

7. Kanavin, A. P. Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses / A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov, Yu. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma, & A. Tünnermann // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57. – P. 14698.

8. Afanasiev, Yu. V. Hydrodynamic model for UV laser ablation of polymers / Yu. V. Afanasiev, V. A. Isakov, I. N. Zvestovskaya, B. N. Richkov, F. von Alvensleben, H. Welling // Laser and Particle Beams. – 1999. – Vol. 17, № 4. – P. 585–590.

9. Gamaly, E. G. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics / E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, V. T. Tikhonchuk // Phys. Plasmas. – 20002. – Vol. 9, № 3. – P. 949–957.

10. Овчинников, Е. В. Тонкие пленки фторосодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, В. А. Губанов. – Гродно : ГГАУ, 2007. – 326 с.

A study was carried out of the microhardness of the surface of non-ferrous metals after exposure to defocused laser radiation ($\lambda = 1064$ nm) with a duration of 13 ns and an energy of 85.34 ± 0.54 mJ. The presence of minor areas of melting was established. It has been shown that the Ni sample has the highest microhardness, both before irradiation (360.7 g) and after (477.5 g). The microhardness of the Al sample, after irradiation, increased by 1.2 times. The largest increase in microhardness is observed for the Pb sample (≈ 2 times).

Курьян Николай Николаевич, старший преподаватель кафедры современных технологий программирования факультета математики и информатики, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, kurian90@mail.ru.

Бернацкий Максим Викторович, студент 4-го курса специальности «Физика (научно-педагогическая деятельность)», физико-технического факультета, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, Bernackij_MV_20@student.grsu.by.

Анучин Сергей Николаевич, заведующий лабораториями кафедры теоретической физики и теплотехники, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anuchin_sn@grsu.by.

Научный руководитель – *Ануфрик Славамир Степанович*, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической физики и теплотехники, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродно, Республика Беларусь, anufrick@grsu.by.

УДК 537.323+666.654

Р. С. ЛАТЫПОВ

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗОВО-НЕОДНОРОДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ДВУХСТАДИЙНЫМ СПЕКАНИЕМ

Твердофазным методом в сочетании с методикой двухстадийного спекания синтезирована фазово-неоднородная керамика на основе слоистого кобальтита кальция с различным соотношением кальция и кобальта. Установлено влияние катионного состава керамики на ее электротранспортные и термоэлектрические свойства. Наибольшее значение фактора мощности (P) демонстрирует керамика состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – 0,235 мВт/(м·К²) при температуре 1000 К, что в 2,32 раза превышает фактор мощности термоэлектрической керамики, полученной традиционным твердофазным методом.

Перспективной основой для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, характеризующийся высокими значениями электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, низкой теплопроводностью, а также устойчивостью на воздухе при повышенных температурах [1]. Термоэлектрические характеристики керамики на его основе недостаточно велики для практического применения, однако могут быть улучшены путем допирования или модифицирования $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ [2–4], а также применения специальных методов и методик спекания керамики [5]. Перспективным способом улучшения функциональных (термоэлектрических) характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция является направленноесоздание в ней фазовой неоднородности. Это может быть достигнуто как введением в шихту второй фазы [6; 7], так и самодопированием керамики [8] путем выведения состава исходной шихты за пределы области гомогенности соединения [9; 10].

В данной работе исследовано влияние на термоэлектрические характеристики керамики на основе слоистого кобальтита кальция создание в ней фазовой неоднородности путем варьирования катионного состава.

Исходный кобальтит кальция получали из карбоната кальция CaCO_3 (ч.д.а) и оксида кобальта Co_3O_4 (ч.) по стандартной керамической технологии [4]. Порошки исходных веществ смешивали в заданных стехиометрических соотношениях, прессовали и отжигали на воздухе 12 ч при 1173 К. Затем образцы измельчали, подвергали повторному помолу и прессовали в бруски и спекали 11 ч при 1473 К. При температуре выше 1199 К происходит процесс, описываемый уравнением (1)[9]:



При температуре 1222 К имеет место процесс (2)[10]:



Получаемая при таких условиях керамика является многофазной и низкопроводящей, что обуславливает низкие значения ее функциональных свойств. Ввиду этого керамику дополнительно отжигали на воздухе 8 ч при 973 К, а затем 64 ч – при 1173 К для восстановления ожидаемого фазового состава. Также для сравнения характеристик были получены образцы по классической твердофазной методике [4].

Для измерения электросопротивления из брусков вырезали параллелепипеды, на торцы которых наносились Ag-электроды путём вжигания серебряной пасты при 1073 К. Электросопротивление (ρ) измеряли 4-х контактным методом в направлении, перпендикулярном оси прессования. Коэффициент термо-ЭДС (S) керамики определяли относительно серебра на воздухе в интервале температур 300–1000 К. Значения фактора мощности (P) рассчитывали по уравнению (3):

$$P = S^2 \sigma, \quad (3)$$

где σ – удельная электропроводность, $\sigma = 1/\rho$.

По формуле (4) рассчитывали подвижность носителей заряда:

$$\mu = 331 \cdot \left[\frac{\exp \left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2 \right]}{1 + \exp \left[-5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp \left[5 \left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1 \right) \right]} \right] \quad (4)$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона.

По формуле (5) рассчитывали концентрацию носителей заряда:

$$p = \frac{\sigma}{\mu e}. \quad (5)$$

Для образца $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, до 450 К наблюдался металлический тип проводимости, а после 450 К – полупроводниковый. Уменьшение удельного электросопротивления в интервале температур 350–1000 К составило 1,72 и 1,46 раза для образца, полученного традиционным твердофазным методом, и $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ соответственно. Для образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ до 680 К наблюдался полупроводниковый характер изменения проводимости с ростом температуры, а после 680 К – металлический. В данном случае заметного изменения в значениях удельного сопротивления не наблюдалось. Минимальное значение удельного сопротивления при температуре 1000 К составляло 144,5 мОм·м и отвечало образцу $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, что в 2,7 раза меньше, чем для образца, полученного по традиционной твердофазной методике.

Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС являлись линейными и для всех образцов значения коэффициента термо-ЭДС были положительны (рисунок 1б). Это свидетельствует о том, что основными носителями заряда в образцах являлись «дырки». Максимальное значение коэффициента термо-ЭДС составило 200 мкВ/К и отвечало образцу, полученному по традиционной твердофазной методике.

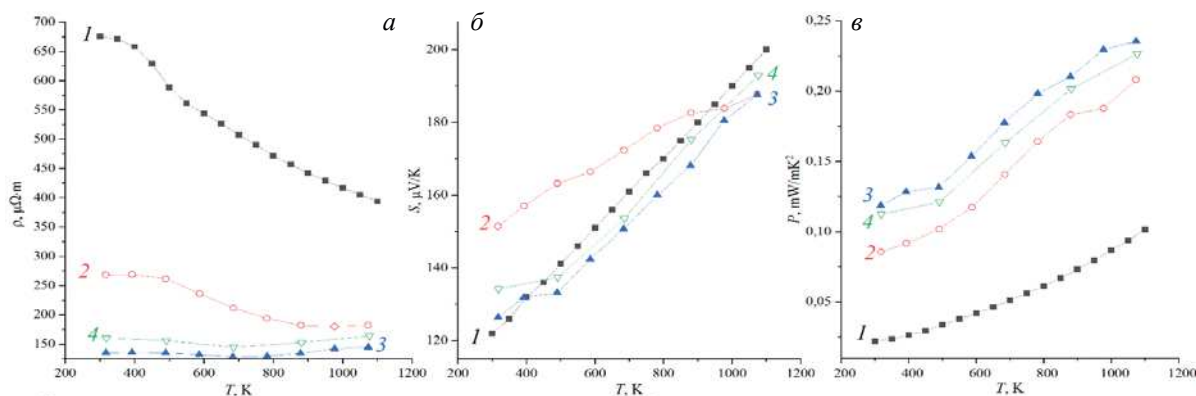


Рисунок 1 – Температурные зависимости удельного электросопротивления (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в), образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ традиц. (1), $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ определяли энергию активации проводимости (рисунок 2а). В низкотемпературной области ($T < 500$ К) значения энергии активации E_A составляли 0,049 и 0,033 – 0,036 для образца, полученного по традиционной методике, и образцов, полученных по методике двухстадийного спекания, соответственно, а в высокотемпературной ($T > 500$ К) энергии активации составляли 0,103, 0,092, 0,055 и 0,057 эВ для образца, полученного по традиционной методике, $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ соответственно.

Из линейных участков зависимостей $\ln p = f(1/T)$ определяли энергию возбуждения носителей заряда (рисунок 2б). Так, энергии возбуждения носителей заряда составили 0,037, 0,064, 0,045, 0,044 эВ для образца, полученного по традиционной методике, $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ соответственно.

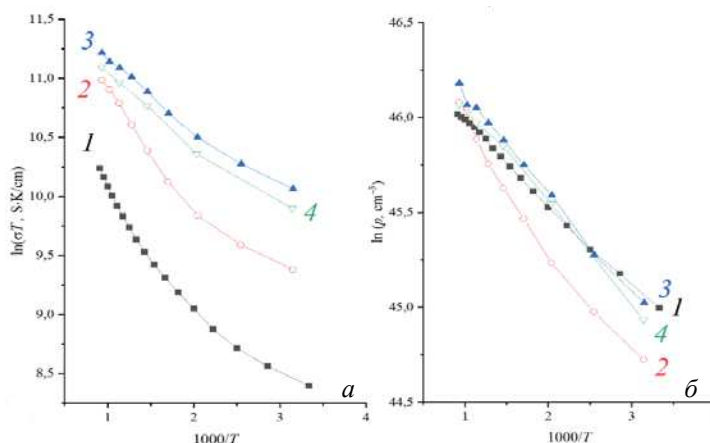


Рисунок 2 – Зависимости $\ln(\sigma T)$ (а) и $\ln p$ (б) от обратной температуры образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ традиц. (1), $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

На рисунке 3 представлены температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) носителей заряда. Общей тенденцией для образцов, полученных по двухстадийной методике спекания, является уменьшение подвижности с ростом температуры, в то время как для образца, полученного по традиционной твердофазной методике, подвижность практически не менялась. Также из этих зависимостей видно, что полученные по двухстадийной методике образцы характеризуются более подвижными носителями заряда.

Из рисунка 3б можно увидеть, что применение двухстадийной методики спекания и варьирования катионной стехиометрии позволяет несколько изменить концентрацию носителей заряда. Наибольшей концентрацией характеризуется образец $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

В результате проведенной работы удалось получить материалы, характеризующиеся повышенными значениями электропроводности и фактора мощности, что согласно расчёт связано с увеличением подвижности носителей заряда.

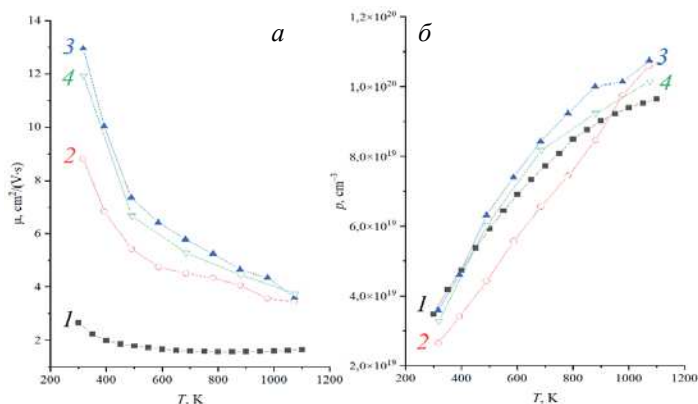


Рисунок 3 – Температурные зависимости подвижности μ (а) и концентрации p (б) носителей заряда образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ традиц. (1), $\text{Ca}_{2,6}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (2), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (3), $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,6}\text{O}_{9+\delta}$ (4)

Список литературы

1. Oxide Thermoelectrics / K. Koumoto [et al.] // Research Signpost. – 2002. – 255 p.
2. Two-step processing of thermoelectric $(\text{Ca}_{0.9}\text{Ag}_{0.1})_3\text{Co}_4\text{O}_9$ /nano-sized Ag composites with high ZT / Z. Shi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 39, № 10. – P. 3088–3093.
3. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / G. Constantinescu [et al.] // Materials. – 2020. – Vol. 13, № 5. – P. 1060.
4. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А. И. Клындюк [и др.] // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 11. – С. 1263–1270.
5. Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties / S. Katsuyama [et al.] // J. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 43, № 10. – P. 3553–3559.
6. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Co}_3\text{O}_4$ composites / F. Delorme [et al.] // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41, № 8. – P. 10038–10043.
7. The effect of ZrO_2 dispersion on the thermoelectric power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ / R. K. Gupta [et al.] // Physica B. – 2016. – Vol. 483. – P. 48–53.
8. Nonstoichiometry and Transport Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0-0.4$) / X.-D. Zhou [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett. – 2009. – Vol. 12, № 2. – P. F1–F3.
9. Woermann E., Muan A. Phase Equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – Vol. 32. – P. 1455–1459.
10. Phase equilibria in Ca–Co–O system / D. Sedmidubsky [et al.] // J. Solid State Chem. – 2012. – Vol. 194. – P. 199–205.

Using a solid-phase method in combination with a two-stage sintering technique, phase-inhomogeneous ceramics based on the layered calcium cobaltite with different ratio of calcium and cobalt was synthesized. The influence of the cationic composition of ceramics on its electrical transport and thermoelectric properties has been established. The highest value of the power factor (P) is demonstrated by ceramics with the composition $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - 0.235 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ at a temperature of 1000 K, which is 2.32 times higher than the power factor of thermoelectric ceramics obtained by the traditional solid-phase method.

Латыпов Роман Салаватович, магистрант, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, latupov@belstu.by.

Научный руководитель – *Клындюк Андрей Иванович*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь, klyndyuk@belstu.by.

УДК 669.295

А. И. МАКАЕВА, А. С. БЕЛЯЕВА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ АЗОТИРОВАНИЮ

В работе проведено исследование трибологических свойств и профилометрии титановых сплавов Ti-6,5Al-2Mo. Сплавы были подвергнуты ионно-плазменному азотированию при различных временных промежутках от 2 до 8 часов при температуре 550 °C в газовой смеси химически чистого азота. В процессе азотирования напряжение смещения, подаваемое на образец, плавно снижалось от –600 В до –500 В. В ходе исследования были проведены измерения твердости для всех образцов с использованием алмазной пирамиды Виккерса. Также были определены трибологические характеристики, такие как коэффициент трения и составлены профилограммы треков износа. Были сделаны изображения поверхности и треков износа. Было обнаружено, что при увеличении времени азотирования появляется нитрид титана, что качественно влияет на механические свойства поверхностных слоев технически важных титановых сплавов, используемых в аэрокосмической промышленности.

Объектом исследования в данной работе являются образцы сплава титана Ti-6.5Al-2Mo. Ионно-плазменное азотирование проводилось при напряжении –600 В с плавным понижением до –500 В при температуре 550 °C в газовой смеси химически чистого азота. Время азотирования для образцов С-2, С-5, С-9 составляет 2, 4, 8 часов соответственно. В ходе исследования были проведены измерения твердости (использовалась алмазная пирамида Виккерса) для всех образцов, трибологические характеристики, такие как коэффициент трения, профилограммы треков износа, сделаны изображения поверхности и треков износа.

Особенности структурно-фазового состояния поверхностных слоев титановых сплавов, в результате азотирования обеспечивают существенную модификацию их физико-механических свойств. Метод газового азотирования обладает рядом недостатков (большая длительность обработки, образование пористых и неравномерных слоев для азотированного Ti) [1]. В настоящее время наиболее эффективно устраняющим данные недостатки методом является ионно-плазменное азотирование, который позволяет улучшать износостойкость и поверхностные характеристики материала без изменения его внутренних свойств [2].