиной сложившейся ситуации является отсутствие адекватных моделей деградации гетероструктурных устройств. При разработке подобных моделей необходимо выявить основные деградационные механизмы,

определить энергию активации и коэффициенты диффузии соответствующих процессов [5, 6]. Кроме того, в погрешность моделей неизбежно "закладываются" ошибки вычисления эмпирических поправочных коэффициентов комбинированных расчетно-экспериментальных моделей токопереноса [7, 8]. Достижимость высокого уровня точности и достоверности таких деградационных моделей, построенных на традиционных подходах, вызывает очевидные сомнения.

Авторами предложено использование искусственной нейронной сети (ИНС) [9, 10] для аппроксимации сложных, в том числе скрытых, функциональных зависимостей эксплуатационных характеристик РТД от конструкторско-технологических параметров с учетом временно́го фактора и внешнего воздействия.



**Рис. 1.** Результаты моделирования: 1 - Зависимость $усредненной ошибки обучения <math>\sigma$  от числа нейронов на скрытом слое N, 2 - Зависимость времени обучения нейронной сети <math>t от числа нейронов на скрытом слое N.

## МЕТОДИКА

В общем случае искусственная нейронная сеть представляет собой систему соединенных и взаимосвязанных элементарных нелинейных вычислительных блоков, называемых нейронами. В соответствии с обобшенной аппроксимационной теоремой, с помощью линейных операций и каскадного соединения нелинейных элементов может быть установлена с заданной точностью и аппроксимирована любая непрерывная функциональная зависимость [11, 12]. Первым шагом при разработке ИНС является выбор структуры. Структурой или же топологией нейронной сети называют схему, описывающую модель соединения нейронов между собой. Авторами предложено использование многослойного персептрона, в качестве нелинейной функции активации подтверждена эффективность использования гиперболического тангенса.

В рамках решения задачи моделирования деградации РТД, в качестве конструкторско-технологических параметров выделены толщины гетерослоев, формирующих барьеры и яму, внешнее воздействие рассмотрено как повышение температуры в течение заданного времени. Соответственно, аппроксимируемая функциональная зависимость может быть формализована следующим образом:

$$J = F(d_w, d_b, T, t, V)$$

где  $d_w$  — толщина слоя, формирующего потенциальную яму;  $d_b$  — толщины слоев, формирующих потенциальные барьеры; T — величина температуры; t — длительность температурного воздействия; V — значения приложенного напряжения.

Число нейронов на входном слое определено числом независимых параметров аппроксимируемой характеристики РТД. На выходе сети один нейрон, принимающий значение плотности тока.

Значительное внимание при разработке нейронной сети было уделено выбору метода обучения нейронной сети. С математической точки зрения обучение ИНС представляет собой решение многопараметрической нелинейной оптимизационной задачи. Именно в процессе обучения нейронная сеть способна выявить и обобщить функциональную зависимость между входными и выходными данными. Обобщающая способность является важнейшим свойством ИНС. позволяющим модели отражать исходные данные в искомые результаты на всем множестве данных, а не только в тренировочных примерах. В качестве критерия выбора оптимального метода обучения использовано время обучения сети. Исследования. проведенные авторами на модельных структурах, показали, что алгоритм Левенберга-Марквардта является наиболее быстродействующим методом обучения ИНС. При оценке быстродействия алгоритмов обучения в качестве критерия их остановки принималось достижение заданной точности.

В настоящее время не существует универсального метода, используемого для определения гиперпараметров и структуры ИНС [13, 14]. При разработке нейронной сети проведены исследования влияния числа нейронов на скрытом слое на время и точность обучения. В качестве критерия при оценке точности выбрана ошибка обучения (величина расхождения прогнозируемого значения, полученного на выходе ИНС, и данными, использованными при формировании обучающей выборки). Анализ полученных результатов позволил получить точечную оценку числа нейронов на скрытом слое. Обобщенные результаты представлены на рис. 1.

Таким образом, в рамках разработки модели деградации РТД с использованием искусственных нейронных сетей, была получена структура сети, определена функция активации, осуществлен выбор числа нейронов на скрытом слое и выбран метод обучения сети, позволяющие с требуемой точностью установить и аппроксимировать искомую функциональную зависимость.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для верификации, разработанной нейросетевой модели выполнено сравнение электрических характеристик прибора на выходе ИНС с результатами, полученными с использованием квантовомеханической модели токопереноса в гетероструктуре GaAs/AlGaAs с учетом времени и внешних факторов. В данной модели с целью учета изменений структуры с течением времени использована диффузионная модель, описывающая дрейф атомов алюминия из барьеров в яму и спейсеры (1). Зависимость коэффициента диффузии алюминия от температуры определена с помощью модели Аррениуса (2). В рамках формализма волновых функций, прозрачность вычислялась как отношение амплитуд волн, падающих и прошедших через моделируемую структуру (3), определяемых из уравнения Шредингера (4), а расчет плотности тока, в рамках формализма Ландауэра, был сведен к интегрированию (5).

Таким образом, численная модель может быть представлена системой интегро-дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial X_{\rm Al}(t)}{\partial t} = D_{\rm Al}(T) \frac{\partial^2 X_{\rm Al}(z)}{\partial z^2},\tag{1}$$

$$D_{\rm Al}(T) = D_0 \exp(-E_{\rm a}/kT), \qquad (2)$$

$$Tr(E) = \frac{|A_{\rm n}|^2}{|A_{\rm l}|^2} \frac{K_{\rm n} m_{\rm l}^*}{K_{\rm n} m_{\rm n}^*},$$
(3)

$$H\Psi = E\Psi,\tag{4}$$

$$J(V,t) = \frac{2m^*ekT}{(2\pi)^2\hbar^3} \int_0^\infty Tr(E) \ln\left(\frac{1+e^{-\frac{E-E_{\rm F}^{\rm L}}{kT}}}{1+e^{-\frac{E-E_{\rm F}^{\rm R}}{kT}}}\right) dE, \quad (5)$$

где Tr(E) — прозрачность моделируемой гетероструктуры, k — постоянная Больцмана, T — температура,  $m^*$  — эффективная масса электрона, e элементарный заряд,  $X_{Al}$  — доля замещения атомов галлия атомами алюминия,  $D_{Al}(T)$  — коэффициент диффузии,  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия активации диффузионного процесса,  $E_F^{L(R)}$  — энергия Ферми в левом (правом) резервуаре, A — амплитуды падающей и прошедшей волны,  $K_i = \sqrt{2m_i^*(E - U_i)}/\hbar$  — волновое число электрона в *i*-ой точке,  $\hbar$  — постоянная планка, E — полная энергия электрона.

При формировании массива обучающих данных параметры были заданы на регулярной сетке. С целью оценки обобщающей способности полученной нейронной сети выборка разделена на две (первая использована для обучения, вторая для оценки ошибки обобщения, полученной при использовании входных данных, не участвовавших в обучении). Зависимости ошибки обучения и обобщения от величины приложенного напряжения представлены на рис. 2.

Итоговая ошибка обучения не превышает 2%, а максимальная ошибка обобщения составляет 2.5%, что позволяет сделать вывод о высокой точности нейросетевой модели. Кроме этого, сравнительный анализ времени вычислений полученной модели и квантовомеханической модели показал, что модель на основе обученной нейронной сети является более эффективной для



**Рис. 2.** Результаты моделирования: *1* – Зависимость ошибки обучения от величины приложенного напряжения, *2* – Зависимость ошибки обобщения от величины приложенного напряжения.

многоитерационных вычислений, так как осуществляет расчеты на несколько порядков быстрее.

В рамках валидации разработанной нейросетевой модели, для обучения использованы экспериментальных измерения ВАХ, соответствующие следующему набору параметров: T = 300, 500, 550,600 K; t = 0, 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21, 28, 60, 72, 110, 145 ч.Следует отметить, что вольтамперная характеристика получена не для всех возможных сочетаний параметров, то есть, фактически область обучения нерегулярна. Результаты моделирования при температурах 550 K и времени нагрева 14 и 21 ч, а также и их сравнение с экспериментальными данными представлены на рис. 3.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о высокой точности аппроксимации с помощью искусственных нейронных сетей нелинейной функциональной зависимости эксплуатационных характеристик РТД от конструкторско-технологических параметров с учетом времени и воздействия внешних факторов, и, как следствие, о перспективности развития нейросетевых методов при моделировании деградации приборов на основе низкоразмерных полупроводниковых гетероструктур.

Показано, что нейронная сеть способна обучиться на основе выборки входных параметров с нерегулярным разбиением. В данный момент авторами ведутся исследования для оценки значимости и требуемого числа параметров, а также количества значений для каждого параметра. Последняя задача особенно важна при обучении ИНС с помощью экспериментальных данных, так как





**Рис. 3.** Результаты моделирования: 1 -экспериментальные данные (T = 550 K, t = 14 ч), 2 - нейросетевая модель (T = 550 K, t = 14 ч), 3 - экспериментальные данные (T = 550 K, t = 28 ч), 4 - нейросетевая модель (T = 550 K, t = 28 ч).

изготовление и испытания низкоразмерных полупроводниковых структур требует значительных финансовых затрат.

Анализ результатов, полученных с использованием ИНС, обученной на основе экспериментальных данных, позволяет сделать вывод о возможности учета совокупного влияния технологических погрешностей и различных деградационных изменений. Что обеспечивает перспективность подобного подхода для решения прикладных задач проектирования современных радиоэлектронных приборов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлено использование современного нейросетевого подхода к моделированию характеристик РТД и их изменения с течением времени под воздействием внешних факторов. Разработанная модель на основе ИНС прямого распространения способна с высокой точностью оценить электрические характеристики РТД, что подтверждено на этапе верификации полученной нейросетевой модели численной квантовомеханической моделью (максимальная ошибка обучения не превышает 2%, а ошибка обобщения составляет не больше 2.5%). При обучении разработанной ИНС экспериментальными данными предложенная модель учитывает совокупное влияние технологических погрешностей и различных деградационных изменений, протекающих в приборе за время его эксплуатации. Как следствие, нет необходимости ввода дополнительных "поправочных" эмпирических коэффициентов, которые

имеются во всех известных и широко применимых на сегодняшний день феноменологических моделях. Для оценки электрических параметров РТД с помощью, представленной нейросетевой модели требуется выделение значительно меньшего объема вычислительных ресурсов в сравнении с комбинированными квантовомеханическими моделями, что делает ее использование привлекательным для итерационного решения оптимизационной задачи обеспечения требуемого уровня надежности РТД.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang J., Al-Khalidi A., Zhang C., Ofiare A., Wang L., Wasige E., Figueiredo J.M.L. // 10th UK-Europe-China Workshop on Millimetre Waves and Terahertz Technologies. 2017. 1–4. https://doi.org/10.1109/UCMMT.2017.8068497
- Kasagi K., Suzuki S., Asada M. // J. Applied Physics. 2019. V. 125. № 15. P. 151601. https://doi.org/10.1063/1.5051007
- Yang F. // J. Computational and Theoretical Nanoscience. 2017. V. 14. № 4. P. 1766. https://doi.org/10.1166/jctn.2017.6501
- 4. *Baba R., Stevens B.J., Mukai T., Hogg R.A.* // IEEE J. quantum electronic. 2018. V. 54. № 2. P. 21. https://doi.org/10.1109/JQE.2018.2797960
- Soboleva O.S., Yuferev V.S., Podoskin A.A., Pikhtin N.A., Zolotarev V.V., Golovin V.S., Slipchenko S.O. // IEEE Transactions on Electron Devices. 2020. V. 67. № 2. P. 438.
- https://doi.org/10.1109/TED.2019.2960936
- Makeev M.O., Meshkov S.A., Sinyakin V.Yu. // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2017. V. 917. https://doi.org/10.1088/1742-6596/917/9/092004
- Nadar S., Zaknoune M., Wallart X., Coinon C., Emilien P., Ducournau G., Gamand F., Thirault M. // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2017. V. 7. № 6. P. 780. https://doi.org/10.1109/TTHZ.2017.2755503
- 8. *Anantram M.P., Lundstrom M.S., Nikonov D.E.* // Proceedings of the IEEE. 2008. V. 96. № 9. P. 1511. https://doi.org/10.1109/JPROC.2008.927355
- 9. *Schmidhuber J.* // Neural Networks. 2015. V. 61. P. 85. https://doi.org/10.1016/j.neunet.2014.09.003
- Laudani A., Lozito G.M., Fulginei F.R., Salvini A. // Computational Intelligence and Neuroscience. 2015. V. 2015. P. 264. https://doi.org/10.1155/2015/818243
- Dua V. // Computers & Chemical Engineering. 2011.
   V. 35. № 3. P. 545. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2010.06.005
- Jamili E., Dua V. // Computers & Chemical Engineering. 2019. V. 147. P. 107221. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107221
- Vujicic T., Tripo M., Jelena L., Balota A., Sevarac Z. // Central European Conference on Information and Intelligent Systems. 2016. P. 219.
- Gnana Sheela K., Deepa S.N. // Mathematical Problems in Engineering. 2013. V. 6. P. 965. https://doi.org/10.1155/2013/425740

## 106

#### ПЧЕЛИНЦЕВ и др.

## Modeling of Degradation of Resonant-Tunnel Diodes Using Artificial Neural Networks

K. P. Pchelintsev<sup>1, \*</sup>, N. A. Vetrova<sup>1, \*\*</sup>, V. D. Shashurin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia \*e-mail: pkp@bmstu.ru \*\*e-mail: vetrova@bmstu.ru

Devices based on nanoscale nonlinear elements with transverse transport of charge carriers are widely used in various modern radio-electronic systems. However, at present, neither a time-optimal nor an accuracy-optimal approach has been developed for predicting the operating parameters with regard to the time factor and external influences of such devices. In this paper, the authors propose a variant of solving the problem of modeling degradation of a nanoelectronic device with transverse transport of carriers on the basis of an artificial neural network of forward propagation. The use of neural network approaches in the simulation of resonant-tunnel diodes can significantly (by several orders) increase the speed of such models. Training of the developed artificial neural network by the data obtained from the reliability tests of low-dimensional semiconductor heterostructure diodes allows to increase model accuracy by several times by taking into account influence of technological errors (occurring during manufacturing) and various degradation changes (occurring with time and under the influence of external factors during operation of resonant-tunnel diodes).

**Keywords:** heterostructures, terahertz range, oscillator, semiconductor epitaxial layers, wireless communication, nanoelectronics, resonant-tunnel diode, mathematical modelling, artificial neural networks, perseptron, degradation. УДК 548.4,539.214

# МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМИ БАРЬЕРАМИ ПАЙЕРЛСА: ОЦК-МЕТАЛЛЫ, ПОЛУПРОВОДНИКИ И ДРУГИЕ

## © 2022 г. Б. В. Петухов\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,

Москва, 119333 Россия \*e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru Поступила в редакцию 25.05.2021 г. После доработки 11.06.2021 г. Принята к публикации 25.06.2021 г.

Развивается модель динамического взаимодействия дислокаций с примесной подсистемой кристаллов с высоким потенциальным рельефом кристаллической решетки (барьерами Пайерлса). К числу таких материалов относятся металлы с объемно центрированной кубической структурой, полупроводники, керамики и многие другие. Показано, что модификация примесных миграционных барьеров вблизи дислокационного ядра существенно влияет на сегрегацию примесей на движущейся дислокации. Получено аналитическое описание начальной стадии кинетики сегрегации, приводящей к аномалиям дислокационной динамики и предела текучести материалов. Построенная теория динамического взаимодействия дислокаций с примесной подсистемой кристалла учитывает обратное влияние примесей, увлекаемых движущимися дислокациями, на динамику самих дислокаций. Следствиями самосогласованного характера процесса являются: возникновение неустойчивости движения дислокаций в определенном интервале скоростей и иммобилизация дислокаций при напряжениях, значения которых ниже некоторого порога.

**Ключевые слова:** динамика дислокаций, сегрегация примесей, отрицательная скоростная чувствительность, неустойчивые режимы, деформационное старение, аномалии предела текучести, сингулярности активационного объема.

DOI: 10.31857/S1028096022010149

## введение

Влияние примесей на динамику дислокаций существенно модифицирует механические свойства кристаллических материалов и является предметом всестороннего изучения (как экспериментального, так и теоретического) [1–4]. При определенных условиях примеси диффундируют к дислокациям и осаждаются на них, приводя к так называемому "старению". При сравнимых подвижностях дислокаций и примесей нередко возникает нестабильность пластического течения, проявляющаяся в виде скачков на деформационных кривых (эффект Портевена–Ле Шателье [5–7]).

К настоящему времени динамическое взаимодействие примесей с дислокациями хорошо изучено для материалов с ГЦК-структурой кристаллической решетки [8—13], в которых собственный потенциальный рельеф кристаллической решетки (барьеры Пайерлса) низок в сравнении с локальными чужеродными включениями (стопорами). Значительно менее изучена ситуация для

кристаллов с ОЦК-структурой, полупроводников, керамик и других материалов, в которых движение дислокаций контролируется высокими барьерами Пайерлса. Закономерности динамического старения дислокаций, зависящие от механизма их движения, различны для двух указанных типов материалов [14]. Нередко считается, что в ОЦК-металлах, в которых пластическая деформация осуществляется винтовыми дислокациями, их взаимодействием с примесями можно пренебречь. Основанием этому служит то обстоятельство, что винтовые дислокации не создают дальнодействующего поля гидростатического давления, взаимодействующего с центрами дилатации. Однако при этом не учитываются многие другие типы взаимодействий, имеюшие место на межатомной шкале в дислокационных ядрах, например, химической природы. Атомистические расчеты выявляют наличие достаточно большой энергии связи примесей с винтовыми дислокациями. Так, например, в работе [15] методом функционала плотности рассчитывалось взаимодействие примесей водорода с винтовой дислокациПЕТУХОВ



**Рис. 1.** Расположение узлов  $E_1$  с максимальной энергией связи примесных атомов с винтовой дислокацией в  $\alpha$ -Fe.

ей в W в различных позициях, и для наиболее благоприятной позиции получена довольно значительная энергия связи, равная  $256 \pm 32$  МэВ. Шесть таких эквивалентных позиций, обозначаемых  $E_1$ , изображены на рис. 1.

Ключевым вопросом теории динамического деформационного старения материалов является кинетика сегрегации примесей на дислокационных линиях. Однако этот вопрос в имеющихся работах освещается недостаточно последовательно и нередко кинетический закон просто постулируется [13]. Для лучшего понимания явления было бы полезно не постулировать, а вывести кинетический закон из лежащих в основе физических механизмов, хотя бы в рамках упрощенной модели. Развитие соответствующей теории и является целью настоящей работы.

## МОДЕЛЬ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

В изучаемом здесь случае достаточно быстрого движения дислокации оказываются существенными малые масштабы (порядка одного или двух ближайших к ядру) периодов кристаллической решетки. Скачкообразное изменение положения дислокации приводит к перераспределению примесной атмосферы на каждом шаге, кинетика которого зависит от устройства потенциального рельефа, для миграции примесей в окрестности дислокационного ядра. Схематически простейший одномерный вид такого рельефа изображен на рис. 2. Под рассматриваемыми состояниями примесного содержания в ядре и вокруг ядра, как это для наглядности иллюстрируется на рис. 1 тремя состояниями, в действительности могут пониматься любые совокупности эквивалентных ячеек, заполняемые примесями, как, например, на рис. 1.



**Рис.** 2. Схема миграционного рельефа примесей вблизи ядра дислокации. Выделены состояния непосредственно в ядре (*d*), соседние предыдущее (–) и последующее (+) с указанием времен переходов примесей между этими состояниями и объемом кристалла.

Вдали от дислокации миграционный рельеф периодичен, и время то смещения примеси на период решетки имеет невозмущенное значение. В окрестности ядра потенциальный рельеф искажен взаимодействием, так что имеется глубокий минимум, отвечающий наиболее энергетически выгодному расположению примеси относительно дислокации, отмеченный на рис. 2 буквой d. Притяжение к этому положению понижает барьер Е для перехода примеси в него и уменьшает время соответствующего термоактивируемого скачка  $\tau = \tau_* \exp(E/kT) (\tau_* - предэкспоненциаль$ ный фактор, считающийся постоянным) по сравнению со временем обратного перехода  $\tau_1$ или временем миграции вдали от ядра  $\tau_0$ , так что  $\tau \ll \tau_0, \tau_1$ . Существование пониженного барьера *E* для перехода примесей в ядро дислокации по сравнению с барьерами переходов Е<sub>0</sub> в объеме кристалла приводит к необходимости выделения процессов перераспределения примесей вокруг ядра в особый класс и требует отдельного рассмотрения, как это отмечалось в [16]. Похожий подход применялся в работе [17], в которой принималось во внимание только перераспределение примесных атомов водорода между ближайшими междоузлиями при перемещении дислокации в α-Fe.

Так как считается, что дислокации движутся с достаточно большой скоростью *V*, время  $t_a = a/V$ , проводимое в одной долине кристаллического рельефа, в рассматриваемой упрощенной модели предполагается недостаточным для включения в игру примесей из более удаленных узлов кристал-

108
лической решетки. Здесь a — период решетки, V — средняя скорость дислокации. Изучим эволюцию примесного содержания в ядре дислокации, характеризуемого концентрацией  $c_d$  в расчете на один период решетки вдоль дислокационной линии. Введем также обозначение c для концентрации примесей в примыкающих состояниях и  $c_0$  для средней концентрация примесей в объеме кристалла. Особый интерес для дальнейшего рассмотрения представляет поведение на начальной стадии, для которого приведем аналитическое описание.

Запишем уравнение для перераспределения примесных концентраций в течение времени  $t_a$ , когда дислокация покоится в одной из долин кристаллического рельефа в ожидании скачка в следующую долину:

$$\frac{dc_d}{dt} = c(1 - c_d)/\tau.$$
(1)

Правая часть уравнения (1) описывает поток примесей из примыкающих состояний в ядро (*d*) в единицу времени, при этом принимается во внимание, что переходы возможны лишь в незанятые состояния. Уравнение (1) легко решается при начальных условиях  $c_d$  (t = 0) =  $c_{d0}$ , c (t = 0) =  $c_{c0}$ :

$$c_d(t) = \frac{(c_{d0} + c_{c0})(1 - c_0)\exp[(1 - c_{d0} - c_{c0})t/\tau] - c_{c0}}{(1 - c_0)\exp[(1 - c_{d0} - c_{c0})t/\tau] - c_{c0}}.$$
 (2)

# УВЛЕЧЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СТАЦИОНАРНОМ ДВИЖЕНИИ ДИСЛОКАЦИИ

При скачке дислокации через барьер она попадает в новое состояние с невозмущенной концентрацией  $c_0$ , а набранные ею примеси  $c_d(t_a)$  сбрасываются. Примеси, оставленные в покинутой дислокацией долине кристаллического рельефа, стремятся релаксировать к новому положению дислокации. При этом величины примесного содержания, достигнутые на предыдущем шаге к моменту скачка дислокации  $t_a$ , будут играть роль начальных условий для релаксации концентраций на новом этапе  $c_{c0}^{(2)} = c_d^{(1)}(t_a)$ , согласно уравнению (2).

Эволюция кинетических зависимостей  $c_d(t)$  для нескольких последовательных шагов, начиная от "свежей" дислокации, проиллюстрирована на рис. 3. Устанавливающееся при большом количестве переходов дислокации амплитудное значение примесного содержания в ядре  $c_{da}^{s}$  может быть найдено из уравнения (2) при  $t = t_a$  и сравнивающихся последовательных значениях  $c_d(t_a)$ ,



**Рис. 3.** Эволюция содержания примесей в дислокационном ядре для серии 16 переходов на период решетки первоначально "свежей" дислокации при *c*<sub>0</sub> = 0.01.

$$c_{da}^{s} = \frac{(c_{da}^{s} + c_{0})(1 - c_{0})\exp\left[(1 - c_{da}^{s} - c_{0})t_{a}/\tau\right] - c_{da}^{s}}{(1 - c_{0})\exp\left[(1 - c_{da}^{s} - c_{0})t_{a}/\tau\right] - c_{da}^{s}}.$$
(3)

Выражение (3) позволяет рассчитывать зависимость примесного солержания на лислокации от скорости ее движения V, температуры T и других параметров. Возможен также другой вариант кинетики дислокационного старения, а именно, при заданной движущей дислокацию силе (или, эквивалентно, напряжении). В этом случае следует выразить скорость движения дислокации через барьеры в зависимости от движущей силы, например, с помощью термоактивационного закона  $V = V_0 \exp\{-[E_{d0} - \gamma \sigma_{eff}]/kT]\}$ , где  $E_{d0}$  – энергия активации движения дислокации в отсутствие нагрузки,  $\gamma$  – активационный объем,  $\sigma_{\rm eff}$  – эффективное напряжение. В случае, когда среднее расстояние между примесями *a*/*c*<sub>*d*</sub> меньше величины порядка размера кинка  $d_k \sim a(G/\sigma_P)^{1/2}$  [18, 19]  $(G - модуль сдвига, \sigma_{\rm P} - напряжение Пайерлса),$ можно использовать усредненное описание взаимодействия между примесями и дислокациями и характеризовать его некоторым тормозящим напряжением σ<sub>i</sub>, пропорциональным избыточной примесной концентрации:  $\sigma_i = \beta(c_d - c_0)$ . При этом входящее в энергию активации эффективное напряжение имеет вид:  $\sigma_{\rm ef} = \sigma - \beta (c_d - c_0)$ , где σ – внешнее прикладываемое напряжение.

Так как  $\sigma_{eff}$  зависит от времени, следует вычислять среднюю скорость от 0 до  $t_a$ :

$$V_{av} = \frac{1}{t_a} V_0 \int_0^{t_a} dt \exp\left\{-\frac{E_0 - \gamma[\sigma - \beta c_d(t) + \beta c_0]}{kT}\right\} =$$

$$= V_0 \exp\left\{-\frac{E_0 - \gamma(\sigma + \beta c_0)}{kT}\right\} \frac{\tau}{t_a} J(c_{da}^{s}),$$
(4)



**Рис. 4.** Зависимость скорости дислокаций, нормированной на  $V_i = a/\tau$ , от напряжения для трех значений средней концентрации примесей. Значения параметров:  $E/E_0 = 0.5$ ,  $\gamma\beta/kT = 3$ ,  $a_i = V_{d0}a/\tau_* = 1$ .

где 
$$J(c_{da}^{s}) = \int_{c_{0}}^{c_{da}^{s}} \frac{dc_{d}}{(1-c_{d})(-c_{d}+c_{da}^{s}+c_{0})} \exp\left\{-\frac{\gamma\beta c_{d}}{kT}\right\}.$$

Уравнение, связывающее  $c_{da}^{s}$  с напряжением и температурой, следующее из соотношения (4), есть  $\exp\{-(E_{d0} - \gamma \sigma)/kT\} = a/(V_0 \tau)$  или

$$(\gamma/E_{d0})\sigma = 1 - E/E_{d0} - (kT/E_{d0})\ln[J(c_{da}^{s})V_{0}\tau_{*}/a].$$
 (5)

Следует иметь в виду, что  $c_{da}^{s}$  зависит от скорости дислокаций и, следовательно, от напряжения, которое должно находиться самосогласованным образом, приводя к

$$V_{\rm av} = \frac{a}{\tau} \frac{1 - c_{da}^{\rm s} - c_0}{\ln\left\{\left(1 - c_{da}^{\rm s}\right)c_{da}^{\rm s} / \left[(1 - c_0)c_0\right]\right\}}.$$
 (6)

Уравнения (5) и (6) дают параметрическое пред-

ставление силового закона (параметр  $c_{da}^{s}$ ), выражающего зависимость скорости дислокации от напряжения при различных значениях характеристик примесной подсистемы. Этот силовой закон иллюстрируется на рис. 4. Можно видеть, что при высоком напряжении влияние примесей мало, но с понижением напряжения вследствие сегрегации примесей в дислокационном ядре происходит изменение режима движения дислокаций с резким уменьшением их скорости. В некоторой области параметров одному значению напряжения отвечает три значения скорости, как это иллюстрируется на рис. 4. В этой области для одного из решений имеет место "отрицательная скоростная чувствительность", когда скорость дислокации убывает с ростом напряжения. Такое поведение при макроскопических механических испытаниях нередко приводит к нестабильности

пластического течения материалов, называемой эффектом Портевена–Ле Шателье [6–10].

С помощью уравнений (5), (6) можно находить и другие представляющие интерес величины, например, так называемую "скоростную чувствительность"  $d\sigma/dV$ :

$$\frac{d\sigma}{dV} = -\frac{kT}{\gamma} \frac{dJ}{dc_{da}^{s}} \frac{dc_{da}^{s}}{dV} =$$

$$= -\frac{kT}{\gamma} \frac{dJ}{dc_{da}^{s}} \bigg/ \bigg\{ \frac{(dJ/dc_{da}^{s}(1 - c_{da}^{s}c_{0}) - J}{\ln\left\{(1 - c_{da}^{s})c_{da}^{s}[(1 - c_{0})c_{0}]\right\}} - (7)$$

$$- \frac{J\left(1 - c_{da}^{s}c_{0}\right)\left(1 - 2c_{da}^{s}/[(1 - c_{da}^{s}c_{da}^{s})]\right)}{\ln^{2}\left\{(1 - c_{da}^{s})c_{da}^{s}/[(1 - c_{0})c_{0}]\right\}} \bigg\}.$$

## МАКРОПЛАСТИЧНОСТЬ

Будем находить скорость пластического течения  $\dot{\varepsilon}$  с помощью закона Орована  $\dot{\varepsilon} = \rho bV$ , в котором плотность дислокаций  $\rho$  приближенно считается постоянной. Здесь *b* — величина вектора Бюргерса дислокации. Выражая скорость дислокации через  $\dot{\varepsilon}$ , находим зависимость напряжения от скорости деформации и "экспериментальный активационный объем":

$$\gamma_{\exp} = \frac{kT}{d\sigma/d\ln\dot{\varepsilon}} = -\gamma \frac{J}{dJ/dc_{da}^{s} dc_{da}^{s}/d\ln V}.$$
 (8)

Зависимость этой величины от напряжения проиллюстрирована на рис. 5. В широкой области параметров существует пик эффективного активационного объема, в размытом виде соответствующий экспериментально наблюдаемой аномалии.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие примесей в ядре вследствие зацепления примесей за кристаллическую решетку тормозит движение дислокации, приводя к упрочнению материала. Специфика динамического старения дислокаций проявляется при достаточно быстром их движении и обусловлена показанным в настоящей работе наличием особой начальной стадии в кинетике перераспределения примесей вокруг дислокационного ядра. Предсказываемый рост содержания примесей обусловливает различного типа аномалии, которые неоднократно наблюдались в экспериментальных работах во многих материалах: в металлах с ОЦК-структурой Мо, V и др., в разупорядоченных твердых растворах полупроводников, при призматическом скольжении в металлах с ГПУ-структурой Ті, Zr, Ве и интерметаллидах (обзор в [2, 3]). Достаточно большое увеличение содержания примесей в ядрах способно понизить подвижность дислокаций ниже наблюдаемого предела, приводя фактиче-



**Рис. 5.** Аномалия эффективного активационного объема (нормированного на значение в беспримесном материале) при  $c_0 = 0.01$ ,  $\gamma\beta/kT = 2$ .

ски к иммобилизации дислокаций [20] или к охрупчиванию материала [15, 17].

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными результатами исследования являются следующие:

1. Сформулирована модель динамического старения быстро движущихся дислокаций в примесных материалах с высоким кристаллическим рельефом, когда континуальное описание примесных атмосфер неприменимо.

2. Показано наличие стадии динамического старения дислокаций с образованием существенно неравновесного содержания примесей вблизи ядра дислокации.

3. Рассчитаны кинетические закономерности динамического старения дислокаций, обосновано отличающиеся от произвольно постулируемых в классической теории.

4. Показано, что существование стадии первоначального быстрого роста примесного содержания в дислокационном ядре является механизмом аномальной отрицательной скоростной чувствительности пластического течения материалов и наличия пиков в зависимости эффективного активационного объема от напряжения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

**Конфликт интересов:** автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Фридель Ж.* Дислокации. М.: Мир, 1967. 643 с.
- 2. *Messerschmidt U.* Dislocation Dynamics During Plastic Deformation. / Eds Hull R. et al. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Material Science, 2010.
- 3. *Caillard D., Martin J.L.* Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plastisity / Amsterdam etc: Pergamon, 2003.
- 4. *Петухов Б.В.* Динамика дислокаций в кристаллическом рельефе. Дислокационные кинки и пластичность кристаллических материалов. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2016. 385 p.
- Portevin A., Le Chatelier F. // Trans. Am. Soc. St. Tr. 1924. V. 5. P. 457.
- 6. Лебедкин М.А. Самоорганизация и коллективные эффекты при неустойчивой пластической деформации кристаллов. Дис. д-ра физ.-мат. наук: Ин-т физики твердого тела РАН. Черноголовка, 2002. 248 с.
- 7. *Rizzi E., Hähner P.* // Int. J. Plasticity. 2004. V. 20. P. 121. https://doi.org/10.1016/S0749-6419(03)00035-4
- McCormick PG. // Acta Metall. 1972. V. 20. № 3. P. 351.
- https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90028-4
- Van den Beukel A. // Phys. Status Solidi. A. 1975. V. 30. № 1. P. 197. https://doi.org/10.1002/pssa.2210300120
- 10. Ananthakrishna G. // Physics Reports. 2007. V. 440. № 4–6. P. 113. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2006.10.003
- Sills R.B., Cai. W. // Phil. Mag. A. 2016. V. 96. № 10. P. 895.

https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1142677

- William A. Curtin, David L. Olmsted, Louis G. Hector, Jr. // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 875. https://doi.org/10.1038/nmat1765
- 13. *Louat N.* // Scr. Metall. 1981. V. 15. № 11. P. 1167. https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90290-8
- 14. Park S.C., Beckerman L.P., Reed-Hill R.E. // Metallurg. Trans. A. 1983. V. 14. P. 463. https://doi.org/10.1007/BF02644223
- Itakura M., Kaburaki H., Yamaguchi M., Okita T. // Acta. Mater. 2013 V. 61. P. 6857. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.064
- Petukhov B.V. // J. Physics: Conference Series. 2010. V. 240. P. 012012.
- https://doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012012
  17. Gong P., Katzarov I.H., Nutter J., Paxton A.T., Rainforth W.M. // Sci. Reps. 2020. V. 10. Art. 10209. https://doi.org/10.1038/s41598-020-66965-z
- Петухов Б.В. // Физ. мет. и металловед. 1983. Т. 56. № 6. С. 1177.
- Petukhov B.V. // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 234–236.
   P. 177.

https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00188-3

 Bondarenko I.E., Eremenko V.G., Nikitenko V.I., Yakimov E.B. // Phys. Status Solidi. A. 1980. V. 69. № 2. P. 341. https://doi.org/10.1002/pssa.2210600202

## ПЕТУХОВ

# Universal Mechanism of Deformation Aging of Materials with High Crystal Relief: BCC Metals, Semiconductors and Others

# B. V. Petukhov\*

Shubnikov Institute of Crystallography of Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of Russian Academy of Sciences", Moscow, 119333 Russia \*e-mail: petukhov@ns.crys.ras.ru

A model of dynamic interaction of dislocations with impurity subsystem of crystals with a high potential relief of the crystal lattice (Peierls barriers) is developed. Such materials include metals with a body-centered cubic structure, semiconductors, and many others. It is shown that the modification of impurity migration barriers near the dislocation core significantly affects the segregation of impurities on the moving dislocation. An analytical description of the initial stage of segregation kinetics leading to anomalies of dislocation dynamics and yield strength of materials is obtained. The constructed theory of the dynamic interaction of dislocations with the impurity subsystem of the crystal takes into account the inverse effect of impurities entrained by moving dislocations on the dynamics of the dislocations themselves. The consequences of the self-consistent nature of the process are the occurrence of instability of the movement of dislocations in a certain speed range and immobilization of dislocations at stresses with values below a certain threshold.

**Keywords:** dislocation dynamics, segregation of impurities in the dislocation core, synergetics of dislocation and impurity subsystems, plastic flow anomalies.