Совет молодых ученых Российской академии наук
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

ТОМ I

Секция 1 «Наноматериалы и нанотехнологии»
Секция 2 «Экспериментальные методы исследования материалов и конструкций»

Москва
27-30 ноября 2018 г.

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 76

Н76 ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ I - М: ООО «Буки Веди», 2018 г., 914 с.
ISBN 978-5-4465-2056-5

Мероприятие проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-08-20135 Г

ISBN 978-5-4465-2056-5



© Коллектив авторов

ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

Совет молодых ученых Российской академии наук

Координационный Совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

СООРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

Российская академия наук

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

ИМЕТ РАН

ФОРУМ ОРГАНИЗОВАН ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

ООО «Фотокор»

Conetech Ltd

ООО «Интелтест»

INTERTECH Corporation

МЕДИАПАРТНЕРЫ

Журнал "Наноиндустрия"

Научно-популярный журнал "Кот Шрёдингера"

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

академик РАН Егоров Михаил Петрович

академик РАН Солнцев Константин Александрович

академик РАН Хохлов Алексей Ремович

академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

Члены программного комитета:

академик РАН Абакумов Глеб Арсентьевич

академик РАН Алфимов Михаил Владимирович

академик РАН Берлин Александр Александрович

академик РАН Иевлев Валентин Михайлович

академик РАН Каблов Евгений Николаевич

академик РАН Музафаров Азиз Мансурович

академик РАН Новоторцев Владимир Михайлович

академик РАН Синяшин Олег Герольдович

академик РАН Чурбанов Михаил Федорович

академик РАН Шевченко Владимир Ярославович

член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович

член-корреспондент РАН Бачурин Сергей Олегович

член-корреспондент РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич

член-корреспондент РАН Громов Сергей Пантелеймонович

член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович

член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович

член-корреспондент РАН Колмаков Алексей Георгиевич

член-корреспондент РАН Комлев Владимир Сергеевич

член-корреспондент РАН Панарин Евгений Федорович

член-корреспондент РАН Пономаренко Сергей Анатольевич

член-корреспондент РАН Озерин Александр Никифорович

член-корреспондент РАН Федюшкин Игорь Леонидович

член-корреспондент РАН Юртов Евгений Васильевич

д.х.н. Буланов Андрей Дмитриевич

д.х.н. Карасик Андрей Анатольевич

д.х.н. Киселев Михаил Григорьевич

д.х.н. Курочкин Илья Николаевич

д.ф-м.н. Люлин Сергей Владимирович

д.х.н. Максимов Антон Львович

д.х.н. Сафиуллин Рустам Лутфуллович

д.х.н. Щербина Анна Анатольевна

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатель:

Севостьянов М.А. – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, зам. председателя СМУ РАН

Демин Д.В. – к.б.н., Институт фундаментальных проблем биологии РАН, зам. председателя СМУ РАН

Кирсанкин А. А. –к.ф.-м.н. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Лысенков А.С. – к.т.н. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Заместитель председателя:

Степанова Е.В. – к.ф.-м.н., Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, уч. секретарь СМУ РАН

Ученый секретарь:

Леонов А.В. –Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Члены организационного комитета:
Андрианов В.Л. – к.и.н. Институт Дальнего Востока РАН

Бажин П.М. – к.т.н. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

Баикин А.С. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Масленникова Т.П. – к.х.н. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Насакина Е.О. – к.т.н. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Прожега М.В. – к.т.н. Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

Просвирнин Д.В. – к.т.н. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Сергиенко К.В. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Татусь Н.А. – к.т.н. Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

Тюрнина Н.Г. – к.х.н. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Тюрнина З.Г. – к.х.н. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Чесноков К.Ю. – Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН, председатель совета молодых учёных УрО РАН

Хватов А.В. –к.х.н. Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН

Секция I

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

ВЛИЯНИЕ ТИПА КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ И ТВЕРДОСТЬ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АМГ6/С60

EFFECT OF TYPE OF CERAMIC PARTICLES ON EFFECTIVENESS OF GAS DYNAMIC SPRAYNING AND HARDNESS OF HYBRID COATING AMG6/C60

Аборкин А.В.[1], Елкин А.И.[1], Паникин А.Е.[1], Евдокимов И.А.[2]

Aborkin A.V., Elkin A.I., Panikin A.E., Evdokimov I.A.

[1] РФ, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, aborkin@vlsu.ru

[2] РФ, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

Композиционные покрытия на основе алюминия [1-5], учитывая их высокую коррозионную стойкость, востребованы в машиностроении при создании заданных функциональных свойств рабочих поверхностей элементов конструкций и деталей машин. Основным недостатком композиционных покрытий на основе алюминия и его сплавов, сдерживающим их более широкое применение, являются низкие износостойкость и механические свойства. Преодоление названного недостатка возможно за счет создания гибридных покрытий на основе нанокристаллической алюминиевой матрицы с двумя или более типами упрочняющих добавок. Использование двух типов (нано- и микроразмерных) упрочняющих частиц, обеспечивает объединение индивидуальных свойств, характерных для каждого из наполнителей. При этом каждая из упрочняющих добавок «работает» на своем уровне. Одним из методов, который может быть использован для получения такого рода порошков, пригодных для газодинамического напыления, является метод механического синтеза в высокоэнергетической планетарной мельнице [6, 7].

Целью данной работы является изучение влияние типа керамических частиц на эффективность газодинамического напыления и твердость гибридных покрытий АМг6+0.3%С60.

Порошок для холодного газодинамического напыления был получен методом механического синтеза в шаровой планетарной мельнице за два технологических передела. На первом переделе был получен нанокомпозиционный порошок АМг6/С60. На втором переделе к полученному нанокомпозиционному порошку добавляли 10, 25, 30, 35, 50, и 70 вес.% α-Al2O3 или AlN (здесь и далее указано содержание керамических частиц в порошке) и продолжали обработку.

В результате были получены порошки, представляющие собой механическую смесь, состоящую из агломератов и частиц Al2O3 или AlN. Агломераты представляют собой частицы нанокомпозиционного матричного материала, содержащего С60 и внедренные в них, а также расположенными на поверхности частицами Al2O3 или AlN.

Полученные порошки напыляли на подложки из листа Ст08кп. Для напыления использовали установку холодного газодинамического напыления ДИМЕТ-404. Режим напыления – стационарный (напыление в точку) при температуре потока воздуха 450°С, расстояние от среза сопла до поверхности подложки 10 мм, время экспозиции 15 секунд. Эффективность напыления покрытия определяли по величине прироста покрытия, которую вычисляли как разность массы подложек до и после холодного газодинамического напыления.

На рис. 1а представлены данные, отражающие влияние типа и массовой доли керамических частиц в порошковой смеси на эффективность холодного газодинамического напыления покрытия.

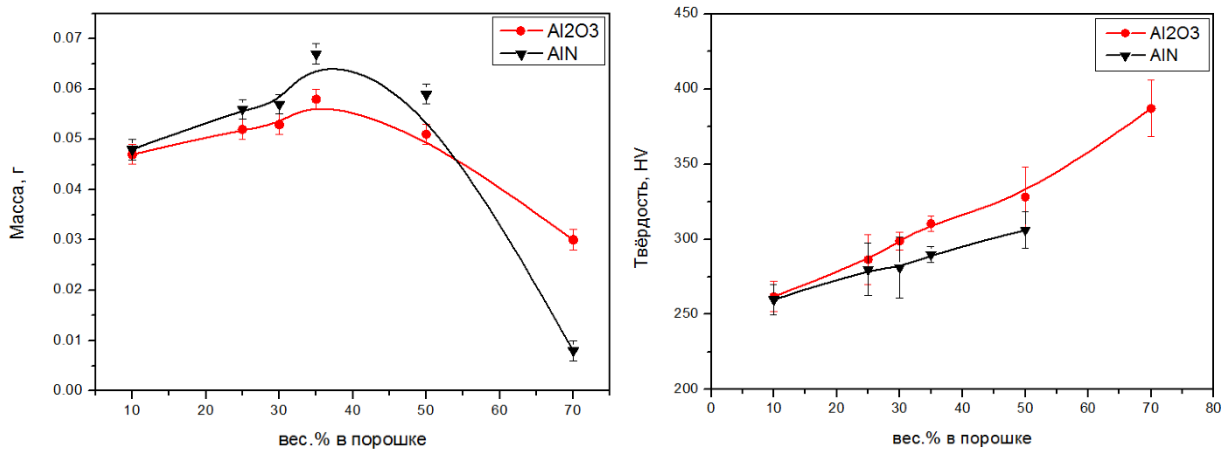


Рис. 1 Влияние типа и массовой доли керамических частиц в порошковой смеси на эффективность холодного газодинамического напыления и твердость покрытия.

Из представленных экспериментальных данных видно, что наличие в порошковой смеси частиц AlN способствует на 7-10% более эффективному росту покрытия по сравнению с Al2O3. Однако, нужно отметить, что использование в качестве керамической добавки частиц Al2O3, позволяет добиться хорошей эффективности напыления порошковых смесей с высоким содержанием керамических частиц (70%). Наибольшая эффективность напыления, в проведенных опытах, в не зависимости от типа керамических частиц, достигается при 30-35 вес.% керамических частиц в порошковой смеси. Дальнейшее увеличение содержания керамических частиц ведет к снижению эффективности холодного газодинамического напыления.

Анализ твердости сформированных покрытий (см. рис. 1б) показывает, что введение в порошок 10-70 вес.% Al2O3 ведет к повышению твердости покрытий с 262 до 387 HV. Твердость покрытий, полученых газодинамическим напылением порошка, содержащего AlN, несколько ниже и изменяется в диапазоне 260-306 HV при 10-50 вес.% AlN.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Alkhimov A.P., Kosarev V.F., Papyrin A.N. Method Cold Gas-Dynamic Deposition // Soviet Physics Doklady. 1990. Vol. 35. No. 12. pp. 1047–1049.
2. Аборкин А.В., Алымов М.И., Архипов В.Е., Хренов Д.С. Формирование гетерогенных порошковых покрытий с двухуровневой микро- и нанокомпозиционной структурой в условиях газодинамического напыления // ДАН, 2018. Т.478. №6. С. 637-641.
3. Aborkin A.V., Sobol'kov A.V., Elkin A.I., Arkhipov V.E. Structural phase composition and effectiveness of gas-dynamic spraying of hybrid coatings based on AlMg2 nanocrystalline matrix reinforced with graphene-like structures and micro-size corundum // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. Vol. 951. 012010.
4. Oryshchenko A.S., Gerashchenkov D.A. Aluminum Matrix Functional Coatings with High Microhardness on the Basis of Al–Sn + Al2O3 Composite Powders Fabricated by Cold Gas Dynamic Spraying // Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Vol. 7. No. 6. pp. 863–867.
5. Shkodkin A., Kashirin A., Klyuev O., Buzdygar T. Metal Particle Deposition Stimulation by Surface Abrasive Treatment in Gas Dynamic Spraying // Journal of Thermal Spray Technology. 2006. Vol. 15. No. 3. pp. 382–386.
6. Аборкин А.В., Евдокимов И.А., Ваганов В.Е., Алымов М.И., Абрамов Д.В., Хорьков К.С. Влияние режима механической активации на морфологию и фазовый состав наноструктурированного композиционного материала Al-2Mg-nC // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5-6. С. 30-36.
7. Аборкин А.В., Алымов М.И., Киреев А.В., Елкин А.И., Собольков А.В. Механически синтезированный композиционный порошок на основе сплава АМг2 с добавками графита: гранулометрический и структурно-фазовый состав // Российские нанотехнологии. 2017. №7-8. С. 30–36.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИЕРАРХИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООКСИДОВ ОТ СОСТАВА

DEPENDENCE OF THE MICROPOROUS STRUCTURE PARAMETERS FOR HIERARCHICAL MATERIALS BASED ON METALLOOXIDE ON THE COMPOSITION

Абрашова Е.В.[1], Мараева Е.В.[1]

PhD. Abrashova E.V., Ph.D. Maraeva E.V.

[1] Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина)», katabr@mail.ru

Материалы на основе металлооксидов долгие годы являются перспективными материалами для создания активных элементов для газочувствительных сенсоов, катализаторов и других функциональных материалов. При этом для иерархических пористых материалов, таких как пленки и порошки, полученные методом золь-гель, имеющих разветвленную поверхность с фрактальной структурой, макро- и микро- свойства материалов во многом определяются как площадью поверхности, так и характером пористой структуры.

Для исследования площади поверхности таких материалов, а также распределения пор по размерам существуют методы, ставшие классическими [1, 2]. В то же время, остается ряд вопросов, связанных с исследованием характера пористости таких квазинеупорядоченных материалов, поиском новых методик таких исследований. Перспективным направлением для создания методики исследования характера структуры фрактальных материалов является исследования фрактальных и мультифрактальных характеристик [3, 4]. В работе [3] при использовании фрактального анализа изображений тонких пленок, полученных методом АСМ, была численно охарактеризована зависимость характера пористости от состава для сложного металлооксидного композита на основе $ZnO - SnO_2 - SiO_2$.

В продолжение исследований в данном направлении в настоящей работе были получены порошковые материалы аналогичного состава, а также на основе диоксида кремния с различной концентрацией гелеобразующего вещества. Синтез материалов осуществлялся методом золь-гель. Методика получения подробно описана в [5]. В качестве прекурсоров для получения оксидов металлов использовались соли соответствующих металлов (хлориды), в качестве источника кремния и гелеобразующего вещества был выбран тетраэтоксисилан(ТЭОС).

Методика измерений. В работе измерения производились с помощью прибора для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии «СОРБИ» модификации «СОРБИ- MS», ЗАО «МЕТА», Новосибирск, принцип действия которого основан на явлении тепловой десорбции инертных газов [6].

Для измерения объема микропор использовался метод STSA (определение внешней удельной поверхности). Сравнительные методы анализа позволяют рассчитать величину поверхности мезопор и макропор, а также выделить вклад адсорбции в объеме микропор [7].

Согласно [2], уравнение изотермы адсорбции в общем виде можно представить, как сумму ряда слагаемых, которые отвечают за протекание разных сорбционных процессов, например, сорбции в микропорах, образование моно- и полимолекулярной адсорбционной пленки на поверхности мезопор и процесса капиллярной конденсации:

$$a(h) = a_{\mu}(h) + S\,\alpha\,(h) + a_{kk}(h) \qquad (1),$$

где $a_{\mu}(h)$ – слагаемое, описывающее сорбцию в микропорах; S – величина поверхности мезопор; $\alpha\,(h)$ – адсорбция на единице поверхности мезопор; $a_{kk}(h)$ – вклад вторичного процесса капиллярной конденсации.

Уже при малых давлениях адсорбтива переменная $a_{\mu}(h)$ превращается в константу, так как происходит полное заполнение объема микропор. Для участка изотермы, где еще не началась капиллярная конденсация

сорбата в объеме мезопор (для адсорбции азота это участок изотермы при h < 0,4), уравнение (1) принимает вид (2):

$$a(h) = V_\mu + S \cdot \alpha(h) \quad (2),$$

где V_μ — объем микропор.

Полученное выражение представляет собой запись сравнительного графика, позволяющего сопоставлять изотерму адсорбции на исследуемом образце *a(h)* с изотермой абсолютных величин адсорбции (отнесенных к единице поверхности, например, к м^2) на эталонном образце $\alpha(h)$ (стандартной изотермой). Сопоставление величин адсорбции проводится при строго одинаковых значениях давления адсорбтива *h*.

На рисунке 1 изображены основные типы сравнительных графиков изотерм адсорбции.

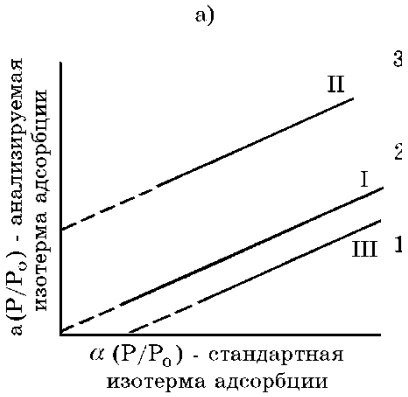


Рис.1 Схематическое изображение трех основных типов сравнительных графиков изотерм адсорбции [2].

По линейному участку сравнительного графика определяют величину отсечки на оси ординат, равную объему микропор V_μ (при введении допущения о плотности адсорбата в объеме микропор), а наклон сравнительного графика позволяет рассчитать величину поверхности мезопор *S*. Если исследуемый образец не содержит микропор (константа *C* уравнения БЭТ ≈ 100 для изотермы сорбции азота) внешний вид графика соответствует типу I. Наличие микропор в образце приводит к сравнительному графику типа II (*C* >> 100, и как уже отмечалось выше, возможны отрицательные значения). Тип III свидетельствует о присутствии на поверхности исследуемого образца центров с пониженным адсорбционным потенциалом (0 < *C* < 100).

Анализ и результаты**.**Все анализирумые образцы проходили предварительную термообработку в станции пробоподготовки SorbiPrep при температуре 150 °C, 40 минут. В качестве газа- адсорбата использовался азот.

На рисунке 2 приведены участки изотерм адсорбции образцов 1 – 4 в диапазоне относительных парциальных давлений газа-адсорбата 0 - 40%.

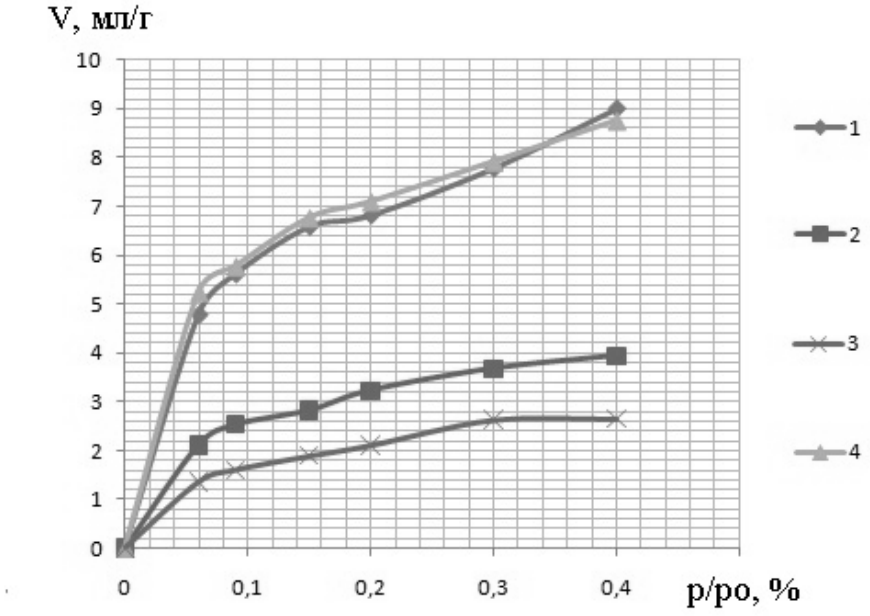


Рис.2 Изотерма адсорбции для образцов 1 – 4.

Для каждого образца была определена удельная (Sуд, м^2/г), внешняя (STSA, м^2/г) поверхность и объём микропор (таблица 1).

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов

Образец	*ТЭОС: растворитель*	*Растворитель*	*Sуд, м^2/г*	*STSA, м^2/г*	*V микропор, см3/г*
1	*1:1*	*Бутанол*	*25*	*28*	*отсутствует*
2	*1:3*	*Бутанол*	*12*	*12*	*отсутствует*
3	*1:9*	*Бутанол*	*8*	*8*	*отсутствует*
4	*1:1*	*Вода*	*26*	*23*	*0,001*

Как видно из рисунка 1 и таблицы 2, схожими характеристиками обладают образцы тип 1 и тип 4. Эти образцы получены из растворов с наибольшей концентрацией диоксида кремния в растворителе (1:1). Увеличение уровня pH от 9 до 12 в растворах, используемых при синтезе образцов данного типа, привело к появлению системы дополнительной системы микропор небольшого объема (1 мм3 на грамм образца), что обуславливает наибольшее значение удельной поверхности в образце 4.

Следующим этапом исследования планируется проведение сравнительного анализа для установления корреляции удельной и внешней поверхности образцов и концентрации допирующих компонентов, в особенности интересны допирующие компоненты с валентностью, отличной от валентности гелеобразующего вещества.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00712 .

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

8. Грег С., Синг К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость// 2-е изд., М: Мир, 1984, 310 с.
9. Гаврилов В. Ю., Физико-химические основы адсорбционного анализа дисперсных и пористых материалов: учебное пособие. – Новосибирск: Изд-во НХТК, 2007. – 67 с.
10. Абрашова Е.В., Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы SnO2-SiO2, полученным золь-гель методом при модификации их оксидом цинка// Известия ЛЭТИ/№ 04, 2014, с. 3-7.

11. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В., Фрактальный анализ АСМ-изображений химически осажденных пленок Cu–Ga–Se. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 4. С. 547-552.
12. Абрашова Е.В., Золь-гель синтез и анализ нанопористых фрактальных композиций на основе системы ZnO-SnO_2-SiO_2 для газочувствительных элементов// Дис. на соискание ученой степени к.т.н. / СПбГЭТУ т "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, 2016 , 156 с.
13. Мараева Е.В., Программное обеспечение для исследования параметров пористой структуры металлооксидных наноматериалов методами тепловой десорбции азота и аргона // Universum: технические науки. – 2016. – № 12 (33). – С. 17-21.
14. Villarroel-Rocha J., Barrera D., Blanco A. A. G., Jalil M. E. R., Sapag K., Importance of the alpha(s)-plot Method in the Characterization of Nanoporous Materials // Adsorption Science & Technology. — 2013. — V. 31, № 2-3. — P. 165-183.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА

STRUCTURAL FEATURES AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANO-DIMENSIONAL BISMUTH FERRITE

Александрова Г.П. [1,2], Сапожников А.Н.[3], Клименков И.В.[4], Богомяков А.С.[5], Прозорова Г.Ф.[1], Сухов Б.Г.[1,2], Овчаренко В.И.[5], Трофимов Б.А.[1]

Aleksandrova G.P., Sapozhnikov A.N., Klimenkov I.V., Bogomyakov A.C., Prozorova G.F., Sukhov B.G., Ovcharenko V.I., Trofimov B.A.

[1] Россия, Иркутский институт химии СО РАН, e-mail: alexa@irioch.irk.ru

[2] Иркутский научный центр СО РАН

[3] Россия, Иркутский институт геохимии СО РАН

[4] Россия, Лимнологический институт СО РАН

[5]Россия, Институт Международный томографический центр СО РАН

Создание и исследование новых функциональных мультиферроидных материалов с перестраиваемыми электрическими и магнитными характеристиками имеет важное значение при разработке научных и технологических основ для создания элементной базы в нанотехнологиях, микроэлектронике и биомедицине. Для кристаллических мультиферроиков характерно существование хотя бы двух из трех параметров порядка: магнитного, электрического или механического. Легированные различными металлами ферриты висмута считаются одними из наиболее исследуемых мультиферроиков, проявляющих комплексные магнитные и электрические свойства, зависящие от структурных особенностей получаемых объектов. Одним из перспективных материалов является наноразмерный феррит висмута, обладающий преимуществами наноструктурированного объекта.

Нами получены экологически безопасным методом золь-гель синтеза нанокомпозиты феррита висмута и ферритов висмута, допированных магнетитом, диспергированные в диэлектрической полисахаридной матрице. При варьировании соотношения катионов Bi/Fe и матрицы созданы образцы с содержанием висмута от 3 до 20%. Структура и свойства объектов установлены при помощи современных физико-химических методов: ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Идентификация наночастиц феррита висмута выполнены на основании данных дифрактограммы, на которой четко дифференцируются аморфное гало арабиногалактана и рефлексы металлоксидной составляющей.

Методами электронной микроскопии изучена морфология нанокомпозитов, определен размер наночастиц феррита висмута, варьирующийся в интервале 20-40 нм и оценено распределение наночастиц по размерам.

Для оценки влияния содержания висмута на магнитные свойства нанокомпозита, ферриты висмута в арабиногалактановой матрице были исследованы на СКВИД магнетометре. Получены температурные зависимости намагниченности образцов в приложенном магнитном поле 15 кЭ и полевые зависимости намагниченности при температуре 5 К и 320 К. Установлено, что все образцы парамагнитны, и при 5 К зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля линейны для всех образцов.

Предварительные исследования нанокомпозитов показали их термическую устойчивость до 300^0С. Измеренная электропроводность образцов, составляющая $4.1 \cdot 10^{-11}$ См/см, снижающаяся на 15% по сравнению с исходной матрицей, позволяет отнести нанокомпозиты к диэлектрикам.

Таким образом, созданы наноструктурированные биокомпозиты с наночастицами феррита висмута, стабилизированными арабиногалактаном. Размеры наночастиц составляют 20-40 нм. Биосовместимые водорастворимые нанокомпозиты термоустойчивы и являются парамагнитными. Ультрадисперсные металлополимерные нанокомпозиты ферриты висмута имеют большой потенциал применения в качестве мультиферроидных систем, а также новых перспективных многоцелевых наноразмерных материалов.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАГНИТОАКТИВНОГО ФЕРРИТА КОБАЛЬТА
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NANOSTRUCTURED MAGNETOACTIVE COBALT FERRITE

Александрова Г.П.[1,2], Сапожников А.Н.[3], Богомяков А.С.[4], Сухов Б.Г.[1,2],
Овчаренко В.И.[4], Трофимов Б.А.[1]

[1] Россия, Иркутский институт химии СО РАН, e-mail: alexa@irioch.irk.ru

[2] Иркутский научный центр СО РАН

[3] Россия, Иркутский институт геохимии СО РАН

[4]Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090

Магнитоупорядоченные вещества охватывают, помимо металлов группы железа и их сплавов, также и сложные оксиды – ферриты, имеющие структуру шпинели. Главнейшей особенностью ферритов является исключительная вариабельность магнитных и механических характеристик [1-3]. Среди различных типов наноматериалов наноразмерные оксиды железа служат наиболее убедительным примером биомедицинского применения [4-5]. Успешное использование нанодисперсных магнитных частиц для биодоставки лекарств или визуализации особенностей биологических объектов на клеточном или даже молекулярном уровне служит доказательством актуальности подобного рода исследований. В последние два десятилетия в большом количестве появились публикации, касающиеся различных аспектов именно нанодисперсных магнитных материалов: их химического синтеза, исследования магнетизма, изучения поверхности и тестирования биологической активности *in vitro* и *in vivo* [6].

Фактически выполнено множество структурных исследований железооксидных частиц, полученных классическим гидролитическим способом. Подобные подходы могут быть применены и к синтезу многообразных ферритов и феррошпинелей, в том числе легированных редкоземельными металлами [3]. Органические полимерные матрицы, применяемые для покрытия частиц, обеспечивающие повышенную биосовместимость препаратов, приводят к получению магнитных частиц с разными размерами и свойствами, физическими, химическими и биологическими [4]. Изменение состава магнитной компоненты, так же как изменение количественного соотношения магнитное ядро - полимерная органическая оболочка позволяет в определенных пределах влиять на их магнитные характеристики.

Работа посвящена развитию экспериментальных подходов к синтезу наноразмерных материалов с магнитоактивной нанофазой ферритов кобальта, диспергированных в полимерной матрице.

В основе гидролитического метода синтеза магнитоактивных нанокомпозитов (НК) лежит образование металлооксидной фазы по реакции соосаждения ионов железа и переходного металла в водном растворе природного полимера. Преимуществом метода гидротермального соосаждения ферритов является синтез в водной среде, контролируемые размеры, узкое размерное распределение, возможность контролирования магнитных свойств, простота масштабирования. Закономерности процесса образования наноразмерных ферритов изучены нами в широком интервале pH среды, концентраций ионов металлов, температуры реакции [7, 8]. В установленных оптимальных условиях (температура 90° С, pH 10) получен широкий ряд стабильных наноструктурированных композитов, содержащих в своем составе высокодисперсную ферритовую нанофазу и высокомолекулярный полисахарид арабиногалактан (АГ). Предлагаемый метод позволяет осуществлять широкое варьирование состава композита за счет дозированного введения прекурсоров, представляющее значительный интерес в дизайне новых магнитоактивных систем. Энергодисперсионный анализ фиксирует наличие в составе НК железа и кобальта и органического полимерного углеводного стабилизатора (рис. 1). Содержание железа (1.9-6.3 %) и кобальта (0.1-2.2 %) в составе композитов, подтвержденное методом атомно-абсорбционной спектроскопии, отвечает задаваемым соотношениям прекурсоров Fe(III) и Co(II), что открывает возможность целенаправленного синтеза частиц заданного химического состава. Реакция синтеза НК реализована и при использовании, наряду с ионами Fe(III) и Co(II), ионов двухвалентного железа Fe(II), в качестве дополнительного прекурсора. В таких образцах общее содержание неорганической магнитоактивной компоненты достигает 9.3 %, что является весьма интересным последствием данного экспериментального подхода, приводящим к созданию нанокомпозитов с магнитной фазой, состоящей из феррита, обогащенного магнетитом до 40%. Во всех исследованных случаях реакция протекает с высоким выходом (94-96 %), а выделенные порошкообразные продукты обладают похожей микроструктурой с однородным гранулометрическим составом (рис. 1).

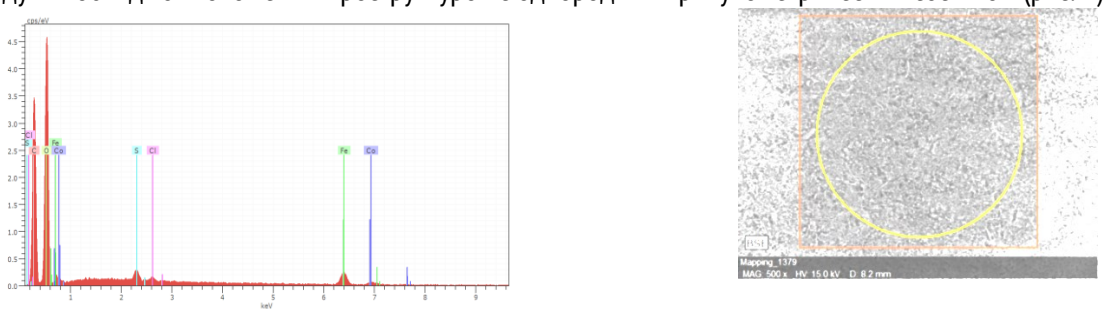


Рис. 1 Вид энергодисперсионного рентгеновского спектра (а) и морфология поверхности (б) нанокомпозита феррита кобальта (5.3 % Fe, 1.1% Co) в матрице арабиногалактана.

Важной особенностью примененного подхода становится получение субстанции с высокой степенью дисперсности наночастиц феррита и долговременное удержание ее в этом состоянии за счет свойств высокомолекулярного стабилизатора. Предполагаемый механизм формирования нанокомпозита заключается в том, что сильно разветвленные макромолекулы полисахарида арабиногалактана, взаимодействуя с поверхностью образующихся *in situ* металлоксидных частиц, стабилизируют их на ранней стадии роста в наноразмерном состоянии. Высокая гидротропная способность матрицы придает НК хорошую растворимость в воде, что имеет важное значение для их практического применения.

Вид УФ-спектров водных растворов НК имеет слаборазрешенный характер и представляет собой широкую интенсивную кривую поглощения в области 200-380 нм со скрытым максимумом при 344 нм, переходящую в плавно ниспадающую линию в видимой области и подтверждает присутствие в составе нанокомпозита вводимых прекурсоров (рис. 2). Величины характеристических частот колебаний связей Fe-O и Co-O в ИК-спектрах (KBr)

нанокомпозитов находятся при 602, 435, 383 $см^{-1}$; наблюдаемая в области 3600-3200 $см^{-1}$ сильная широкая полоса поглощения соответствует валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородными связями; полоса поглощения 1640 $см^{-1}$ средней интенсивности относится к ассоциированным молекулам воды, остальные полосы поглощения принадлежат полимерной матрице (рис. 2).

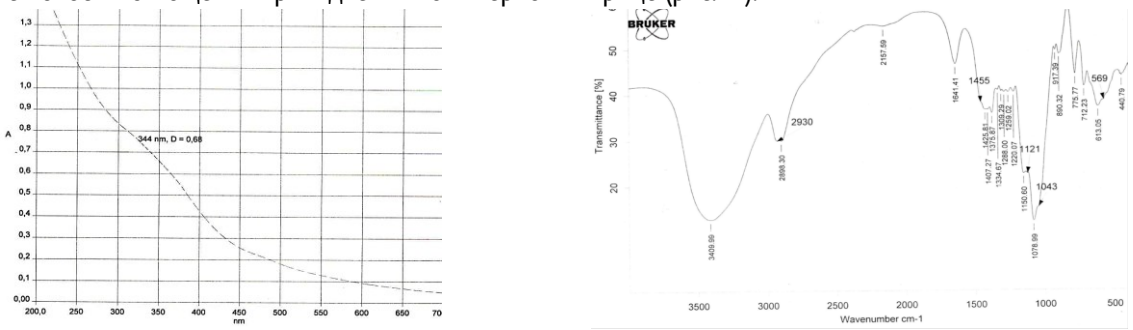


Рис. 2 Электронный и ИК-спектр НК феррита кобальта (5.3 % Fe, 1.1% Co) в матрице АГ.

Двухфазная структура нанокомпозитов подтверждена результатами рентгенофазового анализа (дифрактометр «Bruker D8 ADVANCE») [8], свидетельствующими о формировании в полисахаридной матрице наноразмерных кристаллитов феррита кобальта размером 8-9 нм с параметром элементарной ячейки, близким к таковому для стандартного магнетита. Рис. 3 демонстрирует в интервале углов $2\theta = 28 \div 75°$ наличие аморфного гало арабиногалактана и присутствие нескольких уширенных рефлексов, характерных для дифракционной картины магнетитовых структур.

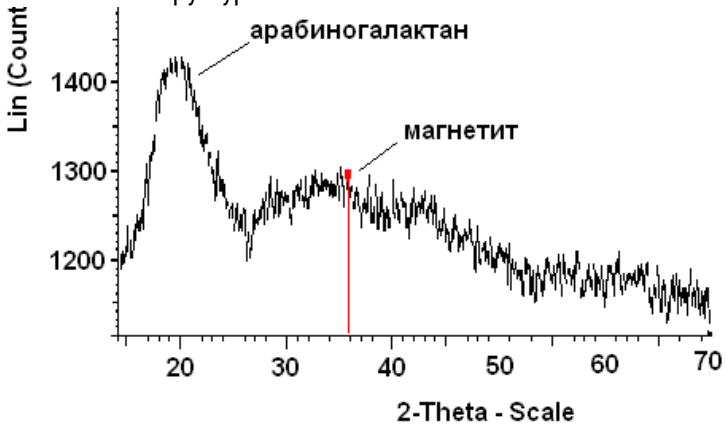
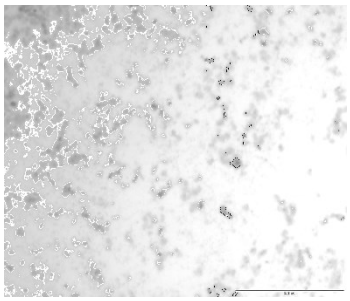


Рис. 3 Типичный вид дифрактограммы нанокомпозитов феррита кобальта в матрице арабиногалактана (3.3% Fe, 2.0 % Co).

Морфология сформированных наночастиц ферритов кобальта определена методом просвечивающей электронной микроскопии. Приводимое изображение характеризует высокодисперсное состояние феррита кобальта как наноразмерное, позволяет установить однородность синтезированных частиц и их округлую сферическую форму, отсутствие анизотропии, а также показывает расположение частиц друг относительно друга (рис. 4). Расстояние между частицами сопоставимо с их диаметром, превышая его в несколько раз. Это подчеркивает, что магнитные частицы пространственно разделены, что можно интерпретировать как наличие покрывающей и отделяющей наночастицы полимерной матрицы. Средний диаметр наночастиц равен 29 нм, они имеют узкое распределение дисперсности: доля частиц с размерами 15-35 нм составляет 91 % (рис. 4).



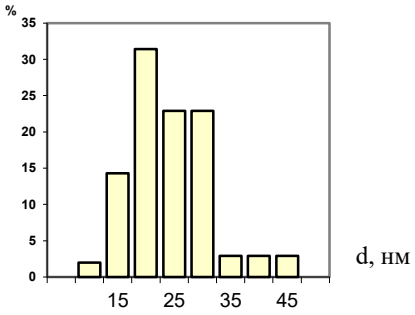
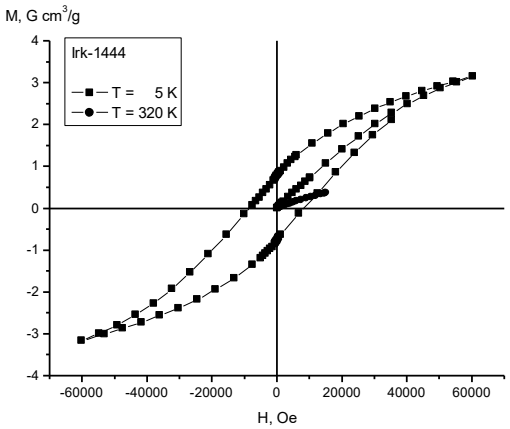
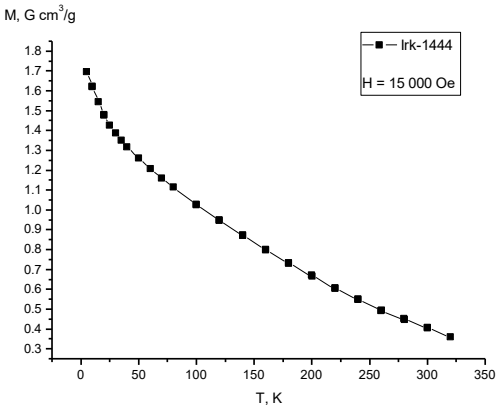


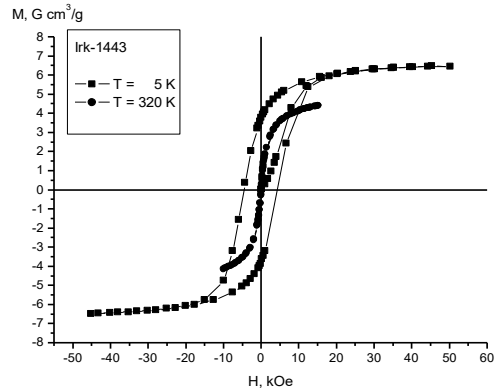
Рис. 4 Микрофото феррита кобальта (ПЭМ) и гистограмма распределения по размерам наночастиц феррита кобальта (5.3 % Fe, 1.1% Co) в матрице арабиногалактана.

Исследование магнитных свойств серии ферритов кобальта с варьируемым составом (1.9-6.3 % Fe и 0.1-2.2 % Co), инкапсулированных в матрицу арабиногалактана, проведено на СКВИД-магнетометре MPMS*XL* фирмы «Quantum Design». Экспериментально показано, что полевые зависимости намагниченности образцов нелинейны от напряженности внешнего магнитного поля при 5 K; для них наблюдается гистерезис (рис. 5), а коэрцитивная сила варьируется в интервале 6-9 кЭ. На рис. 6, 5 приведены температурные зависимости намагниченности двух образцов в приложенном магнитном поле 200 Э или 15 кЭ и типичные полевые зависимости намагниченности при температуре 5 и 320 K. Установлено, что с уменьшением содержания железа в образце значение намагниченности насыщения при 5 K уменьшается. С ростом напряженности магнитного поля в интервале 0 до 15 кЭ (5 K) удельная намагниченность НК образцов возрастает, достигая максимального значения – намагниченности насыщения σ. При отключении внешнего источника образец сохранял остаточную намагниченность $\sigma_{ост}$, для устранения которой требовалась напряженность размагничивающего поля Hc (коэрцитивная сила). Диаметр магнитных кристаллов составляет от 8 до 20 нм либо в изолированных кристаллах, либо в агломерированных кристаллах, образующих более крупные частицы до 45 нм. Поскольку каждый кристалл ферромагнитного материала, присутствующего в коллоиде, намного меньше размера одного домена, он полностью намагничен, и материал представляет собой тогда наномагнетик, состоящий из отдельных доменов.

Сравнение кривых намагниченности для изученных образцов варьирующегося состава показывает их эволюцию, продемонстрированную на рис. 5а, выражающуюся в изменении формы кривых, их наклона, величины коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Существует мнение, что форма экспериментальной кривой намагничивания и удельная намагниченность образцов наномагнетиков определяется размерами кристаллов [9, 10]. Однако разделение воздействия состава образцов и их размеров на форму и параметры кривых намагниченности представляет собой сложную теоретическую задачу.







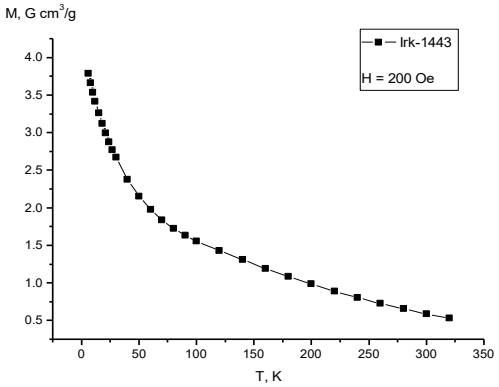


Рис. 5 Намагниченность нанокомпозитов ферритов кобальта в арабиногалактановой матрице а - (4.3 % Fe, 1.9 % Co), б - (6.3% Fe, 0.1% Co) в зависимости от напряженности приложенного магнитного поля при 5 К и 320 К.

Рис. 6Температурная зависимость намагниченности нанокомпозитов феррита кобальта а - (4.3 % Fe, 1.9 % Co), б - (6.3% Fe, 0.1% Co) в арабиногалактановой матрице в приложенном магнитном поле 15 кЭ, 200 Э.

Все изученные нанокомпозиты обнаруживают ферримагнитное поведение в широком интервале температур и характеризуется спадом намагниченности при приближении к 320 К. Такой вид магнитной зависимости характерен для многих ферритов и обусловлен доменной структурой их магнитной фазы и ее перестройкой с повышением температуры [5]. Особенностью магнетизма изученного наноферрита в полном соответствии с существующими воззрениями [9, 10] являются более низкие значения магнитных характеристик по сравнению с наночастицами магнетита, распределенными в той же полисахаридной арабиногалактановой матрице [7-8, 11], поскольку, как правило, фактический магнетизм суспензии мелких кристаллов оксида железа (магнетита), должен быть лучше магнетизма ферритового материала, потому что его намагниченность примерно в 5 раз ниже, чем для Fe_3O_4 [10]. Очевидно, замещение ионов железа ионами кобальта в составе образующихся частиц обеспечивает формирование новой структуры, и, как следствие, изменение магнитных свойств нанокомпозитов. Синтезировнные нанокомпозиты, ключевыми фрагментами которых являются наноразмерные ферритовые наночастицы, равномерно распределенные в полимерной матрице, обладают магнитоактивными свойствами как в низкотемпературной области, так и при комнатной температуре.

Таким образом, нами создан новый тип агрегативно высокоустойчивых наномагнетиков, представляющих собой наночастицы феррита кобальта, диспергированные в матрице арабиногалактана. Применение комплекса спектральных методов позволило установить структурные особенности нового типа наномагнетиков. Специфика синтеза обеспечивает контролируемые размеры и узкое распределение дисперсности формирующихся частиц и обуславливает их долговременную стабильность. Охарактеризованы фундаментальные магнитные свойства

кобальтового феррита арабиногалактана. Найденные зависимости по синтезу нанобиокомпозитов и их магнитных характеристик развивают представления о взаимосвязи основных магнитных свойств вещества с его наноразмерным состоянием, создают предпосылки для создания общей стратегии направленного синтеза нанодисперсных магнетиков с управляемым комплексом свойств на основе природных наностабилизирующих матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционной программы «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей» ИНЦ СО РАН и проекта V.46.4.1 государственного задания НИР Иркутского института химии СО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Трубников И.Л., Зубков А.А. Синтез пленочных материалов на основе ферритов кобальта и никеля. Известия вузов. Естественные науки. 2009. №3. С. 74-78.
2. Шабельская Н.П., Кухарева В.П., Михайличенко С.Н., Шилкина Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К. Особенности синтеза и фазообразование в системе NiO-FeO-Fe_2O_3-Cr_2O_3. Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Технические науки. 2015. 32. С. 91- 99.
3. Башкиров Л. А., Красовская Л. И., Великанова И. А., Полыко Д. Д.. Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов системы $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cu_xO_{19}$. Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2011. №3. С. 43- 49.
4. Urusov A.E., Petrakova A.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B. Application of magnetic nanoparticles in immunoassay. Nanotechnologies in Russia. 2017. №11-12. P. 471-479.
5. Гервальд А.Ю., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Синтез магнитсодержащих полимерных микросфер. Успехи химии. 2010. Т. 79. №3. С. 249-260.
6. Qiao R., Yang C., Gao M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: from preparations to in vivo MRI applications. J. Mater. Chem., 2009. 19. P. 6274-6293.
7. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Медведева С.А., Тьков А.В., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Вакульская Т.И., Тирский В.В., Семенов А.Л., Мартынович Е.Ф., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Синтез наноразмерных частиц с магнитными свойствами для биомедицинских целей. Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № S2. С. 139-142.
8. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Богомяков А.С., Сухов Б.Г., Овчаренко В.И., Трофимов Б.А., Магнитная активность наноструктурированных биополимерных наномагнетиков. Известия РАН, Сер. Хим. 2010. № 12. С. 2261-2265.
9. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R. N., Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. Chem. Rev. 2008. V. 108. № 6. P. 2064-2010.
10. Panda R.N., Gajbhiye N.S., Balaji G.J. Magnetic properties of interacting single domain Fe_3O_4 particles. Journal of alloys and compounds. 2001. V. 326. N. 1–2. P. 50-53.
11. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Сухов Б.Г., Вакульская Т.И., Богомяков А.С., Овчаренко В.И., Трофимов Б.А. Новый тип биополимерных наномагнетиков. Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики. Екатеринбург. 2008. С. 73.

СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛЛУАЗИТА
STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF HALLOYSITE

Алексеева О.В., Родионова А.Н., Носков А.В., Агафонов А.В.
Alekseeva O.V., Rodionova A.N., Noskov A.V., Agafonov A.V.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
avn@isc-ras.ru

Создание многофункциональных гибридных материалов на основе экологически безопасных глинистых минералов для применения в биотехнологии, медицине является актуальной задачей. В этом плане значительный интерес представляет исследование слоистых алюмосиликатов, которые широко распространены в природе, экологически безопасны, обладают уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как развитая удельная поверхность, термическая стабильность, наличие активных центров различной природы. Галлуазит является глинистым минералом подкласса слоистых силикатов, имеющим трубчатую структуру. Особые свойства нанотрубок галлуазита позволяют применять его в фармацевтике и медицине.

Целью настоящей работы является исследование структуры и морфологии галлуазита, получение полимерных композитов этилцеллюлоза/галлуазит с различным содержанием наполнителя и исследование их физико-механических свойств.

Методом низкотемпературной (77K) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e определены текстурные характеристики галлуазита. Морфология алюмосиликата была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе HITACHI TM-1000, оснащенном EDX детектором. Структуру галлуазита и полимерных композитов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов 2θ=2-50 град на дифрактометре ДРОН-2 (излучение CuK_α, λ=0,154 нм).

Исследования, проведенные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота позволили определить удельную поверхность глины (47.4 $м^2/г$), общий объем пор (0.101 $см^3/г$), средний диаметр пор (8.56 нм). Полученные данные свидетельствуют, что порошок галлуазита можно отнести к мезопористым материалам с малым вкладом микропор.

Морфология галлуазита была исследована методом SEM. Выявлено, что доминирующей формой частиц является трубчатая, что согласуется с литературными данными.

Для исследования кристаллической структуры глины был использован метод дифракции рентгеновских лучей. Установлено, что наиболее интенсивные рефлексы соответствуют межплоскостным расстояниям 0.73, 0.45 и 0.36 нм.

Анализ литературных данных показывает, что в последнее время галлуазит широко используется в качестве наполнителя полимеров. Такая модификация приводит к получению полимерных композитов с повышенной термостабильностью, улучшенными механическими и антимикробными свойствами.

В настоящей работе методом механического диспергирования проведена иммобилизация частиц галлуазита в матрице этилцеллюлозы, получены полимерные пленочные композиты. Показано, при допировании полимера галлуазитом улучшаются его прочностные характеристики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-43-370015-р_а).

ИММОБИЛИЗАЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПЭТФ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ
IMMOBILIZATION OF SILICA NANOPARTICLES ON PET TRACK-ETCHED MEMBRANES

Амангельды С.[1], Ph.D. Корольков И.В.[2], к.ф.-м.н. Здоровец М.В.[1,2]
Amangeldy S, Ph.D. Korolkov I.V.[2], Ph.D. Zdorovets M.V.[1,2]
[1] Казахстан, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, sagi 94@mail.ru
[2] Казахстан, Институт ядерной физики, korolkovelf@mail.ru

В настоящее время один из самых актуальных проблем является нехватка чистой, престной воды. Среди методов очистки воды, особое место занимают мембранные процессы, характеризующиеся низкими энергозатратами, высокой селективностью и эффективностью [1]. Мембранная дистилляция (МД) является развивающимся методом очистки воды, требующий развитие ассортимента мембран для удешевления и уменьшения энергозатрат. Основное требование для мембран, пригодных для МД является гидрофобная поверхность. В данной работе для МД использовали полимерные трековые мембраны изготовленные из полиэтилентерафталата (ПЭТФ). Поверхность мембраны была модифицирована с помощью наночастиц кремния для увеличения гидрофобности поверхности.

Для этого сначала синтезировали наночастицы кремния из триэтоксивинилсилана в водной среде при добавлении аммиака в инертной атмосфере. Для контроля размера наночастиц кремния, добавляли лаурилсульфитнатия 0,01-0,05г, который является поверхностно активным веществом (ПАВ), который экстрагировался после синтеза этилацетатом после подкислениядо pH=2. Полученные наночастицы иммобилизировались путем прокачки раствора через поры мембран и последующего УФ-облучения мембран. Полученные мембраны охарактеризовали с помошью определения краевого угла смачивания (КУС), сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), давлением проскока жидкости, и газопроницаемостью (рисунок 1). При этом КУС увеличился с 51 до 125°.

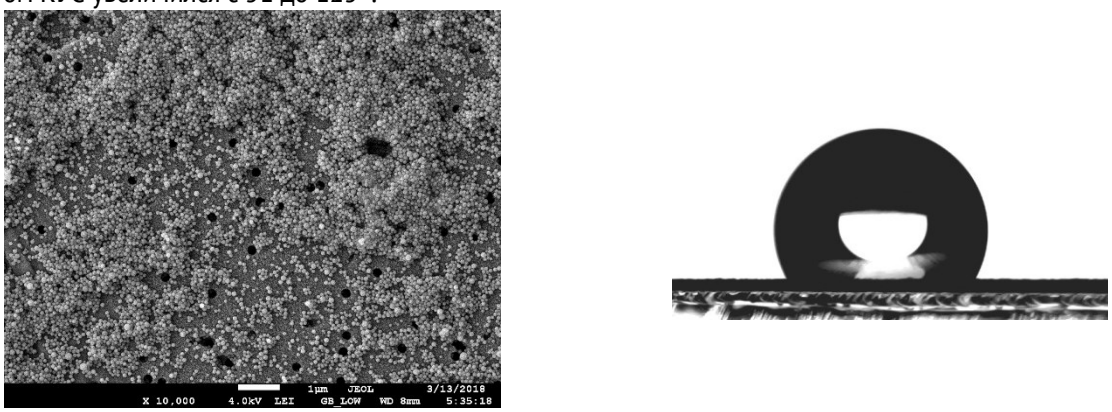


Рис. 1 Электронная микрофотография ПЭТФ ТМ с наночастицами кремния (а) и фотография капли на её поверхности (125°) (б).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. González D, Amigo J, Suárez F., Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination// Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, Vol.80. P. 238–259.

О МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ НАГРЕВА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОРОДНЫХ ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ СФОКУСИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

ABOUT MATHEMATICAL MODELING OF HEATING OF HOMOGENEOUS CONDUCTING MATERIALS SURFACE BY USING FOCUSED ELECTRON BEAM

Амрастанов А.Н.[1], Серегина Е.В.[2], Степович М.А.[1]

Amrastanov A.N., Seregina E.V., Stepovich M.A.

[1] Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, an_amr@mail.ru

[2] Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Калужский филиал, evfs@yandex.ru

При облучении конденсированных сред сфокусированным электронным пучком в месте его падения на мишень выделяется значительная энергия, что может привести к существенному повышению локальной температуры мишени [1-3], а в диэлектрических мишенях – и к существенному накоплению электрического заряда на поверхности мишени, обеспечивающему возникновение электрического поля, препятствующего движению электронов пучка вблизи мишени [4, 5]. В некоторых случаях эти явления необходимо учитывать при проведении количественных исследований. При этом реализовать экспериментальные измерения локальной температуры в микрообъемах мишени с диаметром порядка одного микрометра весьма проблематично. Поэтому важное значение для решения задачи распределения тепла в проводящих материалах приобретает математическое моделирование. Ранее методами математического моделирования нами проведена оценка влияния электронного зонда на изменение температуры при проведении рентгеноспектрального микроанализа [1, 2], а также изучены некоторые особенности нагрева электронным зондом полупроводниковых мишеней [2, 3, 6]. В настоящей работе изложены некоторые результаты таких исследований для металлических объектов и приведены результаты анализа полученных нами данных для всего класса проводящих (полупроводниковых и металлических) мишеней. Рассмотренная математическая модель нагрева поверхности мишени электронным зондом довольно подробно описана в [2, 3]. Она предназначена для расчёта распределения тепла в условиях, близких к вакууму, практически для любых проводящих мишеней и энергиях электронного пучка от единиц килоэлектронвольт до 50 кэВ. Уравнение теплопереноса решено с использованием функции Грина, обсуждены некоторые вопросы, связанные с вычислительной устойчивостью решения.В качестве примера использованного подхода на рис. 1 – рис. 3 приведено рассчитанное распределение нагрева в медной и золотой мишенях (порядковые номера металлов в периодической таблице элементов 29 и 79 соответственно). Здесь $\Delta T(x,y,z) = T(x,y,z) - T_0$ – искомый нагрев мишени при воздействии электронного зонда, T – температура образца в точке (x,y,z) после установления стационарного режима под воздействием электронного пучка, T_0 – температура образца до воздействия электронного пучка. На рис. 1 представлены результаты расчётов для энергии электронов 10 и 20 кэВ при токе зонда 10^{-7} А и $y = 0$. Оси *x* и *y* декартовой прямоугольной системы координат находятся на плоской поверхности мишени (при $z = 0$), ось *z* направлена вглубь мишени.

Полученные результаты, в т.ч. и представленные на рис. 1, показывают, что медная мишень в точке падения электронного зонда с энергией более 10 кэВ на образец нагревается на несколько градусов. Для более лёгких металлических мишеней рассчитанные значения температуры по сравнению с медной мишенью оказались немного ниже – примерно на пару градусов, а для тяжёлых мишеней – примерно в два раза выше. Однако наиболее интересные результаты получились для низких энергий электронов зонда – см. рис. 2. Здесь область рассеяния энергии электронами зонда будет существенно меньше, чем для электронов средних энергий (10-50 кэВ) и, как следствие, плотность выделяемой в мишени энергии будет существенно больше, несмотря на меньшую энергию электронов.

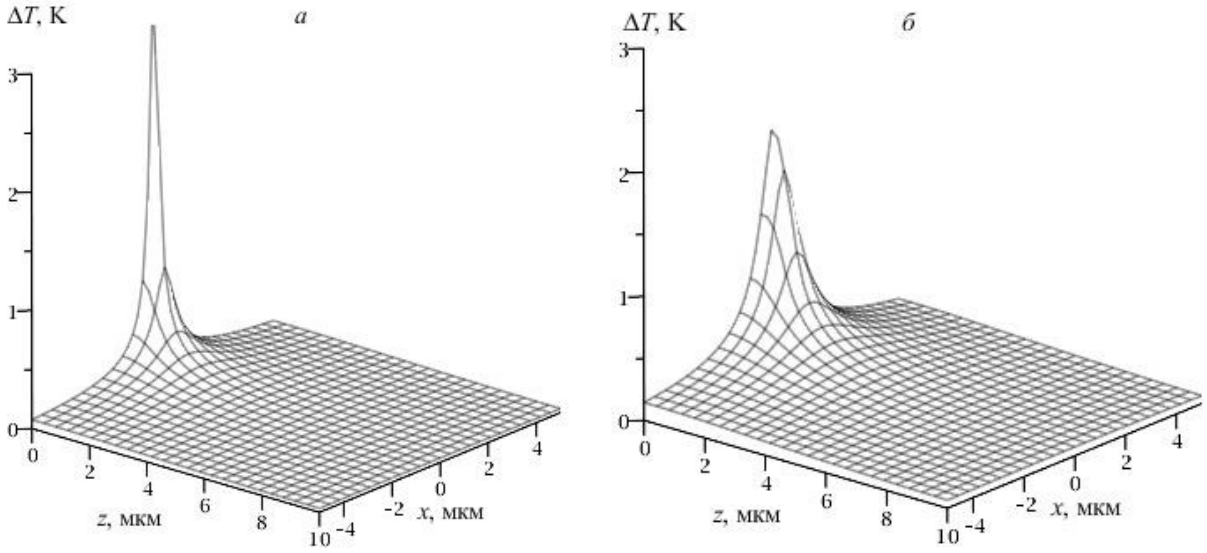


Рис. 1 Рассчитанное распределение температуры $\Delta T(x, y = 0, z)$ в медной мишени. Энергия электронов пучка 10 (а) и 20 (б) кэВ, ток зонда 10^{-7} А.

Для количественной оценки нагрева металлических мишеней также были проведены расчеты зависимостей максимальной температуры в мишенях от энергии первичных электронов с выделением вкладов в суммарные потери энергии поглощенных в мишени и обратно рассеянных (отраженных) электронов. Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 3.

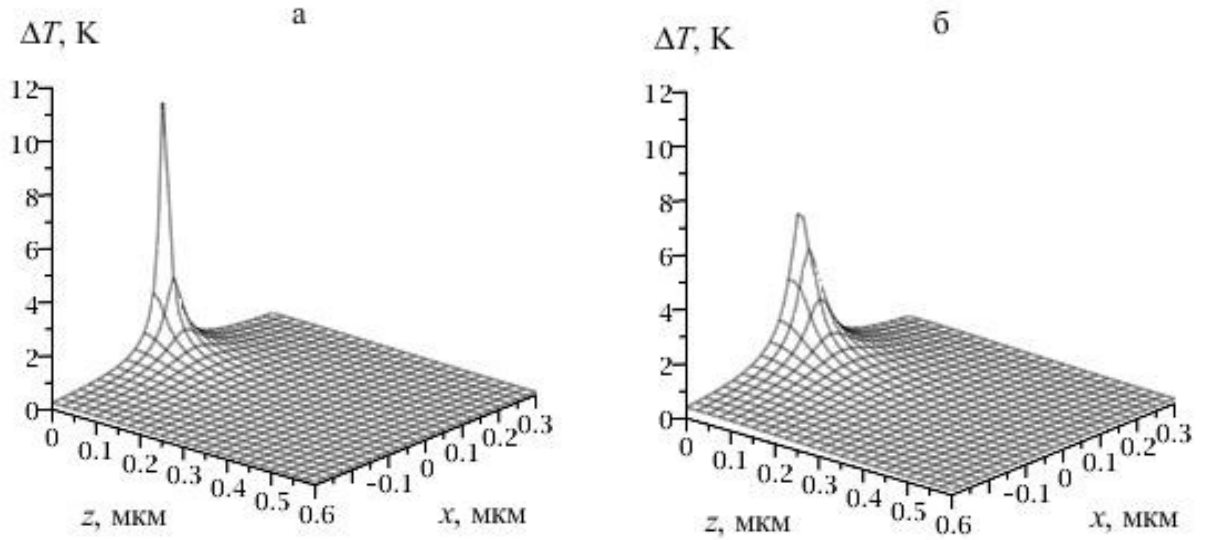


Рис. 2 Результаты моделирования распределений температуры в Cu. Расчеты проведены для энергии электронов пучка 2 (а) и 4 (б) кэВ при токе зонда 10^{-7} А.

Вклад обратно рассеянных электронов в потери энергии пучком электронов для легких металлов и металлов со средними порядковыми номерами был ощутимым, но не определяющим (см. левый рисунок на рис. 3), в то время как для тяжелых металлов при энергиях более примерно 4 кэВ вклад поглощенных в мишени электронов быстро становился пренебрежимо малым, а вклад обратно рассеянных электронов возрастал весьма

существенно, в результате чего на зависимости $\Delta T(E_0)$ появлялась «ступенька», а для более тяжелых металлов и локальный максимум. Так, для золота разность значений ΔT для локального минимума при примерно 3,5 кэВ и локального максимума при примерно 5,3 кэВ составила немногим менее 10 К.

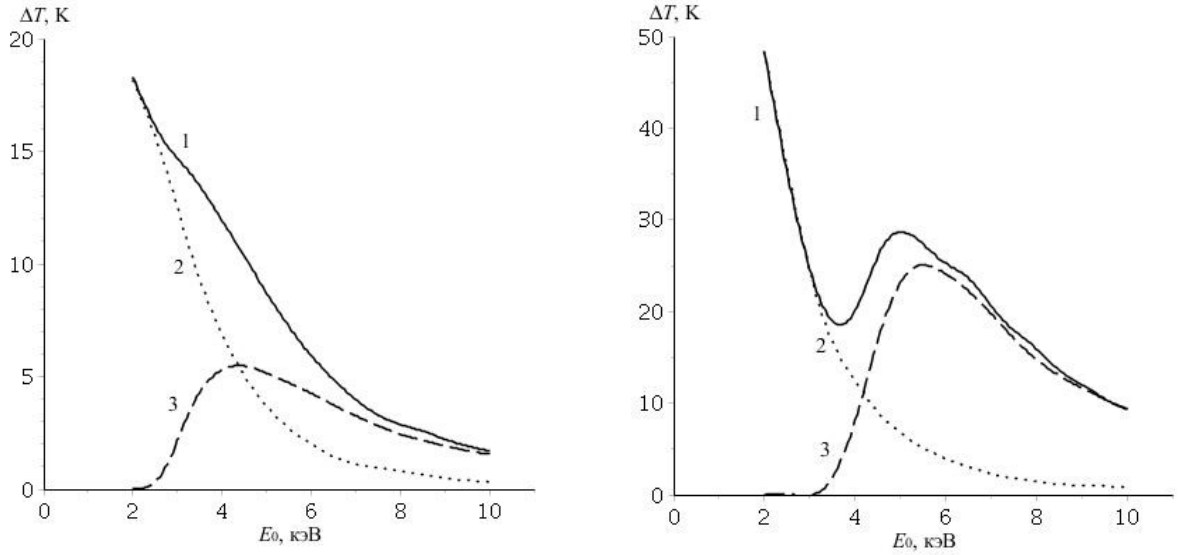


Рис. 3 Результаты моделирования распределений зависимостей максимальной температуры мишеней от энергии первичных электронов E_0 (кривая 1) в Cu (левый рисунок) и Au (правый рисунок). Показан вклад поглощенных в мишени (кривая 2) и отраженных (кривая 3) электронов. Расчеты проводились при токе зонда 10^{-7} А.

Подобные результаты получены и для полупроводниковых мишеней [3, 4, 8], однако для них величины нагрева для легких и тяжелых полупроводников отличались на два порядка – см. рис. 4 и рис. 5, однако характер зависимостей $\Delta T(E_0)$ качественно был подобен результатам, полученным для металлов.

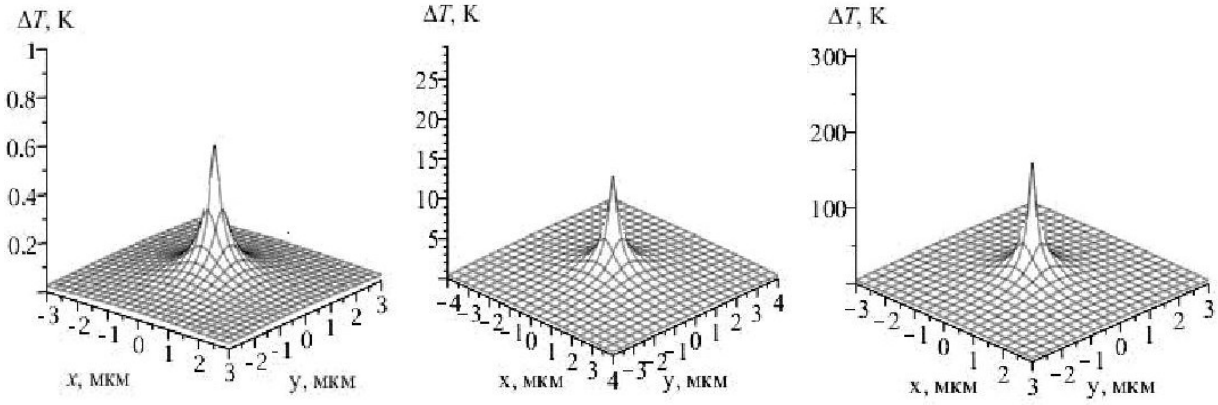


Рис. 4 Результаты моделирования распределений температуры для параметров полупроводников, характерных для монокристаллических Si (левый рисунок), GaAs (средний рисунок) и CdTe (правый рисунок). Расчеты проведены для диаметра электронного зонда $d_b = 0$, энергии электронов зонда 10 кэВ и токе зонда 10^{-7} А.

Вклад в потери энергии поглощенных в мишени электронов для тяжелых полупроводников оказался весьма малым при энергиях, больших 5 кэВ и здесь «ступенька» на зависимости $\Delta T(E_0)$ отсутствовала.

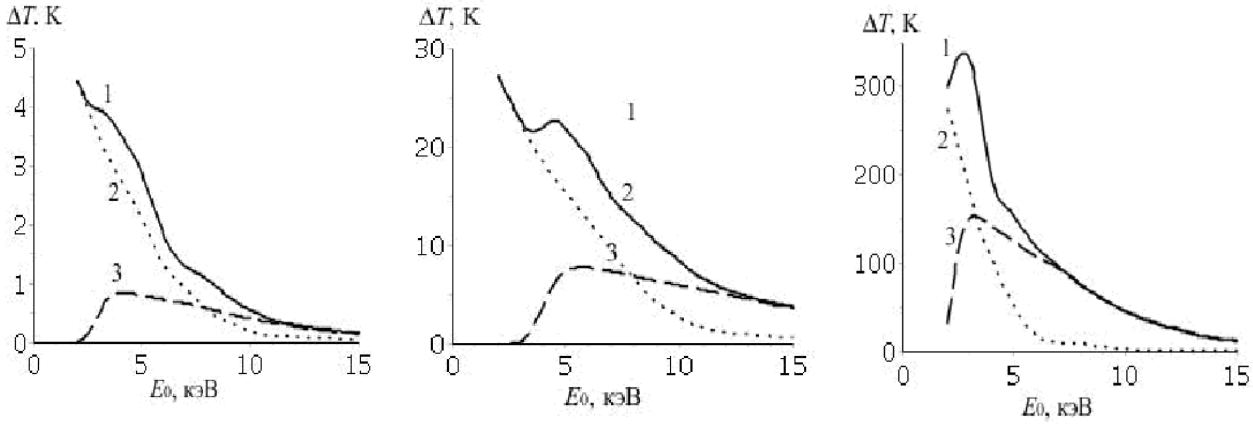


Рис. 5 Результаты моделирования распределений температуры для параметров полупроводников, характерных для монокристаллических Si (левый рисунок), GaAs (средний рисунок) и CdTe (правый рисунок). Показаны зависимости максимальной температуры в полупроводниках от энергии первичных электронов (кривая 1); также показан вклад в кривую 1 энергии, рассеянной в мишени поглощенными (кривая 2) и отраженными (кривая 3) электронами. Расчеты проведены для диаметра электронного зонда $d_b = 0$ *и тока зонда* 10^{-7} *А.*

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00515), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кузин А.Ю., Степович М.А., Митюхляев В.Б., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. Тепловые эффекты при низковольтном электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе с нанометровой локальностью // Измерительная техника, 2016, № 10. С. 27-29.
2. Амрастанов А.Н., Кузин А.Ю., Митюхляев В.Б., Серегина Е.В., Степович М.А., Тодуа П.А., Филиппов М.Н. Тепловое воздействие электронного зонда при рентгеноспектральном наноанализе // Измерительная техника, 2017, № 6. С. 13-15.
3. Амрастанов А.Н., Гинзгеймер С.А., Степович М.А., Филиппов М.Н. Об одной возможности математического моделирования теплового воздействия остро сфокусированного электронного пучка на однородный полупроводник // Известия РАН. Серия физическая, 2016, том. 80. № 10. С. 1448-1452.
4. Рау Э.И., Татаринцев А.А., Купреенко С.Ю., Зайцев С.В., Подбуцкий Н.Г. Сравнительный анализ методов измерения потенциалов зарядки диэлектриков при электронном облучении в сканирующем электронном // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования,* 2017, № 10. С. 69–76.
5. Гостев А.В., Евстафьева Е.Н., Рау Э.И., Тагаченков А.М., Татаринцев А.А. Характеристики зарядки диэлектрических пленок в зависимости от толщины при электронном облучении // *Известия Российской академии наук. Серия физическая,* 2014, том. 78. № 9. С. 1071–1076.
6. Stepovich M.A., Amrastanov A.N., Seregina E.V. and Filippov M.N. On one peculiarity of the model describing the interaction of the electron beam with the semiconductor surface // Journal of Physics: Conf. Series, 2018, vol. 955. P. 012040 (6 p.).

КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ RB_6 (R-CE, PR, ND, GD)

CRITICAL BEHAVIOR OF SPECIFIC HEAT IN ANTIFERROMAGNETIC METALS RB_6 (R-CE, PR, ND, GD)

Анисимов М.А.[1], Глушков В.В.[1,2], Азаревич А.Н.[1], Богач А.В.[1], Самарин Н.А.[1], Демишев С.В.[1,2], Воронов В.В.[1], Гаврилкин С.Ю.[3], Мицен К.В.[3], Левченко А.В.[4], Филипов В.Б.[4], Шицевалова Н.Ю.[4], А.Н.Самарин[1], Gabani S.[5], Flachbart K.[5],
Случанко Н.Е.[1,2]

Anisimov M.A.[1], Glushkov V.V.[1,2], Azarevich A.N.[1], Bogach A.V.[1], Samarin N.A.[1], Demishev S.V.[1,2], Voronov V.V.[1], Gavrilkin S.Yu.[3], Mitsen K.V.[3], Levchenko A.V.[4], Filipov V.B.[4], Shitsevalova N.Yu.[4], A.N.Samarin[1], Gabani S.[5], Flachbart K.[5], Sluchanko N.E.[1,2]

[1] Россия, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН

[2] Россия, Московский физико-технический институт

[3] Россия, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

[4] Украина, Институт проблем материаловедения НАНУ

[5] Slovak Republic, Institute of Experimental Physics of SAS

anisimov.m.a@gmail.com

В настоящей работе представлен анализ критического поведения теплоемкости C(T) антиферромагнитных (АФМ) металлов RB_6 (R-Ce, Pr, Nd, Gd). Полученные данные позволили идентифицировать степенной характер расходимости $C_{res}\sim T^{-\alpha}$ ($\alpha_{\pm}\approx 0.2\div 0.28$) вблизи λ-точки для всех исследуемых RB_6.

In current work we present a critical analysis of specific heat C(T) performed for antiferromagnetic (AF) metals RB_6 (R-Ce, Pr, Nd, Gd). The data obtained allow identifying a power-law divergence $C_{res}\sim T^{-\alpha}$ ($\alpha_{\pm}\approx 0.2\div 0.28$) near λ-point for all RB_6 under investigation.

Настоящая работа посвящена изучению критического поведения теплоемкости C(T) вблизи λ-точки. Выбранные в качестве объектов исследования антиферромагнитные металлические гексабориды RB_6 (R-Ce, Pr, Nd, Gd) испытывают фазовый переход в состояние с различной сложной АФМ структурой ниже температуры Нееля $T_N(CeB_6)\approx 2.3K$, $T_{N1}(PrB_6)\approx 6.7K$, $T_N(NdB_6)\approx 7.6K$, и $T_{N1}(GdB_6)\approx 15.4K$ (см. [1-4], а также рис.1а). Таким образом, представляет интерес проследить эволюцию критического поведения в ряду RB_6.

Монокристаллы RB_6 высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона при параметрах, определявшихся индивидуально для каждого соединения [5]. Контроль качества образцов проводился с использованием электронного микроскопа ПЭМ-У, энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора JSMS910LV, а также методами рентгеноструктурного анализа. Измерения выполнены на установке PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 2–300K в центре коллективного пользования ФИАН и в Институте экспериментальной физики САН.

Выполненные оценки остаточного вклада C_{res} рис.1(в-д) позволили идентифицировать близкий характер критического поведения теплоемкости вблизи λ-точки с более сильной степенной расходимостью

$$C_{res}\sim A_{\pm}|t|^{-\alpha_{\pm}}+B_{\pm} \qquad (1)$$

[где $\alpha_{\pm}$ – критический индекс, $t=1-T/T_N$ – приведенная температура, а $A_{\pm}$ и $B_{\pm}$ – масштабирующие коэффициенты, соответствующими температурному интервалу выше (индекс +) и ниже (индекс –) T_N] для всех исследуемых АФМ RB_6. Найденные из анализа (1) значения крит. индексов $\alpha_+\approx\alpha_-\approx 0.2\div 0.28$ ($A_-/A_+\approx 2$), согласуются с предсказаниями трехмерной модели Гейзенберга $\alpha_+\approx\alpha_-\approx 0.2$ [6].

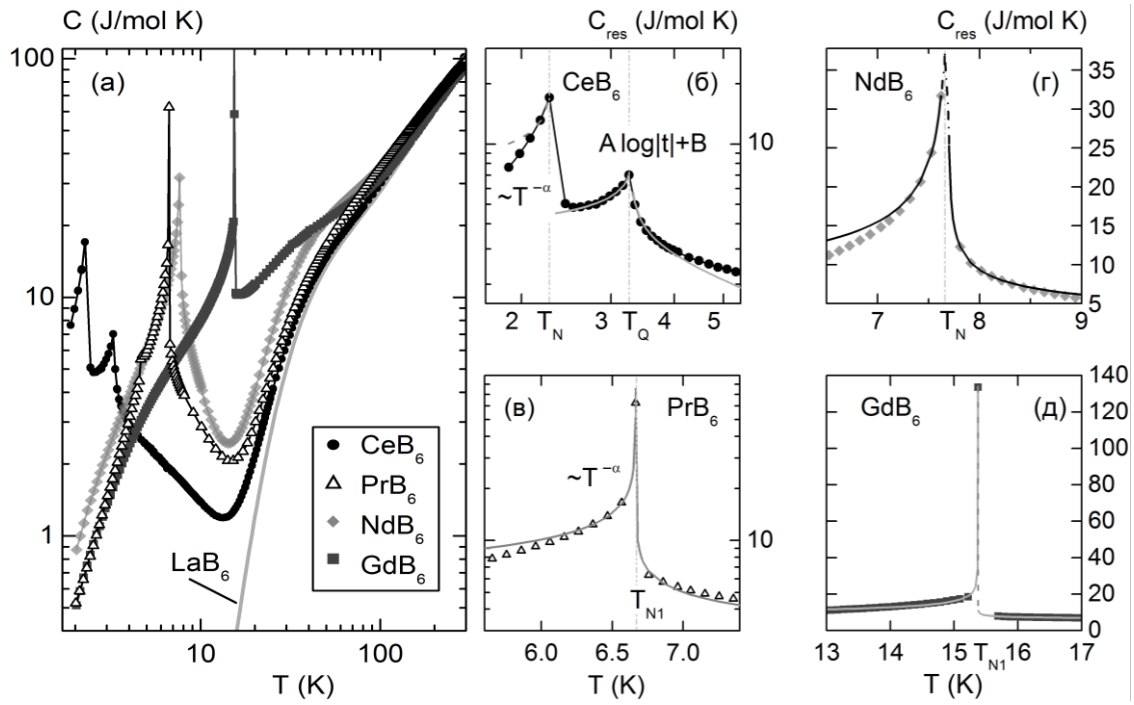


Рис.1 (а) Температурные зависимости теплоемкости C(T) магнитных гексаборидов RB_6 (R-Ce, Pr, Nd, Gd). (б)-(д) Анализ критического поведения теплоемкости вблизи λ-точки. Сплошными и штрих-пунктирными линиями выполнен фит критического поведения C_{res} соотношениями (1)-(2), см. текст.

В случае соединения CeB_6 с дополнительной т.н. антиферроквадрупольной (АФК) фазой зарегистрирован переход к логарифмической асимптотике

$$C_{res} \sim -A_{\pm} log|t| + B_{\pm} \qquad (2)$$

($A_{\pm}$≈1.9, B_{+}≈1.55, B_{-}≈2B_{+}≈3.5) в окрестности T_Q≈3.3K, рис.1б. Полученный результат может быть интерпретирован в рамках двумерной модели Изинга [6]. При этом понижение размерности магнитной системы вблизи T_Q согласуется с открытым недавно для АФК состояния CeB_6 нематическим эффектом [7].

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 17-12-01426, программы президиума РАН «Электронный спиновый резонанс, спин-зависимые электронные эффекты и спиновые технологии» и ОФН РАН «Электронные корреляции в системах с сильным взаимодействием».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Peysson Y., Ayache C., Rossat-Mignod J., Kunii S., Kasuya T., High magnetic field study of the specific heat of CeB_6 and LaB_6 // J. de Physique, 1986, vol. 47. P. 113.
2. Kobayashi S. I., Sera M., Hiroi M., Nishizaki T., Kobayashi N., Kunii S., Anisotropy of magnetic phase diagram of PrB_6 dominated by O_{xy} antiferro-quadrupolar interaction // J .Phys. Soc. Jpn., 2001, vol. 70. P. 1721.
3. Sera M., Hiroi M., Kobayashi N., Kunii S., Transport properties of NdB_6 under the magnetic field up to 15 T // J. Phys. Soc. Jpn., 1998, vol. 67. P. 629.
4. Reiffers M., Šebek J., Šantavá E., Pristáš G., Kunii S., Thermal hysteresis of the phase-transition temperature of single-crystal GdB_6 // Phys. Stat. Sol. (b), 2006, vol. 243. P. 313.
5. Friemel G., Li Y., Dukhnenko A. V., Shitsevalova N. Yu., Sluchanko N. E., Ivanov A., Filipov V. B., Keimer B., Inosov D. S., Resonant magnetic exciton mode in the heavy-fermion antiferromagnet CeB_6 // Nat. Commun. 2012, vol. 3. P.830.
6. Kadanoff L.P., Götze W., Hamblen D., Hecht R., Lewis E. A. S., Palciauskas V. V., Ray M.l., Swift J., Aapnes D., Kane J., Static phenomena near critical points: theory and experiment // Rev. Mod. Phys. 1967, vol. 39 P. 395.

7. Demishev S. V., Krasnorussky V. N., Bogach A. V., Voronov V. V., Shitsevalova N. Yu., Filipov V. B., Glushkov V. V., Sluchanko N. E., Electron nematic effect induced by magnetic field in antiferroquadrupole phase of CeB_6 // Sci. Rep. DOI: 10.1038/s41598-017-17608-3.

АНАЛИЗ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЫСШИХ БОРИДОВ ИТТЕРБИЯ YBB_N И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $TM_XYB_{1-X}B_N$, $EU_XYB_{1-X}B_N$ (N=6, 12, 66)

SPECIFIC HEAT ANALYSIS OF YTTERBIUM RICH BORIDES YBB_N AND SUBSTITUTIONAL SOLID SOLUTIONS $TM_XYB_{1-X}B_N$, $EU_XYB_{1-X}B_N$ (N=6, 12, 66)

Анисимов М.А.[1], Азаревич А.Н.[1], Божко А.Д.[1], Богач А.В.[1], Самарин Н.А.[1], Демишев С.В.[1,2], Воронов В.В.[1], Гаврилкин С.Ю.[3], Мицен К.В.[3], Левченко А.В.[4], Филипов В.Б.[4], Духненко А.В.[4], Шицевалова Н.Ю.[4], Случанко Н.Е.[1,2] , Глушков В.В.[1,2]

Anisimov M.A.[1], Azarevich A.N.[1], Bozhko A.D.[1], Bogach A.V.[1], Samarin N.A.[1], Demishev S.V.[1,2], Voronov V.V.[1], Gavrilkin S.Yu.[3], Mitsen K.V.[3], Levchenko A.V.[4], Filipov V.B.[4], Dukhnenko A.V.[4], Shitsevalova N.Yu.[4], Sluchanko N.E.[1,2], Glushkov V.V.[1,2]

[1] Россия, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН

[2] Россия, Московский физико-технический институт

[3] Россия, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

[4] Украина, Институт проблем материаловедения НАНУ

anisimov.m.a@gmail.com

В настоящей работе представлен сравнительный анализ теплоемкости, измеренной на кристаллах высокого качества YbB_n (n = 6, 12, 66) в интервале температур 2-300 K в магнитных полях до 9Тл. Полученные данные позволяют корректно учесть фононные компоненты, включая (i) дебаевский вклад от жесткого каркаса из атомов бора (Θ_D≈1160K) и (ii) вклад квазилокальной колебательной моды редкоземельного иона (Θ_E≈92÷135K). Полученные данные указывают на наличие (iii) дефектной моды, вызванной присутствием n_{vac}≈1.3%−4.2% вакансий бора.

In current work we present a comparative study of specific heat measured on high purity crystals of YbB_n (n=6, 12, 66) in the temperature range 2-300K in magnetic fields up to 9T. The data obtained allow estimating correctly phonon components including (i) the Debye term from rigid boron cage (Θ_D≈1160K) and (ii) the contribution from quasilocal vibrational mode of Yb ions (Θ_E≈92÷135K). Our data also suggest (iii) a defect mode component originated from the presence of n_{vac}≈1.3%−4.2% boron vacancies.

Иттербий является одним из нескольких элементов, для которых одновременно стабильными оказываются гексаборидная (YbB_6), додекаборидная (YbB_{12}) и гектоборидная (YbB_{66}) фазы. В работе выполнено исследование теплоемкости моно- (n=6) и поликристаллов (n≥12) иттербиевых боридов YbB_n и твердых растворов замещения $Tm_xYb_{1-x}B_n$, $Eu_xYb_{1-x}B_n$ (n=6, 12, 66) в режиме изолированной магнитной примеси (x≤0.1). Отдельно для гексаборида иттербия изучались составы с различной степенью вакансионности. Измерения были выполнены на установке PPMS-9 (Quantum Design) в диапазоне температур 2−300K в магнитных полях до 9Тл.

Для описания полученных данных (рис.а) мы применили процедуру, аналогичную использованной ранее для немагнитных металлических реперов LaB_6 [1] и LuB_{12} [2], с той лишь разницей, что в случае иттербиевых боридов электронным вкладом $C_{el}=\gamma T$ можно пренебречь, поскольку, соединения YbB_n (n=6, 12, 66) характеризуются низкими значениями концентрации носителей. Учитывая особенности строения высших боридов, при которых редкоземельный (РЗ) ион оказывается слабо связанным с жестким каркасом из атомов бора [3], представляется обоснованным описывать фононную составляющую суммой двух независимых

слагаемых: дебаевским вкладом от жесткого каркаса из атомов бора C_D (Θ_D≈1160K) и квазилокальной колебательной модой РЗ иона C_E, рис.б. В работе обнаружено заметное расхождение в значениях температуры Эйнштейна с ростом от $\Theta_E(YbB_6)$≈91.6K до $\Theta_E(YbB_n$, n⩾12)≈135K, (рис. б). Указанный эффект подтверждается результатами предыдущих структурных исследований, определяющих сдвижку величины Θ_E от 91.6K (YbB_6, [4]) до 173K (YbB_{12}, [5]).

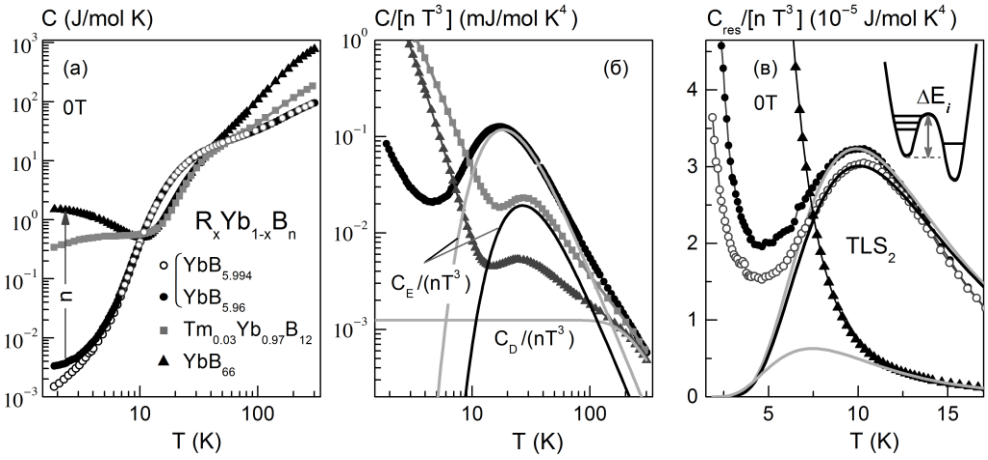


Рис.1 (а) Температурные зависимости теплоемкости C(T) систем YbB_n [n=6, 66] и $Tm_{0.03}Yb_{0.97}B_{12}$ в нулевом магнитном поле. (б)-(в) Анализ теплоемкости с выделением (б) эйнштейновской C_E и дебаевской C_D компонент и (в) дефектной моды C_{TLS2}.

Таким образом, характер колебаний РЗ иона в YbB_n действительно зависит от

размера борной полости. Остаточный вклад $C_{res}=(C-C_D-C_E)$ описывается в основном низкотемпературной дефектной модой, появление которой вызвано наличием вакансий в борной подрешетке (рис. в). Подчеркнем, что концентрация вакансий n_{vac}≈1.3%–4.2% увеличивается с ростом содержания бора в системе YbB_n.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 15-02-03166, программы президиума РАН «Электронный спиновый резонанс, спин-зависимые электронные эффекты и спиновые технологии» и ОФН РАН «Электронные корреляции в системах с сильным взаимодействием».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Anisimov M., Glushkov V., Bogach A., Demishev S., Samarin N., Gavrilkin S., Mitsen K., Shitsevalova N., Specific heat of $Ce_xLa_{1-x}B_6$ // JETP, 2013,vol. 116. № 5. P.760.
2. Sluchanko N., Azarevich A., Bogach A., Vlasov I., Glushkov V., Demishev S., Maksimov A., Tartakovskii I., Filatov E., Flachbart K., Gabani S., Filipov V., Effects of disorder and isotopic substitution in specific heat of LuB_{12} // JETP, 2011, vol. 116. № 3. P.468.
3. Mandrus D., Sales B.C., Jin R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB_6 // Phys. Rev. B, 2001, vol. 64. P. 012302.
4. Korsukova M., Vacancies and thermal vibrations of atoms in the crystal structure of rare earth hexaborides // JJAP Series, 1994, vol. 10, P.15-18.
5. Menushenkov A., Yaroslavtsev A., Zaluzhnyy I., Kuznetsov A., Chernikov R., Shitsevalova N., Features of local structure of RB_{12} // JETP Lett., 2013, vol. 98. № 3. P.165.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

STUDY OF FORMATION OF IRON OXIDES NANOPARTICLES AT HUMIC SUBSTANCES BY TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY AND MËSSBAUER SPECTROSCOPY

Анучина М.М., Панкратов Д.А., Егорова Т.Б., Егоров А.В.

Anuchina M.M., Ph.D. Pankratov D.A., Egorova T.B., Ph.D. Egorov A.V.

Россия, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, pankratov@radio.chem.msu.ru

Поступление в окружающую среду наночастиц может быть вызвано антропогенным воздействием (отходы производства, продукты сгорания топлива), природными процессами (вулканические выбросы, образование минералов, формирование наночастиц внутри бактерий), а также в результате коррозии металлоконструкций. Коррозионные процессы происходят в атмосфере (коррозия памятников, опор ЛЭП), гидросфере (коррозия судов, опор мостов, причалов), литосфере (разрушение трубопроводов). Они приводят к экономическим потерям и ухудшению эстетических качеств металлических изделий. Как известно, почва является агрессивной коррозионной средой для металлов, благодаря наличию влаги, кислорода, микроорганизмов и окислительно-восстановительных свойств. При рассмотрении почвенной коррозии важную роль при взаимодействии с металлом играют гуминовые вещества (ГВ), которые представляют собой высокомолекулярные органические соединения нестехиометрического состава, находящиеся в почве и грунтовых водах.

Настоящая работа посвящена исследованию наночастиц оксосоединений железа, образующихся в процессе взаимодействия металлического железа с водными растворами ГВ. Ранее [1], на основании анализа изменений различных физико-химических параметров системы «металлическое железо - раствор ГВ» (включая pH, ОВП и оптическую плотность растворов, и данные ЭПР спектроскопии [2]), нами было показано, что наблюдаемые превращения условно можно разделить на несколько этапов. Конечные продукты взаимодействия железа с ГВ были охарактеризованы методами мессбауэровской и магнитной восприимчивости [3], термического [4] и рентгенофазового [5] анализов, показано, что они представляют собой наноразмерные частицы состава $Fe_{3-\delta}O_4$@HS. Однако, для полноценного понимания процессов протекающих в системе «металлическое железо - водные растворы ГВ» необходимы данные о динамике изменений в составе и морфологии образующихся частиц продуктов реакций непосредственно в процессе этого взаимодействия. В настоящей работе, состав железосодержащих продуктов реакции устанавливали методом мессбауэровской спектроскопии (МС), а изменения их морфологии контролировали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого изучали пробы суспензий образующихся в результате взаимодействия металлического железа и раствора ГВ, которые отбирались каждые 24-48 часов из реакционной среды в течение более 10 суток. Мессбауэровские спектры получали для образцов в виде замороженных при температуре 80 К суспензий.

Из полученных в работе экспериментальных данных следует, что морфология и размеры образующихся в системе «металлическое железо - раствор ГВ» наночастиц нерастворимых продуктов взаимодействия (рис. 1) значительно изменяется в течение всего взаимодействия. Так в начале продукты реакции представляют собой преимущественно пластинчатые частицы оксосоединений железа. На следующем этапе взаимодействия наблюдается образование однородных сферических частиц (рис. 2). На завершающих этапах - продукты взаимодействия металлического железа с растворами ГВ состоят из морфологически неоднородных частиц: в суспензии наблюдаются как сферические, так и пластинчатые частицы, агрегированные в конгламераты.

По данным МС во всех пробах железо находится в форме оксосоединений преимущественно в степени окисления (+3). Мессбауэровские спектры всех образцов (рис. 3) представляют собой суперпозицию дублетного подспектра с очень узкими линиями и уширенного за счет релаксационных явлений секстетного подспектра. Различия в мессбауэровских спектрах образцов отобранных в различное время заключается преимущественно в

изменении соотношения относительных площадей дублетного и секстетного подспектров. При этом, тогда как сверхтонкие параметры дублетного подспектра практически неизменны для всех образцов замороженных суспензий, то параметры секстетного подспектра явно варьирут, что подтверждается изменениями в функции распределения сверхтонких магнитных полей для этой части спектра. Процесс взаимодействия железа с ГВ сопровождается изменениями положения, ширины и симметричности максимума распределения сверхтонких магнитных полей секстетной линии в мессбауэровских спектрах проб соотвествующих различному времени взаимодействия. Так начиная с некоторого времени взаимодействия функция распределения магнитных полей, описывающая секстетную линию, принимает вид одномодальной симметричной линии со значительно меньшей, в сравнении с первой пробой, шириной, что может свидетельствовать об изменении как размеров, так и магнитных свойств частиц железосодержащих продуктов реакций.

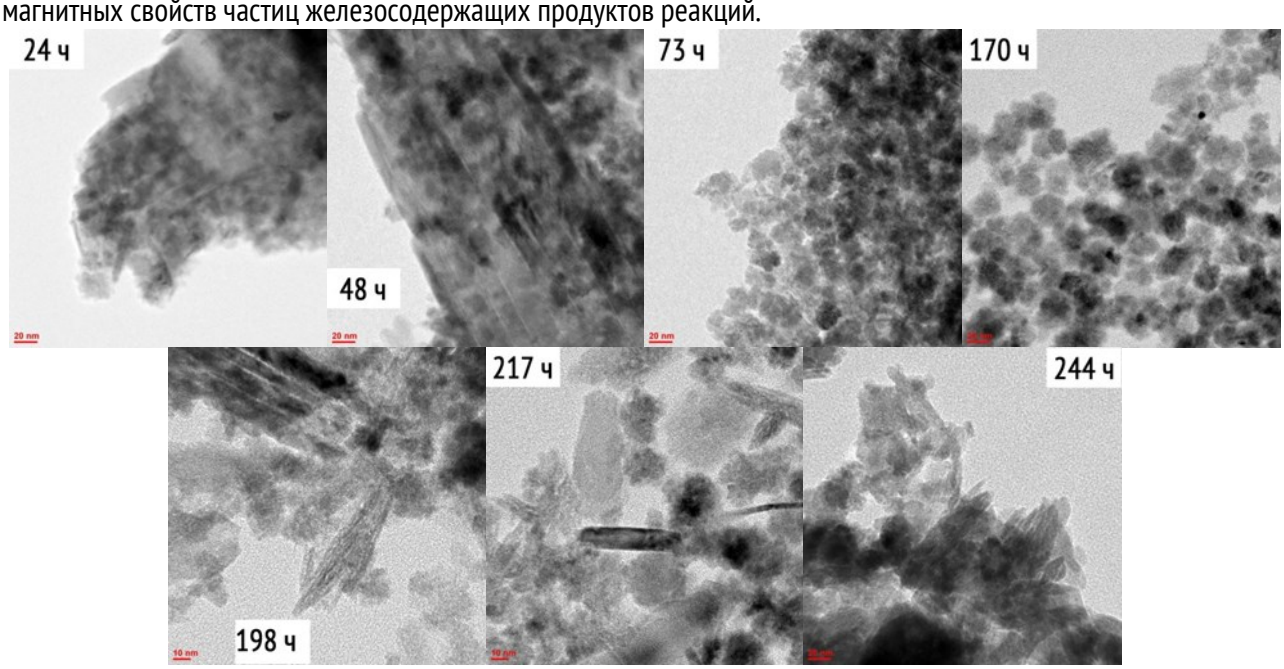


Рис. 1 Изображение ПЭМ продуктов взаимодействия железа с водным раствором ГВ.

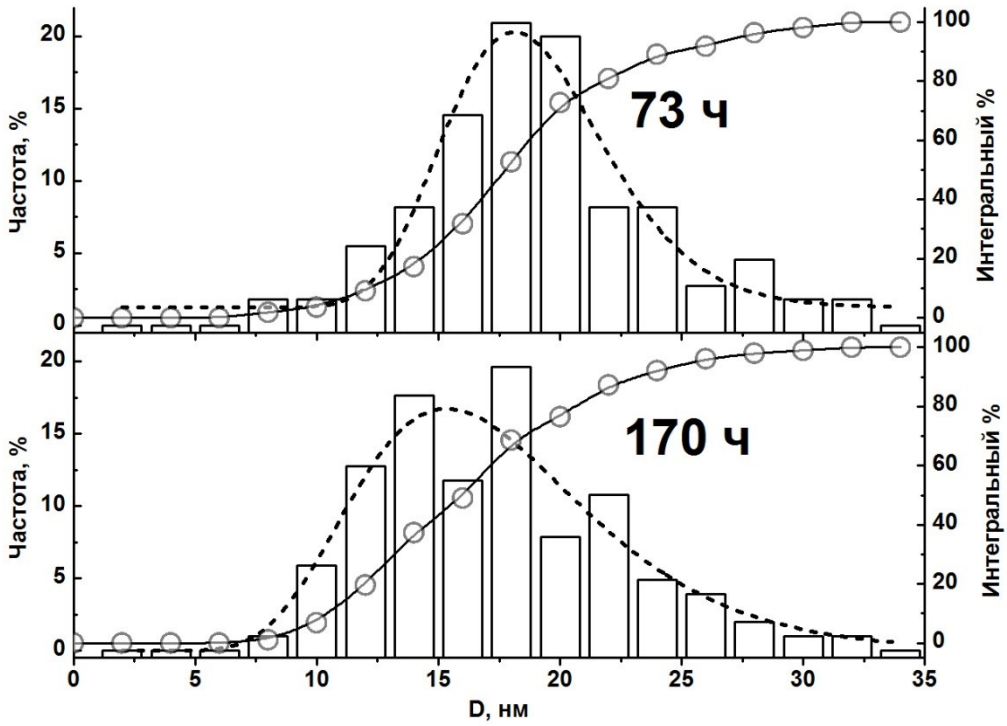


Рис.2 Гистограммы распределения по размерам продуктов взаимодействия металлического железа с водным раствором ГВ после 73 и 170 часов.

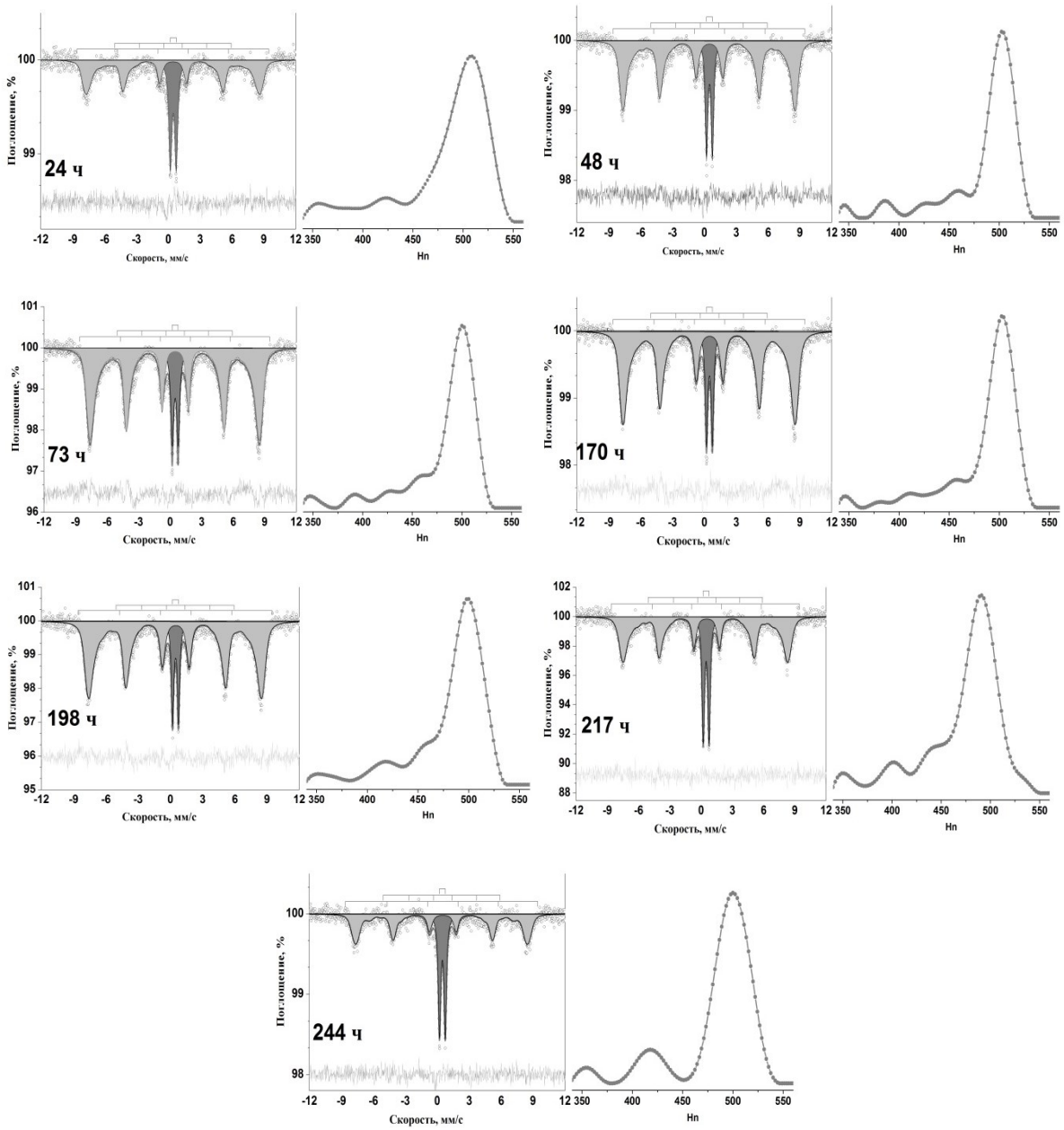


Рис.3 Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонких магнитных полей для продуктов взаимодействия металлического железа и водных растворов ГВ.

Таким образом, методами ПЭМ и МС показано, что в течение всего процесса взаимодействия металлического железа с водными растворами ГВ, состав, размер и морфология частиц нерастворимых железосодержащих продуктов взаимодействия изменяются непрерывно, что свидетельствует об их участии в превращениях в системе «металлическое железо - раствор ГВ». Т.е. в указанной системе превращения не ограничиваются взаимодействием "железа с ГВ", а включают ряд параллельных и последовательных реакций и превращений, как было предложено в [1].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 16-14-00167.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Панкратов Д.А, Анучина М.М., Роль гуминовых веществ в формировании наноразмерных частиц продуктов коррозии металлического железа//Журнал физической химии, 2017, том 91. № 2. С.234-240.

2. Анучина М.М., Кузин С.В., Изучение взаимодействия водных растворов гуминовых веществ с металлическим железом методом ЭПР / в сборнике «Материалы международной научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2016» {Электронный ресурс] URL https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8610.htm.
3. Панкратов Д.А., Анучина М.М., The function of humic substances in the formation of nanoparticles of corrosion products of iron / в сборнике "Nanomaterials and the Environment", 2016. С. 31-31.
4. Анучина М.М., Воробьева Н.А., Панкратов Д.А., Термические превращения наноразмерного Fe_3O_4 в присутствии гуминовых веществ / в сборнике "XIV International Conference Mossbauer Spectroscopy and Applications", 2016. С. 157-157.
5. Анучина М.М., Панкратов Д.А., Северин А.В., Метод получения наночастиц Fe_3O_4 из металлического железа / в сборнике "Инновации в материаловедении", 2015. С. 157-158.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С СЕРОЙ И ОЛОВОМ В МОДЕЛЬНЫХ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

INTERACTION OF EXOGENOUS ZIRCONIUM OXIDE NANOPARTICLES WITH SULFUR AND TIN IN MODEL ALLOYED NICKEL ALLOYS

Анучкин С.Н.
Anuchkin S.N.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН AnuchkinSN@yandex.ru

С развитием нанотехнологий и их применением в металлургии, одним из возможных перспективных способов улучшение свойств металла является использование экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов от вредных ПАВ-примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла. В настоящее время известно большое число публикаций, посвященных взаимодействию ультрадисперсных частиц с расплавами на основе железа, никеля и алюминия исключительно в процессе кристаллизации промышленных металлических изделий. Подробно данная литература, в том числе и влияние наноразмерных частиц ZrO_2 на свойства сталей, уже рассматривалась ранее в работах [1,2]. Для примера, в [3] описан технологический процесс обработки никелевого расплава модифицирующим комплексом на основе Ti(C,N) с размером тугоплавких частиц 50-100 нм. В качестве исследуемого никелевого сплава использовали ЖС3ДК-ВИ. Показали, что при кристаллизации отливки, наночастицы карбонитрида титана служили дополнительными центрами кристаллизации, что способствовало формированию более мелкой зеренной структуры. После модифицирования получили однородную структуру с включениями интерметаллидных фаз как по границам, так и внутри зерен, значительное измельчение макроструктуры (измельчение зерна в 6-10 раз) привело к повышению предела прочности на 8-10 %; предела текучести – на 10-13 %; относительного удлинения в 1,1-1,3 раза; ударной вязкости на 40-44 %, а долговечность сплава в зависимости от напряжения испытаний повысилась на 6-30%. Обзор данной литературы подтверждает актуальность использования НЧТФ в расплавах, в частности, никеля, для повышения служебных свойств изделий в процессе кристаллизации. Но в данных исследованиях недостаточно полно рассмотрены физико-химические закономерности взаимодействия наночастиц с компонентами металлического расплава, а полученные результаты существенно разнятся в зависимости от выбранной системы НЧТФ-расплав. Также в работах не рассматривается взаимодействие поверхностно активных веществ с НЧТФ в жидком металле и их возможное влияние на перераспределение наночастиц в расплаве. Ранее [1] предложена и экспериментально подтверждена гипотеза о взаимодействии

НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом взаимодействия с образованием ансамблей Me+(НЧТФ-ПАВ) и их удалением из металла на границу раздела фаз металл-газ, металл-огнеупор или металл-шлак (подробно см. [1,2]). В результате одна часть ансамблей удаляется из металла, т.е. реализуется процесс рафинирования металла от вредных ПАВ, а другая часть ансамблей будет в дальнейшем влиять на процессы кристаллизации и механические характеристики металла.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований по взаимодействию НЧТФ с металлическим расплавами Ni, содержащими ПАВ примеси, и ее целью является исследование гетерофазного взаимодействия оксидной НЧТФ ZrO_2 с ПАВ в модельных многокомпонентных никелевых сплавах (МНС) и изучение влияния легирующих элементов и времени выдержки металла в жидком состоянии на адсорбционное взаимодействие. В связи с тем, что выплавка жаропрочных никелевых сплавов, как правило, происходит в два периода – окислительный и восстановительный [4], то, с целью изучения эффективности ввода экзогенных тугоплавких нанофаз в различные периоды плавки, в качестве модельного МНС был выбран сплав, состав которого соответствовал окислительному периоду при плавке жаропрочных сплавов. В качестве ПАВ были выбраны примеси серы и олова, обладающие разными поверхностно-активными свойствами. Серу выбрали с целью экспериментального исследования адсорбционного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в многокомпонентном никелевом сплаве, т.к. сера обладает высокими поверхностно-активными свойствами, а ее поведение в расплавах никеля хорошо изучено [5]. Выбор олова объясняется тем, что оно является типичной примесью цветных металлов (ПЦМ) обладающее поверхностно-активными свойствами [6], а существующая проблема удаления ПЦМ [7] позволит также рассмотреть новый механизм удаления примесей цветных металлов по адсорбционному механизму из никелевых сплавов с использованием НЧТФ.

Наночастицы ZrO_2, полученные плазмохимическим синтезом, имели удельную поверхность 19,14 $м^2/г$. Средний размер частиц $d_{ср.}$ (БЭТ) для ZrO_2 составил 55 нм. Подробно анализ наночастиц ZrO_2 представлен в [2]. Введение НЧТФ реализовали в виде брикета композиционного материала Ni(97,5 мас.%)+ZrO_2(2,5 мас.%), приготовленного из смеси порошков НЧТФ ZrO_2 и Ni. Модельные многокомпонентные сплавы выплавляли в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундизовом тигле. С целью исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с ПАВ-примесями, в расплав вводили сульфид NiS и Sn марки ОВЧ-000 с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле. В данной работе в качестве модельной системы выплавили многокомпонентный углеродистый сплав состава (мас.%): Ni(осн.) - Co(8,97) - Cr(4,93) - Mo(1,02) - W(8,54) - Re(3,96) - C(0,168) - S(0,0261) - Sn(0,0532) - O(0,0063) (далее - МНС). Для исследования гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ, навеску сплава помещали в корундизовый тигель и далее в вакуумную индукционную печь со специальным коническим индуктором. Опыты проводили в атмосфере Не с 10 %-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Методика плавки подробно описана ранее [1,2]. После установления равновесия с газовой фазой в жидкий металл вводили брикет (Ni+НЧТФ ZrO_2) с последующей изотермической выдержкой от 240 до 1200 с. в зависимости от опыта. Средняя температура опытов составляла 1619-1653 ºС. Содержание НЧТФ ZrO_2 в расплаве после введения брикета составляло 0,10 мас.%.

Изучили изменение содержания ПАВ в металле, анализируя, таким образом, перераспределение наночастиц в расплаве под влиянием сил адсорбционной природы [8]. Впервые провели опыты с системами МНС и (МНС)-ZrO_2(55 нм), а результаты представили в виде зависимостей [ПАВ]=$f(\tau)$ и степени удаления ПАВ $\alpha = (([ПАВ]_{исх}-[ПАВ]_{кон})/[ПАВ]_{исх})$, отн. %. Анализ результатов показал (рис. 1), что, во-первых, введение ZrO_2 при изотермической выдержке 240-1200 с. привело к снижению содержания [S] и [Sn] и значения α_S и α_{Sn} составили 28-54 и 16-27 отн.%, соответственно. Ранее [2] рассмотрели вероятность удаления серы и олова в виде газовых компонентов и рассчитали значения соответствующих парциальных давлений для модельных бинарных систем Ni-S(0,0763%) и Ni-Sn (0,046%), а значения P_S, P_{SO2}, P_{H2S} и P_{Sn} при 1873 К составили $3{,}71\cdot10^{-3}$; 0,33; 3,06 и $1{,}09\cdot10^{-4}$ Па, соответственно, что свидетельствует о маловероятном удалении серы и олова

в газовую фазу в условиях опыта. Можно предположить, что уменьшение содержания серы и олова произошло в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ ZrO_2 с ПАВ в расплаве и их удаления в виде ансамблей. Во-вторых, обработка данных методом наименьших квадратов при описании их полиноминальной функцией ([S]=0,0255-2,46·10^{-5}τ+1,15·10^{-8}τ^2; R^2 = 0,973 и [Sn]=0,0502-2,90·10^{-5}τ+2,14·10^{-8}τ^2; R^2 = 0,567) показал наличие экстремума, что может служить доказательством возможных процессов десорбции ПАВ. При этом изменение концентраций легирующих элементов в металле было незначительным и не превышало 2-4 отн.%. При сравнении полученных данных с модельными бинарными системами [2] (Ni-S(0,0763%) – 12-18 отн.%; Ni-Sn(0,0460%) – 14-20 отн.%), обнаружили, что, во-первых, в МНС более интенсивно идут процессы удаления ПАВ, что может быть связано с влиянием легирующих элементов на кластерное строение на границе наночастица-расплав и изменению поверхностно-активных сил ансамблей. Во-вторых, в отличие от бинарной системы, степень удаления олова в МНС имеет наибольшие значения на начальных этапах плавки (см. рис.1б). Можно предположить, что при длительных выдержках идет влияние компонентов сплава на изменение структуры ансамблей и десорбции олова с поверхности наночатсиц.

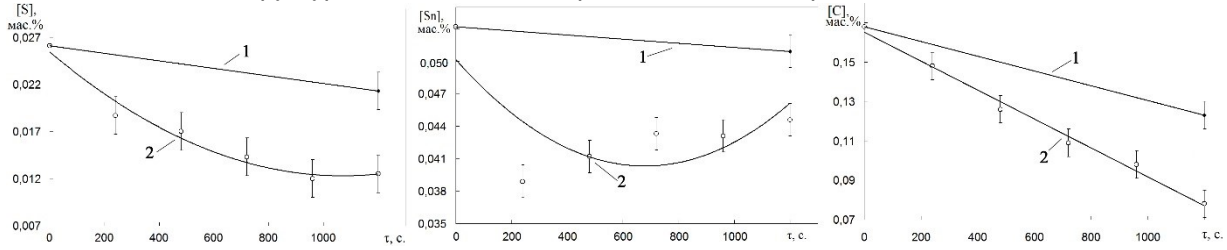


Рис. 1 Зависимость содержания серы (а), олова (б) и углерода (в) от длительности выдержки в МНС 1: 1 – опыты без введения НЧТФ; 2 – (МНС)-ZrO_2(55 нм).

Таким образом, с учетом экспериментально доказанного механизма диффузиофореза [8], можно предположить, что под действием ПАВ происходит перемещение наночастиц ZrO_2 в расплаве в виде ансамблей (Ni-Me)+(ZrO_2-ПАВ). При этом значительная разница степени удаления серы и олова указывает на превалирующее влияние поверхностно-адсорбционных сил на процессы образования ансамблей и их перемещения в расплаве, а удаление ансамблей на границы раздела фаз Ме-(керамика, шлак, газ) позволяет рассмотреть новый механизм удаления ПАВ-примесей, например ПЦМ, с использованием НЧТФ. Отметим, что результаты по влиянию ПАВ-примесей на перераспределение НЧТФ в многокомпонентных никелевых сплавах получены впервые.

На рис. 1с представлены зависимости содержания углерода в опытах без введения НЧТФ и после ввода ZrO_2, где отмечается уменьшение содержания углерода в образцах после лабораторной правки в ВИП с различными изотермическими выдержками. Видно, что после ввода НЧТФ ZrO_2 наблюдается существенное снижение углерода, а содержание [C] после 1200 с. выдержки в ВИП составляет 0,123 и 0,078 мас.% в опытах без введения НЧТФ и после ввода ZrO_2, соответственно. В работе [9] отмечено, что при модифицировании углеродистой стали нанопорошками оксида титана также наблюдается уменьшение содержания углерода предположительно в результате его химического взаимодействия с оксидными наночастицами. В [10] показано, что цирконий обладает высоким сродством не только к кислороду, но и к другим элементам внедрения (азот, углерод, сера) и образует с ними прочные соединения ZrN, ZrS_2, ZrC. С термодинамической точки зрения реакцию образования карбида можно представить как суммарную реакцию: $ZrO_{2(т)}+3[C]_{Ni}=ZrC_{(т)}+2CO_{(г)}$, $\Delta G°_T$=609070-235,11·T [11,12]. Оценили парциальное давление P_{CO} без учета влияния легирующих элементов. Рассмотрели модельную систему Ni - C(0,168 мас.%) - O(0,0063 мас.%) и по уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили P_{CO}, которое при 1873 К составило 31,56 Па, что, с учетом допущений, свидетельствует о возможном образовании карбида циркония в расплаве после ввода наночастиц, что может привести к изменению свойств ансамблей.

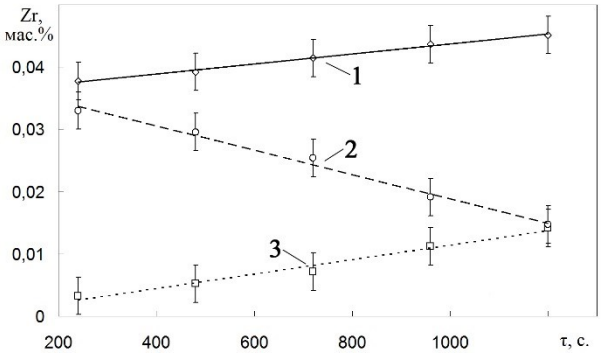
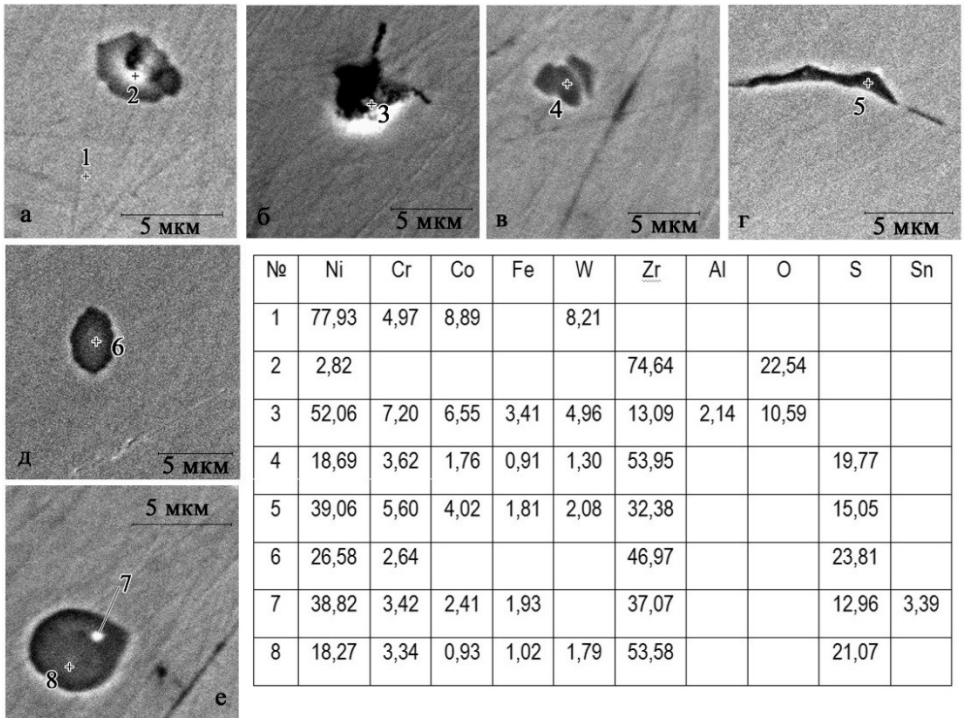


Рис. 2 Зависимость содержания циркония от длительности выдержки в МНС: 1 –цирконий, удалившийся из металла на границы раздела фаз; 2 – цирконий в металле в виде оксида или «трудновскрываемых» соединений; 3 – цирконий, растворенный в металле или в виде «легковскрываемых» соединений.

С применением метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой определили содержания различных форм циркония: циркония, растворенного в металле или в виде «легковскрываемых» соединений, и циркония - в виде ZrO_2 или «трудновскрываемых» соединений [13]. Анализ результатов, представленных на фиг. 2, показал, что, во-первых, при исходном содержании Zr в металле 0,074 мас.% (в форме ZrO_2), количество циркония, удалившегося из металла на границу раздела фаз, предположительно в виде ансамблей, составляет в среднем 55 отн.%, а 45 отн.% остаются в металле и оказывают влияние на процесс кристаллизации. Во-вторых, время изотермической выдержки в ВИП не оказывает существенного влияния на долю циркония, удалившегося из металла, которая составляет 50 и 60 отн.% при τ = 240 и 1200 с, соответственно (рис. 2 – линия 1). В-третьих, наблюдается существенное изменение состава не удалившихся частиц при длительных выдержках металла. При 240 с. выдержке соотношение циркония, растворенного в металле или в виде «легковскрываемых» соединений, и циркония - в виде ZrO_2 или «трудновскрываемых» соединений, составляет 9:1, т.е. 90 отн. % частиц находятся предположительно в форме ZrO_2, а при 1200 с. выдержке данное соотношение составляет 1:1, т.е. лишь половина частиц остается в виде оксида (рис. 2 – линии 2 и 3). С учетом изменения содержания углерода и серы, можно еще раз предположить, что наночастицы, обладающие избыточной поверхностной энергией, будут взаимодействовать с элементами расплава с изменением состава неметаллических включений.



№	Ni	Cr	Co	Fe	W	Zr	Al	O	S	Sn
1	77,93	4,97	8,89		8,21					
2	2,82					74,64		22,54		
3	52,06	7,20	6,55	3,41	4,96	13,09	2,14	10,59		
4	18,69	3,62	1,76	0,91	1,30	53,95			19,77	
5	39,06	5,60	4,02	1,81	2,08	32,38			15,05	
6	26,58	2,64				46,97			23,81	
7	38,82	3,42	2,41	1,93		37,07			12,96	3,39
8	18,27	3,34	0,93	1,02	1,79	53,58			21,07	

Рис. 3 РЭМ микрофотографии неметаллических включений МНС 1 после 240 с. (а, б, в, г) и 1200 с. (д, е) выдержке в ВИП.

Провели анализ матрицы, границ зерен и неметаллических включений образцов после опытов с различными изотермическими выдержками проводили на растровых электронных микроскопах JEOL JSM-6700F и JSM-6480LV. В образце без ввода наночастиц фиксируются неметаллические включения размером 1-3 мкм, а их элементный анализ был постоянным и характеризовался наличием Cr, O, Co и Ni. В образцах после ввода НЧТФ ZrO_2 обнаружили неметаллические включения нескольких типов – простые и сложные включения, содержащие кислород и сложные включения сферической и трапецеидальной формы, содержащие серу. Простые включения, содержащие кислород, представляют собой агломерированные частицы оксида циркония микронного размера (рис. 3а), сложные – имеют в своем составе Zr, Co, Cr, Ni и O (рис.3б). Включения, содержащие серу (рис.3в, 3г и 3д), как правило, состоят из Zr и S с присутствием Cr, Co, Ni, W, Fe и Sn. Наличие пиков железа при элементном анализе может быть связано с намолом из стального стакана/шаров при приготовлении композиционного материала в планетарной мельнице для ввода НЧТФ ZrO_2 в жидкий металл. Стоит отметить, что во включениях элементный анализ всегда обнаруживает 20-30 % углерода, но он, как правило, не учитывается в расчетах при анализе данным методом. На рис.3е представлено включение, содержащее небольшую долю олова, что, вероятно, связано с адсорбцией олова как ПАВ-примеси на границе раздела фаз наночастица – расплав с образованием ансамблей с избыточным содержанием олова. Таким образом, можно предположить, что данные включения могли образоваться из ансамблей Ni-C-Me+(ZrO_2-S/Sn), где Me – компоненты сложнолегированного сплава, образовавшихся в результате взаимодействия экзогенных наночастиц с компонентами расплава при длительных выдержках. Длительность изотермической выдержки при правке в ВИП также оказывает влияние на состав и размер неметаллических включений. В образце с минимальной выдержкой 240 с. включения имеют размер от 1-4 мкм., а соотношение кислородсодержащих включений к включениям, содержащих серу, примерно 2:1. В образце с максимальной выдержкой 1200 с. существенную часть составляют включения, содержащие серу, с размером 3-8 мкм. Это свидетельствует о том, что при длительных выдержках наночастицы будут взаимодействовать с элементами расплава с образованием включений, что может привести к изменению структуры ансамблей и десорбции ПАВ с поверхности наночастиц, что может быть связано с наличием экстремума (см. рис.1) и увеличения содержания олова в металле при длительных выдержках.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 16-38-60129 мол_а_дк).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве никеля. I. Гетерофазное взаимодействие // Металлы. 2010. №6. С. 30-37.
2. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида циркония с серой и оловом в расплавах никеля // Металлы. 2016. №6. С. 44-51.
3. Калинина Н.Е., Юхименко А.Е., Калинин В.Т. Комплексное модифицирование сложнолегированных жаропрочных сплавов // Вестник двигателестроения. 2014. №2. С.181-185.
4. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование / М.: ВИАМ, 2016. 368 с.
5. Морачевский А.Г., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. Термодинамика системы никель-сера / СПб.: Издательство СПбГПУ, 2003. 142 с.
6. Nogi K., Chung W.B., McLean A., Miller W.A. Surface tension of liquid Fe-(Cu, Sn, Cr) and Ni-(Cu, Sn) binary alloys // Materials Transactions JIM. 1991. V.32. № 2. P. 164-168.
7. Гузенкова А.С., Иванов С.С., Исаев Г.А., Кудрин В.А.. Производство стали, чистой от примесей цветных металлов. / М.: МГВМИ, 2008, 118с.
8. Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах / М.: Металлургия, 1984. 152 с.
9. Hossein Nedjad S., Farzaneh A. Formation of fine intragranular ferrite in cast plain carbon steel inoculated by titanium oxide nanopowder // Scripta Materialia. 2007. V.57. № 10. P. 937-940.
10. Назюта Л.Ю., Зраенко А. Особенности применения циркония в качестве микролегирующего элемента при выплавке качественных сталей: обзор литературных источников // Сб. тезисов докладов Международной научно-технической конференции «Университетская наука – 2017». Мариуполь: ГВУЗ "ПГТУ"., 2017. Т. 1. С. 122–126.
11. Buzek Z. Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice / Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979. 110 c.
12. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / М.: Металлургия, 1985, 344 с.
13. Анучкин С.Н., Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Пенкина Т.Н. Исследование форм существования циркония в расплавах никеля, содержащих экзогенные оксидные тугоплавкие нанофазы // Физика и химия обработки материалов. 2017. №5. С. 63-69.

ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

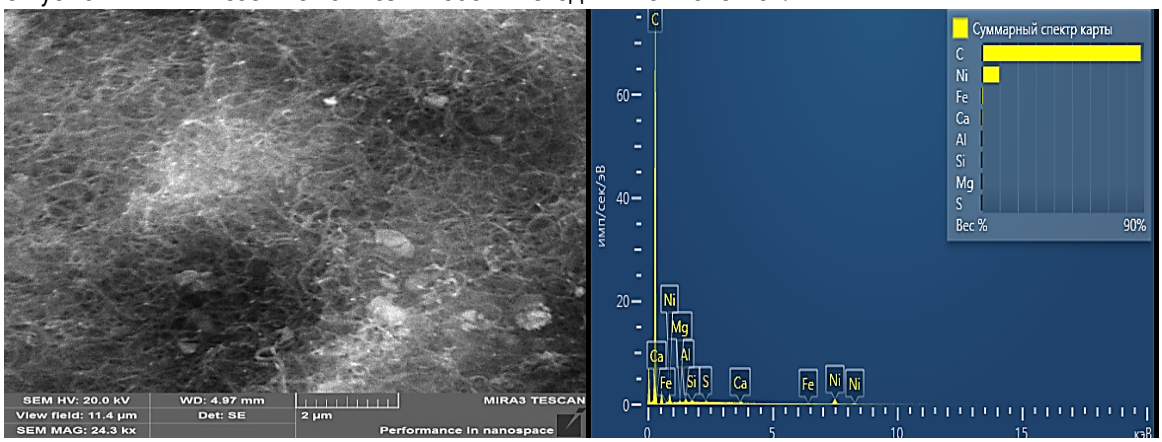
Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В.
Zhakina A.K., Ph.D. Vassilets E.P., Arnt O.V.
Казахстан, ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК», alzhakina@mail.ru

Исследования последних лет позволяют выделить углеродные нанотрубки (УНТ) как наиболее перспективные объекты, позволяющие создавать материалы с принципиально новыми свойствами. При сочетании полимеров и углеродных нанотрубок возможно получение уникальных композиционных наноматериалов. Одна из наиболее важных проблем, возникающих при создании нанокомпозитов, связана с

необходимостью однородного распределения наночастиц в полимерной матрице.Одним из основных методов модификации поверхности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) является химическая функционализация, прививка к нанотрубкам функциональных групп, обеспечивающих те или иные свойства.

Модификацию гуминовой кислоты с МУНТ проводили следующим образом. Навеску гуминовой кислоты смешивали с МУНТ в пропорции 10:1, гомогенизировали смесь и облучали её ультразвуком. Время облучения ультразвуком составляло 5, 10 и 15 минут. Протекание реакции контролировали кондуктометрическим методом, определяя содержание кислых групп в каждом образце. Установлено, что наилучший результат (4,26 ммоль-экв/г) показывает образец со временем облучения ультразвуком 10 минут. Выход продуктов составил 60-68%.

На рисунке 1 приведены микроснимки наногуминовых композитов состава ГК+МУНТ. На снимках можно разглядеть как нановолокна, характерные для МУНТ, так и наноразмерные зерна, характерные для ГК, что свидетельствует о наличии в составе композита обоих исходных компонентов.



а б

а – композит ГК+МУНТ 10:1, УЗО = 10 мин;

Рис.1 Электронно–микроскопические снимки наногуминовых композитов, модифицированных МУНТом.

Элементный анализ подтверждает углеродную природу композитов. Следует отметить более высокое процентное содержание кислорода в композите состава ГК+МУНТ (окисленные) по сравнению с его аналогом, для синтеза которого использовались неокисленные нанотрубки, что является подтверждением успешного завершения процесса окисления нанотрубок.

Работа по исследовано активизирующего влияния нанотрубок на процессы получения гуминовых композиций в условиях ультразвука выполнена впервые. Отмечена высокая эффективность применения ультразвукового воздействия. Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК по теме целевой программы BR05236438.

МНОГОСЛОЙНЫЕ ГРАНУЛЫ NH_4NO_3 С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ПОРИСТЫМИ СЛОЯМИ: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА

MULTILAYER GRANULES OF NH_4NO_3 WITH NANOSTRUCTURED POROUS LAYERS: TECHNOLOGY OF PRODUCTION AND INDICATORS OF QUALITY

Артюхов А.Е., Ивания А.В.
Artyukhov A. E., Ph.D., Ivaniia A.V.
Украина, Сумский государственный университет, a.artyukhov@pohnp.sumdu.edu.ua

В мировой практике сыпучие промышленные взрывчатые вещества изготавливаются, в основном, с применением специальной пористой аммиачной селитры (ПАС) (АСДТ – Аммиачная Селитра/Дизельное Топливо или в англоязычной терминологии ANFO – Ammonium Nitrate/Fuel Oil). Сыпучие промышленные взрывчатые вещества широко внедряются во взрывные работы вместо более опасных и дорогих тротилсодержащих [1]. ПАС обеспечивает более полное протекание химических реакций в процессе взрыва благодаря большей (по сравнению с рядовой аммиачной селитрой) поверхности контакта с дизельным топливом. ПАС также является основой эмульсионных промышленных взрывчатых веществ.

Основные результаты по разработке технологии получения ПАС и влияния различных факторов на ее качество отражены, например, в работах [2-6].

Согласно классификации, приведенной в этих работах, получение ПАС осуществляется следующими методами:

1. Гранулирование расплава в грануляционных башнях с добавлением порообразующих и модификационных добавок.

2. Термообработка гранул.

3. Увлажнение и высушивание гранул.

Основным показателем качества ПАС является поглощающая и удерживающая способность по отношению к дизельному топливу. Каждый из указанных способов обеспечивает требуемое значение этих показателей. Однако, при этом снижаются экологические показатели производства (метод 1), происходит потеря прочности гранул (метод 2), усложняется схема производства (метод 3).

Оборудование для получения продукции этими способами имеет значительную материалоемкость и низкие показатели энергетической и экологической эффективности, характеризуется недостаточной технологической гибкостью.

Анализ современного рынка производителей гранулированной продукции для нужд химической, горнодобывающей, фармацевтической и пищевой отраслей промышленности показал, что среди существующих методов гранулирования к новейшим (передовым) относится гранулирование (в том числе капсулирование и модификация) во взвешенном слое. Получение гранулированного продукта во взвешенном (псевдоожиженном) слое используют всемирно известные производители удобрений и фармацевтической продукции - Urea Casale S.A., Kahl Group, Stamicarbon, Toyo Engineering Corporation, Changzhou Xianfeng Drying Equipment Company Ltd, Glatt, Uhde Fertilizer Technology, Rottendorf Pharma и др. [7-10].

Обзор конструкций аппаратов взвешенного слоя для гранулирования показал, что сущность подавляющего большинства охранных документов сводится к конструктивному совершенствованию существующих грануляторов, а не к новой форме организации движения потоков.

Одним из направлений улучшения качества гранулированной продукции является применение вихревых потоков в грануляторах взвешенного слоя. Технологический процесс гранулирования в вихревом грануляторе может сочетать в своем рабочем объеме процессы гранулирования, классификации, сушки и охлаждения.

Перспективным методом получения ПАС является комбинирование метода термообработки и увлажнения гранул в малогабаритных вихревых грануляторах.

Тем не менее, такой метод имеет определенные недостатки:

- отсутствие четкого разделения рабочего пространства аппарата на отдельные зоны, в которых происходит нанесение на гранулу пленки, ее кристаллизация, сушка уже сформированных гранул, их охлаждение и отвод. В результате на отдельных гранулах не заканчивается процесс формирования твердого слоя после нанесения пленки жидкого материала. В отдельных случаях на гранулы не в полной мере наносится пленка, некоторые из гранул вообще не поступают в зону распыления и не получают на свою поверхность необходимое количество жидкого материала, имеет место слипание отдельных гранул и образование агломератов;

- отсутствие возможности параллельного нанесения пленок различных материалов на поверхность гранул и, соответственно, получения многослойных гранул;

- отсутствие возможности одновременного отвода нескольких фракций монодисперсных гранул;

- значительные температурные перепады при увлажнении и сушке, что может привести к разрушению ядра гранулы и к ее разрушению;

- отсутствие возможности обработки гранул несколькими растворами в объеме одного аппарата;

- увеличенные габариты оборудования счет того, что зона предварительного увлажнения вынесена из аппарата в отдельный блок;

- увеличение энергозатрат и необходимость установки оборудования для пневмотранспортировании вследствие того, что после блока предварительного увлажнения возникает необходимость подачи гранул в аппарат.

Частично решить данные недостатки можно применением нескольких последовательно работающих грануляторов. При этом также появляется возможность получения многослойных гранул. Но в таком случае значительно увеличивается используемая рабочая площадь, а также усложняется технологическая схема производства. Актуальным является вопрос разработки многоступенчатых многофункциональных вихревых аппаратов совмещенного действия, в которых становится возможным одновременное проведение нескольких процессов. В таких аппаратах эффективность использования рабочего объема должна быть в 2-3 раза выше, чем в существующих аналогах.

Анализ предыдущих авторских результатов [11,12] показал, что различные типы увлажнителей могут образовывать различные виды пор в структуре ПАС после сушки в соответствии с такой классификацией:

- трещины, сколы, каверны - «механические» поры;

- каналы различной формы - «модификационные» поры (микро-, мезо- и макропоры).

Некоторые из этих пор образовались в результате термических напряжений и недостаточной прочности ядра исходной гранулы («механические» поры), некоторые - непосредственно во время процесса сушки гранулы после увлажнения («модификационные» поры). Различные типы увлажнителей также существенно влияют на соотношение величин «механических» и «модификационных» пор.

Сущность способа получения многослойных гранул ПАС в вихревом грануляторе можно описать следующим стадиям:

1. Увлажнение гранулы водой с последующей термообработкой - формирование внутренней нанопористой структуры гранулы (малое количество микро- и макропор, основная часть – мезопоры).

2. Модификация гранул растворами аммиачной селитры, карбамида, смеси аммиачной селитры и карбамида (в зависимости от требуемых характеристик пор) с последующей термообработкой - формирование поверхностных слоев гранулы с некоторым количеством мезопор и преобладанием в нанопористой структуре макропор. Эта стадия может повторяться несколько раз.

В результате осуществления описанного способа должны быть обеспечены такие характеристики гранул ПАС:

- сохранение первичной кристаллической структуры и фазового состава ядра гранулы;
- крепкое ядро без механических повреждений;
- минимальное количество «механических» пор по всему объему гранулы;
- внутренние слои, в которых должно быть определенное количество микропор (размер менее 2 нм) и мезопор (размер от 2 до 50 нм)
- средние слои, которые в основном должны состоять из мезопор и некоторого количества макропор (размер более 50 нм)
- поверхность, состоящая преимущественно из макропор.

Управление процессом образования наноструктрурированного пористого слоя с заданными свойствами возможно за счёт подбора оптимальных гидро- и термодинамических условий нанесения плёнки увлажнителя и термообработки гранул. Результаты теоретических и экспериментальных исследований [13-16], проведённых автором, позволяют провести оптимизационное проектирование основного оборудования установки получения ПАС – вихревого гранулятора.

На основании проведённых исследований получены такие характеристики способа получения многослойных гранул ПАС с наноструктурированными слоями:

- оптимальный расход теплоносителя (сушильного агента) который соответствует диапазону устойчивой работы вихревого гранулятора в диапазоне от скорости начала вихревого движения гранул до скорости их развитого вихревого движения;
- оптимальная температура и влажность теплоносителя, обеспечивающая прогрев и обезвоживание гранул ПАС без значительного их перегрева;
- необходимый расход увлажнителя на каждой стадии;
- оптимальное поле распределения температур теплоносителя в рабочем пространстве вихревого гранулятора;
- минимально необходимое время пребывания гранул ПАС в каждой секции вихревого гранулятора в зависимости от требований к конечной влажности и нанопористой структуре каждого слоя.

Применение предлагаемого способа получения ПАС в вихревом газовом потоке позволяет:

- создать развитую пористую структуру на ее поверхности и в приповерхностных слоях уже в пределах ядра псевдоожиженного слоя на начальном этапе контакта с вихревым потоком высокотемпературного теплоносителя до выхода гранулы на «зеркало» псевдоожиженного слоя;
- предотвратить образование гранул с формой, отличной от сферической;
- полностью исключить фактор влияния на диспергирование неравномерности поступления в диспергатор жидкого материала.

Ниже на рис. 1-4 представлены снимки структуры слоёв гранулы ПАС, полученные методом растровой электронной микроскопии.

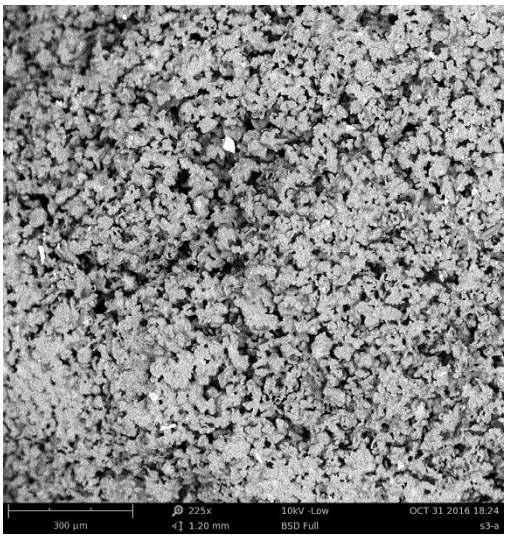


Рис.1 Структура поверхности гранулы ПАС после первого этапа увлажнения и термообработки (увлажнитель - вода).



Рис.2 Структура поверхности гранулы ПАС после второго этапа увлажнения и термообработки (увлажнитель - раствор аммиачной селитры).

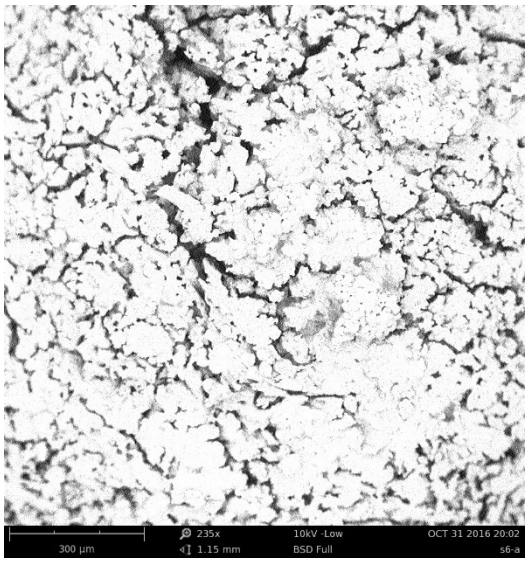


Рис.3 Структура поверхности гранулы ПАС после третьего этапа увлажнения и термообработки (увлажнитель – раствор аммиачной селитры и карбамида).

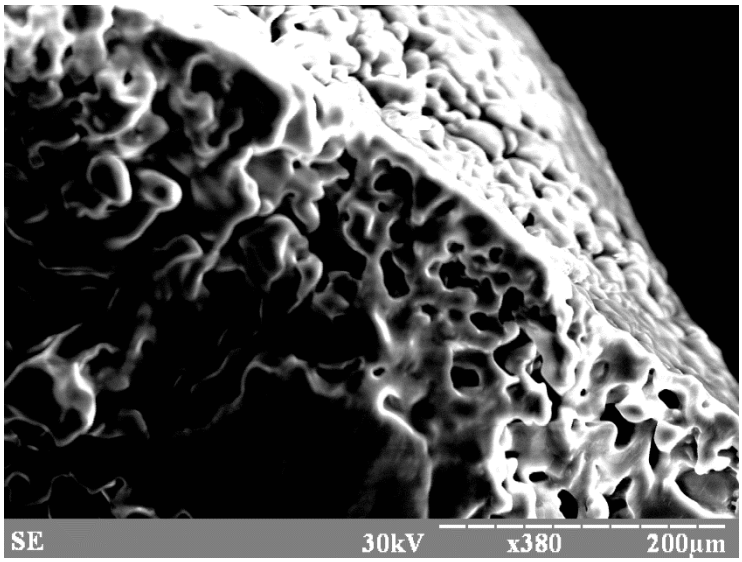


Рис.4 Структура многослойной гранулы ПАС после завершения полного цикла получения (сечение гранулы).

На основании оптимизационных расчётов спроектирован вихревой гранулятор, принципиальная схема которого показана на рис. 5.

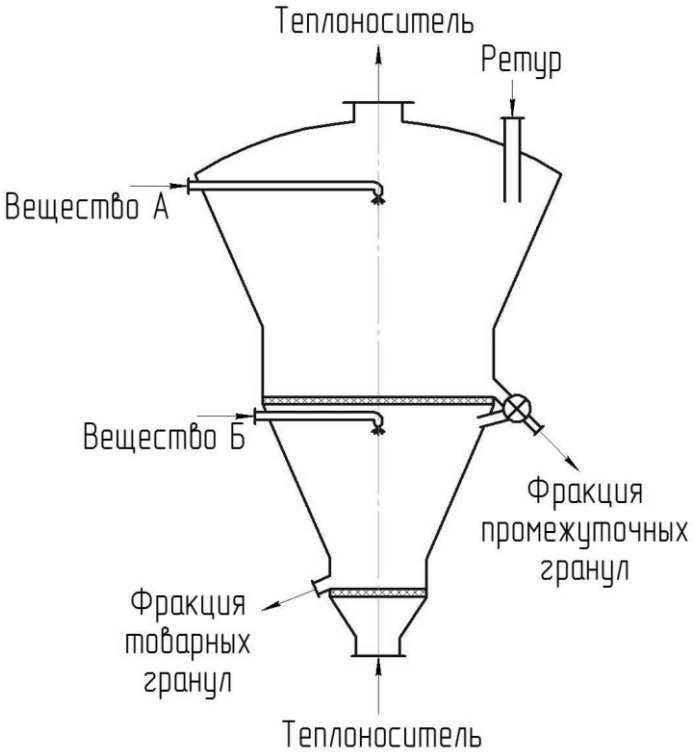


Рис.5 Вихревой гранулятор для получения многослойных гранул ПАС.

Сравнительный анализ качественных показателей первой опытной партии многослойных гранул ПАС, полученных в экспериментальном образце вихревого гранулятора, показал, что поглощающая способность гранул ПАС по дизельному топливу колеблется в пределах 8,3% (зарубежный аналог - 8,2%) при нормативном значении показателя не менее 8%; удерживающая способность гранул ПАС по дизельному топливу колеблется в пределах 9-11% (зарубежный аналог - 6,8%) при нормативном значении показателя не менее 5,6%; прочность гранул ПАС колеблется в пределах 0,4-0,45 кг/гранулу (зарубежный аналог - 0,4 кг/гранулу) при нормативном значении показателя не менее 0,4 кг/гранулу.

Работа выполнена в рамках проекта «Повышение эффективности грануляторов и сушилок с активными гидродинамическими режимами для получения, модификации и капсулирования удобрений», номер государственной регистрации 0116U006812.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Erode G.M. Ammonium Nitrate Explosives for Civil Applications: Slurries, Emulsions and Ammonium Nitrate Fuel Oils. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co, 2013. – 230 p.
2. Buczkowski D., Zygmunt B. Detonation Properties of Mixtures of Ammonium Nitrate Based Fertilizers and Fuels / Central European Journal of Energetic Materials, 2011, Vol.8. No. 2. Pp. 99-106.
3. Zygmunt B., Buczkowski D. Influence of Ammonium Nitrate Prills' Properties on Detonation Velocity of ANFO / Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, Vol.32. Is. 5. pp. 411-414.
4. Lipinska K., Lipinski M., Maranda A. Demilitarized propellants as ingredients in commercial explosives / European Federation of Explosives Engineers: Brighton Conference Proceedings, 2005. Pp. 493-498.
5. Jackson S.I. The dependence of Ammonium-Nitrate Fuel-Oil (ANFO) detonation on confinement / Proceedings of the Combustion Institute, 2017, Vol.36. Is. 2. Pp. 2791–2798.
6. Weber P.W., Millage K.K., Crepeau J.E., Happ H.J., Gitterman Y., Needham C.E. Numerical simulation of a 100-ton ANFO detonation / Shock Waves, 2015, Vol.25. Is. 2. Pp. 127–140.

7. Saikh M.A. A technical note on granulation technology: a way to optimise granules / International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 2013, Vol. 4. Pp. 55-67.
8. Solanki H., Basuri T., Thakkar J., Patel C. () Recent advances in granulation technology / International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research, 2010, Vol.36. Is. 3. Pp. 48-54.
9. Urea Casale S.A. [Electronic resource]. Access mode: http://www.casale.ch/.
10. Kahl Group [Electronic resource]. Access mode: http://www.amandus-kahl-group.de.
11. Artyukhov A.E., Voznyi A.A. Thermodynamics of the vortex granulator's workspace: the impact on the structure of porous ammonium nitrate/ Proc. Int. Conf. NAP, 2016, Vol. 5. No 2, P. 02NEA01.
12. Artyukhov A.E. Kinetics of heating and drying of porous ammonium nitrate granules in the vortex granulator/ Proc. Int. Conf. NAP, 2016, Vol. 5. No 2, P. 02NEA02.
13. Artyukhov A.E., Sklabinskyi V.I. Hydrodynamics of gas flow in small-sized vortex granulators in the production of nitrogen fertilizers/ Chemistry & chemical technology, 2015, Vol.9. No.3. Pp. 337-342.
14. Artyukhov A.E., Sklabinskyi V.I. Theoretical analysis of granules movement hydrodynamics in the vortex granulators of ammonium nitrate and carbamide production/ Chemistry & chemical technology, 2015, Vol.9. No.2. Pp. 175-180.
15. Artyukhov A.E., Fursa A.S., Moskalenko K.V. Classification and separation of granules in vortex granulators /Chemical and Petroleum Engineering, 2015, Vol.51. Nos. 5-6. Pp. 311-318.
16. Artyukhov A.E., Sklabinskyi V.I. Thermodynamic conditions for obtaining 3D nanostructured porous surface layer on the granules of ammonium nitrate / Journal of Nano- and Electronic Physics, 2016, Vol.8, No. 4. Pp. 04083-1 - 04083-5.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ 2D МАТЕРИАЛОВ $GAS_{1-x}SE_x$
DIELECTRIC PERMEABILITY OF 2D MATERIALS $GAS_{1-x}SE_x$

Асадов С.М.,[1] Мустафаева С.Н.,[2] Лукичев В.Ф.[3]
Asadov S.M.,[1] Mustafaeva S.N.,[2] Lukichev V.F.[3]
[1] Азербайджан, Институт катализа и неорганической химии, НАНА, e-mail salim7777@gmail.com
[2] Азербайджан, Институт физики, НАНА, e-mail solmust@gmail.com
[3] Россия, Физико-технологический институт, РАН, e-mail icic.lab6@yandex.ru

2D кристаллы на основе соединений $A^{III}B^{VI}$ обладают анизотропными свойствами, которые обусловлены наличием двух видов связей между атомами в кристалле. В частности, каждый слой сульфида галлия, содержит четыре атомные плоскости S–Ga–Ga–S, расположенные перпендиуклярно оси *C*-кристалла. Внутри слоев связь имеет ионно-ковалентный характер, соседние слои связаны слабыми силами типа Ван-дер-Ваальса. Принимая во внимание практическое применение этих материалов важно модифицировать их свойства путем легирования или получения твердых растворов на их основе и установить концентрационные зависимости свойств образцов системы. В системе GaS–GaSe образуется непрерывный ряд твердых растворов [1].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния состава 2D образцов системы GaS–GaSe на их диэлектрические свойства.

Диэлектрические коэффициенты 2D монокристаллов системы GaS–GaSe измерены резонансным методом [2]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял $5\cdot10^4$–$3.5\cdot10^7$ Гц. Все диэлектрические измерения проведены при 300 K. Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости ± 0.2 pF, а по добротности (Q = 1/tgδ) ±1.0–1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4 % для ε' и 7 % для tgδ.

На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ε') 2D образцов GaS, $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ и $GaS_{0.3}Se_{0.7}$. Видно, что с увеличением содержания селена в твердых растворах $GaS_{1-x}Se_x$ значение ε' существенно увеличивается.

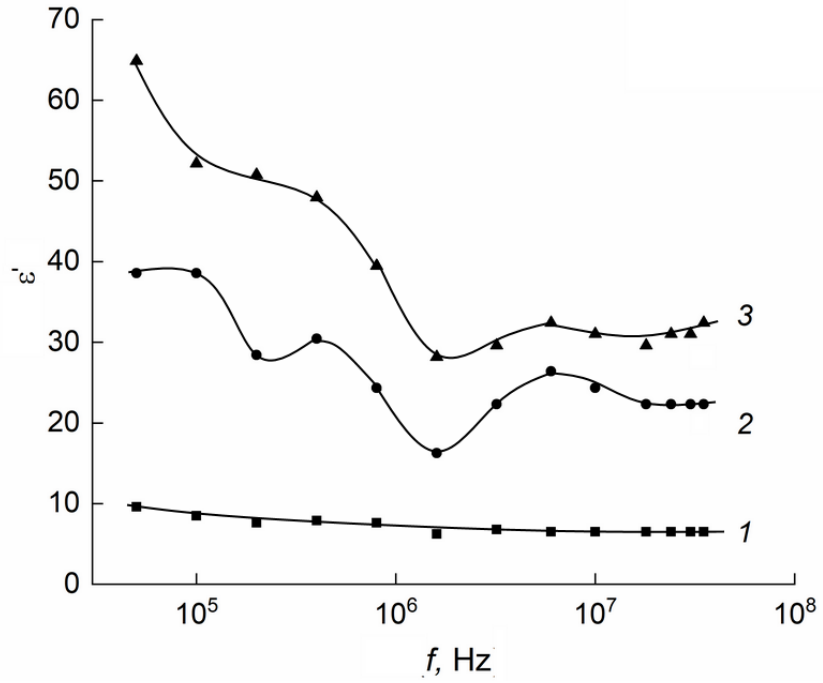


Рис. 1 Частотная дисперсия действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости образцов GaS (1), $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ (2) и $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ (3).

В указанных монокристаллах во всем изученном диапазоне частот имеет место существенная дисперсия ε'. Так, в GaS с увеличением частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Гц значение ε' уменьшалось в 1.5 раза, в $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ – в 1.7 раз, а в $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ – более, чем в 2 раза. Наблюдаемое в экспериментах уменьшение диэлектрической проницаемости в монокристаллах GaS, $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ и $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ с ростом частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Гц свидетельствует о релаксационной дисперсии [3].

Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ε'' монокристаллов GaS, $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ и $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ приведены на рис. 2. Эти зависимости также носят спадающий характер с ростом частоты и свидетельствуют о релаксационной дисперсии. Наиболее существенная частотная дисперсия наблюдалась в кристаллах $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ (кривая 3).

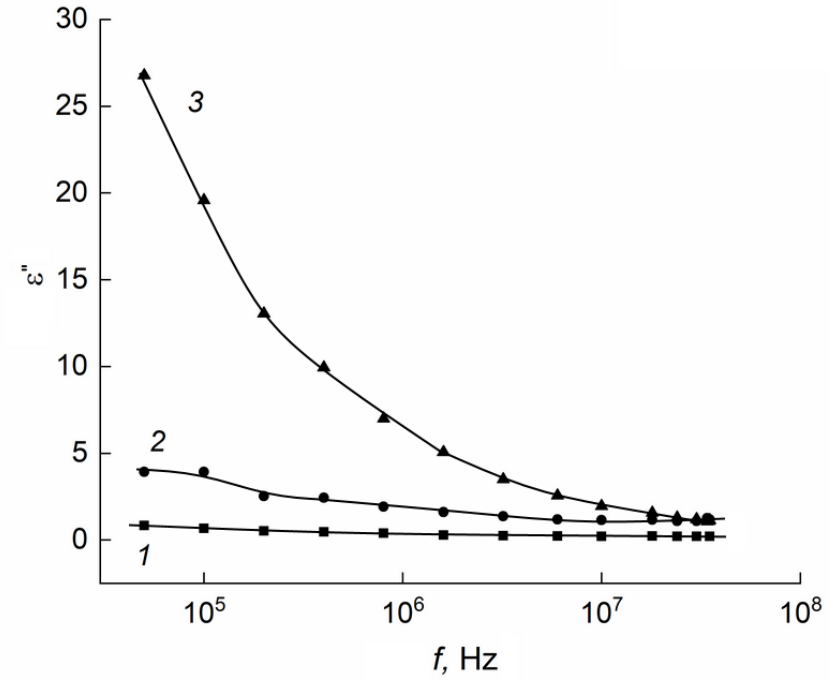


Рис. 2 Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости образцов GaS (1), $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ (2) и $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ (3).

На рис. 3 показаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) в изученных 2 D монокристаллах $GaS_{1-x}Se_x$. Как видно из рис. 3 с ростом содержания селена в образцах $GaS_{1-x}Se_x$ tgδ существенно увеличивается. Частотный ход кривых tgδ(f) свидетельствует о потерях сквозной проводимости в монокристаллах $GaS_{1-x}Se_x$.

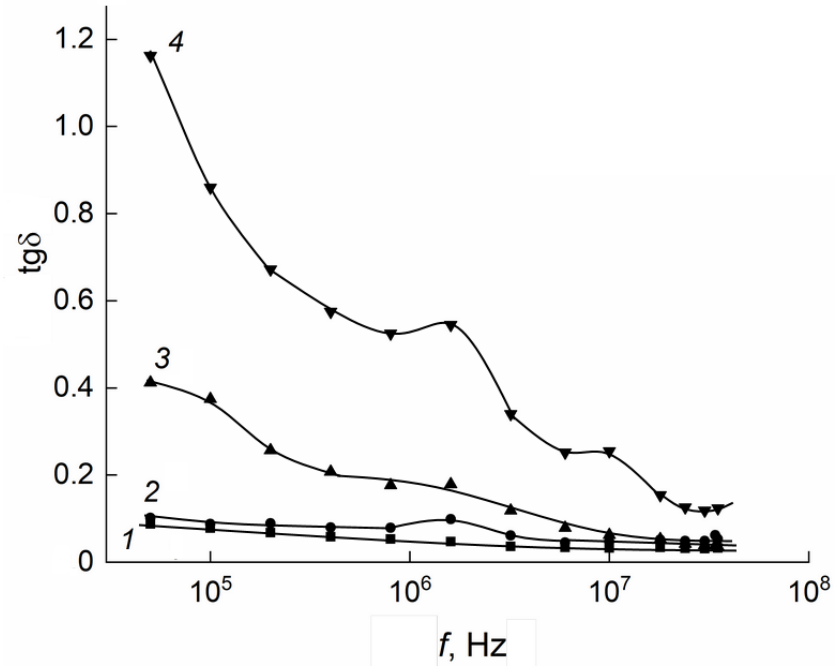


Рис. 3 Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) в монокристаллах GaS (1), $GaS_{0.5}Se_{0.5}$ (2), $GaS_{0.3}Se_{0.7}$ (3) и $GaS_{0.2}Se_{0.8}$ (4).

Изучено влияние состава твердых растворов системы GaS-GaSe на диэлектрические характеристики и проводимость на переменном токе в диапазоне частот $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7$ Гц. Показано, что с увеличением содержания

селена в монокристаллах $GaS_{1-x}Se_x$ действительная и мнимая составляющие комплексной диэлектрической проницаемости, тангенс угла диэлектрических потерь и проводимость на переменном токе существенно увеличиваются. Наблюдаемое в экспериментах уменьшение диэлектрической проницаемости изученных твердых растворов с ростом частоты от $5 \cdot 10^4$ до $3.5 \cdot 10^7$ Гц свидетельствует о релаксационной дисперсии. Установлена природа диэлектрических потерь в монокристаллах $GaS_{1-x}Se_x$.

Благодарность. Настоящая работа выполнена при поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект AzRus1/2018; грант № EİF-BGM-3-BRFTF-2+/2017-15/05/1) и РФФИ (проект «Аз_а»2018).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Asadov S.M., Mustafaeva S.N., Mammadov A.N. Thermodynamic assessment of phase diagram and concentration–temperature dependences of properties of solid solutions of the GaS–GaSe system // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 131. Iss. 438. 2018. DOI 10.1007/s10973-018- 6967-7.
2. Мустафаева С.Н. Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74–79.
3. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. Санкт-Петербург-Москва-Краснодар. 2004. 368 с.

СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПОСРЕДСТВОМ РАЗРЯДА СВЕРХМОЩНОГО ГИРОТРОНА В СМЕСЯХ AL/ALN И AL/AL_2O_3

SYNTHESIS OF ALUMINUM OXYNITRIDE THROUGH THE HIGH-POWER GYROTRON DISCHARGE IN AL/ALN AND AL/AL_2O_3 MIXTURES

Ахмадуллина Н.С.[1], Скворцова Н.Н.[2], Образцова Е.А.[2], Степахин В.Д.[2], Кончеков Е.М.[2], Каргин Ю.Ф.[1], Коновалов А.А.[1] Шишилов О.Н.[3]

Akhmadullina N.S., Skvortsova N.N., Obaztsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Kargin Yu.F., Konovalov A.A., Shishilov O.N.

[1] Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, nakhmadullina@mail.ru

[2] Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, mukudori@mail.ru

[3] Россия, Московский Технологический Университет, Институт тонких химических технологий, oshishilov@gmail.com

Оксинитрид алюминия состава $Al_{(64+x)/3}[\square Al]_{8-3x}O_{32-x}N_x$ (γ-ALON) является термодинамически стабильной при температуре выше 1600°C фазой твердого раствора со структурой шпинели в системе Al_2O_3–AlN при конц. AlN 27–40 мол.%. Высокая механическая прочность,термическая и химическая устойчивость, а также специфические оптические свойства обусловливают широкое его применение в различных областях. Так, например, допирование γ-AlON (Al_5O_6N) ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) позволяет применять его в качестве люминофоров – компонентов светодиодов белого света, и материалов для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений [1, 2].

Традиционно порошки оксинитридов алюминия получают комбинацией золь-гель метода и методов восстановительного азотирования. Данный способ позволяет получать оксинитриды алюминия в виде поликристаллических материалов с микронными и субмикронными размерами зерна, при этом размер и морфология могут контролироваться путём изменения параметров процесса обжига. К недостаткам метода можно отнести необходимость создания высоких температур (не менее 1600°C) в течение длительного времени (как правило – 4-6 часов и более), а также поддержания восстановительной и азотирующей атмосферы (давление

азота или аммиака в несколько десятков, иногда – сотен атмосфер). С этой точки зрения перспективным выглядит развитие методов, связанных с использованием сильно неравновесных процессов – например, процессов плазмохимии.

Процессами такого рода являются процессы, протекающие в условиях разряда сверхмощного гиротрона в смесях порошков металл-диэлектрик. Для инициирования плазмохимических процессов нами был использован гиротрон, входящий в состав гиротронного комплекса МИГ-3 Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН [3]. Комплекс состоит из двух гиротронов и имеет общую мощность до 1.5 МВт, он был запущен в 2012 как часть системы генерации и нагрева плазмы стелларатора Л-2М. Плазмохимические эксперименты выполнялись с использованием специально сконструированного реактора [4] и гиротрона, работающего на частоте 75 ГГц и генерирующего импульсы мощностью до 550 кВт продолжительностью от 0.1 до 15 мс (рисунок 1). Измерения актуальной мощности выполнлись при помощи калориметра [5]. Ранее было показано, что разряд может быть инициирован в смесях Ti + B, Mo + B, W + B, Mo + W + B, Mo + BN, Ti + KBF_4 и Mg + CB_4 в атмосфере воздуха и азота [4,6,7]. Температура поверхности порошка на стадии пробоя составляет от 2000 до 5000 K, в то время как температура газовой фазы достигает 10000 K [7], при этом основными продуктами являются оксиды металлов и бора, бориды металлов и, в некоторых случаях, нитрид бора. Таким образом, была продемонстрирована возможность протекания в указанных условиях как процессов оксигенирования, так и азотирования. В представленной работе для получения оксинитрида алюминия разряд был инициирован в смесях Al/AlN и Al/Al_2O_3 в атмосфере воздуха и азота, а также в присутствии вспомогательных веществ, выступающих в качестве агентов азотирования (меламин) или облегчающих переход процессов в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (карборан как источник водорода).

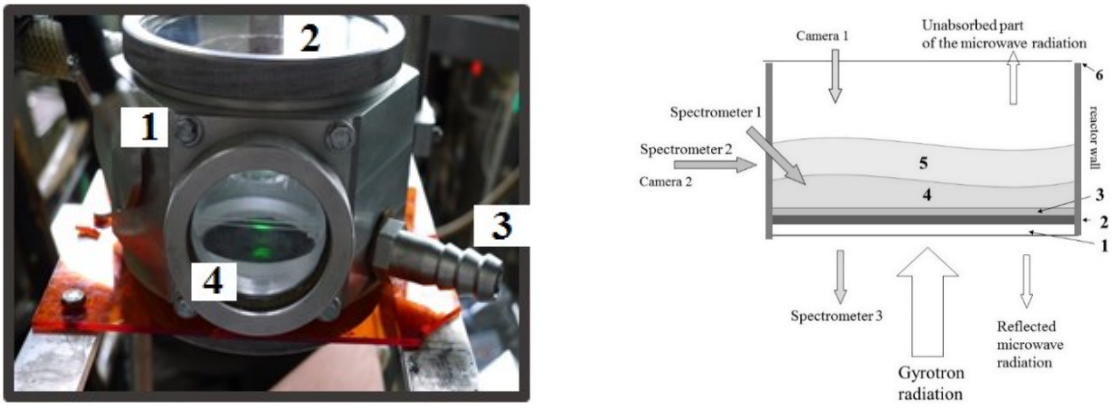


Рис.1 Слева: плазмохимический реактор: 1 – герметичная камера, 2 – выходное кварцевое окошко, 3 – штуцер для вакуумирования и напуска газа, 4 – диагностическое окошко. Справа: схема рабочего элемента реактора с протекающим в нём плазмохимическим процессом: 1 – кварцевая подложка, 2 – изолирующий слой порошка диэлектрика, 3 – смесь порошков металла и дилектрика, 4 – плазма, 5 – рабочая газовая смесь, 6 – кварцевый цилиндр. Рабочий элемент в собранном состоянии помещается внутрь реактора. Стрелки показывают направление фиксации двумя камерами (1,2) и тремя спектрометрами (1,2,3). Рабочий элемент в снаряженном состоянии устанавливается в реактор, после чего реактор может быть вакуумирован с последующим напуском требуемого газа.

Наблюдения показывают, что для плазмохимических процессов, протекающих в условиях микроволнового разряда в смеси порошков металл-диэлектрик характерно наличие трёх основных стадий: инициирование, развитие и затухание. На первой стадии наблюдается взрывной процесс, который развивается на границе раздела порошок-газ с выбросом частиц конденсированного вещества в объем реактора и образованием интермедиатов из нейтральных атомов, ионов и молекул порошков и газовой среды (азота, воздуха). На следующей стадии после выключения СВЧ импульса гиротрона промежуточные продукты реагируют с исходными реагентами, образуя

новые интермедиаты и конечные продукты. На этой стадии за счет экзотермических реакций происходит дополнительный нагрев веществ в реакторе, с образованием температурного градиента от поверхности порошка до верхней крышки реактора, т.е. процесс приобретает характер самораспространяющегося высокотемпераутрного синтеза. Длительность этой стадии существенно превосходит длительность микроволнового импульса и может быть увеличена на порядки добавлением веществ, которые условно можно назвать катализаторами. Примером такого вещества является карборан, который в рассматриваемых системах служит источником атомарного водорода. Присутствие водорода может кардинально изменять механизм протекающих реакций, как было показано ранее на примере процесса образование нанотрубок нитрида бора [8]. При этом, поскольку водород входит в состав только промежуточных продуктов и высвобождается по завершении цикла, его количество может быть существенно ниже стехиометрического, что позволяет рассматривать сам водород как катализатор, а его источник – как прекурсор катализатора, соответственно. На третьей – последней – стадии процесса происходит затухание процесса (в силу исчерпания реагентов в реакционной зоне) с осаждением на стенки реактора (а также на стекло выходного окошка реактора) сложных композитов веществ в виде частиц нано- и микроразмеров.

С учётом всего изложенного, импульсами микроволнового излучения обрабатывали смеси порошков Al/AlN, Al/Al_2O_3 и $Al/AlN/Al_2O_3$ в атмосфере воздуха и азота с добавками карборана $C_2B_{10}H_{12}$ как источника водорода и меламина как источника азота в случае смесей Al/Al_2O_3. Прежде всего были определены пороговые значения количества поглощаемой смесью энергии, необходимой для инициирования разряда с последующим поддержанием плазмохимического процесса. Измерения поглощенной мощности показали, что во всех случаях коэффициент поглощения превышает 90% и, как правило, составляет 95-98%. Как и можно было ожидать, пороговое значение поглощаемой энергии понижается по мере роста содержания металлического алюминия в смеси. Соответствующие результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры инициирования микроволнового разряда в смесях Al/AlN и Al/Al_2O_3.

No	*Состав исходной смеси (компоненты и мольное соотношение)*	Атмосфера	Мощность СВЧ (кВт)	Длительность импульса СВЧ (мс)	Поглощенная энергия (кДж/г)
1	*Al/Al_2O_3 (1/2)*	азот	250-300	4-6	1,0-1,5
2	*Al/AlN (4/1)*	воздух	150-200	4-6	0,5-0,6
3	*$Al/AlN/Al_2O_3$ (2/1/1)*	воздух	250-300	4-6	1,0-1,5
4	*Al/Al_2O_3/меламин (1/2/1)*	азот	250-300	4-6	1,0-1,5
5	*Al/Al_2O_3/меламин (1/2/1) + 1% масс. $C_2B_{10}H_{12}$*	азот	250-300	4-6	1,0-1,5

Присутствие карборана $C_2B_{10}H_{12}$ не снижает порога инициирования разряда по поглощаемой энергии, однако позволяет существенно (на 1-2 порядка) повысить длительность второй стадии плазмохимического процесса и, как следствие, увеличить количество получаемых продуктов, которые напыляются на стенки кварцевого цилиндра рабочего элемента реактора, а также на стекло выходного окошка реактора. Разряд инициировалася многократно до исчезновения пробоя вследствие исчерпания металлического алюминия. По завершении обработки анализировались продукты, оседающих на стенках кварцевого цилиндра, стекле выходного окошка реактора, а также смесь, оставшаяся на подложке. Состав характеризовали методом рентгенофазового анализа, метод лазерной дифракции использовался для построения распределений частиц по размерам, их морфологию определяли при помощи растровой электронной микроскопии. Результаты РФА приведены в таблице 2.

Таблица 2. Фазовый состав смесей после обработки СВЧ-импульсами. Фазы перечислены в порядке убывания их содержания, фазы с содержанием существенно ниже основной обозначены индексом m.

No	*Состав исходной смеси (компоненты и мольное соотношение)*	*Стекло выходного окошка реактора*	*Стенки кварцевого цилиндра рабочего элемента реактора*	*Подложка*
1	*Al/Al_2O_3 (1/2)*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*
2	*Al/AlN (4/1)*	*$\alpha\text{-}Al_2O_3 + Al_5O_6N(m)$*	*$Al + AlN + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$Al + AlN$*
3	*$Al/AlN/Al_2O_3$ (2/1/1)*	*$Al + AlN + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$Al + AlN + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$Al + AlN + \alpha\text{-}Al_2O_3$*
4	*Al/Al_2O_3/меламин (1/2/1)*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$\alpha\text{-}Al_2O_3 + Al_5O_6N(m)$*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*
5	*Al/Al_2O_3/меламин (1/2/1) + 1% масс. $C_2B_{10}H_{12}$*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*	*$\alpha\text{-}Al_2O_3 + Al_5O_6N(m)$*	*$Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$*

Состав смеси на подложке не претерпевает фиксируемых изменений – поскольку общий выход продуктов в процессе, как правило, не превышает 10-15%, то то они не могут быть зафиксированы в смеси с исходным составом. Наилучшим составом для получения оксинитрида алюминия является смесь Al/Al_2O_3/меламин при её обработке СВЧ-импульсами в атмосфере азота, при этом добавка 1% масс. карборана $C_2B_{10}H_{12}$ позволяет добиться кратного (в 2-3 раза) повышения выхода продуктов. Образующиеся в результате обработки частицы имеют унимодальное распределение по размерам, средний размер частиц при этом составляет около 40 мкм для всех образцов, а основная масса частиц имеет размеры от 20 до 60 мкм, независимо от состава и распределения по размерам частиц исходных смесей. Это указывает на то, что размер и морфология образующихся частиц, по всей видимости, определяются, в основном, параметрами инициирования плазмохимического процесса и общих условий его протекания – т.е. мощности и продолжительности имульса, а также температурой, которой достигает смесь, и общим давлением в системе. Это подтверждается изображениями частиц, полученными при помощи растровой электронной микроскопии (рис.2; снимки получены Баранчиковым А.Е., ИОНХ РАН). Частицы металлического алюминия, а также и $\alpha\text{-}Al_2O_3$ на микрофотографиях (рис. 2, слева) имеют примерно один и тот же размер и сферическую форму, характерную для частиц, образующихся из расплава, находящегося в газовой фазе. В этом случае размер частиц будет определяться силой поверхностного натяжения расплава в условиях их формирования.

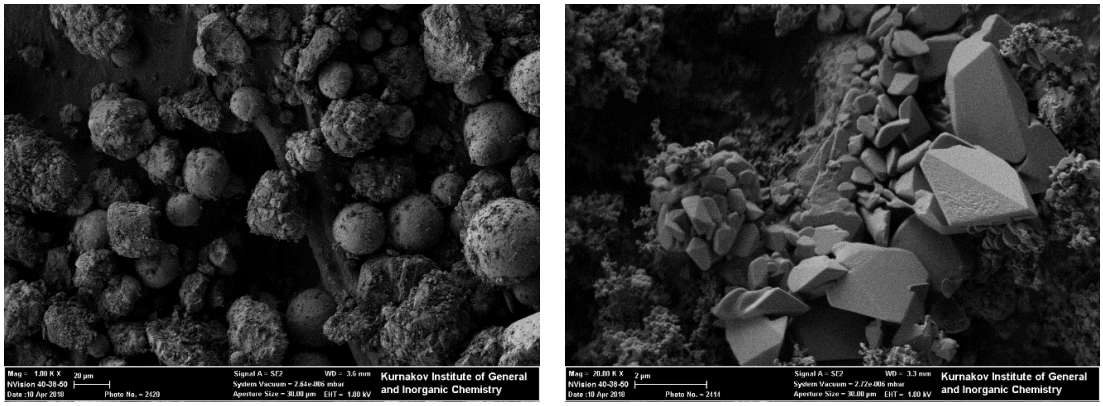


Рис. 2 РЭМ-изображения продуктов, полученных после обработки СВЧ-импульсами смеси Al/Al_2O_3/меламин: слева – со стекла выходного окошка реактора (фазовый состав $Al + \alpha\text{-}Al_2O_3$), справа – со стенок кварцевого цилиндра рабочего элемента (фазовый состав $\alpha\text{-}Al_2O_3 + Al_5O_6N$).

Кристаллиды оксинитрида алюминия Al_5O_6N имеют существенно меньший размер (до 5 мкм), их форма также сильно отличается от частиц алюминия и $\alpha\text{-}Al_2O_3$ (рис. 2, справа). В целом, их морфология хорошо соотносится с морфологией частиц, получаемых высокотемпературной обработкой смеси AlN/Al_2O_3 [9], однако их количество, очевидно, недостаточно велико, чтобы заметным образом изменить характер общего распределения частиц по размерам (фаза Al_5O_6N является сильно минорной – табл. 2).

Таким образом, путём обработки СВЧ-импульсами, генерируемыми сверхмощным гиротроном, смесей порошков металл-диэлектрик со вспомогательными добавками нам удалось получить образцы микроразмерных материалов, содержащих оксинитрид алюминия. Состав, размер и морфология получаемых частиц Al_5O_6N соответствуют характеристикам материалов, получаемых высокотемпературной обработкой (свыше 1600°C) смесей AlN/Al_2O_3. Дальнейшая работа будет связана с повышением выхода оксинитрида алюминия, а также введению допантов – ионов редкоземельны металлов, Eu и Ce, с изучение люминесцентных свойств получаемых материалов.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (проект № 18-33-01097 мол_а). Характеризация образцов выполнялась в рамках государственного задания №007-00129-18-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Chen C.-F., Yang P., King G., Tegtmeier E.L., Setlur A. Processing of Transparent Polycrystalline AlON:Ce^{3+} Scintillators // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 2. P. 424–430.
2. Zhang F., Chen S., Chen J.F. et al. Characterization and luminescence properties of AlON:Eu^{2+} phosphor for white-emitting-diode illumination // J. Appl. Phys. 2012. V. 111. P. 083532.
3. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., et al. Application of microwave discharge for the synthesis of TiB_2 and BN nano- and microcrystals in a mixture of Ti-B powders in a nitrogen atmosphere // *Plasma Phys. Rep.* 2013. V. 39. Is. 10. P. 843–848.
4. Batanov G.M., Belousov V.I., Bondar' Yu.F. et al. A new MIG-3 gyrotron complex for creation and heating of plasma in the L-2M stellarator and the first experimental results // *Plasma Phys. Rep.* 2013. V. 39. Is. 13. P. 1088–1095.
5. Kharchev N.K., Batanov G.M., Kolik L.V. et al. Optimization of operation of a three-electrode gyrotron with the use of a flow-type calorimeter // *Rev. Sci. Instrum.* 2013. V. 84. P. 013507.
6. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., et al. Boron Nitride and Titanium Diboride Synthesis Initiated by Microwave Discharge in Ti-B Powder Mixture in Nitrogen Atmosphere // *J. Nanoelectron. Optoelectron.* 2013. V. 8. P. 58–66.
7. Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D. et al. Microwave method for synthesis of micro- and nanostructures with controllable composition during gyrotron discharge // *J. Nanophotonics*. 2016. V. 10. Is. 1. P. 012520.
8. Kim K.S., Kingston C.T., Hrdina A., et al. Hydrogen-Catalyzed, Pilot-Scale Production of Small-Diameter Boron Nitride Nanotubes and Their Macroscopic Assemblies // *ACS Nano*. 2014. V. 8. Is. 6. P. 6211–6220.
9. Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A., et al. Synthesis and luminescence properties of Eu^{2+}- and Ce^{3+}-doped AlONs // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 286–293.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

COMPARATIVE STUDIES OF THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF THE HYDROGENATION POLYMER-MODIFIED CATALYSTS

Ахметова С.Н.[1], Пернебай Ж.А.[2], , Бегмат Е.[2]

Akhmetova S.N., Pernebai Zh.A., Begmat E.

[1] Казахстан, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, sn.akhmetova@mail.ru

[2] Казахстан, Казахский Национальный исследовательский технический университет, a.assemgul@mail.ru

Применению полимеров в различных областях науки, в частности, в катализе уделяется большое внимание исследователей, о чем свидетельствует большое количество публикаций [1-4]. В последние десятилетия стремительно развиваются исследования по разработке новых полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы металлов.

В настоящей работе адсорбционным и полиольным методами приготовлены биметаллические (Pd-Ag) полисахарид-стабилизированные нанокатализаторы для реакции гидрирования 2-пропин-1-ола в мягких условиях (температура - 40°С, давление - атмосферное).

В качестве полимера был использован полиакриламид (ПАА) с молекулярной массой 500 кДа. Суммарное содержание активной фазы составлял 1% при соотношении металлов Pd:Ag 3:1. Полимерметаллический комплекс закрепляли на поверхность оксида цинка.

Нами предложен простой способ получения катализаторов, включающий в себя низкотемпературные стадии последовательного нанесения полимера, а затем ионов палладия и серебра на оксид.

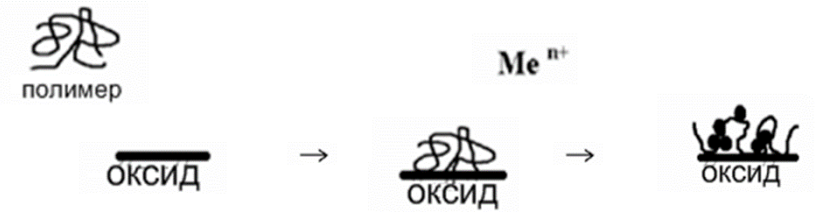


Рис. 1 Схема получения нанесенных полимер-металлических комплексов.

В основе полиольного метода лежит восстановление ионов металлов органическими соединениями, содержащие разные функциональные группы. В нашем случае в качестве восстановительного агента был выбран природный моносахарид глюкоза. Восстановление металлов проводили при 80°С в течение 30 мин при мольном соотношении металла к восстановителю 1:200.

Полученные каталитические системы исследовались с помощью элементного анализа. Содержание металлов в катализаторах определяли на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре Х-АртМ (“Комита”, Россия). Содержание углерода определяли методом органического микроанализа (CHNS/O). Для органического микроанализа образцов применяли элементный анализатор Vario Micro cube (“Elementar Analysensysteme GmbH”, Германия).

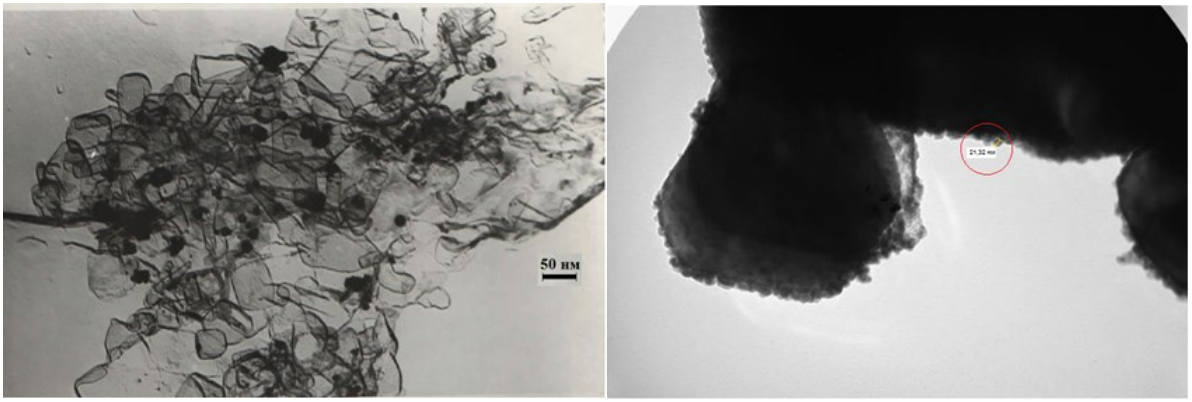
Согласно данным органического анализа содержание углерода в каталитических системах, полученных адсорбционным методом, соответствуют расчетным значениям и свидетельствуют о закреплении полимеров на оксиде цинка. Увеличение содержания углерода в катализаторах, полученных полиольным методом, связано с адсорбцией восстановителей на поверхности катализатора.

По изменению концентрации ионов металлов в маточном растворе до и после сорбции определяли их содержание в катализаторах. Концентрацию ионов палладия определяли на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны λ Pd = 410 нм. Концентрацию ионов серебра определяли на ионометре АНИОН-4100 с помощью

ион-селективных электродов (Элис131Ag, Элис131Cu). Анализ маточных растворов после сорбции показал, что закрепленное количество металлов составляет порядка 99,0%.

Результаты рентгено-флуоресцентного элементного анализа (РФЭА) 1%Pd-Ag-ПАА/ZnO катализаторов, полученных адсорбционным методом, подтверждают показания фотоэлектроколориметрии и свидетельствуют о полной адсорбции металлов на полимер-модифицированный оксид цинка. Кроме того, данные РФЭА показали, что металлы не десорбируются с поверхности носителей при обработке (восстановлении) их глюкозой.

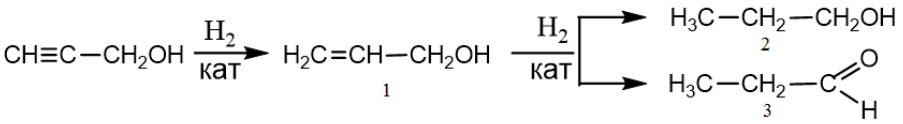
На электронно-микроскопических снимках образцов биметаллических катализаторов, приготовленных адсорбционным и полиольными способами, показано формирование достаточно больших частиц (20-40 нм), покрывающих поверхность оксида цинка (рисунок 2). Возможно, в состав таких частиц входят оба металла, поскольку данные катализаторы показали высокую селективность в процессе гидрирования 2-пропин-1-ола в пропен-2-ол-1.



а) б)

Рис.2 Микрофотографии (ПЭМ) ПАА-стабилизированных катализаторов, нанесенных на ZnO, приготовленных адсорбционным (а) и полиольным (б) способами.

Полученные катализаторы испытывались в гидрировании 2-пропин-1-ола при температуре 40ºС и атмосферном давлении водорода с образованием пропен-2-ола-1 (1) с последующим его превращением в пропанол (2). В зависимости от природы катализатора возможно также образование пропаналя (3):



Биметаллические (Pd-Ag) катализаторы проявили достаточно высокую активность в процессе гидрирования субстрата. Наблюдаются незначительные различия в значениях селективности и конверсии аналогичных систем, приготовленных адсорбционным и полиольным методами. Результаты представлены в таблице 1.

Таким образом, адсорбционным и полиольным способами были получены однопроцентные нанесенные на оксид цинка ПАА-содержащие Pd-Ag катализаторы. Проведенные сравнительные исследования каталитических свойств разработанных биметаллических систем показали перспективность их применения в низкотемпертаурной реакции гидрирования 2-пропин-1-ола.

Таблица 1. Гидрирование 2-пропин-1-ола на 1%-х биметаллических (Pd-Ag) катализаторах, приготовленных полиольным и адсорбционным способами.

Катализатор	*Скорость реакции, $W \cdot 10^6$, моль/с*	*Селективность, %*			*Конверсия, %*
		пропен-2-ол-1	*пропанол*	*пропаналь*	
Адсорбционный способ					
1%Pd-Ag-ПАА/ZnO	*4,5*	*97,1*	*2,8*	*0,1*	*98,6*
Полиольный способ					
1%Pd-Ag-ПАА/ZnO	*4,5*	*96,0*	*3,3*	*0,7*	*95,6*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Müller K., Bugnicourt E., Latorre M., Jorda M. et al.. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields // Nanomaterials (Basel), 2017, Vol.7. P. 27-74.
2. Bu F.X., Hu M., Xu L., Meng Q., Mao G.Y., Jiang D.M., Jiang J.S. Coordination polymers for catalysis: enhancement of catalytic activity through hierarchical structuring // Chemical Communications, 2014, Vol.62. №50. P.8543-8546.
3. Miguel-Garcha I., Berenguer-Murcia B., Garcha T., Cazorla-Amorysa D. Effect of the aging time of PVP coated palladium nanoparticles colloidal suspensions on their catalytic activity in the preferential oxidation of CO // Catalysis Today, 2012., Vol. 187. P. 2-9.
4. Ruas C.P., Fischer D.K., Gelesky M.A. PVP-Stabilized Palladium Nanoparticles in Silica as Effective Catalysts for Hydrogenation Reactions // Journal of Nanotechnology, 2013, Vol. 2013. P. 3-8.

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИД-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF POLYSACCHARIDE-STABILIZED CATALYSTS OF THE HYDROGENATION UNDER MILD CONDITIONS

Ахметова С.Н.[1], Пернебай Ж.А.[2], Талгатов Е.Т.[1]

Akhmetova S.N., Pernebai Zh.A., Talgatov E.T.

[1] Казахстан, Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, sn.akhmetova@mail.ru

[2] Казахстан, Казахский Национальный исследовательский технический университет, zharylkassym@gmail.com

Одной из проблем при создании и использовании наноразмерных частиц металлов является их стабилизация, т.к. они обладают высокой реакционной способностью, что может привести, в конечном счете, к быстрой дезактивации катализатора. Протектирование наночастиц полимерами является актуальным. Такая модификация катализаторов макромолекулами в последние годы находит все большее применение в катализе [1-4]. Перспективным является использование природных полимеров, как возобновляемых источников сырья, в качестве стабилизаторов активной фазы при приготовлении каталитических систем [2-4].

В предлагаемой работе адсорбционным методом приготовлены никелевые полисахарид-стабилизированные катализаторы для реакции гидрирования непредельных соединений в мягких условиях (температура - 40°С, давление - атмосферное).

В качестве стабилизатора активной фазы (ионы Ni) был использован природный полимер - крахмал. Полимерметаллический комплекс закрепляли на поверхность оксида магния и бентонита (БТ).

Адсорбционный способ приготовления 0,5%-ых полисахарид-стабилизированных каталитических систем, нанесенных на неорганический сорбент, исключает высокотемпературные стадии восстановления и прокаливания, что отвечает основным принципам «зеленой» химии.

Содержание углерода в полимер-содержащих системах, определенное методом элементного микроанализа, удовлетворительно соответствуют результатам, полученным по определению вязкости и расчетным данным, что свидетельствуют о закреплении полимера на MgO. Данные СЭМ и ИКС подтверждают полученные данные. Количество металла, иммобилизованного на полимер-модифицированной поверхности неорганического материала, определяли по изменению концентрации ионов металлов в маточном растворе до и после сорбции. Согласно данным ФЭК степень адсорбции составляет 96-98%.

По данным ПЭМ на поверхности крахмал-модифицированного оксида магния формируются наночастицы никеля в виде вкраплений в полупрозрачную пленку полимера (рисунок 1).

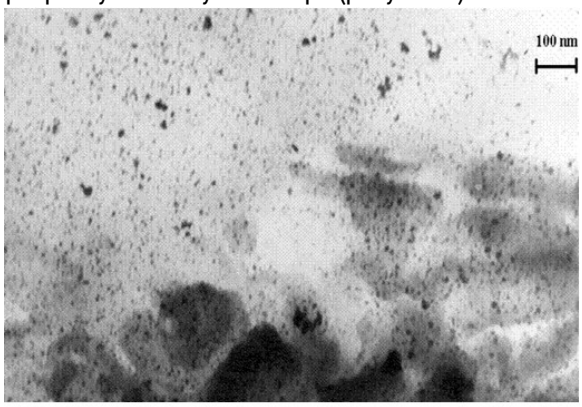


Рис.1 Микрофотография 0,5%Ni-крахмал/ MgO.

Размеры частиц 6-8 нм. Некоторые частицы большего размера (до 20нм) представляют собой «слипшиеся», вероятно, из-за гидрофобных взаимодействий макромолекулярного окружения частицы округлой формы.

Модельной реакцией для тестирования каталитических свойств синтезированных нанесенных крахмал-стабилизированных катализаторов являлось низкотемпертурное гидрирование н-гексина-2. По данным хроматографического анализа исследованные катализаторы осуществляют процесс с преимущественным образованием цис-гексена-2. Селективность по цис-гексену-2 на Ni-крахмал/MgO и Ni-крахмал/БТ катализаторах достигает 96,4 и 98,0%, соответственно. Конверсия субстрата превышала 90 % (таблица 1).

Таблица 1. Гидрирование н-гексина-2 на 0,5% крахмал-содержащих никелевых катализаторах

Катализатор	*W*10^{-7}, моль/с*	*Селективность, %*			*Конверсия, %*
		гексан	*транс-гексен-2*	*цис-гексен-2*	
Ni-крахмал/MgO	*3,7*	*1,3*	*2,3*	*96,4*	*95,2*
Ni-крахмал/БТ	*2,6*	*0,7*	*1,3*	*98,0*	*90,4*

Таким образом, показана возможность формирования никелевых нанокатализаторов с размерами частиц от 6-8 нм с применением полисахаридов в качестве стабилизаторов. Разработанные системы являются перспективными катализаторами гидрирования непредельных соединений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Matei C., Berger D., Vasile B.S. Synthesis of Poly (vinylpyrrolidone) protected Pd-Ag Bimetallic Nanoparticles by Polyol Method // Materiale plastice, 2014, Vol. 51. №1. P. 6-11.
2. Y. Wu, F. Zuo, Y. Lin, Y. Zhou, Z. Zheng, X. Ding. Green and facile synthesis of gold nanoparticles stabilized by Chitosan //J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem., 2014,Vol. 51. P. 441-446.

3. Quignard F., Di Renzo F., Guibal E. From Natural Polysaccharides to Materials for Catalysis, Adsorption, and Remediation //Top Curr Chem., 2010, Vol. 294. P. 165-197.
4. Khazaei A., Khazaeia M., Rahmati S. A green method for the synthesis of gelatin/pectin stabilized palladium nano-particles as efficient heterogeneous catalyst for solvent-free Mizoroki–Heck reaction //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical., 2015, Vol. 398. P. 241-247.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МЕДНО-ТИТАНОВОГО МАТЕРИАЛА ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ДЕФОРМАЦИИ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF POWDER COPPER-TITANIUM MATERIAL AFTER VARIOUS SCHEMES OF DEFORMATION

Бабич И.Н., Войнова Е.В.
Babich I.N., Vojnova E.V.
Украина, Луганский национальный университет имени Владимира Даля,
e-mail ryabic@gmail.com

Методами порошковой металлургии можно получать изделия не только меняя химический состав, но и варьируя схемой деформации. Выбор схемы деформации влияет на формирование основного комплекса физико-механических свойств, по которому можно судить о качестве изготавливаемой продукции. Деформируемость материала зависит от целого ряда факторов, среди которых схема напряженно-деформированного состояния играет определяющую роль. Известно, что чем ближе схема напряженно-деформированного состояния к всестороннему сжатию, тем выше пластичность материала [1].

Целью работы является исследование влияния схемы деформации на формирование структуры и физико-механических свойств образцов из порошкового медно-титанового материала.

Для выполнения экспериментального исследования изготовлены образцы из композиционного порошкового материала на медной основе. В качестве основной составляющей композиции использовали порошок стабилизированный медный марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), который легировали порошком титана марки ВТ1-0 (ГОСТ 1.90013-81) добавлением в шихту 0,5% по массе. Номинальная величина частиц порошка 0,063 мм, форма – дендритная, что в значительной степени увеличивает реакционную способность.

Изготовление образцов включает следующие технологические операции: смешивание, прессование, спекание, деформирование образцов по схемам равноканального углового прессования (РКУП) и закрытой осадки (ЗО).

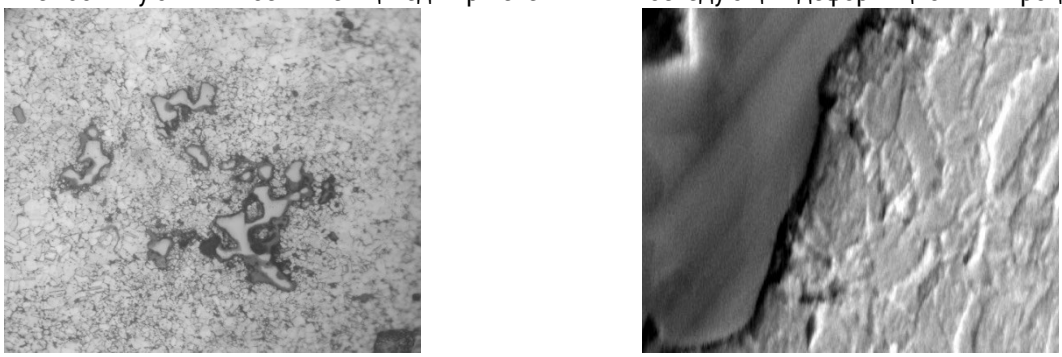
Двухстороннее прессование призматических образцов осуществляли на гидравлическом прессе силой 1600 кН. Спекание выполняли в лабораторной печи СШОЛ–11.6/12–М3. Основная особенность штампа для РКУП состоит в конструкции пресс-формы, имеющей вертикальный входной канал круглого сечения, а горизонтальный (выходной) канал – прямоугольного сечения.

После каждой технологической операции определяли плотность образцов методом гидростатического взвешивания. Микроструктуру изучали с помощью оптических микроскопов МИМ-7, МИМ-8 и электронного микроскопа РЭММА–102. Измерение микротвердости выполняли на микротвердомере ПМТ-3 и твердости на приборе Роквелла.

Порошки меди и титана смешивали механическим методом в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 0,5 ч. Насыпная плотность полученной шихты составила 1,65 г/см^3 . Из полученной шихты двусторонним прессованием изготавливали прессовки плотностью 7,64 г/см^3 и 7,59 г/см^3.

Спекание прессовок выполняли по ступенчатому режиму [2] в среде генераторного газа (состав газа: 72% H_2, 21% CO, 5,5% CO_2, 1,5% H_2O). При спекании произошло уплотнение материала и плотность составила 8,19 и 8,18 г/см^3. Структура образцов имеет зерна меди, частицы титана и поры (рис. 1). Среднестатистическая величина зерна меди составила 21-22 мкм, размер частиц титана – 55 мкм, в то время как номинальный размер частиц порошка титана ВТ1-0 составляет 63 мкм.

В процессе спекания в результате поверхностной и объемной диффузии наблюдается образование диффузионной зоны между компонентами порошкового образца (рис. 1, б). Анализ концентрации титана и меди показывает, что титан в медь диффундирует в меньшей степени. Об этом свидетельствует его низкое содержание в диффузионной зоне в среднем 0,96%, в то время как содержание меди в титане составляет 51,3%. Различие в диффузии меди и титана объясняется их парциальными коэффициентами диффузии. Парциальный коэффициент диффузии меди больше, чем титана [3], и медь преимущественно диффундирует в титан. Разная их величина обуславливает большую активность частиц меди при спекании и последующих деформационных процессах.



а б

Рис. 1 Микроструктура после спекания: а – х500; б – х4000.

РКУП осуществляли с приложением противодавления 110 МПа, что обеспечило получение образцов без видимых дефектов. Плотность после РКУП составила 8,89 г/см^3 , после ЗО 8,71 г/см^3. При исследовании распределения плотности по объему образцов выявлены следующие особенности. При деформировании по схеме РКУП наблюдается практически абсолютная равноплотность. Незначительно снижается плотность в зоне противодавления. После закрытой осадки большая плотность наблюдается в центральной части образцов, что очевидно связано с возникновением сил трения при осуществлении операции.

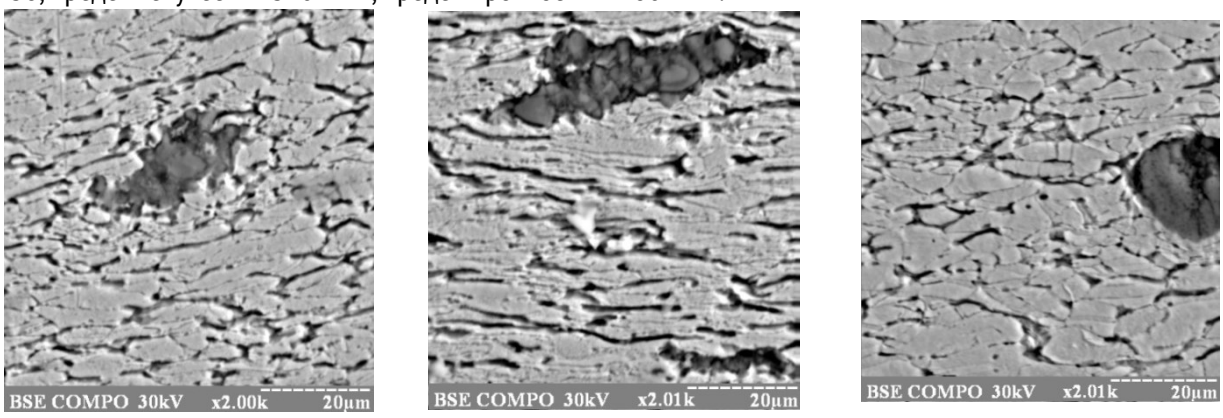
Анализ микроструктуры после РКУП вдоль оси образцов показал ярко выраженную текстуру деформации: зерна меди и частицы титана вытягиваются вдоль направления деформирования (рис. 2). После закрытой осадки сформировалась равноосная структура (рис. 3). Среднестатистический размер зерна после РКУП составил 2,3-2,5 мкм, после закрытой осадки – 15,8 мкм.

Распределение напряжений оценивали по измерению микротвердости. Для РКУП характерна схема всестороннего неравномерного сжатия. Применение в качестве смазки дисульфида молибдена, позволившего понизить коэффициент трения до 0,05, обеспечило практически равномерное распределение напряжений вдоль продольной оси образца. Микротвердость колеблется в пределах 1000-1250 МПа, достигая максимальных значений в средней зоне, для которой характерна максимальная плотность. Применение противодавления способствовало интенсивности уплотнения и накоплению внутренних напряжений, в результате чего в крайней зоне получена высокая микротвердость. Микротвердость титановых включений по всем сторонам образца практически одинакова, и соответствует среднестатистическому значению 11151 МПа.

Анализ распределения микротвердости показал, что при РКУП происходит большее накопление внутренних напряжений, что отображает величина микротвердости. При закрытой осадки в зонах контакта

деформируемого металла со стенками матрицы образуются зоны торможения, что снижает степень накопленной деформации, и, следовательно, степень упрочнения материала.

Для оценки влияния схемы деформации на механические свойства исследовали твердость по Роквеллу, предел текучести и предел прочности при сжатии. Твердость после РКУП составляет HRB 70-72, предел текучести - 451,4 МПа, предел прочности - 677,2 МПа. После закрытой осадки механические свойства ниже: твердость HRB 37-38, предел текучести - 320 МПа, предел прочности - 480 МПа.



а б в

Рис. 2 Микроструктура после РКУП: а – зона под пуансоном, б – средняя зона; в – зона со стороны противодавления, х2000.

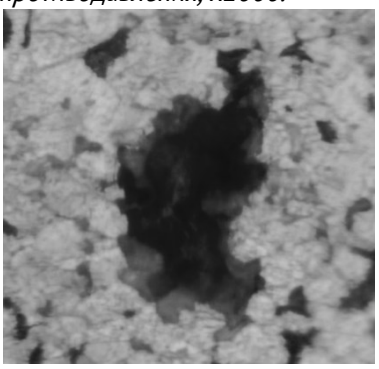


Рис. 3 Микроструктура образцов после закрытой осадки, х1440.

Таким образом, определено влияние схемы деформаций на структуру и физико-механические свойства порошкового медно-титанового материала. Показано, что более жесткая схема РКУ-прессования обеспечивает мелкодисперсную структуру, высокую плотность и высокие прочностные свойства.

Автор выражает благодарность в анализе результатов исследований д.т.н., проф. Рябичевой Л.А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Габриелов И.Л., Дорошкевич Е.А. Порошковая металлургия. Рига, ЛАИНИТИ, 1976. 200 с.
2. Пат. 178901 А 115 Україна, МПК 7 В90 В4/56. Спосіб виготовлення щільних виробів із порошку міді / Рябічева Л.О., Циркін А.Т., Никитін Ю.М., Білошицький М.В., Авсеньова Н.В. – Заявлено 20.11.05; опубл. 15.04.04, Бюл. № 4.
3. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы [под ред. В. Шатта]. М., Металлургия, 1983. 520 с.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ БЕЛКОВ

PREPARATION AND PROPERTIES OF FIBROUS FILMS CONSISTING OF BLENDED ALIPHATIC POLYESTERS AND WATER-SOLUBLE PROTEINS

Багров Д.В.[1,2], Павлова Е.Р.[1], Соколова А.И.[1,2], Клинов Д.В.[1]

Bagrov D.V., Pavlova E.R., Sokolova A.I., Klinov D.V.

[1] Россия, ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, dbagrov@gmail.com

[2] Россия, Биологический факультет МГУ

Алифатические полиэфиры – это термопластичные полимеры, которые применяются для создания шоных нитей, рассасывающихся имплантов, носителей для лекарств и других медицинских изделий. В некоторых случаях свойства алифатических полиэфиров оказываются неудовлетворительными. Например, эти полимеры сравнительно гидрофобны, сложно поддаются химической модификации, а в некоторых приложениях демонстрируют недостаточную цитосовместимость – при их использовании в качестве субстрата для клеток приходится использовать покрытия из промоторов клеточной адгезии, например, фибронектина или полилизина. Один из способов улучшения свойств изделий из алифатических полиэфиров состоит в смешивании их с белками. В данной работе исследованы три экспериментальные системы, состоящие из полиэфирной основы и добавки белковой природы. Первая система включала в себя сополимер поли(оксибутират-со-оксивалерат) (ПОБВ) с добавкой бычьего сывороточного альбумина (БСА), вторая включала в себя поли(е-капролактон) (ПКЛ) с добавкой желатина, третья включала в себя полилактид (ПЛА) с добавкой желатина.

Смеси формировали методом электроспиннинга – он используется для получения тонких полимерных волокон. Особенность данной работы в том, что электроспиннинг применяли к смесям из белка и полимера, приготовленным в общем растворителе, т.е. использовали его не только как способ формирования волокнистого материала, но и как способ приготовления полимер-белковой смеси.

При исследовании системы ПОБВ+БСА показано, что пленки из смеси (70:30 по массе) имеют несколько уникальных свойств, не присущих однокомпонентным пленкам. Во-первых, они состоят из трех видов волокон: цилиндрических волокон (с диаметром около 500 нм), плоских лент и фрагментов тонкой сети с диаметром менее 50 нм, причем однокомпонентные пленки из ПОБВ представлены цилиндрическими волокна, а из БСА – лентами (рис. 1). Наличие различных структур в пленке может быть связано с фазовым разделением белка и полимера в растворе. Во-вторых, скорость растворения БСА, содержащегося в волокнистой композитной пленке, очень мала для водорастворимого белка. Оказалось, что за неделю растворилось только 17% всего содержащегося БСА. Для сравнения, однокомпонентная пленка из БСА, сформированная в аналогичных условиях, растворяется мгновенно.

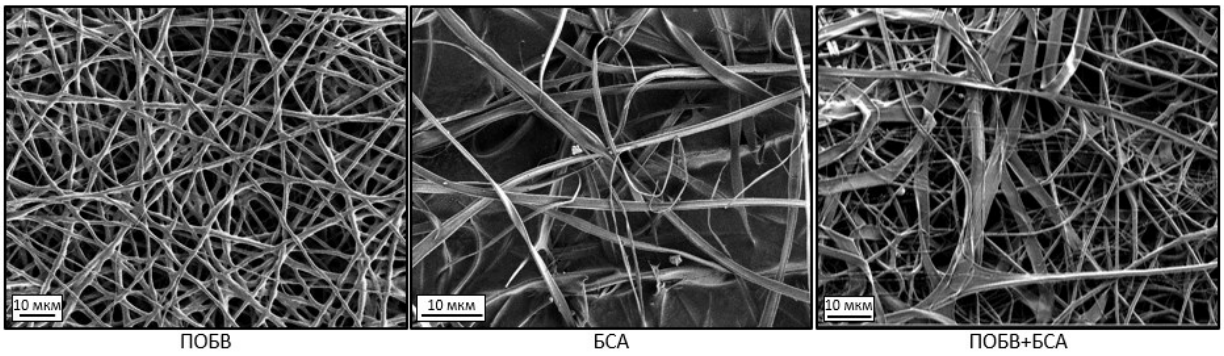


Рис. 1 СЭМ изображения волокнистых пленок, полученных методом электроспиннинга, из ПОБВ, БСА и смеси ПОБВ с БСА (70:30).

При исследовании смеси из ПКЛ с добавкой желатина было исследовано влияние белковой компоненты на направления волокон, которые формируются на различных коллекторах. Сопоставлены два типа коллекторов: пластина и пара параллельных лезвий - для получения пленок с разной ориентацией волокон. Обнаружено, что желатиновые пленки состоят из лент и тонкой сети, пленки из ПКЛ содержат цилиндрические волокна, а пленки, полученные из смеси, содержат все перечисленные структуры (рис. 2). Присутствие желатина затрудняло получение высокоориентированных волокон.

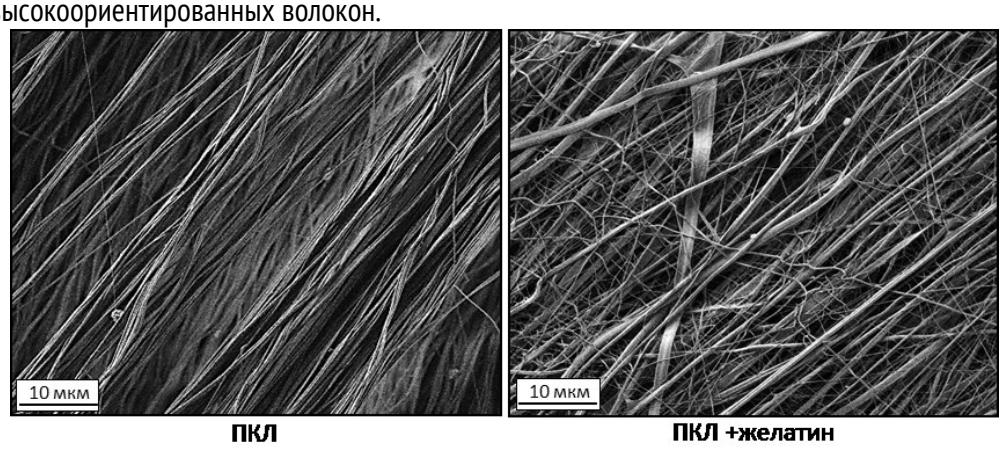


Рис. 2 СЭМ изображения волокнистых пленок, полученных методом электроспиннинга, из ПКЛ и смеси ПКЛ с желатином (80:20).

При исследовании смесей из ПЛА и желатина сопоставлены сорбционные свойства пленок в отношении ряда красителей: бромкрезолового зеленого, акридинового оранжевого, пиронина Y, конго красного, тиофлавина Т и родамина Б. Показано, что волокнистые пленки, сформированные методом электроспиннинга, сорбируют красители из водных растворов более интенсивно, чем сплошные пленки, приготовленные методом полива из тех же материалов. Показано, что добавка 20% желатина улучшает сорбционные свойства пленок на основе полилактида (рис. 3).

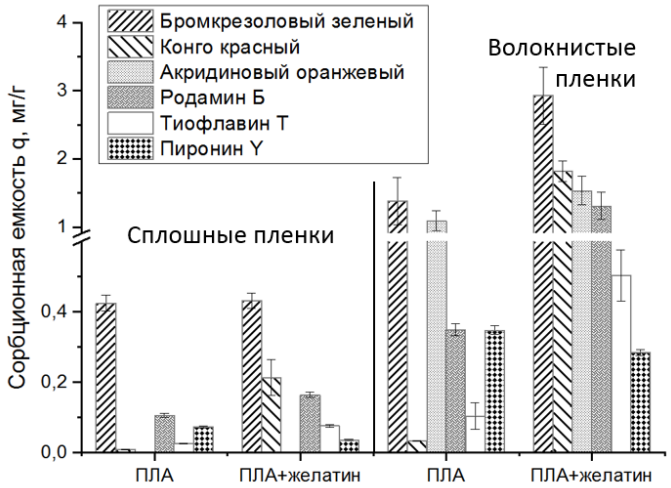


Рис.3 Сорбционные емкости сплошных и волокнистых пленок из ПЛА и смеси ПЛА с желатином (80:20) в отношении некоторых красителей.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект №17-75-300-64.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pavlova E.R., Bagrov D. V., Kopitsyna M.N., Shchelokov D.A., Bonartsev A.P., Zharkova I.I., Mahina T.K., Myshkina V.L., Bonartseva G.A., Shaitan K. V., Klinov D. V., Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and bovine serum albumin blend prepared by electrospinning // J. Appl. Polym. Sci., 2017, том. 134. с. 45090 (1-9).

ПРОЦЕССЫ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ПЛЕНОК ALN СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Баззал Х., Воропай Е.С. Зажогин А.П., Лычковский В.В.
Bazzak KH., Voropay A.P., Zajogin A.P., Lichkovskyi V.V.
Белорусский государственный университет, Минск, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Современные тенденции в микроэлектронике ведут к созданию качественных пленок нанометровых толщин. Для создания пленок нужного качества очень перспективен метод лазерно-плазменного напыления, т.к. в процессе роста участвуют высокоэнергетические частицы плазмы, что позволяет получать сплошные пленки с высокой адгезией и кристаллическим совершенством. В тоже время методу моноимпульсного лазерного напыления присущи и некоторые недостатки, при абляции одиночными импульсами наряду с ионизованной и атомарной частью факела образуется большое количество капель, что может ухудшать морфологию получаемых пленок.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе дополнительного воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного воздействия. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку при минимальном влиянии окружающей атмосферы. Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения

методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров AlN для использования в технологиях напыления тонких пленок.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1.

На рисунке 1 приведены изображения поверхности стекла с напыленной пленкой нитрида алюминия. Использованы серии из 300 импульсов. Энергия импульсов 43 мДж, интервал между импульсами 8 мкс.

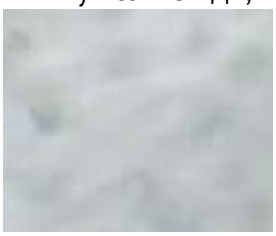


Рис. 1 Изображения поверхности стекла после напыления пленки нитрида алюминия серией сдвоенных лазерных импульсов (300 импульсов)

В данном случае изображения на поверхности пленки не наблюдается ни капель, ни нитевидных фракталов, а наблюдаются только размытые фрагменты, отличающиеся несколько по цвету.

К достоинствам импульсного лазерного распыления сдвоенными импульсами как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур. Лазерно-плазменное напыление позволяет контролируемо получать аморфные, поликристаллические и монокристаллические пленки.

МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСВИЕ В МОНОСЛОЕ $Cr_2Ge_2Te_6$
MAGNETIC INTERACTIONS IN $Cr_2Ge_2Te_6$ MONOLAYERS

Баранова М.С., Гвоздовский Д.Ч., Скачкова В.А., Стемпицкий В.Р.
Baranava M.S., Hvazdouski D.Ch., Skachkova V.A., PhD Stempitsky V.R.
Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, baranova@bsuir.by

В соответствии с теоремой Мермина-Вагнера в материалах с двумерной решеткой спинов магнитный порядок не устанавливается из-за термических флуктуаций. Однако, математический вывод теоремы не принимает во внимание наличие магнитной анизотропии, поэтому существование низкоразмерных ферромагнитных полупроводников является возможным.

Слоистые халькогениды переходных металлов рассматриваются как перспективный класс ферромагнитных наноразмерных материалов. Ферромагнетизм в нескольких слоях $Cr_2Ge_2Te_6$ наблюдался экспериментально [1]. В [2] экспериментально наблюдался двумерный магнитный порядок в плоскости слоя объемного кристалла. Разбавленные магнитные полупроводники, другой класс магнитных материалов, обладает некоторыми недостатками по сравнению со слоистыми халькогенидами переходных металлов, а именно низкая растворимость, неконтролируемые дефекты, малая спиновая поляризация. Существенным является проявление собственного ферромагнетизма $Cr_2Ge_2Te_6$, что обеспечивает установление дальнего магнитного порядка.

Объемный кристалл $Cr_2Ge_2Te_6$ является слоистым материалом с слабыми межслоевыми Ван-дер-Ваальсовами связями. Это позволяет синтезировать квазидвумерные геометрические структуры, что является существенным преимуществом материала [3].

В данной работе представлены результаты изучения ферромагнетизма в двумерной структуре $Cr_2Ge_2Te_6$. Используя данные квантово-механического моделирования исследован механизм возникновения феромагнитного дальнего порядка.

Обменное взаимодействие является основной причиной возникновения магнитного порядка. Определение механизма и типа микроскопического обменного взаимодействия необходимо для описания магнитных свойств, таких как магнитный порядок, константа обменного взаимодействия, энергия магнитной анизотропии и др.

Определние механизмов посредсвом которых спиновая, зарядовая и орбитальные подсистемы достигают упорядоченного сотояния при низких темперетурах основано на расчете основного квантового состояния системы. Таким образом, цель моделирования магнитного взаимодействия состоит в нахождении основного состояния при температуре абсолютного нуля, где главными внешними параметрами является коэффициент обменного взаимодейсвия в системе. Существуют различные магнитные модели, такие как модель Гейзенберга, Изинга, Стонера и другие с помощью которых обменное взаимодействие может быть рассчитано.

Энергетические параметры системы могут быть получены, используя методы в рамках первопринципных расчетов. Величина обменного интеграла, в свою очередь, извелекается с использованием модельного Гамильтониана и значения полной энергии системы. Широкоиспользуемая модель магнетизма в физике твердого тела – модель Гейзенберга, в которой магнитное взаимодейсвие отображено через локальные спиновые моменты. Результирующий классический Гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\sum J_{ij}S_iS_j, \qquad (1)$$

где J_{ij} это интеграл обменного взимодейсвия между i и j ионами и S_i это оператор спина i(j).

Для нахождения гейзенберского обменного параметра использовалмся подход при котором находилась разница энергий различных магнитных состояний. В рамках данного подхода полная энергия $Cr_2Ge_2Te_6$ ферромагнитного (FM) и нескольких конфигураций антиферромагнитных состояний рассчитывались в базисе первопринципного метода теории функционала плотности (ТФП), который учитывает все типы обменного взаимодействия, а также зависимость обменного интеграла от расстояния и угла между атомами.

Электронные волновые функции учитывались с помощью базисного набора проекционных присоединенных волн. Из-за особенностей реализации квантово-механических расчетов в программном комплексе (трансляции ячеек) в суперячейках был создан вакуумный слой толщиной 15 Å вдоль кристаллографического направления *z*. Значение энергии обрезания составляло 360 эВ.

Оптимизация геометрии исследуемых структур считалась достигнутой, когда изменение энергии между двумя шагами составляло менее 10^{-6} эВ. Статические самосогласованные расчеты выполнялись с привлечением метода тетраэдра и поправок Блоха. Интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке *k*-точек 4×4×1. Используемые конфигурации валентных электронных оболочек для хрома, германия и теллура были выбраны $[Ar]3d^54s^1$, $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$ и $[Kr]4d^{10}5s^25p^4$ соответсвенно.

В рамках квантово-механического моделирования проведены расчеты и получены результаты характеризующие структурные и электронные свойства объемного слоистого кристалла $Cr_2Ge_2Te_6$. В таблице 1 представлены полученные параметры элементарной ячейки.

Таблица 1. Физические параметры $Cr_2Ge_2Te_6$

	a, Å	*c, Å*	*V, nm³*	*d, Å*	m_{Cr}, μ_B
Расч.	*6,89*	*19,96*	*0,82*	*3,26*	*3,14*
Ист [4].	*6,82*	*20,37*	-	-	*3,77*

Полученные значения структурных характеристик находятся в хорошем согласии с результатами в [4].

Расчеты основного электронного состояния и зонной структуры указывает на то, что изучаемый материал является непрямозонным полупроводником с запрещенной зоной 0,7 эВ. Данные значения получены при коэффициенте Хаббарда 3 эВ для *d*-электронов хрома. Расчеты также проводились и для случая, когда

коэффициент хаббарда не учитывался, однако запрещенная зона в таком случае имело существенно низкое значения, что связано с неадекватным учетом в ТФП обменно-корреляционной энергии.

Как был отмечено выше $Cr_2Ge_2Te_6$ является слоистым материалом, особенностями которого является большое межслоевое расстояние, что может привести к отсутвию обменного взаимодействия между плоскостями, таким образом формируя двумерную магнитную структуру, где обменное взаимодействие осуществляется только по двум направлениям. Для подтверждения формирования двумерной магнитной структуры при любом колличества слоев, то есть отсутвия магнитного взаимодействия между слоями, были выполнены расчеты магнитных свойств для структур, состоящих из 1-4 слоев и проведено сравнение с объемным материалом. Установлено, что эффективный магнитный момент с колличеством слоев не изменяется. Это подтверждает тот факт, что обменного взаимодействия между слоями нет. Дальнейшие результаты выполнялись только для структур
с одним слоем.

В работе использовался метод суперячеек, с помощью которого моделировались различные типы магнитного упорядочения. Каждая суперячека создавалсь путем увеличения вектора премитивной ячейки, таким образом, что суперячейки содержали в своем составе 2×2×1 $Cr_2Ge_2Te_6$ примитивных ячеек.

Считалось, что магнитное взаимодействие осуществлялось только между атомами Cr посредством различных обменных механизмов (прямой и косвенный обмен). Расчет интеграла обменного взаимодействия осуществлялся между двумя ближайшими атомами Cr (J_1), вторыми (J_2) по отдаленности и третьими (J_3). На рисунке 1 изображены расположения атомов переходного металла в структуре кристалла $Cr_2Ge_2Te_6$.

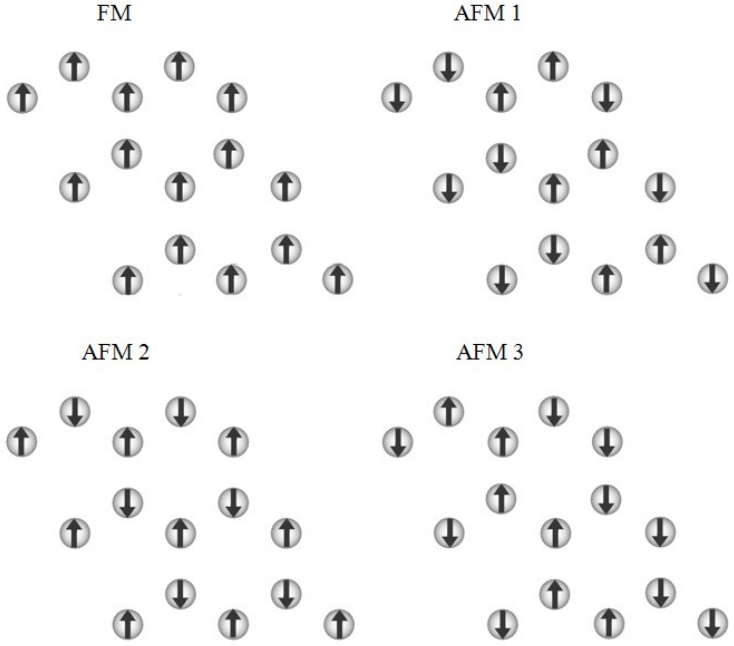


Рис.1 Направления локального магнитного момента атомов хрома в монослое $Cr_2Ge_2Te_6$.

Стрелками отмечены направления суммарного спина. Конфигурация магнитного упорядочения задавалась путем установки локального магнитного момента для каждого атома Cr. Знак магнитного момента атома соответствует направлению намагниченности, которая позволяет создавать структуры с различными антиферромагнитными и ферромагнитными конфигурациями.

Соответствующие значения полной энергии систем находящихся в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях в рамках модели Гейзенберга:

$$E_{AFM1} = E_0 + S_2 (-J_1 - J_2 + J_3), \quad (2)$$

$E_{AFM3} = E_0+S_2(J_1-J_2-J_3)$, (3)

$E_{AFM2} = E_0+S_2(-3\bullet J_1+3\bullet J_2-J_3)$, (4)

$E_{FM} = E_0+ S_2(3\bullet J_1+3\bullet J_2+J_3)$. (5)

Значения полной энергии системы состоит из суммы E_0 и энергетического вклада всех обменных взаимодействий в суперячейке в соответсвии с моделью Гейзенберга (S=3 для атомов Cr).

В этом случае обменный интеграл определяется через разницу энергий различных магнитных конфигураций:

$J_1 = (-E_{AFM2}+E_{AFM3}+E_{FM}-E_{AFM1})/288$, (6)

$J_2 = (E_{AFM2}-E_{AFM3})/288+J_{1/2}$, (7)

$J_3 = (E_{AFM3}-E_{AFM1})/216-J_{1/3}$. (8)

Полученные обменные интегралы представлены в таблице 2:

Таблица 2. Физические параметры $Cr_2Ge_2Te_6$.

Коэффициент Хаббарда, эВ	*J_1, мэВ*	*J_2, мэВ*	*J_3, мэВ*
U=0	*-1,84*	*$6,75\cdot10^{-5}$*	*1,97*
U=3	*-2,35*	*$-2,89\cdot10^{-6}$*	*0,15*
U=5	*-1,73*	*$1,3\cdot10^{-6}$*	*-0,26*

Расчеты выполнялись при температуре абсолютного нуля. Получены значения обменного интеграла для коэффициентов Хаббарда 0, 3 и 5 эВ. В случае, когда коэффициент Хаббарда не учитывался, по результатам моделирования можно наблюдать феромагнитное обменное взаимодейсвие между ближайшими соседями хрома и антиферромагнитное того же порядка между третьими соседями. Для 3 и 5 эВ значения обменного интеграла носят одинаковый характер. В соответсвии с результатами анализа зонных расчетов объемного кристалла наиболее достоверными приняты результаты моделирования при U=3 эВ. В этом случае обменный интеграл, характеризующий одноименное взаимодействие, между ближайшими соседями, составил -2,35 мэВ, что говорит о сильном ферромагнитном порядке в плоскости. Эффективный магнитный момент атома хрома составил 3,14 μ_B. Между *p*-состояниями халькогена и *d*-состояниями переходного метала наблюдается сильная гибридизация, что служит причиной возникновения косвенного обмена в плоскости слоя $Cr_2Ge_2Te_6$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Cheng Gong, Lin Li, Zhenglu Li., Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals // Nature, 2017, v. 546, p. 265-269
2. Y Sun,R. C. Xiao, G. T. Lin R. R. Zhang, Effects of hydrostatic pressure on spin-lattice coupling in two-dimensional ferromagnetic $Cr_2Ge_2Te_6$ //. Appl. Phys. Lett., 2018, v. 112, p. 072409
3. Xingxing Li, $CrXTe_3$ (X= Si, Ge) nanosheets: two dimensional intrinsic ferromagnetic semiconductors // J.Mater. Chem., 2014, v. 2, p. 7071-7076
4. V. Carteaux, G. Ouvrard, J. C. Grenier, Magnetic structure of the new layered ferromagnetic chromium hexatellurosilicate $Cr_2Si_2Te_6$ //J.Magn. Magn. Mater., 1991, v. 94, p.127

ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОИЗВОДСТВА ООО «ГРАФЕНОКС»
GRAPHENE MATERIALS PRODUCED BY GRAPHENOX LTD

Баскаков С.А.[1,2], Баскакова Ю.В.[1,2], Шульга Н.Ю.[1,3]
Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Shulga N.Y.
[1] *Россия, ООО «ГРАФЕНОКС», e-mail:* graphenox@gmail.com
[2] *Россия, ИПХФ РАН,* yuvl@icp.ac.ru
[3] *Россия, НИТУ МИСиС,* shulgany@gmail.com

ООО «ГРАФЕНОКС» – научно-производственная компания, специализирующаяся на разработке и производстве графеновых материалов различного вида и назначения для науки и промышленности. Компания была создана в 2017 году на базе Института проблем химической физики РАН, который так же является соучредителем предприятия. Команда проекта имеет большой опыт работы с углеродными наноматериалами (фуллеренами, УНТ и графеном) - более 15 лет. С 2009 года наш коллектив активно работает в области синтеза и исследования свойств различных форм графена и композиционных материалов на их основе. За последние 3 года нами было опубликовано более 15 научных статей, посвященных исследованиям графеновых материалов, а также композитов на основе графена.

В настоящее время разработаны технологии получения широкого ассортимента графеновых материалов:

Оксид графена (суспензии, пасты, порошки, таблетки)

Оксид графена (ОГ) один из самых массово выпускаемых ГМ, на его долю приходится до 45% от всего объема выпускаемых ГМ. Благодаря наличию в своей структуре кислородсодержащих групп диспергируется в воде и легко поддается химическому модифицированию для придания различных свойств.

На основе ОГ и его модифицированных форм разрабатывают сверхпрочные полимерные композиты, получают прозрачные проводящие слои, солнечные элементы, рассеивающие статическое электричество покрытия, новые медицинские материалы, лекарства и еще массу интересных приложений.

ОГ производится из различных марок графита по желанию заказчика. Мощность производства 50-100 кг/год на начало 2018 года.



Рис.1. Паста ОГ (50 мг/г) и СЭМ изображение частицы ОГ

Восстановленный оксид графена (ВОГ)

Наша компания производит ВОГ двух типов. Высокопористый ВОГ имеет широкое распределение пор по размерам, общий объем пор превышает 2,7 $см^3/г$, $S_{уд}$ >700 $м^2/г$. У нанопористого ВОГ основной объем пор сосредоточен в порах с размером 3-5 нм. Благодаря своей высокоразвитой поверхности ВОГ обладают высокой удельной емкостью - до 250 Ф/г (в 1М серной кислоте) [1] и могут быть использованы в качестве электродного материала или добавки в такие материалы для химических источников тока (ХИТ).



Рис.2 Внешний вид образцов нанопористого и высокопористого ВОГ.

Таблица 1. Технические параметры ВОГ

Наименование	*$S_{уд.}$, $м^2/г$*	*Насыпная плотность, $г/см^3$*	*$V_{пор.}$, $см^3/г$*	*$C_{уд.}$ Ф/г*	*С, вес.%*
ВОГ высокопористый	*710*	*0,03*	*2,7*	*220-250*	*96,0-96,5*
ВОГ нанопористый	*580*	*0,05*	*0,7*	*180-200*	*96,0-96,5*

ОГ-мембраны (бумага)

Как показали наши исследования [1-3], мембраны из оксида графена обладают рядом полезных свойств. Во-первых, ОГ - диэлектрик с высоким сопротивлением, во-вторых - обладает высокой протонной проводимостью в увлажненном состоянии. Эти два параметра в сочетании с хорошими механическими свойствами делает GO-мембраны перспективной заменой коммерческих протонообменных мембран типа

Nafion®, которые активно используются в топливных элементах, но имеют высокую стоимость. Так же GO-мембраны могут служить сепаратором в других ХИТ - аккумуляторах и суперконденсаторах [1,2]. Мембраны на основе ОГ активно исследуются в качестве обратноосмотических мембран для очистки воды.

Выпускаемые мембраны имеют размеры 500×200×0,02 мм и прочность на разрыв до 130 МПа.

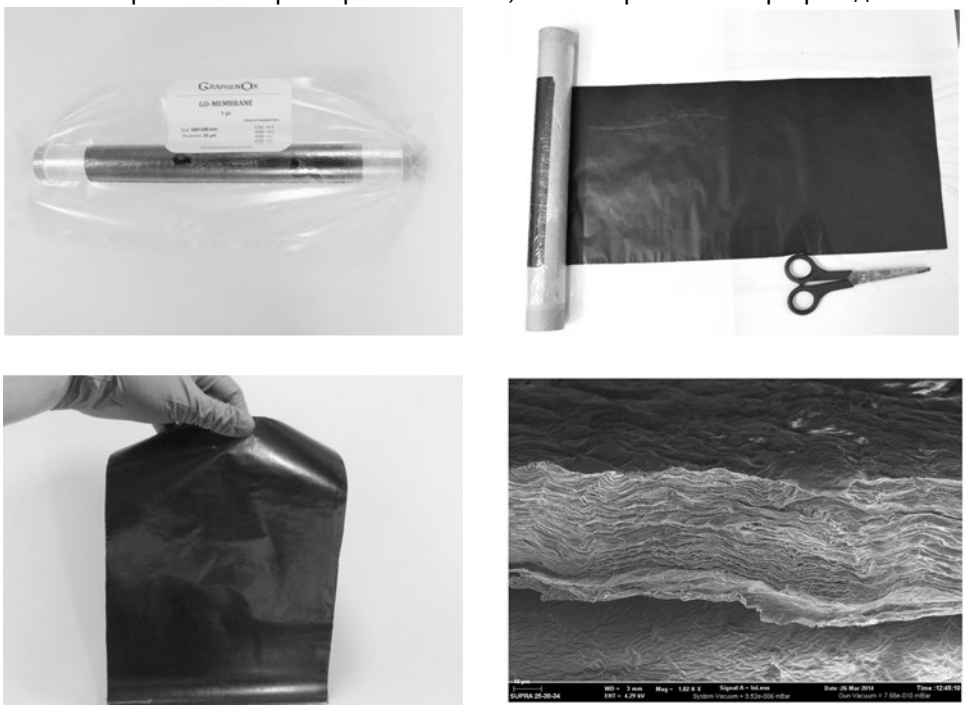


Рис.3 Образец ОГ-мембраны и ее слоистая структура.

Графеновые аэрогели (штучные изделия и гранулы)

Графеновый аэрогель один из самых легких материалов в мире. Низкая плотность, в сочетании с гидрофобными свойствами графеновых листов, делает аэрогели перспективным сорбентом нефтепродуктов, масел и других органических загрязнителей. Сорбционная емкость гранулированных аэрогелей может достигать 1000 единиц, что значительно выше, чем у коммерчески доступных материалов для экологической очистки. Графеновые аэрогели также идеально подходят для использования в устройствах хранения энергии как электродный материал для аккумуляторов и суперконденсаторов ввиду его высокой электрической проводимости, большой площади поверхности, низкой плотности и превосходных механических характеристик.



Рис.4 Образцы гранулированного аэрогеля и образцы штучных изделий.

Графеновые чернила (на водной и органической основах)

Чернила на водной основе имеют концентрацию 20-25 мг/мл. Графеновые частицы имеют размеры 10-100 мкм, толщина графеновых частиц менее 2 нм (2-3 атомных слоя). Образуют сплошное глянцевое электропроводное (2500-3000 См/м) покрытие при толщине нанесения от 0,5 мкм. Чернила на органической основе содержат графеновые частицы размером 50-250 нм, образуют сплошной слой при толщине нанесения более 1 мкм. Электропроводность - не менее 5000 См/м, концентрация 15 мг/мл. Графеновые чернила могут быть использованы для создания гибких проводящих покрытий, антенн RFID, в OLED технологиях, химических источниках тока, в теплоотводящих покрытиях и пр..

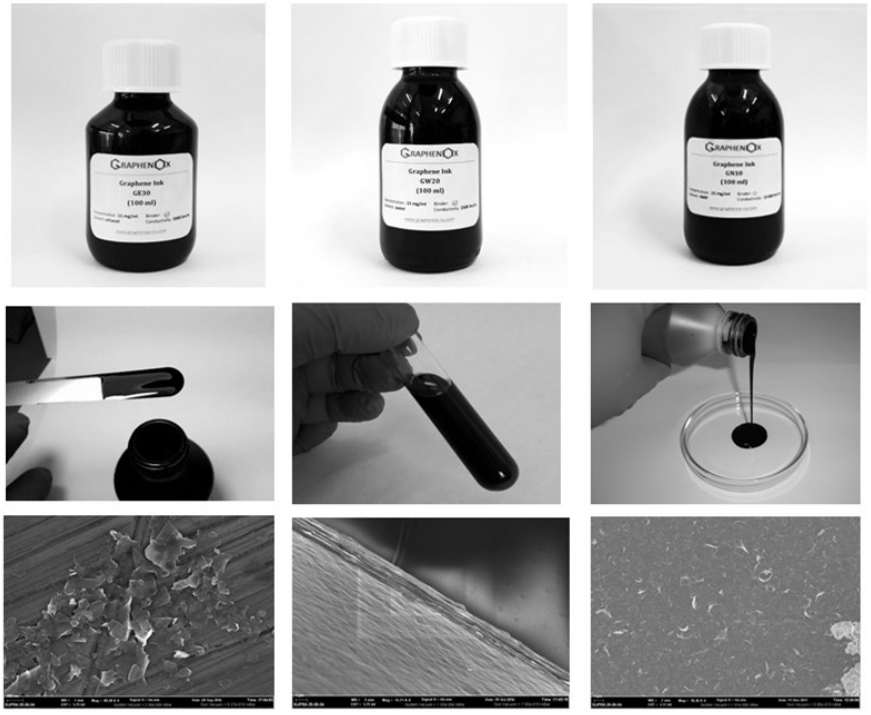


Рис.5 Образцы графеновых черинил и их микроструктура.

Таблица 2. Технические параметры графеновых черинил.

Наименование	*GE30*	*GW20*	*GN10*
Конц., мг/мл	*15*	*15*	*15*
σ, См/м	*5 000*	*2 500*	*10 000*
Растворитель	*этанол*	*вода*	*NMP*
Связующее	*есть*	*есть*	*нет*

Графеновые нанопластины (ГНП)

ГНП - материал получаемый напрямую из графита минуя фазу глубокого окисления. ГНП выпускаются в виде пасты на основе изопропанола с 10%-ным содержанием ГНП без использования ПАВ или в виде порошка. ГНП применяются при создании полимерных композитных материалов обладающих высокой тепло-, электропроводностью, улучшенными механическими характеристиками, в качестве электропроводных добавок в катодные материалы ХИТ и др.



Рис.6 Образец порошка графеновых нанопластин и их микроструктура.

Более подробно с нашей продукцией можно ознакомиться на нашем сайте www.graphenox-ru.com.

ООО «ГРАФЕНОКС» приглашает к сотрудничеству всех, кому интересна наша продукция и предлагает проведение совместных исследований в целях расширения сфер применения графеновых материалов в промышленности, медицине и других областях народного хозяйства.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, Y.V. Baskakova, Y.M. Volfkovich, N.Y. Shulga, E.A. Skryleva, Y.N. Parkhomenko, K.G. Belay, G.L. Gutsev, A.Y. Rychagov, V.E. Sosenkin, I.D. Kovalev. Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes Journal of Power Sources 279 (2015) 722-730 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.032
2. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, V.A. Smirnov, N.Y. Shulga, K.G. Belay, G.L. Gutsev. Graphene oxide films as separators of polyaniline-based supercapacitors. Kichigina G.A., Kushch P.P. Dremova N.N. Skokan E.V. Journal of Power Sources, 2014, 245, pp. 33–36 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.094
3. Eftekhari A., Shulga Y.M., Baskakov S.A., Gutsev G.L. Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion. International Journal of hydrogen Energy, 2018, 43(4), pp. 2307-2326 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.012

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СФОРМИРОВАННЫЕ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОГО И РАЗДЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И ИФО

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION FORMED IN THE AMORPHOUS ALLOY AFTER COMPLEX AND SEPARATE IMPACT OF DEFORMATION AND PULSE PHOTON PROCESSING

Бахтеева Н.Д.[1], Канныкин С.В.[2], Тодорова Е.В.[1]

Bakhteeva N.D., Kannykin S.V., Todorova E.V.[1]

[1] Россия, ИМЕТ РАН, elena.panfilova10@yandex.ru

[2] Россия, ВГУ, svkannykin@gmail.com

Алюминиевые сплавы, полученные в аморфном состоянии, демонстрируют повышенный уровень прочности, твердости, коррозионной стойкости, высокие трибологические свойства при сохранении низкого удельного веса, что и определяет интерес к разработке их новых композиций и технологий обработки. Анализ литературы [1-7] показал, что отсутствуют систематические исследования закономерностей нанокристаллизации аморфных сплавов на основе алюминия при комплексных воздействиях деформации и облучения. Такие исследования необходимы для оптимизации технологических процессов обработки аморфных сплавов с целью получения структуры нанокомпозита с повышенным уровнем механических характеристик.

В сплаве $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ аморфная структура в образцах в виде лент получена после высокоскоростной закалки методом спинингования со скоростью 10^6 К/с. Аморфные ленты подвергали интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением 8 ГПа на наковальнях Бриджмена. Угол поворота подвижной наковальни был равен одному или трём полным оборотам (ф=360° или ф=360°×3). Аморфные ленты после ИПД подвергали импульсной фотонной обработке (ИФО) с флюенсами 10, 20 и 25 Дж/см^2 в условиях излучения газоразрядных ламп.

Фазовый состав сплава исследовали методом рентгеновской дифракции: дифрактометр ДРОН-3М с использованием Cu-Kα- излучения (режим съемки: U=38 kV, I=20mA, щель 1x2x0,5+система щелей Соллера); дифрактометр ARL X´TRA, излучение меди, геометрия параллельного пучка (на первичном пучке параболическое

зеркало, на вторичном – тонкопленочный коллиматор). Фазовый анализ рентгенограмм выполняли с использованием данных PDF#2. Механические испытания проводили на машине Instron 5848 MicroTester при комнатной температуре в пневматических захватах со скоростями растяжения 0,01 и 10 мм/мин. Длина рабочей зоны образцов для испытаний составляла 20 мм, ширина лент – 1,1 мм. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере 402 MVD – Wolpert Wilson Instruments при нагрузке 10 г и времени нагружения 10 сек.

В аморфных сплавах системы Al-Ni-Fe-La ранее авторами были исследованы структура, фазовые превращения и микротвердость в аморфном состоянии и после интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением 8 ГПа [8, 9]. Было показано, что при пластической деформации в структуре алюминиевых сплавов развивается нанокристаллизация с образованием многофазной аморфно-нанокристаллической структуры, в состав которой входят наноразмерные зерна интерметаллидов различных типов и твердого раствора алюминия (Alкр).

Дифрактограмма сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$, полученная рентгеноструктурным методом после высокоскоростной закалки и последующего сдвига под давлением 8ГПа с углом закручивания 360°, представлена на рис. 1. По данным рентгеноструктурного анализа сплав $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ после спинингования имеет рентгеноаморфную структуру с типичным гало на дифрактограмме (рис. 1, кривая I). ИПД сдвигом под давлением 8 ГПа со степенью деформации, соответствующей одному полному обороту подвижной наковальни (φ=360°), приводит к развитию частичной кристаллизации с образованием небольшого количества кристаллических зерен алюминия и интерметаллидов $Al_{11}La_3$, $Al_9(Fe,Ni)_2$, $Al_8Ni_xFe_{2-x}La$. На дифрактограмме (рис. 1, кривая II) появляются соответствующие этим фазам пики интенсивности. После ИПД с φ=360° в сплаве формируется аморфнонанокристаллическая структура с небольшой объемной долей кристаллических фаз. При увеличении угла закручивания до ф=360°×3, что соответсвует увеличению степени деформации, при сохранении фазового состава объемная доля кристаллических фаз возрастает (увеличивается). Кристаллизация полностью не завершается. Сохраняется небольшое количество аморфной фазы.

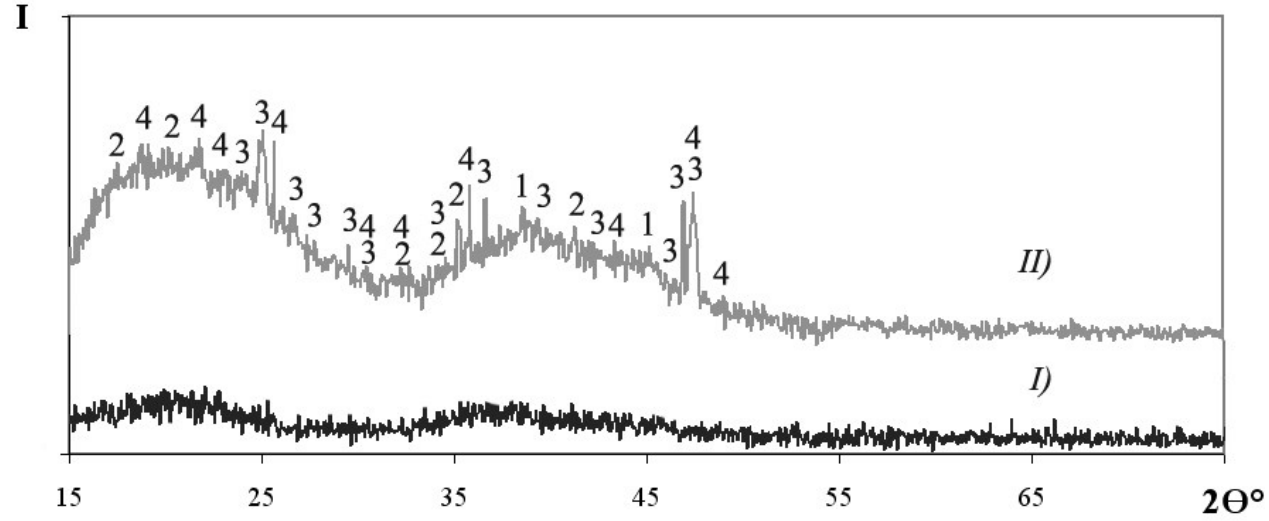


Рис. 1 Дифрактограммы сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$:
I) аморфное состояние, II) ИПД 8 ГПа, φ =360°.
Обозначения: 1 – Al, 2 - $Al_{11}La_3$, 3 - $Al_9(Fe,Ni)_2$, 4 - $Al_8Ni_xFe_{2-x}La$.

Закаленные и деформированные ленты подвергали импульсной фотонной обработке с величиной флюенса 10, 20, 25 Дж/см^2. Во всем интервале параметров флюенса в процессе ИФО как в закаленных (исходно аморфных) лентах, так и в деформированных (с ф=360° и ф=360°×3) развивается многофазная кристаллизация. На дифрактограммах формируются множественные пики интенсивности, соответствующие фазовому составу: $Al_{кр}$ + $Al_{11}La_3$ + $Al_9(Fe,Ni)_2$. Наличие дифракционного максимума на 2Θ=36,09° с интенсивностью 100 % не исключает

наличие в структуре фазы $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$. Интерметаллид $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ (прототип Al_8Fe_2Eu) был впервые обнаружен в исследованном сплаве и аттестован авторами в работе [10].

Применение комплексной обработки – (ИПД + ИФО) – не приводит к заметным изменениям дифрактограмм. После ИПД с ф=360° и ИФО с флюенсом 10 Дж/см^2 на дифрактограмме при наличии пиков интенсивности от кристаллических фаз частично сохраняется гало, что свидетельствует о незавершенности кристаллизации. По мере увеличения величины флюэнса объемная доля незакристаллиззованной аморфной матрицы уменьшается, гало на дифрактограммах исчезает полностью после флюэнса 25 Дж/см^2. Фазовый состав сплава представляет собой смесь кристаллических фаз: твердого раствора на основе алюминия и интерметаллидов $Al_{11}La_3$, $Al_9(Fe,Ni)_2$. Увеличение степени деформации до ф=360°×3 при комплексном воздействии ИПД и ИФО заметного влияния на закономерности фазовых превращений не оказывает. По мере повышения флюенса при ИФО интенсивность отражений от кристаллического алюминия падает, растет интенсивность рефлексов от интерметаллидных фаз.

Результаты механических испытаний на растяжение аморфных лент в исходном состоянии при комнатной температуре со скоростями растяжения 0,01-10мм/мин представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов аморфного сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ на растяжение.

Сплав	*Скорость испытания, мм/мин*	*Предел прочности $\sigma_в$, МПа*
$Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$	*0,1*	*384*
	10	*553*

При всех режимах испытания предел текучести аморфных сплавов равен пределу прочности, что обусловлено отсутствием деформационного упрочнения в процессе растяжения. Полученные механические характеристики близки к значениям $\sigma_в$ промышленных поликристаллических литейных высокопрочных сплавов на основе Al-Cu, применяемых в самолетостроении (ВАЛ10 - $\sigma_в$=420 МПа и ВАЛ12 - $\sigma_в$=550 МПа [11]).

Для определения и характеристики механических свойств подобных материалов широко используются различные методы индентирования, в частности измерения микротвердости по методу Виккерса. Твердость исходной аморфной структуры сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ составляет 406 HV [12]. Максимальная твердость 659 и 651 HV получена на аморфной ленте со стороны облучения после ИФО с флюенсом 10 и 20 Дж/см^2 соответственно. Микротвердость ленты с противоположной стороны заметно ниже твердости облученной поверхности, что обусловлено формированием градиентной структуры с уменьшением степени развития кристаллизации по мере удаления от обработанной поверхности.

Измерения микротвердости образцов аморфного сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ после комплексного воздействия ИПД и ИФО в зависимости от дозы облучения показали, что твердость образцов после деформации возрастала с увеличением угла закручивания от 406 HV в аморфном состоянии до 580 HV и 619 HV после ИПД с ф=360° и ф=360°×3 соответственно. Однако, после облучения этот показатель снижался в образцах с большим углом закручивания (ф=360°×3), достигая минимального значения 495 HV после обработки с флюенсом 20 Дж/см^2. Наиболее вероятной причиной снижения твердости является развитие статической рекристаллизации при термическом воздействии на образец в условиях ИФО. Для образцов, подвергнутых ИПД с Р=8ГПа, ф=360°, при увеличении флюенса до 20 Дж/см^2 микротвердость постепенно повышалась и достигла значения 653 HV. После ИФО с максимальной дозой энергии 25 Дж/см^2 микротвердость обеих серий образцов оказалась примерно одинаковой (в пределах ошибки измерений).

Комплексное или раздельное воздействие ИПД и ИФО как способов обработки аморфных лент приводит к развитию твердофазных процессов кристаллизации и фазовых превращений в аморфном сплаве $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ с образованием многофазной структуры композита. Степень развития кристаллизации и размер зерна зависят от параметров ИПД (ф=360°…360°×3) и ИФО (флюенс 10…25 Дж/см^2). С увеличением указанных характеристик объемная доля кристаллизации возрастает. В отличие от деформационной обработки при ИФО формируется

градиентная структура по сечению ленты, что позволяет создавать на поверхности обработанных изделий высокопрочные покрытия заданной толщины.

Максимальные значения микротвердости 659 и 651 HV получены после ИФО с флюенсами 10 - 20 Дж/см^2 , в результате которой в сплаве сформирована многофазная нанокристаллическая структура, в состав которой входят твердый раствор на основе алюминия (Alкр) и интерметаллиды $Al_{11}La_3$ + $Al_9(Fe,Ni)_2$.

Комплексная обработка, включающая ИПД (8 ГПа с ф=360°) + ИФО (с флюенсом 20 Дж/см^2) не вносит дополнительное упрочнение по сравнению с ИФО аморфного сплава.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. . Wang S.H., Bian X.F. Structure relaxation and crystallization of $Al_{83}Ni_{10}Ce_7$ metallic glass.//Journal of Alloys and Compounds, Volume 450, Issues 1–2, 14 February 2008, P. 260-263.
2. Попов В.В., Рассолов С.Г., Ткач В.Г. Влияние частичной замены никеля кобальтом на термическую устойчивость аморфных и нанокомпозитных структур в сплавах $Al_{86}(Ni,Co)_8Gd_6$//Физика и техника высоких давлений. 2009. Т.19. № 2. С. 76-87.
3. Серов М.М. Микрокристаллические и аморфные сплавы, полученные методом высокоскоростного затвердевания расплава// Технология легких сплавов. 2008. № 4. С. 34-41.
4. Inoue A., Suryanarayana C. Bulk Metallic Glasses. CRC Press, 2011. P. 523.
5. Иевлев В. М. Активация твердофазных процессов излучением газоразрядных ламп // Успехи химии, 2013,N Т. 82, № 9. С. 815-834.
6. Белоусов О.К., Вавилова В.В., Иевлев В.М., Влияние термической и фотонной обработки на механические свойства аморфного сплава $Al_{87}Ni_{10}Nd_3$, склонного к образованию нанокристаллической структуры // Деформация и разрушение Материалов, №6, 2007, С.10-18.
7. Белоусов О.К., Вавилова В.В., Иевлев В.М. Образование нанокристаллов в аморфных сплавах $Al_{83}Ni_{10}La_7$ и $Al_{83.5}Ni_{9.5}La_{5.6}Si_{1.4}$ при отжиге и импульсном фотонном облучении // Неорганические материалы, т.45,№ 8, 2009, С. 941-948.
8. Бахтеева Н.Д. Нанокристаллизация аморфных сплавов на основе алюминия системы Al-Ni-Fe-La // Российские нанотехнологии. 2010. № 3-4. Т.5, С. 66-76.
9. Тодорова Е.В., Бахтеева Н.Д. Эволюция структуры аморфных сплавов системы Al-Fe-Ni-La при сдвиге под давлением // Перспективные материалы, Специальный выпуск (9), июнь, 2010, 304 с. С. 258-264.
10. Васильев А.Л., Иванова А.Г. Бахтеева Н.Д., Колобылина Н.Н., Орехов А.С., Пресняков М.Ю., Тодорова Е.В. Микроструктура системы Al-La-Ni-Fe //Кристаллография, 2014, Т. 59, № 6, С. 957-963.
11. Авиационные материалы. Сборник под ред. академика Е.Н. Каблова, М.: МИСИС, 2002. 426 с.
12. Бахтеева Н.Д., Тодорова Е.В., Колобылина Н.Н., Васильев А.Л., Сиротинкин В.П. Структура поликристаллических сплавов системы Al-Ni-Fe-La после закалки и пластической деформации сдвигом под давлением // Металлы, 2013, №2, С. 55-68.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

NEW APPROACH TO THE PRODUCTION OF NANOCOMPOSITES ON THE BASIS OF QUANTUM DOTS OF CDSE AND END-FUNCTIONALIZED POLY(METHYL METHACRYLATE)

Беканова М.З.[1,2], Яблanович А.Д.[3], Литманович Е.А[1]., Шандрюк Г.А.[2],
Черникова Е.В. [1,2], Тальрозе Р.В. [2]
Bekanova M.Z. [1,2], Yablanovich A.D. [3], Litmanovich E.A. [1], Shandryk G.A. [2],
Chernikova E.V. [1,2], Talroze R.V.[2]
[1]Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, bkmarianna@yandex.ru
[2] Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
[3] Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

Разработка методов получения нанокомпозитов и расширение возможностей их практического применения является актуальной задачей, которая привлекает внимание многих научных групп. Особый интерес вызывают нанокомпозиты, включающие полупроводниковые квантовые точки (КТ) на основе CdSe, которые обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными проявлением квантово-размерных эффектов. Проблема включения КТ в полимерную матрицу решается разными способами, например, диспергированием КТ в мономере и его полимеризацией [1], использованием блок-сополимеров с подходящими функциональными группами [2] и проведением лигандного обмена [3]. В настоящей работе предлагается использование макромолекул полиметилметакрилата (ПММА), содержащих концевые функциональные группы, способные к связыванию с поверхностью КТ, которые, с одной стороны, будут связываться с КТ, а сдругой – выполнять функцию матрицы. При этом, регулируя длину полимерной цепи, можно контролировать расстояние между КТ в полимерной матрице.

КТ на основе CdSe получали методом коллоидного синтеза. Для этого необходимые прекурсоры в инертной атмосфере последовательно вводили в раствор координирующего соединения, нагретого до температуры ~ 220 ˚С, время протекания реакции - несколько минут. В результате были синтезированы КТ CdSe сферической формы (рис. 1а) и тетраподы (рис. 1б), стабилизированные олеиновой кислотой со средним диаметром частиц d 4 – 5 нм.

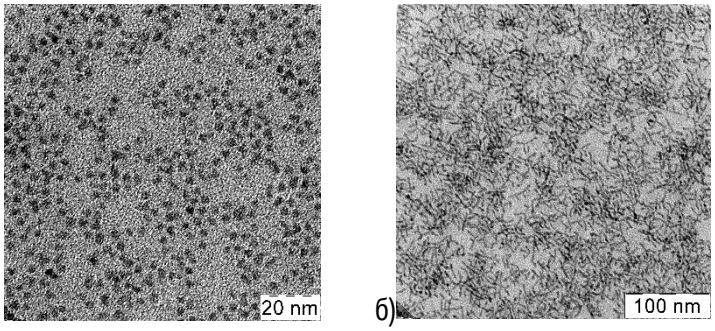
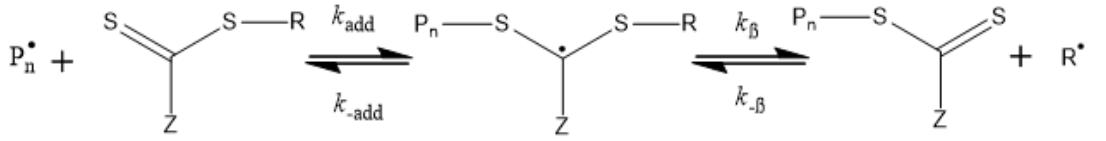
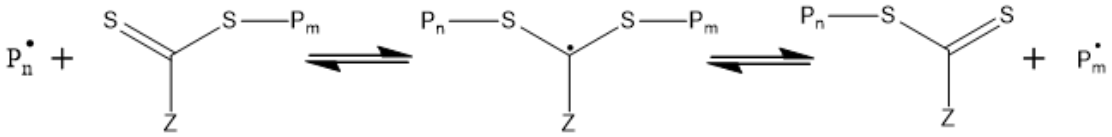


Рис.1 Результаты ТЕМ полученных образцов КТ CdSe различной формы: (а) сферические КТ, (б) тетрапоидные КТ.

Для решения поставленной задачи использовали радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации [4]. Для ее реализации используют сероорганические соединения общей формулы ZC(=S)S-R. В этом случае схема полимеризации наряду с элементарными стадиями инициирования, роста и обрыва цепи, включает специфические реакции обратимой передачи цепи.



Int1

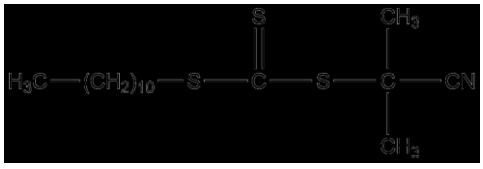


Int2

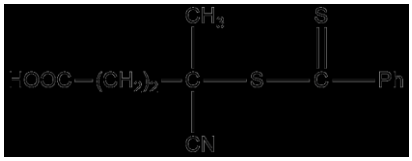
В ходе реакций ОПЦ макрорадикал взаимодействует с агентом ОПЦ, в результате чего образуется макромолекула, содержащая тиокарбонильную группу ZC(=S)S-P_n и радикал R•, реинициирующий полимеризацию. Образующиеся макромолекулы способны участвовать в аналогичной последовательности реакций присоединения и фрагментации, регенерируя радикал роста, который будет участвовать в реакции роста до следующего акта взаимодействия с ОПЦ-агентом. По окончании полимеризации при условии использования эффективного ОПЦ-агента и [ОПЦ-агент] >> [инициатор] большая часть макромолекул будет содержать концевые группы от ОПЦ-агента (на α-конце группу R-, а на ω-конце группу ZC(=S)S-), которые способны возобновлять «живой» процесс полимеризации при введении в свежую порцию мономера и инициатора. Если за время полимеризации «оживление» и рост цепей происходит многократно, то это обеспечивает контроль молекулярно-массового распределения полимеров.

Тиокарбонильная группа может быть легко превращена в тиольную путем восстановления или аминолиза, что позволяет создать на конце макромолекулы группу SH, способную к связыванию с поверхностью КТ. Создание другого сайта, т.е. второй концевой функциональной группы, способной к связыванию с КТ, возможно путем выбора подходящей группы R.

В настоящей работе использовали ОПЦ-агенты, позволяющие получить монохелики (макромолекулы с одной заданной концевой группой) – 2-циано-2-пропилдодецилтритиокарбонат (ЦТК) и телехелики (макромолекулы с двумя заданными концевыми группами) – 4-циано-4-(тиобензоилтио)пентановую кислоту (ЦКБ).



ЦТК



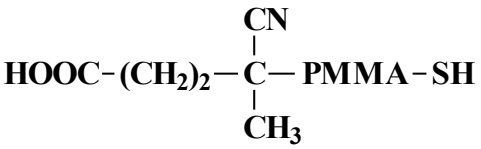
ЦКБ

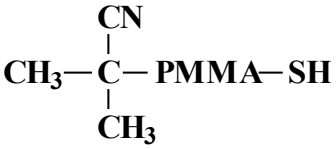
Полимеризацию осуществляли в массе при 80°С в присутствии инициатора динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК). Модификацию концевых групп проводили боргидридом натрия в случае ПММА с дитиобензоатной группой (ПММА-Б) или этиламином для ПММА с тритиокарбонатной группой (ПММА-К) [5]. Молекулярно-массовые характеристики ПММА до и после модификации определяли методом ГПХ, а концентрацию тиокарбонильных групп – методом УФ-спектроскопии. В таблице приведены молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров до и после модификации и количество «живых» цепей, т.е. макромолекул, содержащих тиокарбонильную группу. Видно, что после восстановления в полимере не остается «живых» цепей, следовательно, концевая тиокарбонильная группа полностью восстанавливается до тиольной.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПММА и количество «живых» цепей до и после модификации.

Образец	*до модификации*			*после модификации*		
	M_n, kDa	*Đ*	*содержание группы -S-C (= S) –Z, мол.%*	*M_n, kDa*	*Đ*	*содержание группы -S-C (= S) –Z, мол.%*
ПММА-Б	*32700*	*1.16*	*> 90*	*32700*	*1.16*	*0*
ПММА-К	*33600*	*1.22*	*> 90*	*33600*	*1.22*	*0*
ПММА	*18100*	*1.89*	*0*			

Таким образом, были получены моно- (содержащие SH) и бифункциональные (содержащие SH и COOH) макромолекулы, способные связываться с поверхностью КТ CdSe.

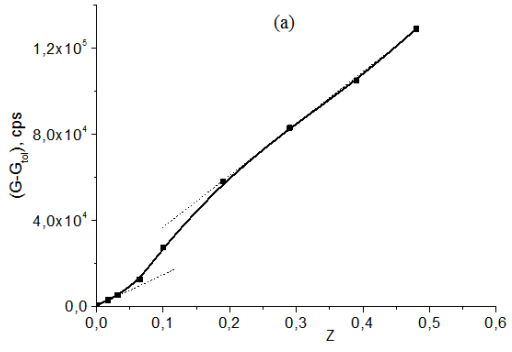




Связывание функционализированного ПММА с поверхностью КТ исследовали методом динамического светорассеяния (ДРС) с использованием подхода «макромолекул-невидимок». Данный подход основан на изорефрактивности ПММА в толуоле (n_D^{25}(ПММА)=1.492; n_D^{25}(толуол)=1.497 [6]). Это означает, что зарегистрировать рассеяния света от макромолекул в этом случае невозможно. Однако изорефрактивность ПММА и толуола дает уникальную возможность исследования смесей КТ и ПММА. Если «макромолекулы-невидимки» связываются с частицами, показатель преломления которых отличается от показателя преломления растворителя, то эти частицы движутся вместе со связанными макромолекулами, и коэффициент диффузии образующегося комплекса (а следовательно, и его гидродинамический радиус) может быть определен методом ДРС. В то же время, если в системе будет присутствовать несвязанный с частицами ПММА, то эти макромолекулы не будут вносить искажений в распределения по размерам.

Первоначально методом ДРС был определен средний гидродинамический радиус синтезированных КТ: тетраподы R_h = 6 нм, сферические КТ R_h = 4 нм. Эта величина выше, чем радиус КТ, определенный методом электронной микроскопии, поскольку учитывает длину молекулы стабилизатора (олеиновая кислота). Применимость метода доказывали следующим образом. В отсутствие КТ интенсивность рассеяния растворов ПММА, не содержащих концевых функциональных групп, способных к связыванию с КТ, в толуоле порядка интенсивности рассеяния растворителя, и корреляционная функция не измеряется. Введение КТ сопровождается линейным ростом интенсивности рассеянного света; распределение рассеивающих частиц по размерам унимодально и их средний гидрадинамический радиус сохраняется постоянным и равен радиусу самих КТ.

При замене ПММА на ПММА-К, содержащий одну функциональную группу, или на ПММА-Б, содержащий две функциональные группы, картина изменилась (рис. 2). В обеих системах интенсивность рассеяния возрастает с ростом Z, т.е. с увеличением содержания КТ. На зависимости можно выделить два линейных участка: первый (начальный) отвечает избытку ПММА, второй (конечный) – избытку КТ.



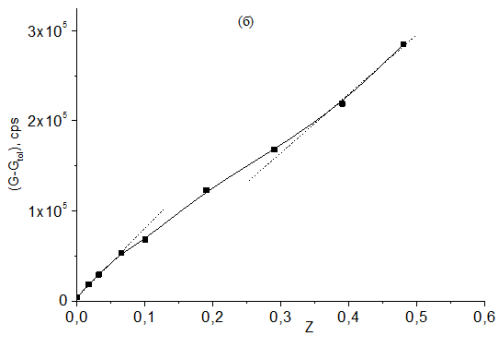


Рис.2 Зависимость интенсивности рассеяния света от состава Z смеси КТ – ПММА: ПММА-К (а) и ПММА-Б (б). Толуол, T = 25°C.

Зависимости среднего гидродинамического радиуса рассеивающих частиц от состава смесей приведены на рис. 3. При малых Z размер рассеивающих частиц существенно больше, чем размер КТ: 44 нм в системе, содержащей монофункциональный ПММА (ПММА-К) и 22 нм в случае бифункционального ПММА (ПММА-Б). Этот факт свидетельствует о том, что происходит образование комплексов КТ-ПММА. Измеренные при малых Z средние гидродинамические радиусы соответствуют размерам комплексов КТ-ПММА. По мере увеличения Z в растворе накапливаются избыточные наночастицы, в результате средний гидродинамический радиус уменьшается и стремится к размеру не связанных КТ (4 нм).

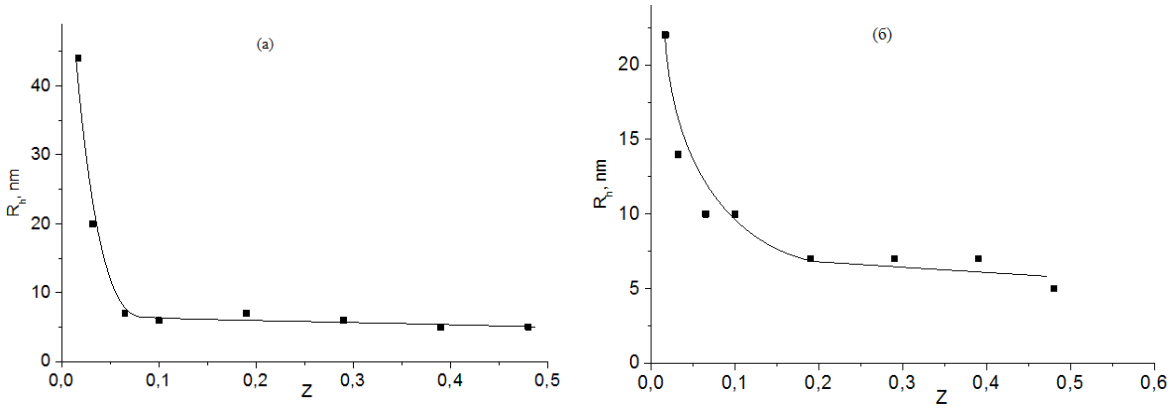


Рис. 3 Зависимость гидродинамического радиуса от состава смеси КТ – ПММА.(а)- монофункциональный ПММА, M=32 600 г/моль; (б) – бифункциональный ПММА, M=32 700 г/моль. Толуол, T=25°C.

Таким образом, начальный линейный участок на рис. 2 обусловлен увеличением концентрации частиц комплекса, а конечный – накоплению свободных КТ. Важно отметить, что максимальный радиус, соответствующий размеру комплекса, в случае ПММА-К в 2 раза больше, чем в случае ПММА-Б той же средней молекулярной массы. Отсюда можно предположить, что бифункциональный ПММА прикрепляется к НЧ обеими функциональными группами. Это означает, что для полного связывания монофункционального ПММА требуется в 2 раза меньше НЧ, чем для полного связывания такого же количества бифункционального полимера.

Аналогичные эксперименты были проведены для ПММА-К и ПММА-Б с КТ тетраподами. Оказалось, что форма (морфология) КТ играет важную роль в связывании с ПММА. В обеих системах ПММА-К – КТ и ПММА-Б - КТ интенсивность рассеяния света возрастает с ростом содержания КТ, однако при прочих равных условиях она вдвое выше для ПММА-Б, чем для ПММА-К (рис. 4). При этом средний гидродинамический радиус частиц для них различается несущественно. Из этого можно предположить, что в случае ПММА-Б одна макромолекула связывается с поверхностью двух КТ.

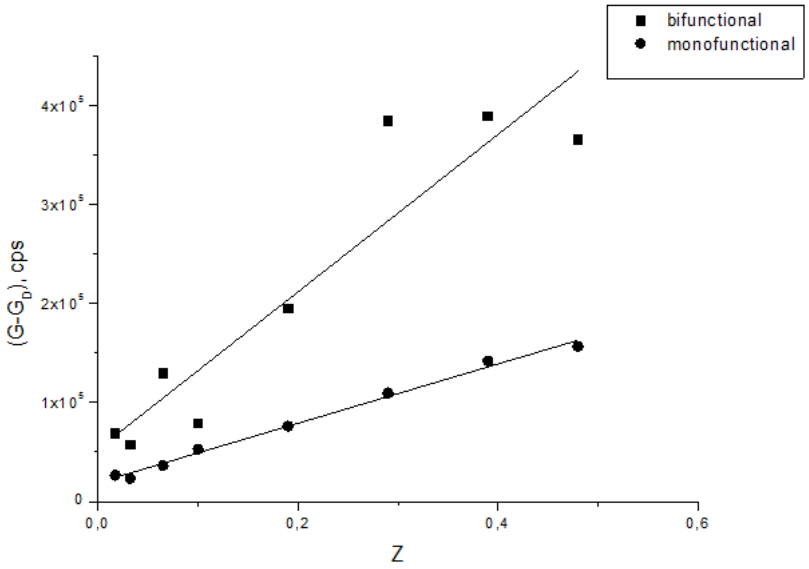


Рис. 4 Зависимость интенсивности рассеяния от состава смеси КТ – ПММА для моно- и бифункционального ПММА. М=32 700 г/моль. $С_{ПММА}$=5 мг/мл, толуол, Т=25°С.

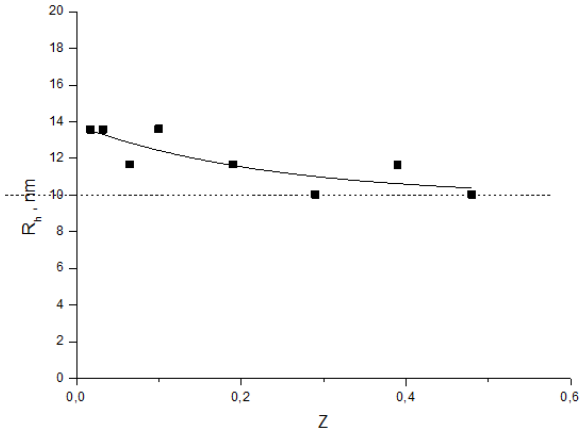
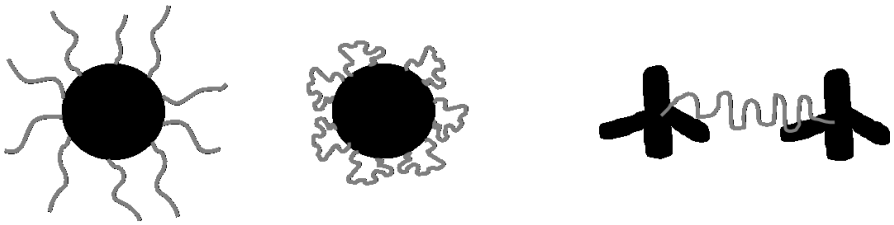


Рис. 5 Зависимость гидродинамического радиуса от состава смеси КТ (тетраподы) – бифункциональный ПММА, М=32 700 г/моль. Толуол, Т=25°С.

Этот вывод подтверждает и зависимость среднего гидродинамического радиуса КТ от состава смеси Z (рис. 5): при малых значенях Z размер рассеивающих частиц больше, чем размер КТ в толуоле – 14 нм, а при увеличении Z средний гидродинамический радиус уменьшается и стремится к 10 нм, что вдвое превышает радиус индивидуальных КТ.

Полученные результаты позволяют предложить следующие модели частиц комплекса (рис. 6), в котором КТ играет роль ядра частицы, а макромолекулы ПММА выступают в роли стабилизатора, в зависимости от формы КТ и функциональности ПММА: сферические с одним сайтом связывания для ПММА-К–КТ (а), сферические с двумя сайтами связывания для ПММА-Б–КТ (б) и два тетрапода, соединенные с одной макромолекулой для ПММА-Б–КТ (в).



а б в

Таким образом, в настоящей работе предложен новый метод получения нанокомпозитов на основе ПММА и КТ путем взаимодействия тиолированного ПММА с поверхностью частиц КТ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, номер проекта 16-03-00523.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pang L., Shen Y., Tetz K. and Fainman Y., PMMA quantum dots composites fabricated via use of pre-polymerization// Optics express. 2005, Т. 13, № 1. С. 44-49.
2. Guo Y. and Matthew G. Moffitt, Semiconductor Quantum Dots with Environmentally Responsive Mixed Polystyrene/Poly(methyl methacrylate) Brush Layers// Macromolecules. 2007, Т. 40, № 16. С. 5868-5878
3. Gao Y., Reischmann S., Hanke T., Bratschitsch R., Leitenstorfer A. and Mecking S., Positioning of Quantum Dots into Prestructured Arrays by Polymer Encapsulation//Polymeric Materials: Science and Engineering. 2008, Т. 98, С. 234-235
4. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living radical polymerization by the RAFT process – a second update //Australian journal of chemistry. 2009. Т. 62. № 11. С. 1402-1472.
5. Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis //Hoboken: Wiley, 2002
6. Litmanovich E.A., Bekanova M.Z., Shandryk G.A., Chernikova E.V., Talroze R.V., "Macromolecules – ghosts" in dynamic light scattering analysis: An approach to study interaction between CdSe quantum dots and RAFT-based poly(methyl methacrylate) // Polymer, Elsevier BV (Netherlands*)*, 2018. Т 142, С. 1-10

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНИ НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

TARGET MAGNETRON SPUTTERING CONDITIONS INFLUENCE ON THE MOLYBDENUM DISULFIDE BASED THIN FILMS PROPERTIES

Беликов А.И., Чжо Зин Пьо, До Тхи Ньян

Belikov A.I., Kyaw Zin Phyo, Do Thi Nhan

Россия, Московский государственный технический университет «МГТУ» им. Н.Э.Баумана, belikov@bmstu.ru

Аннотация: Представлены результаты исследования структурных особенностей и характеристик тонких пленок дисульфида молибдена, формируемых методом магнетронного распыления прессованной мишени на подложке кремния при различных параметрах осаждения.

Abstract: Magnetron sputtered MoS_2 thin films deposited on Si substrate at the different deposition conditions structure specific and properties research results are introduced.

Введение

Нанокристаллические текстурированные тонкие пленки дисульфида молибдена (MoS_2) являются одним из перспективным материалов, изучаемых для применения в перспективных наноэлектронных приборах [1], таких, например, как полевой транзистор [2], ячейка флэш-памяти с использованием двумерного (2D) MoS_2 и

графеновых электродов [3]. Кроме того, дисульфид молибдена не только применяется в области электроники, но и в машиностроении. Одним из перспективных направлений повышения эксплуатационных характеристик деталей в машиностроении стало развитие технологий создания композитных покрытий на основе MoS_2 путем их применения в композитных структурах совместно с твердыми износостойкими и проводящими материалами [4]. В этом случае антифрикционный твердосмазочный слой покрытия Ti(N)-MoS_2 имеет высокие твердость и износостойкость и достаточно низкий коэффициент трения, такое покрытие обеспечивает низкое трение и упрочнение поверхности.

В качестве метода нанесения высококачественных покрытий на основе MoS_2 используется магнетронное распыление. При формировании пленки MoS_2 магнетронным распылением мишени используют различные режимы работы, включая ранее известные и сравнительно новые, появившиеся в связи с развитием импульсных источников питания для магнетронных распылительных систем. В ряде работ приводятся результаты формирования покрытий с помощью обычных импульсных методов и на постоянном токе [5], с использованием радиочастотного (RF) распыления [6] и высоко импульсных магнетронных распылительных систем (HiPIMS) [7]. Одним из перспективных методов является импульсное магнетронное распыление. В работе [4] представлена технология нанесения нанокомпозитных тонкопленочных покрытий с повышенными прочностными характеристиками методом магнетронного распыления композитной порошковой мишени, состоящей из дисульфида молибдена и титана.

На сегодняшний день известно, что основными факторами, влияющими на морфологию, структурное совершенство, кристаллографическую ориентацию поверхности нарастающих фаз и свойства тонких плёнок являются: температура подложки, давление рабочего газа аргона, напряжения смещения на подложке, энергия бомбардирующих ионов, материал и кристаллическое совершенство подложки, скорость осаждения, энергия ионной бомбардировки подложки и другие факторы [8]. В работах М.В.Ноженкова представлены исследования трибологических покрытий на основе MoS_2, формируемых вакуумными ионно-плазменными методами, показано влияние температуры на их структуру и свойства [8,9]. В этих работах было отмечено влияние температуры, получаемые покрытия MoS_2 имели гексагональные структуры: квазиаморфные (при T<383K) и поликристаллические текстурированные, с преимущественными ориентациями по осям кристаллитов (1010) и (1120), параллельным и (0001), перпендикулярным поверхности подложки.

Управляя параметрами аномального тлеющего разряда в процессе распыления, можно контролировать энергию подаваемую на растущую пленку, изменением параметров энерго-массопереноса потока пленкообразующих частиц можно влиять на процесс роста и структуру тонкой пленки и, следовательно, на ее свойства [11]. Увеличивая температуру подложки и снижая рабочее давление можно увеличивать подвижность осаждаемых на подложку частиц. Однако некоторые подложки имеют ограничения по термическому воздействию, что делает невозможным повышение температуры до достаточной для образования определенной структуры пленки. В этом случае может использоваться подача отрицательного потенциала смещения на подложку, для компенсации пониженной температуры за счет ионной бомбардировки поверхности в процессе роста пленки. В этом случае также могут распыляться наиболее слабо связанные атомы, образующие кристаллические дефекты. Другим механизмом, влияющим на структуру роста, является скорость осаждения [12].

Экспериментальная часть

В работе представлены результаты исследований влияния таких параметров технологического процесса, как температура подложки, рабочие давление и мощность разряда, на формирование морфологии пленок MoS_2 и TiN-MoS_2 методом магнетронного распыления и их свойства. При нанесении пленок использовались прессованные мишени из порошка MoS_2 марки ДМИ-7 и смеси порошков Ti и MoS_2, соответственно. Покрытия наносились на пластины из кремния на установке, оснащенной сбалансированными магнетронными распылительными системами. Для измерения толщины подготовленных образцов с пленками и изучения

морфологии поверхности использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Solver Next, твердость упрочняющих покрытий измерялась с использованием приставки для наноиндентирования к указанному АСМ. Измерения трибологических характеристик покрытий осуществлялись на трибометре по контактной схеме «шар на диске», в качестве контртела использовался шарик из оксида циркония диаметром 3 мм. Измерения спектральных характеристик коэффициента отражения подготовленных образцов с покрытиями проводились на спектрофотометре "Epsilon" при нормальных условиях в диапазоне длин волн 380 – 1100 нм.

Нанесение пленок осуществлялось при температурах подложки 200, 250 и 300°С, и при различных параметрах процесса (давление p, средняя мощность разряда W, потенциал смещения на подложке $U_{см}$, время нанесения $t_{пр}$), которые представлены в таблице 1. Здесь же приведены измеренные значения среднеарифметической шероховатости R_a и коэффициента трения скольжения $f_{трения}$.

Таблица 1. Режимы нанесения и характеристики пленок MoS_2.

No	*p, Па*	*$T_{подл}$, °C*	*W, Вт*	*Uсм, В*	*$t_{пр}$, мин*	*Ra, нм*	*$f_{трения}$*
A	*$7.30 x10^{-1}$*	*200*	*45*	*30*	*60*	*4.9*	*0.14*
B	*$4.40 x10^{-1}$*	*250*	*45*	*22*	*32*	*3.7*	*-*
C	*$6.10 x10^{-1}$*	*300*	*30*	*-*	*60*	*2.8*	*0.225*
D	*$4.50 x10^{-1}$*	*200*	*30*	*20*	*30*	*3.6*	*0.105*
E	*$7.50 x10^{-1}$*	*200*	*45*	*27*	*75*	*4.3*	*0.11*
F	*1*	*250*	*30*	*-*	*30*	*0.7*	*-*
G	*$6.00 x10^{-1}$*	*250*	*30*	*-*	*110*	*6.4*	*0.145*
H	*$1 x10^{-2}$*	*250*	*10*	*-*	*30*	*1.1*	*0.275*
I	*$7.50x10^{-1}$*	*200*	*52*	*20*	*65*	*4.2*	*0.12*
J	*1*	*250*	*30*	*-*	*45*	*2.1*	*0.125*

В результате экспериментов были получены пленки, имеющие существенные различия в морфологии с различными значениями параметра шероховатости Ra.

Оптические свойства пленок MoS_2, оценивались методом спектрофотометрии по спектральным зависимостям коэффициента отражения R. На рисунке 1 показаны спектры отражения 8 образцов (A-H). Для большинства образцов для длин волн порядка 510 нм наблюдалась некоторая оптическая запрещенная зона. С уменьшением длины волны излучения к левой границе происходило существенное уменьшение коэффициента отражения, связанное с увеличением коэффициента поглощения. Для образцов F и H наблюдалась дополнительная запрещенная зона в области длин волн, расположенных рядом со значением 900 нм. Коэффициент отражения увеличивался с уменьшением толщины (времени нанесения) пленок и снижении их шероховатости.

На рисунке 2 представлена графическая диаграмма, отражающая влияние режимов нанесения на шероховатость пленок MoS_2 в зависимости от времени нанесения, с указанием температуры подложки, давления в камере, мощности разряда и потенциала смещения на подложке. Шероховатость поверхности существенно увеличивалась при увеличении времени нанесения. При увеличении температуры нагрева подложки для схожих по другим параметрам режимов наблюдалась устойчивая тенденция к снижению шероховатости.

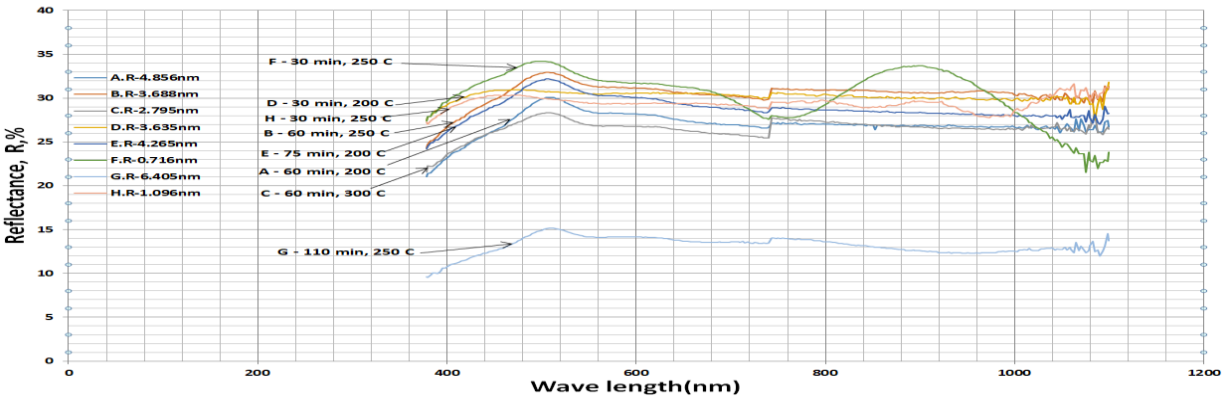


Рис. 1 Спектры отражения сплошных плёнок MoS_2 различной толщины и шероховатости, сформированные при различных режимах нанесения.

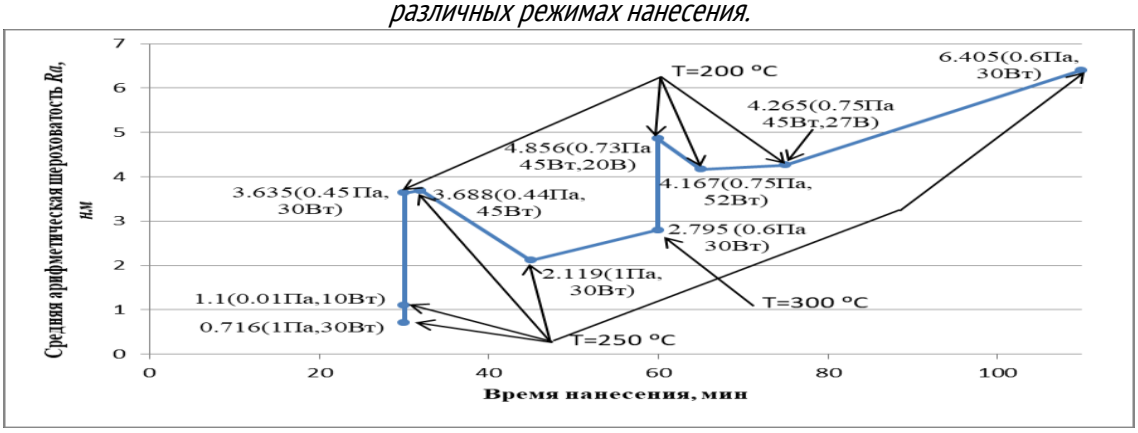


Рис. 2 Влияние режимов нанесения на шероховатость поверхности пленок MoS_2.

Трибологические свойства пленок MoS_2, оценивались на предметном столике трибометре образцы с покрытиями исследовали на двух дорожках трения, подбирая частоту вращения привода таким образом, чтобы обеспечить одинаковую скорость скольжения на контакте. Характерным являлось наличие этапа приработки покрытия в течение 20-30 секунд, во время которого коэффициент трения возрастал до 0.3, а затем снижался до значений 0.08÷0.1 и сохранялся на этом уровне до окончания наблюдений. По истечении четырех с половиной часов испытаний и линейная скорость на контакте 0.16 м/с величина коэффициента трения оставалась минимальной. Измеренные значения динамического коэффициента трения представлены в таблице2.

Оценка износостойкости проводилась по времени до момента разрушения покрытия, фиксируемого по моменту существенного возрастания коэффициента трения, достигающего значений, характерных для подложки без покрытия. На основании полученных результатов можно отметить следующее: для пленок, имеющих шероховатость поверхности в области значений от трех до пяти нанометров, наблюдались минимальные значения коэффициента трения и наиболее высокая стойкость к износу. Предположительно, это может быть связано с наиболее оптимальной структурой покрытия, которая частично характеризуется рельефом поверхности и параметром шероховатости. Как при увеличении, так и при уменьшении шероховатости за пределами диапазона 3-5 нм наблюдалось ухудшение трибологических характеристик покрытий. Зависимость коэффициента трения от шероховатости полученных образцов покрытий приведена на рисунке 3. Как видно из рисунка 3 покрытия, имеющие шероховатость в диапазоне 3.6 – 4.9 нм обладают минимальным коэффициентом трения.

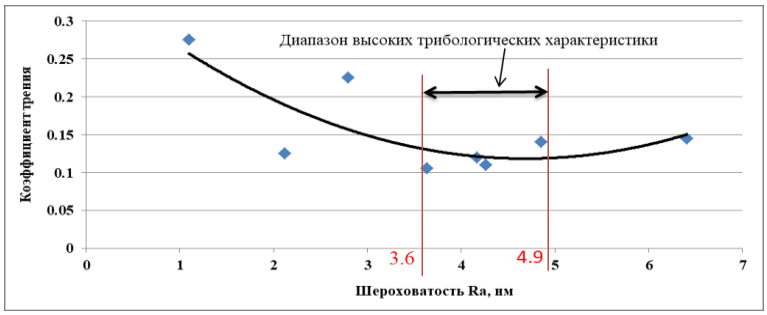


Рис. 3 Зависимость коэффициента трения от средней арифметической шероховатости Ra.

Для получения образцов трибологических нанокомпозитных покрытий использовалась распыляемая мишень, полученная перемешиванием смеси порошков Ti+MoS_2 (в рассчитанных ранее пропорциях: Ti – 63 мол.%, MoS_2 – 37 мол.%) с последующим холодным прессованием. Предметом исследования являлось изучение влияния толщины нанокомпозитного покрытия TiNMoS_2 в субмикронной области на трибологические характеристики и твердость. В результате выполнения работы методом магнетронного распыления прессованной мишени Ti+MoS_2 в среде аргона и азота на образцах из кремний были получены образцы покрытий TiNMoS_2. Режимы нанесения которых, приведены в таблице 2. При формировании пленок варьировались следующие параметры напыления, оказывающие влияние на трибологические свойства покрытий: мощность разряда, соотношение потоков рабочих газов и время нанесения.

Таблица 2. Режимы нанесения покрытий TiN-MoS_2 на образцы.

No	*Частота, кГц*	*Ar/N_2 мл/ч*	*p, Па*	*$T_{подл}$, °C*	*P, Вт*	*$t_{пр}$, мин*
1	*1*	*600/50*	*5,4 x10^{-1}*	*300*	*68*	*100*
2	*1*	*500/50*	*4,25 x10^{-1}*	*300*	*70*	*70*
3	*2*	*500/50*	*4 x10^{-1}*	*300*	*69*	*130*
4	*50*	*300/50*	*2,25 x10^{-1}*	*420*	*175*	*30*
5	*50*	*300/100*	*1,25 x10^{-1}*	*400*	*190*	*60*
6	*5*	*500/100*	*3,85 x10^{-1}*	*300*	*77*	*60*

Измерения коэффициент трения проводились на трибостенде. Для исследуемых образцов также был рассчитан износ (I), с помощью которого проводилась оценка износостойкости покрытий. Полученные результаты измерений показали на рис. 4.

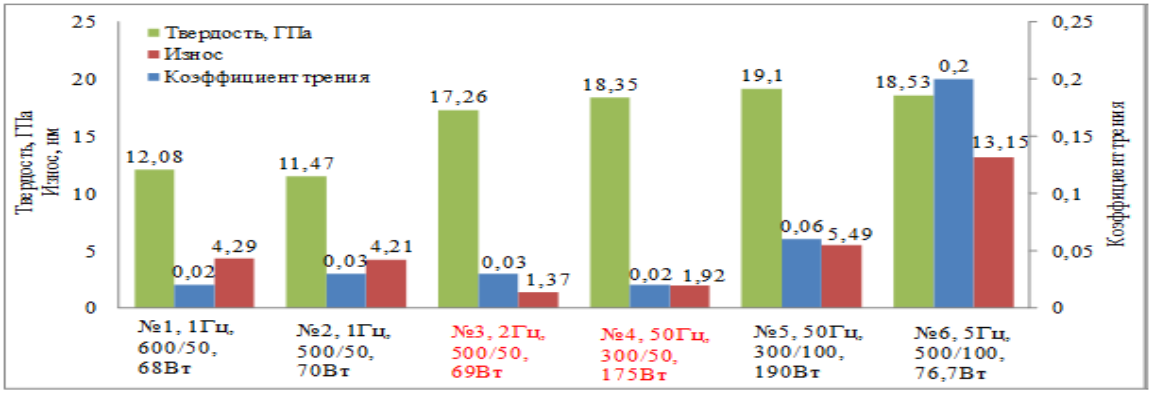


Рис. 4 Твердость, коэффициент трения и износ покрытий TiN-MoS_2.

Образцы № 1 и №2 формируемя при мощности разряда~ 70Вт. Их твердость и износ почти одинаковы. Увеличение мощности разряда на 175 Вт и 190 Вт (образцы № 4 и 5) привело к росту твердости в 1,5 раза и снижению износа примерно в 3 раза. Это значит, мощность разряда сильно влияют на трибологические характеристики. Покрытия типа TiN-MoS_2, как и предполагалось, обладают низким коэффициентом трения

скольжения, среднее значение ktp для образцов № 1-4 не превышало отметки 0,04. Покрытия №2 и №3 формируемы при разлычных времнах нанесения 70 и 130 мин с одинаковой мощностью разряда и одинаковым расходом аргона и азотом , их твердость и износ сильно отличаются, а коэффициенты трения одинаковы. Это следует, что чем более время нанесения, тем больше твердость и меньше износ. Отметить, что покрытие образца № 6, показавшее самое высокое значение ktp (0,2) и износа (13,15 нм) с формировалнием расходом азота в потоке рабочего газа 17 %, а для образца №2 - 9%, остальные параметры совсем одинаковы.

Заключение

MoS_2 тонкие пленки были получены методом магнетронного распыления при различных температурах подложки, давлении и времени осаждения. Коэффициент отражения уменьшается с увеличением шероховатости поверхности. Полученные тонкие пленки MoS_2 характеризуются высоким коэффициентом отражения при температуре 250 ° с длиной волны 900 нм. Разница между шероховатостью и спектральным отражением пленок MoS_2 была незначительной, поскольку давление при 0,01 и 1 Па. Разные температуры подложки были подано больше энергии молекулам MoS_2, что привело к относительно равномерным размерам и распределениям зерен и был значительным видно шероховатость повехности пленок. Покрытия TiN-MoS_2 имеют более высокие твердость, коэффициент трения и износ по сравнению с покрытием MoS_2, вероятно, увеличение расхода азота в потоке рабочего газа привело к избытку азота в составе пленки и изменению ее стехиометрического состава.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ming Yang Li et al., Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications // Materials Today. 2016. V. 19, N. 6. P. 332-335.
2. Jiang Pu et al., Highly Flexible MoS_2 Thin-Film Transistors with Ion Gel Dielectrics // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 4013−4017.
3. Simone Bertolazzi et al., Nonvolatile Memory Cells Based on MoS_2/Graphene Heterostructures //ACS Nano. 2013. V.7, N. 4. P. 3246−3252.
4. Беликов А.И., Барсуков Н. М., Калинин В.Н. Исследование нанокомпозитных тонкопленочных покрытий, формируемых методом магнетронного распыления композитных мишеней
5. Y.H. Yang, J.R. Abelson. Growth of polycrystalline silicon at 470 °C by magnetron sputtering onto a sputtered μc-hydrogenated silicon seed layer // Appl. Phys. Lett. 1995. V 67. P 3623.
6. H. Makihara, A. Tabata, Y. Suzuoki, T. Mizutani. Effect of the hydrogen partial pressure ratio on the properties of μ-Si:H films prepared by rf magnetron sputtering // Vacuum. 2000. V 59. P 785-791.
7. A. Mishra, P.J. Kelly, J.W. Bradley. The evolution of the plasma potential in a HiPIMS discharge and its relationship to deposition rate // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. P. 045014.
8. А. Л. Каменева, Эволюция представлений о структурных зонах поликристаллических наноструктурированных пленок, формируемых методами вакуумных технологий. : моногр. /Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. –189 с
9. Ноженков М.В., Структура и свойства композиционных ионно-плазменных покрытий // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2013. V 6. P 3.
10. Nozhenkov M. V., On low interaction of particles in solids // Nanoinzheneriya. 2012. V 3. P 41-48.
11. F. Engelmark et al., Structural and electroacoustic studies of AlN thin films during low temperature radio frequency sputter deposition // J. Vac. Sci. Technol. A. 2001. V. 19. P 2664-2669.
12. M. Ohring, The Materials Sciencs of Thin Films // Academic Press. 1992. P 339.

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО БИГРАФЕНА
THE DENSITY OF ELECTRONIC STATES OF DISORDERED BIGRAPHENE

Бобенко Н.Г.[1], Егорушкин В.Е.[1], Мельникова Н.В.[2], Пономарев А.Н.[1],
Белослудцева А.А.[1,3], Баркалов Л.Д.[4]
Bobenko N.G., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N., Barkalov L.D.
Belosludtseva A.A.
[1] *Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,* nlitvin86@mail.ru
[2] *Россия, Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета,* phdmelnikova@gmail.com
[3] *Россия, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,* ann.bell0301@gmail.com
[4] *Россия, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,* krakozabrik@yandex.ru

Двухслойной графен отличается необычными электронными и электродинамическими свойствами, которые представляют огромный интерес для фундаментальных исследований и дальнейших практических применений [1]. В последние годы биграфен так интенсивно изучается, что в течение 2016 - 2017 годов было опубликовано более 1100 работ по данной тематике. Электронные свойства бислоев графена сильно зависят от ориентации слоев относительно друг друга и отличаются от электронных свойств однослойного графена. Получить качественные образцы двухслойного графена намного сложнее, чем однослойного, при этом электронные и тепловые свойства двухслойного графена существенно зависят от чистоты образца и точности совмещения слоев. Экспериментальные исследования структуры материала показали, что в двухслойном графене имеют место моновакансии в одном и двух слоях, дефекты Стоуна-Уэлса, ассиметрично легированные атомы примеси, пиррольные, пиридиновые и ряд других дефектов структуры. Структурные изменения в двухслойном графене при различных ориентациях листов, сорбции и легировании его химическими элементами приводят к изменению электрических свойств от полупроводниковых до металлических [2].

Несмотря на значительные усилия со стороны ученых экспериментаторов и теоретиков, некоторые проблемы, касающиеся электронных свойств графеновых бислоев, до сих пор не решены. Различные теоретические подходы предсказывают разные результаты для одних и тех же образцов [3-6]. Более того, экспериментальные наблюдения и интерпретация причин открытия щели в ПЭС также являются спорными. Пока неясно, связаны ли эти несоответствия с чистотой образцов или причины лежат во внутренних свойствах двухслойного графена [7]. Большинство исследований систем на основе двухслойного графена ограничено чистым биграфеном. Поэтому необходимо провести анализ влияния легирующих примесей, адсорбированных атомов и изменения химического состава слоев.

Существующие методы описания беспорядка в биграфене рассматривают случайное расположение единичных примесей и вакансий, не учитывая рассеяние электронов на различных структурных конфигурациях, естественно возникающих в процессе его синтеза. На настоящий момент в рамках существующих методов не удалось описать такие экспериментально обнаруженные явления, как открытие щели в плотности состояний графена при низких концентрациях примеси и аномальное изменение температурного хода сопротивления в области низких температур.

В [8-10] нами был предложен теоретический подход к описанию графена с примесями и структурными неоднородностями типа ближнего порядка. Это позволило нам описать низкотемпературные тепловые и электронные свойства разупорядоченного однослойного графена и исследовать каким образом изменение знака параметра ближнего порядка влияет на электронное время релаксации, ПЭС, теплоемкость и теплопроводность.

Полученные результаты имели хорошее качественное и количественное согласие с имеющимися литературными данными. Здесь, используя тот же метод мы попробуем описать низкотемпературные ПЭС и время релаксации двухслойного графена.

Нами были проведены теоретические исследования влияния формирующихся в процессе роста графена дефектов структуры на изменение плотности электронных состояний с использованием методов квантовой теории поля (метод температурных функций Грина), в рамках модели разупорядоченных наноматериалов (с ближним порядком) [8].

Для получение аналитических выражений электронного времени релаксации и ПЭС был использован следующий закон дисперсии двухслойного АВ графена $\xi(p)=\frac{\upsilon_F^2 p^2}{t_0}$ [1]. Здесь $\upsilon_F \approx 10^6\ м/с$ -скорость электронов на уровне Ферми, p - импульс электронов, а $2.9эВ < t_0 < 3.16эВ$ - интеграл перескока электрона между узлами [11-13].

Полученное выражение для времени релаксации имеет вид:

$$\frac{1}{2\tau}=\frac{1}{2\tau_{пр}}-\pi U_0^2 \nu_0 \frac{C(1-C)}{N}\alpha(1-BT) \qquad (1)$$

где $\frac{1}{\tau_{пр}}=2\pi C U_0^2 \nu_0$ -время релаксации электронов на примеси, C - концентрация примеси, U_0 - потенциал межэлектронного взаимодействия, $\nu_0=\frac{t_0}{4\pi\hbar}$ - ПЭС на уровне Ферми, N -количество атомов в области, α - параметр ближнего порядка, который в рамках нашей модели является качественной и количественной характеристикой дефектности [14], $B=\pi\frac{R^2 m}{\hbar}k\approx 0.1\ \mathrm{K}^{-1}$. Первое слагаемое в (1) совпадает с обратным временем релаксации, рассчитанным с учетом многократного упругого рассеяния электронов на примесях. Второе слагаемое соответствует вкладу от многократного упругого рассеяния электронов на ближнеупорядоченных областях.

Выражение для вклада в ПЭС от рассеяния электронов на примесях и ближнеупорядоченных структурах имеет следующий вид:

$$\Delta\nu=\frac{t_0}{2\hbar}\left\{\operatorname{arctg}\left[\frac{\upsilon_F^2 p_0^2}{t_0}\frac{\hbar}{2\tau}\Big/\left(\frac{}{t_0}\varepsilon-\varepsilon-\left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)\right)\right]\right\} \qquad (2)$$

Вклад в ПЭС (2) зависит от температуры, концентрации примеси и параметра ближнего порядка через сложную взаимосвязь со временем релаксации (1).

Ранее, когда нами проводились расчеты ПЭС для однослойного разупорядоченного графена с использованием закона дисперсии для идеальной графеновой плоскости вблизи уровня Ферми вида $\varepsilon_p=\hbar$, было получено выражение, имеющее вид [8]:

$$\Delta\nu=\frac{1}{\hbar}\left[\frac{\hbar}{}\ln\left(1+\frac{\gamma_0\upsilon_F\left(p_0\upsilon_F-2\varepsilon\right)}{\varepsilon^2+\left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)}\right)+2\varepsilon arctg\left(\frac{p_0\upsilon_F\left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)}{\left(\frac{\hbar}{2\tau}\right)+(\varepsilon-p_0\upsilon_F)\varepsilon}\right)\right] \qquad (3)$$

В отличии от биграфена (2), вклад в ПЭС (3) включает в себя 2 слагаемых, а, соответственно, имеет более сложную температурную, концентрационную и другие зависимости. Отметим, что при этом слагаемое с

арктангенсом при отрицательных параметрах ближнего порядка становилось меньше 0, открывая щель в ПЭС. При положительных параметрах ближнего порядка однослойный графен оставался металлом.

Далее будет проанализировано влияние изменения знака параметра ближнего порядка на поведение ПЭС разупорядоченного биграфена вблизи уровня Ферми. Знак параметра ближнего порядка определяется нахождением чужеродных атомов в первой (для $\alpha<0$) и во второй (для $\alpha>0$) координационных сферах [8].

На Рис. 1 приведена зависимость от энергии ПЭС для чистого двухслойного графена (сплошная линия), суммы вкладов для чистого биграфена и положительного (штриховая линия), отрицательного (штрихпунктирная линия) значения параметра ближнего порядка α рассчитанных с помощью (2), а также сумма вкладов в ПЭС от рассеяния электронов на примесях и чистого графена (точечный пунктир). Как можно видеть из Рис.1, изменение знака параметра ближнего порядка с отрицательного на положительный приводит к росту ПЭС вблизи уровня Ферми по сравнению с чистым графеном. При этом ПЭС графена в случае расположения атомов примеси в первой координационной сфере в 5 раз меньше, чем в случае $\alpha>0$. Однако, щель в ПЭС биграфена, как это было в случае однослойного графена [9] не открывается. Это может быть связано с большим значением примесного вклада в ПЭС в двухслойном AB графена по сравнению с однослойным.

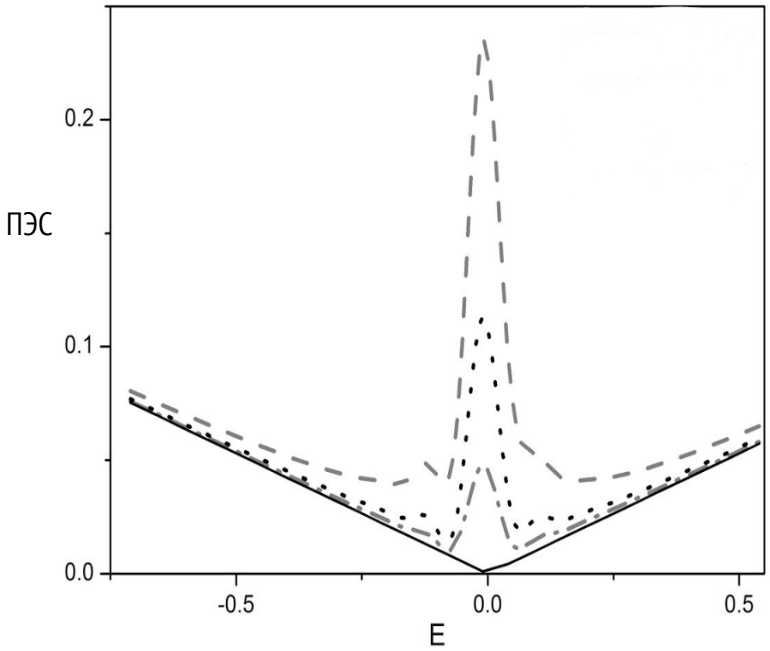


Рис. 1 Сплошная линия - зависимость от энергии ПЭС для чистого двухслойного графена, штрихпунктирная линия -сумма вкладов от чистого биграфена и рассчитанного с помощью (3) для $\alpha<0$, штриховая линия -для $\alpha>0$, точечный пунктир – сумма вкладов в ПЭС от рассеяния на примесях и чистого биграфена.

Теоретические расчеты ПЭС двухслойного AB графена с различными концентрациями сорбированных и легированных атомов и типов их конфигурации в слое и на поверхности материала для разных значений температуры позволили сделать выводы о том, что в отсутствии внешнего поля щель в плотности электронных состояний вблизи уровня ферми не появляется при любом типе и местоположения дефектов в структуре, что совпадает с результатами других теоретических подходов [3-5]. При этом различное расположение чужеродных атомов относительно друг друга в слое графена приводит к изменению величины вклада в плотность электронных состояний при одной и той же концентрации примесей и температуре. Различное расположение атомов (в первой или второй координационных сферах) способно менять значение ПЭС вблизи уровня ферми в 5 раз. Нами также было обнаружено, что увеличение концентрации примеси приводит к росту ПЭС на уровне ферми биграфена как в случае расположения чужеродных атомов в первой, так и во второй координационных сферах. При этом с

уменьшением температуры ПЭС увеличивается, если чужеродные атомы находятся в первой координационной сфере, и падает, если отличные от углерода атомы находятся во второй координационной сфере.

Таким образом, показано, что в случае отсутствия внешнего поля двухслойный AB графен независимо от концентрации, конфигурации дефектов и температуры всегда остается металлом. Мы надеемся, что использование более сложного закона дисперсии, включающего зависимость от внешнего поля и интеграла перескока между слоями двухслойного графена [4, 15, 16] в будущем позволит нам выявить и объяснить взаимосвязь между появление щели в ПЭС и изменением типа конфигураций дефектов в структуре разупорядоченного двухслойного AB графена.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ в рамках научного проекта № 18-42-703019 и международного проекта 7th European Community Framework Program (№612552).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Rozhkov A.V., Sboychakov A.O., Rakhmanov A.L., Nori F., Electronic properties of graphene-based bilayer systems // Physics Reports. 2016. №648. p. 1-104.
2. McCann E., Koshino M., The electronic properties of bilayer graphene // Rep. Prog. Phys. 2013. №76. p. 056503.
3. Sanjeev K. Gupta, Himadri R. Soni, Prafulla K. Jha, Electronic and phonon bandstructures of pristine few layer and metal doped graphene using first principles calculations // AIP Advances. 2013. №3(3). p. 032117.
4. Dahal H. P., Balatsky A. V., Zhu J.-X., Tuning impurity states in bilayer graphene // Physical Review B. 2008. № 77. p. 115114.
5. Sahu S., Parashar S. K. S., Rout G.C., Theoretical Study of Band Gap opening in AB- stacked Bi-layer Graphene by Impurity and Electric Field Effects // Materials Today: Proceedings. 2016. №3(1), p.39 – 44.
6. Ojeda Collado H. P., Gonzalo Usaj, Balseiro C. A., Impurities and electronic localization in graphene bilayers // Physical Review B. 2015. №91. p. 045435.
7. Das Sarma S., Adam S., Hwang E. H., Rossi E., Electronic transport in two-dimensional graphene // Rev. Mod. Phys. 2011. №83, p. 407.
8. Bobenko N. G., Egorushkin V. E., Melnikova N. V., Ponomarev A. N., Belosludtseva A. A., Barkalov L. D., Low-temperature peculiarities of density of electronic states and electron transport characteristics in the disordered 2D graphene // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2018. №26(3). С. 152–157.
9. Bobenko N. G., Egorushkin V. E., Melnikova N. V., Ponomarev A. N., Belosludtseva A. A., Barkalov L. D., Structural disorder and electron transport in graphene at low temperatures // AIP Conference Proceedings. 2017. №1909, p. 020016.
10. Bobenko N. G., Egorushkin V. E., Melnikova N. V., Ponomarev A. N., Belosludtseva A. A., Barkalov L. D., et all, Short-range order and electronic properties of epitaxial graphene // AIP Conference Proceedings. 2016. №1783. p. 020016.
11. Malard L. M., Nilsson J., Elias D. C., Brant J. C., Plentz F., Alves E. S., Castro Neto A. H., Pimenta M. A., Probing the Electronic Structure of Bilayer Graphene by Raman Scattering // Phys. Rev. B. 2007. №76. p. 201401.
12. Zhang L. M., Li Z. Q., Basov D. N., Fogler M. M., Hao Z., Martin M. C., Determination of the electronic structure of bilayer graphene from infrared spectroscopy // Phys. Rev. B. 2008. №78. p. 235408.
13. Henriksen Z. Q. Li, E. A., Jiang Z., Hao Z., Martin M. C., Kim P., Stormer H. L., Basov D. N., Band Structure Asymmetry of Bilayer Graphene Revealed by Infrared Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2009. №102. p. 037403.
14. Iveronova V. I.; Katsnelson A. A. Modern Problems of Short-Range Order // Springer: Berlin Heidelberg. 1974. p. 306–331.

15. McCann E., Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene // Phys. Rev. B. 2006. №74, p. 161403.
16. McCann E., Fal'ko V. I., Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer // Phys. Rev. Lett. 2006. №96. p. 086805.

ИМПУЛЬСНОЕ НАМАГНИЧИВАНИЕ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-СТРУКТУР: КОРОТКОЗАМКНУТЫЕ КАТУШКИ, МОНОДОМЕННЫЕ КОЛЬЦА, СТОПКИ ЛЕНТ.

PULSED FIELD MAGNETIZATION OF $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ STRUCTURES : SHORT-CIRCUITED COILS MONODOMAIN RINGS, TAPE STACKS.

Бражник П.А.[1,2] Коротков В.С.[1] Картамышев А.А.[1]
Brazhnik P.A., Korotkov V.S., Katramyshev A.A.
Россия, НИЦ «Курчатовский Институт», г. Москва, vasmephi@mail.ru

Электродинамические свойства композитных ВТСП-лент «второго поколения» в настоящее время интенсивно совершенствуются [1]. Несмотря на ограничения на максимальную ширину ленты, связанные с особенностями процесса синтеза методом импульсного лазерного осаждения, миниатюрные магниты на основе стопок лент создаются для систем магнитной левитации, бесконтактных подшипников [2], что связано с распространенностью и коммерческой доступностью этих лент [3]. Альтернативным подходом к созданию магнитных систем автономного типа являются короткозамкнутые катушки из композитной ленты с резистивным контактом, время затухания токов в которых после намагничивания составляет десятки минут [4].

В настоящей работе исследуется импульсное намагничивание замкнутых структур из ВТСП-2 ленты, поскольку данный метод намагничивания, согласно распространенной в литературе точке зрения, является наиболее энергоэффективным [5]. Электродинамические свойства ВТСП-ленты в импульсных магнитных полях определяются как динамикой вихрей Абрикосова в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-слое, так и возможностью перетекания токов из $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-слоя в стабилизирующее медное покрытие и тепловым контактом слоев $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, стабилизатора и подложки композита. Применение совокупности импульсных и релаксационных методов измерений дало возможность исследовать электродинамику ВТСП-ленты в диапазоне напряжения от 10^{-3} до 10^{-10} В.

Как было показано ранее, импульсное намагничивание монодоменных колец, полученных методом охлаждения расплава, вызывает скачок магнитного потока в отверстие кольца и при достаточно малых длительностях импульса сопровождается инверсией знака захваченного поля в центре кольца [6]. Для достижения захваченного поля в отверстии кольца, близкого к предельно достижимому в процессе статического намагничивания, должен быть применён импульс с длительным временем снижения поля τ_{back}>100 мс [7].

В настоящей работе при импульсном намагничивании паянных короткозамкнутых катушек ВТСП-2 с медным покрытием и стопок лент ВТСП-2 без медного покрытия было предпринято измерение остаточных полей и экранирующих токов. Показано, что в обоих структурах возможно достижение остаточного поля, равного максимально возможному при намагничивании импульсами с длительностью около 7 мс. Продемонстрировано отсутствие скачков магнитного потока и отсутствие инверсии знака захваченного поля в области высоких амплитуд намагничивающих импульсов (до 1.4 Тл). Зависимость захваченного поля до максимально исследованной амплитуды импульса является монотонной, распределение захваченных полей после импульсного намагничивания является близким к полученному при статическом намагничивании, что означает сравнительно слабый нагрев ленты в импульсном поле. Было исследовано влияние диаметра отверстия в стопке на эволюцию токов и величину и распределение захваченных полей. Слабый рост температуры и отсутствие

локализованного тепловыделения («каналов») при импульсном намагничивании композитных структур может быть объяснён тепловым контактом между $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-слоем и подложкой композита.

Исследованное релаксационное затухание токов в короткозамнутых катушках описывается логарифмической зависимостью, определяемой крипом магнитного потока в соответствии с ВАХ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-слоя через t~100 с после намагничивания и экспоненциальном затухании на резистивном спае лент на больших временах t > 100 с. Для математического описания кривой затухания тока применена математическая модель «тонкого витка». Релаксационное затухание токов после импульсного намагничивания стопок лент соответствовало логарифмическому закону (B~ln(t)) на всем исследованном интервале времени.

Различие характера эволюции экранирующих токов, наблюдаемое при намагничивании этих структур, может объясняться различием в ориентации магнитного поля относительно плоскости (ab) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ слоя. В случае короткозамкнутой ленты ориентация намагничивающего импульсного поля была практически параллельной поверхности ленты, в случае стопки лент – перпендикулярной поверхности ленты. Из-за снижения критического тока ленты в поле перпендикулярной ориентации, экранирующий ток стопки лент подавлялся, что давало возможность получать максимально захваченные поля при амплитуде импульса в 2 раза превышающей максимально захваченное значение поля. Для стопки лент, благодаря параллельной ориентации поля, наличию стабилизирующего покрытия и высокой индуктивности, данное соотношение достигает 5. В работе проведен анализ влияния этих факторов, сравнение и объяснение экспериментальных результатов, полученных при импульсном намагничивании замкнутых систем трех описанных выше типов.

Результаты исследований, проведенных в данной работе, будут применены при разработке автономных энергоэффективных магнитных систем с импульсным намагничиванием. Такие системы, благодаря низкому энергопотреблению, могут быть использованы, например, в магнитных холодильных машинах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант номер № 17-29-10023«офи_м».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Tamegai T., Hirai T., Sun Y., Pyon S.// Physica C: Superconductivity and its applications 530 (2016) 20–23
2. Osipov M.A., Abin D.A., Pokrovskiy S.V., Mineev N.A., and Rudnev I.A. // Progress in Superconductivity and Cryogenics Vol.17, No.1, (2015), pp.21~24
3. http://www.superpower-inc.com/
4. Козинцева М.В., Бишаев А.М., Буш А.А., Гавриков М.Б., Каменцев К.Е., Нижельский Н.А., Савельев В.В., Сигов А.С., // Журнал технической физики, 2017, том 87, вып. 6
5. Patel A., Hopkins S. C. and Glowacki B A // Supercond. Sci. Technol. 26 (2013) 032001 (7pp)
6. Korotkov V S, Krasnoperov E P, Kartamyshev A A, // J Supercond Nov Magn (2016) 29:1893–1896
7. Красноперов Е П, Коротков В.С., Картамышев А.А., // Письма в ЖТФ, 2017, т.43, вып. 19 с. 28

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗИМИДАЗОЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА
SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BENZIMIDAZOLE FUNCTIONALIZED GRAPHENE

Буинов А.С.[1,2], Горенская Е.Н.[2], Очиров Б.Д.[2], Матвеев З.А.[1]
Buinov A.S., Gorenskaia E.N., Ochirov B.D., Matveev Z.A.
[1] Россия, Бурятский государственный университет, buinov.aleksandr.96@mail.ru
[2] Россия, Байкальский институт природопользования СО РАН, gorenskaia.elena@mail.ru

Всеобщая потребность в электрических транспортных средствах и портативных электронных устройствах порождает необходимость создания новых технологий сохранения и преобразования энергии. В последние годы, среди прочих, все больший интерес привлекают суперконденсаторы вследствие высокой плотности мощности, высокой скорости зарядки, длительного времени эксплуатации и т.п.. Особое место в этом направлении занимают разработки материалов для электродов на основе графена, ключевым фактором при создании которых является предотвращение агломерации графеновых листов, которая неизбежно происходит в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий. В настоящей работе для решения указанной проблемы предлагаются новые синтетические подходы к модификации поверхности графена и его фторированных производных их взаимодействием с 2-фенилбензимидазолом (ФБИ). Выбор такого соединения в качестве модификатора графена обусловлен наличием реакционноспособной NH-группы, а также возможностью участия бензимидазольного цикла в обратимых окислительно-восстановительных реакциях, что может способствовать увеличению удельной емкости суперконденсатора.

В качестве прекурсоров для получения целевых материалов использовались мультислойный графен (МСГ), полученный в режиме термоудара интеркаллированных соединений графита [1], а также фторированный графен (ФГ), синтезированный взаимодействием МСГ с ClF_3. Было установлено, что реакции нуклеофильного присоединения и замещения эффективно протекают при предварительном расщеплении МСГ и ФГ до малослойных графеновых частиц под действием ультразвука в N-метилпирролидоне. Кроме того, эффективность модификации существенно возрастает при предварительной обработке ФБИ гидридом натрия с целью получения высокореакционноспособного аниона. Систематическое исследование различных температурно-временных режимов позволило выявить условия при которых достигается максимальная степень модификации. В случае с МСГ содержание азота составляло 5,3% при осуществлении реакции при 60-80°C в течение 12-18 часов, в то время как при использовании ФГ удавалось достичь более высокую степень модификации (содержание азота 8,6%) в более мягких условиях (температура – 30-40°C, продолжительность 8-12 часов). В ИК-спектрах полученных модифицированных графенов наблюдаются полосы поглощения при 1630-1640 $см^{-1}$, относящиеся к связям C=N бензимидазольных циклов, а также отсутствуют полосы при 3300-3400 $см^{-1}$ NH-групп.

Полученные графеновые материалы способны образовывать устойчивые в течение длительного времени коллоидные дисперсии в ряде амидных растворителей (ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидон), что предопределяет возможность их использования для создания композиционных материалов различного типа, а наличие redox-активных бензимидазольных циклов позволяет рассчитывать на их применение в качестве электродов суперконденсаторов.

Работа выполнена при финансовоой поддержке РФФИ (№ проекта 18-33-00655 мол_а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lee J.H., Shin D.W., Makotchenko V.G., et. al., The Superior Dispersion of Easily Soluble Graphite // Small, 2010, vol. 6. № 1. P. 58-62.

ЛОРЕНЦЕВА МИКРОСКОПИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ: ОДНОСЛОЙНЫЙ АНСАМБЛЬ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА (FE) + ПЛЕНКА ЖЕЛЕЗА

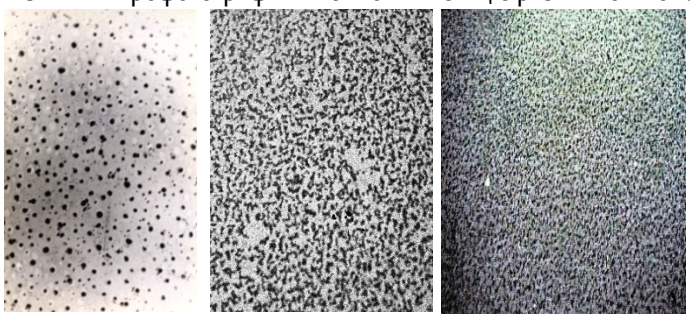
THE LORENTZ MICROSCOPY OF DOUBLE-LAYER MAGNETIC SYSTEMS: THE SINGLE-LAYER ENSEMBLE OF FERRUM PARTICLES (FE) + FERRUM OXIDE COATING

Васильев Б.В., Сюсина В.А.
Vasilev B.V., Siusina V.A.
Россия, Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, E-mail: syusina_vasilisa@mail.ru

В настоящей работе приведены некоторые результаты исследования доменной структуры в композиционных наноструктурах Fe (однослойный ансамбль наночастиц) / пленка железа, синтезированных методом послойной эпитаксиальной кристаллизации на (001) – поверхностях скола массивных монокристаллов mgo, lif, nacl с применением технологии вакуумного термического распыления. Структурная и химическая паспортизация полученных образцов проводилась методами рентгеновской и электронной дифракции, структурного магнитного анализа, а также методом рентгеновской флуоресценции.

Процесс изготовления слоистого образца заключался в последовательном вакуумном осаждении на подложку в неоднородном температурном поле при температуре подложки порядка 300^0C [1,2] ансамбля частиц железа, затем при температуре 150^0C (без градиента) слоя lif (толщиной (1-10нм) и пленки железа толщиной 30-40нм.

Частицы ансамбля имеют сферическую, блюдцеобразную или неправильную форму. Размер частиц и расстояние между ними можно изменять в достаточно широких пределах, меняя условия конденсации монометалла. На рис. 1 показаны микрофотографии ансамбля частиц с различной поверхностной плотностью.



а *б* *в*

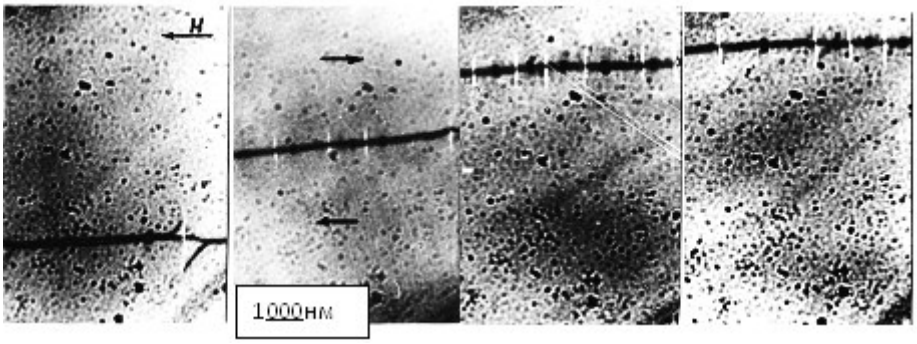
Рис.1 Разная поверхностная концентрация частиц железа в плоском ансамбле.

При малой концентрации частиц ансамбля, в пленке реализуется макродоменная структура (рис.2а), типа «шахматной доски». Доменная структура содержит домены 180^0 и 90^0 соседства. Размер доменов достигает 20 и более мкм. Влияние полей рассеяния частиц ансамбля на доменную структуру пленки проявляется в искажении геометрии доменов; локальном видоизменении структуры стенок (рис.3); к торможению и закреплению доменных стенок (рис.4); отклонению стенок от «своего» преимущественного направления.



Рис.2 Толщина железной пленки на микрофотографиях постоянна и составляет величину 20нм. Плотность частиц в ансамбле различная и возрастает от (а) к (в).

Из-за большой кристаллографической анизотропии пленки ($K_1=10^5$эрг/см^3) в макродоменах отсутствует рябь намагниченности. Под действием внешнего магнитного поля наблюдается смещение стенки (рис.3). Взаимодействие 180^0 доменной стенки пленки с частицами ансамбля приводит к видоизменению ее структуры и появлению линий Блоха различной плотности. Следует отметить, что местоположение линий Блоха и их число при многократном продвижении стенки по одному и тому же участку пленки в поле разной полярности носит случайный характер.

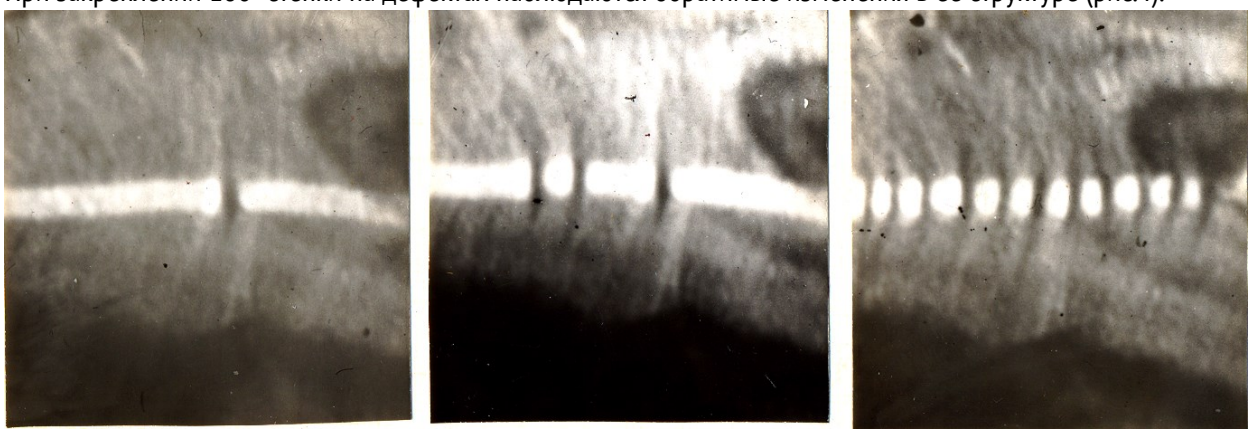


а б в г

Рис.3 Смещение 180^0 доменной стенки в тонкой пленке железа в магнитном поле, взаимодействующей с частицами ансамбля. А) H=0; б) H = 3гс; в) H = 5гс; г) H = 8гс.

Поля рассеяния отдельных частиц и их конгломератов являются силовыми барьерами для движущейся в магнитном поле доменной стенки. Чем больше задерживающая сила, тем большее внешнее поле нужно сообщить, чтобы сорвать стенку с такого барьера. Поэтому движение доменной стенки и представляет собой при перемагничивании чередующийся ряд больших и малых скачков.

При закреплении 180^0 стенки на дефектах наблюдаются обратимые изменения в ее структуре (рис.4).



а *б* *в*

Рис.4 Структурные изменения доменной стенки под влиянием внешнего магнитного поля. А) Н = 0, б) Н = 10гс; в)Н = 20гс.

Если доменная стенка закреплена на дефектах и при влиянии внешнего магнитного поля остается неподвижной, в то время как ее структура в магнитном поле претерпевает значительные изменения, причем плотность магнитных перевязок при увеличении поля возрастает, а при его уменьшении убывает, т.е. Перестройка структуры доменной стенки является обратимой.

Возможен и другой вариант перестройки структуры 180^0 междоменной стенки, который наиболее часто реализуется в магнитодвухосной монокристаллической пленке железа (рис. 5). Основная 180^0 стенка распадается на участки, расположенные ступенькой, причем линии Блоха и перевязки заменяются 90^0 градусными клиновидными доменами.

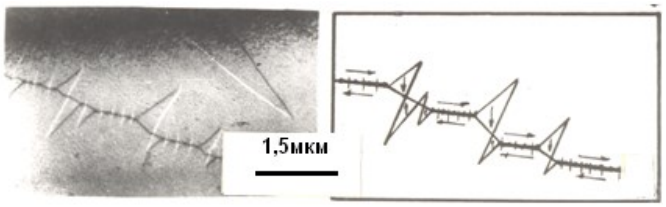


Рис. 5 Перестройка структуры 180^0 стенки монокристаллической пленки железа с двумя ОЛН и ОТН под действием внешнего магнитного поля. Толщина пленки железа 35нм.

Обобщая, следует указать на незначительную роль 180^0 стенок в процессе перемагничивания. Потенциальные барьеры, создаваемые частицами ансамбля, являются центрами закрепления 180^0 стенок, что резко уменьшает их подвижность. Наличие двух ОЛН и ОТН в пленке способствует легкой перестройке структуры 180^0 стенок и замене их 90^0 стенками, движением которых, в основном, и осуществляется процессы намагничивания и перемагничивания пленок.

Петля гистерезиса симметричная и обладает высокой прямоугольностью. Коэрцитивная сила 2^x - слойного образца мало отличается от соответствующей величины контрольной пленки.

С увеличением концентрации частиц (рис.2б) размер доменов уменьшается до 0,5мкм. Геометрия доменов сильно искажается. Влияние кристаллографической анизотропии на доменную структуру ослабевает и внутри доменов появляется рябь намагниченности. Коэрцитивность пленки возрастает, и ширина петли гистерезиса приобретает слабую угловую зависимость. Появляется смещение петли гистерезиса до 1-3гс.

При высокой концентрации частиц в ансамбле (рис.2в), когда размер частиц становится соизмерим с расстоянием между ними макродомены в пленке исчезают и доменная структура представляется набором блоховских линий разной полярности. Магнитостатическое влияние ансамбля настолько велико, что кристаллографическая анизотропия пленки практически не оказывает влияния на ориентацию спинов. Коэрцитивная сила достигает 100гс и более. Петля гистерезиса в малых полях не раскрывается. Петля гистерезиса становится изотропной и перемагничивание пленки осуществляется некогерентным вращением вектора намагниченности. Смещение петли гистерезиса может достигать 10гс.

Из вышеизложенного следует, что размер доменов, процессы перемагничивания, угловая зависимость и величина коэрцитивной силы пленки существенным образом зависят от концентрации частиц в ансамбле. Однако, структурно чувствительные характеристики пленки зависят не только от свойств ансамбля, но также от величины сил связи между пленкой и частицами ансамбля (от свойств интерфейса системы). К сожалению, решить проблему, связанную с механизмом обменной связи в интерфейсе: ансамбль магнитных частиц – магнитная пленка, в настоящий момент, пока не удалось.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Васильев Б.В. V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2013, г. Москва,2013, 449-450 с.
2. Васильев Б.В. У11 Международная конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», DFMN-2017, Москва, 2017, 129-130с.

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ FE, CO И ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

METAL-CARBON NANOCOMPOSITES BASED ON MONO- AND BIMETALLIC NANOPARTICLES FE, CO AND IR PYROLIZED CHITOSAN

Васильев А.А.[1,2], Дзидзигури Э.Л.[1], Иванцов М.И.[2], Бондаренко Г.Н.[2], Ефимов М.Н.[2], Карпачева Г.П.[2]

Vasilev A.A., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., Bondarenko G.N., Efimov M.N., Karpacheva G.P.

[1] Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», raver.vasiljev@mail.ru

[2] Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Современный уровень развития науки и техники продолжает ставить перед учеными задачи разработки новых перспективных материалов с необходимыми физико-химическими свойствами. Особое место среди таких материалов занимают металл-углеродные наноразмерные системы, свойства которых определяются как природой углеродного носителя, так и размером и составом металлических наночастиц. Такие материалы проявляют уникальные физико-химические свойства и, как следствие, обладают высоким потенциалом их практического применения [1 – 3].

Особое место в этом классе материалов занимают металл-углеродные наносистемы на основе пиролизованных полимеров, что обусловлено способностью последних образовывать полисопряженные системы. Это обеспечивает материал дополнительным комплексом ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, фоточувствительность, сорбционная активность и другие.

Большое внимание в качестве исходного материала для металл-углеродных наносистем привлекает полисахарид хитозан (ХТ), представляющий собой частично дезацетилированное производное полимера природного происхождения хитина. Полисахарид хитин достаточно хорошо распространен в природе, относится к возобновляемым сырьевым ресурсам и является коммерчески доступным аминополимером [4]. А благодаря хорошим стабилизирующим и восстановительным для металлических наночастиц свойствам хитозан может использоваться в качестве прекурсора углеродного носителя при получении нанокомпозиционных материалов.

Железо и кобальт представляют большой интерес в материаловедении вследствие широкого спектра их применения. Благодаря их каталитическим и магнитным свойствам металл-углеродные наноматериалы на основе наночастиц Fe и Co могут найти применение в качестве катализаторов, электродных материалов в суперконденсаторах, газовых сенсоров, в качестве носителей лекарственных веществ при направленной магнитно-управляемой доставке и создании на их основе новых магнитных материалов [5 – 8]. Получение биметаллической системы Fe-Co позволяет существенно улучшить ряд физико-химических свойств. Так, например, бикомпонентная система Fe-Co характеризуется более высокими магнитными характеристиками [2], а в катализе наблюдается синергетический эффект [9, 10].

В данной работе представлены результаты синтеза моно- и биметаллических наночастиц Fe, Co, диспергированных в углеродной матрице. В качестве прекурсора углеродной матрицы использовался промышленный хитозан (500 кДа) производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученный щелочным

дезацетилированием крабового хитина (степень дезацетилирования ~ 83 %). Цель работы заключалась в исследовании фазообразования, морфологии, дисперсности и каталитической активности в реакции Фишера-Тропша моно- и биметаллических наночастиц Fe, Co, диспергированных в матрице ИК-пиролизованного хитозана.

Методика получения металл-углеродных нанокомпозитов характеризуется одностадийным процессом синтеза под действием ИК-нагрева прекурсора на основе совместного раствора хитозана и солей металлов ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) в диапазоне температур 300 – 800 °C. Концентрация ХТ 2 %-ом водном растворе уксусной кислоты составляла 5 масс. %, концентрация металлов – 20 масс. % от полимера.

Морфология и дисперсность металлических наночатиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB.

Фазовый состав и структурные характеристики исследовались при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» на Cr-Kα излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано.

Методами ИК- и КР-спектроскопии исследовано изменение структуры углеродной матрицы на различных этапах синтеза металл-углеродных нанокомпозитов. ИК-спектры регистрировали в режиме отражения на ИК микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с ИК Фурье спектрометром IFS-66v/s Bruker (кристалл – Ge, разрешение 3см$^{-1}$, область регистрации 600 – 4000 см$^{-1}$).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на микроскопе Bruker «Senterra» с длиной волны лазера 532 нм и мощностью 0,2 Вт.

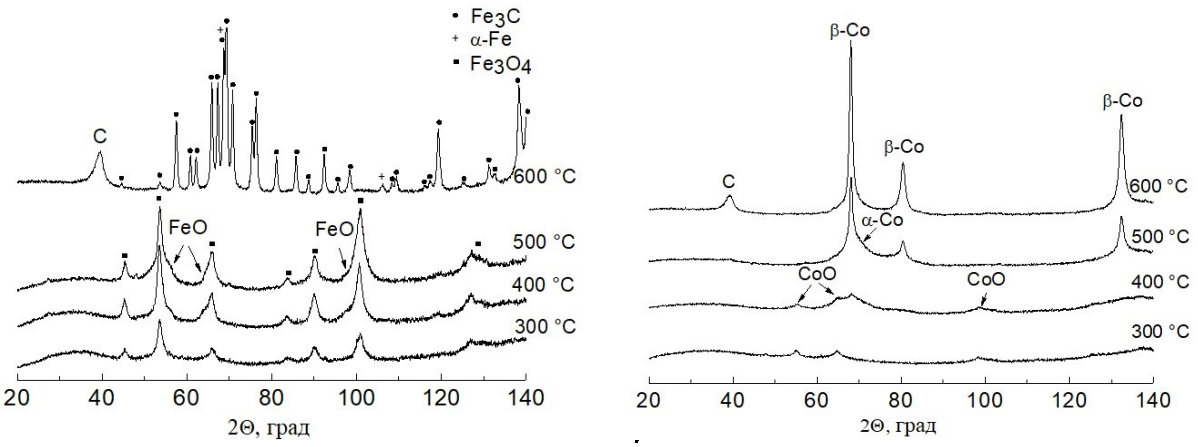
Определение каталитической активности проводилось в установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы при 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч$^{-1}$ (мольное отношение $CO : H_2 = 1 : 1$) в диапазоне температур от 220 до 380 °C. Подъем температуры осуществлялся ступенчато (20 °C каждые 12 ч.). В конце каждого изотермического режима проводился отбор проб газа и жидкости на анализ.

Каталитические испытания проводились без предварительной стадии восстановления. Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировались методом ГАХ на хроматографе «Кристаллюкс-4000».

Результаты исследования показали, что термообработка под действием ИК-излучения хитозана приводит к формированию сопряженных связей C=C-C=N и C=C-C=C при относительно низких температурах (250 °C), количество которых уменьшается при нагреве выше 600 °C.

ИК-пиролиз полимера в присутствии солей металлов приводит к формированию восстановленных металлических наночастиц, равномерно распределенных в углеродной матрице. На рисунках 1 и 2 представлены рентгенограммы исследуемых металл-углеродных нанокомпозитов (ИК-ХТ/Fe, ИК-ХТ/Co и ИК-ХТ/Fe-Co). При температурах синтеза 300 – 500 °C в системе ИК-ХТ/Fe формируется фаза магнетита (Fe_3O_4). Начиная с 400 °C, наблюдается асимметрия пиков отражения Fe_3O_4, что связано с присутствием фазы FeO, возникающей в процессе восстановления магнетита. Нагрев до 600 °C приводит к полному восстановлению оксидов железа. Наночастицы железа, находясь в пиролизованной полимерной матрице, активно взаимодействуют с углеродом, образуя цементит.

В случае системы ИК-ХТ/Co полное восстановление металла происходит при 500 °C с формированием преимущественно β-Co с ГЦК решеткой. Дальнейший нагрев приводит к формированию только β-Co, которое сопровождается сужением пиков и увеличении их интенсивности.



(а) (б)

Рис. 1 Дифрактограммы образцов, синтезированных при различных температурах: (а) ИК-ХТ/Fe; (б) ИК-ХТ/Co.

В случае биметаллической наносистемы Fe-Co, металлы полностью восстанавливаются при 500 °C с формированием твердого раствора FeCo на основе ОЦК-решетки α-Fe. Следы присутствия твердого раствора FeCo наблюдаются уже при температуре отжига 300 °C, где основная доля металлической фазы приходится на оксидные фазы: Fe_3O_4, FeO, CoO. Пики отражения твердого раствора FeCo во всем диапазоне температур имеют симметричную форму, максимумы которых с ростом температуры смещаются в область малых углов.

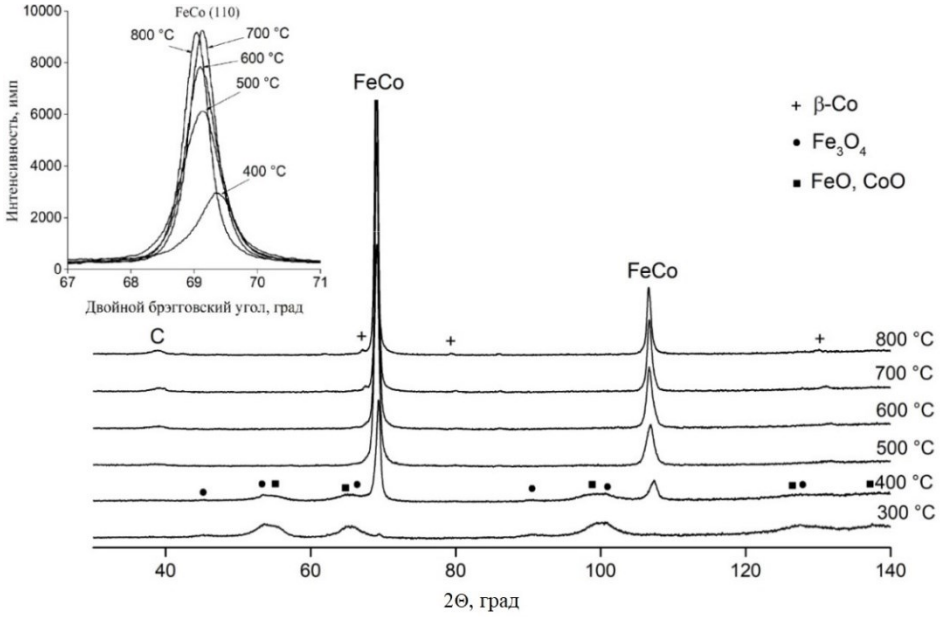
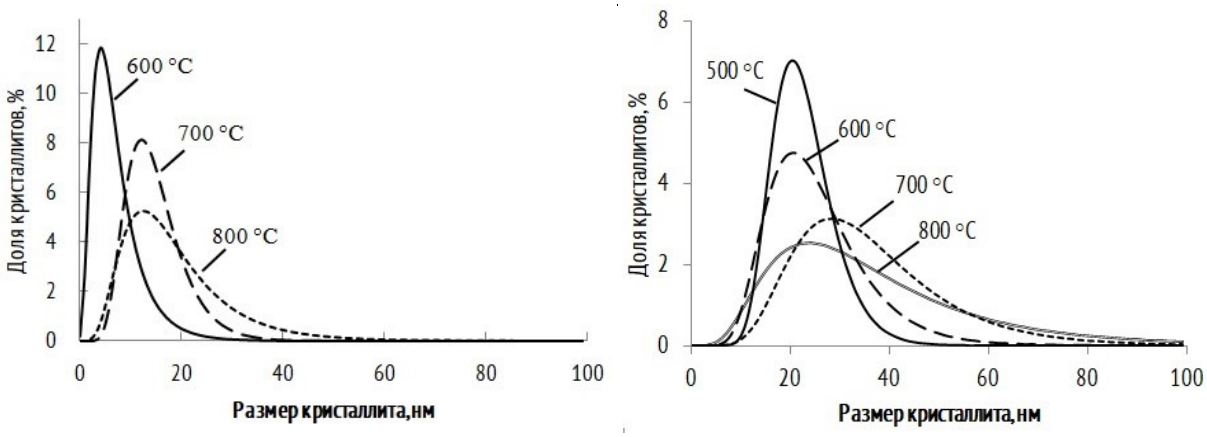


Рис. 2 Дифрактограммы ИК-ХТ/Fe-Co, синтезированных при 300 – 800 °C.

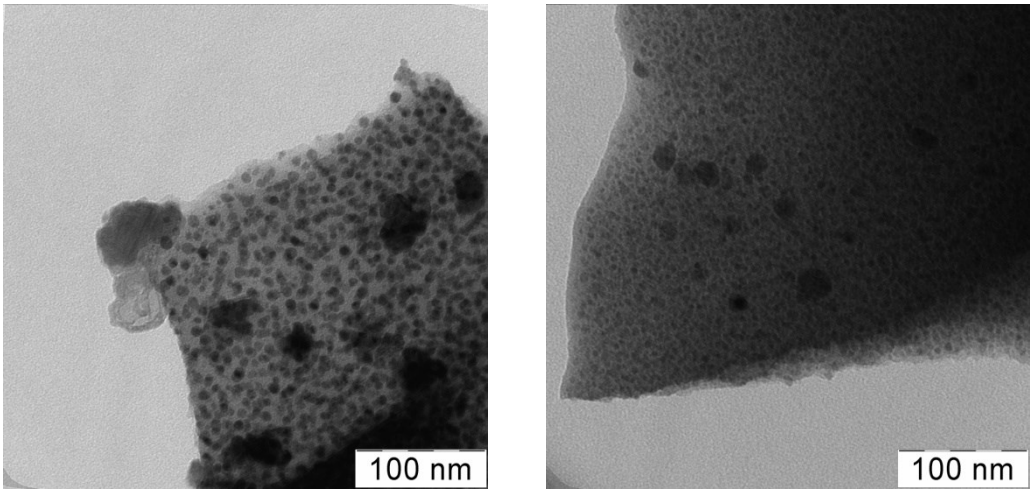
На основании рентгенодифракционных данных по методике Селиванова-Смыслова [11] построены распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам (рис. 3). С ростом температуры синтеза наблюдается увеличение размеров ОКР и полидисперсности кристаллитов. Видно, что наночастицы монометаллической системы ИК-ХТ/Co формируются с меньшим средним размером ОКР по сравнению с биметаллической.



(а) (б)

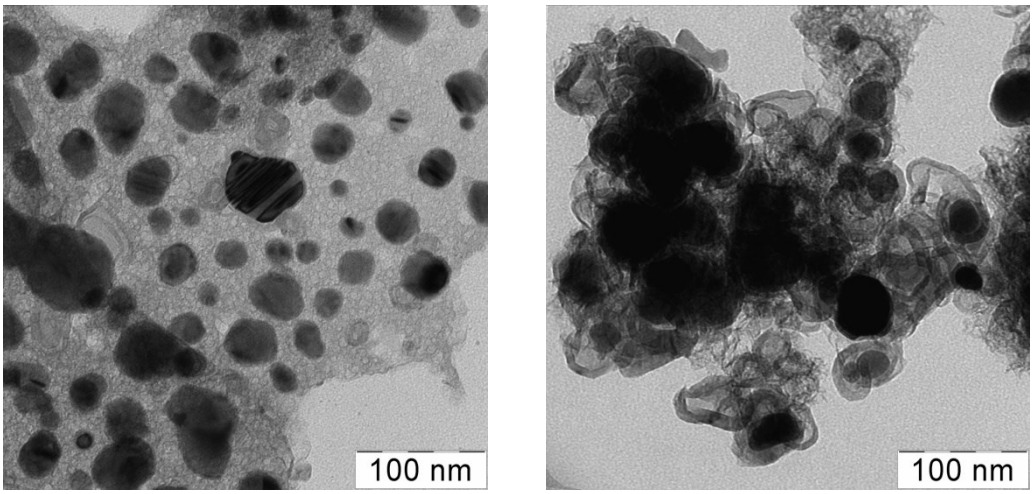
Рис. 3 Распределение кристаллитов по размерам: а) β-Co в образцах ИК-ХТ/Co; б) FeCo в образцах ИК-ХТ/Fe-Co.

На ПЭМ-микрофотографиях, представленных на рисунках 4 и 5, отчетливо видны темные включения – металлические наночастицы, имеющие сферическую или эллипсоидальную формы, что в последнем случае, вероятно, вызвано их агломерацией. По результатам электронно-микроскопических исследований построены гистограммы распределения частиц по размерам (рисунки 6 и 7), которые хорошо описываются логарифмически-нормальным законом распределения.



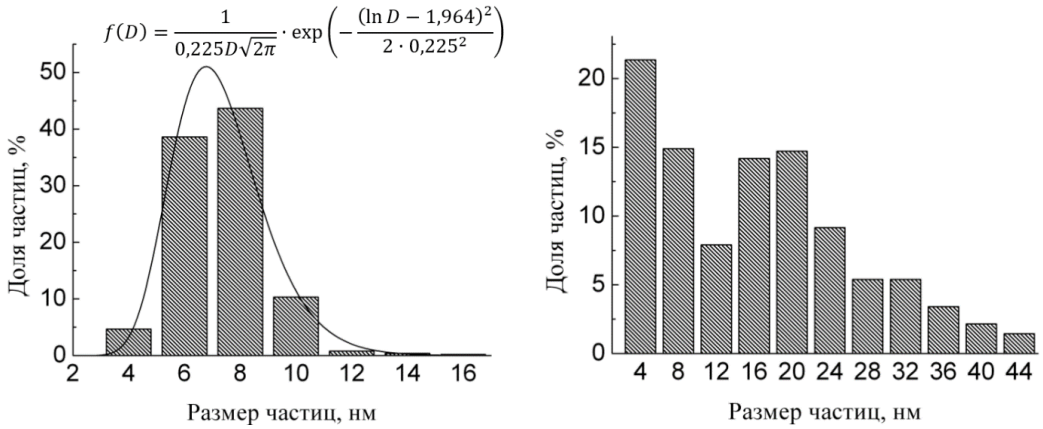
(а) (б)

Рис. 4 ПЭМ-микрофотографии образцов: (а) ИК-ХТ/Co 500 °C, (б) ИК-ХТ/Fe 500 °C.



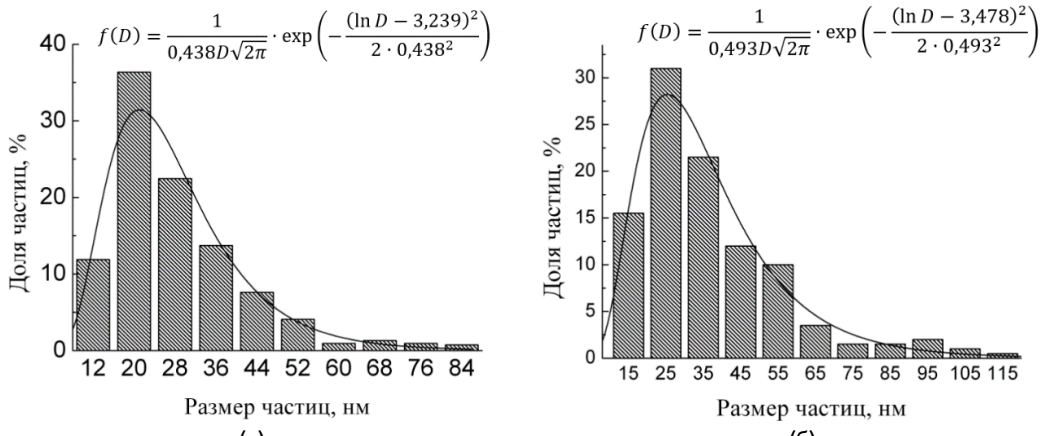
(а) (б)

Рис. 5 ПЭМ-микрофотографии образцов: (а) ИК-ХТ/Co 800 °С, (б) ИК-ХТ/Fe 800 °С.



(а) (б)

Рис. 6 Гистограммы распределения частиц по размерам образцов: а) ИК-ХТ/Co 500 °С, б) ИК-ХТ/Fe 500 °С.



(а) (б)

Рис. 7 Гистограммы распределения частиц по размерам образцов: а) ИК-ХТ/Co 800 °С, б) ИК-ХТ/Fe 800 °С.

С увеличением температуры пиролиза отчетливо заметен рост наночастиц, а также увеличивается их полидисперсность. Образцы на основе железа характеризуются более крупными размерами частиц. Заметно отличается морфология углеродной матрицы кобальт и железо содержащих наносистем, полученных при температуре 800 °С. В присутствии кобальта сохраняется однородность углеродной матрицы. В присутствии

железа вокруг наночастиц формируются графитовые оболочки толщиной от 3 до 8 нм и однородность углеродной матрицы нарушается.

Каталитические испытания в реакции Фишера-Тропша показали активность исследуемых образцов. Показатель конверсии CO достигал 96 % при T = 340 – 400 °C. Значение показателя выхода целевого продукта находилось в диапазоне от 71 до 96 г/м^3. Селективность по метану не превышала 10 % на всем диапазоне исследованных температур, а основная побочная реакция – образование CO_2.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. и др.//Химия твердого тела, 2014, № 2. С.32-38.
2. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Попова А.Н. и др.//Вестник КемГУ, 2013, том 3. № 3. С. 80.
3. Afghahi S., Shokuhfar A.//Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014, volume 370. P. 37.
4. Soares P.I., Machado D., Laia C. et al.//Carbohydrate Polymers, 2016, volume 149. P. 382.
5. Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W. et al.//Colloids and Surfaces A, 2017, volume 529. P. 950-958.
6. Xing W., Zhue S., Gao X.//Materials Letters, 2009, volume 63. P. 1177-1179.
7. Liu L., Concepcion P., Corma A.//Journal of Catalysis, 2016, volume 340. P. 1-9.
8. Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А. и др.//Физика твердого тела, 2014, том 56. № 2. С. 287-300.
9. Díaz J.A ., A. Romero, A.M. García-Minguillán. Carbon nanofiers and nanospheres-supported bimetallic (Co and Fe) catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis//Fuel Processing Technology, 2015, volume 138. P. 455-462.
10. Sedighi B., Feyzi V., Joshaghani. Preparation and characterization of Co-Fe nano catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Optimization using response surface methodology//Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, volume 50. P. 108-114.
11. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.//Кристаллография, 1993, том. 38. № 3. С. 174.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ UIO-66/MIL-140A ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ СИНТЕЗЕ. THE FORMATION OF UIO-66/MIL-140A POLYMORPHS DURING MW SYNTHESIS

Ветлицына-Новикова К.С.[1], Бутова В.В.[1], Чарыков К.М.[1], К. Ламберти[1,2], Солдатов А.В.[1]

Vetlitsyna-Novikova K.S.[1], Butova V.V.[1], Charykov K.M.[1], Lamberti C.[1,2], Soldatov A.V.[1]

[1] Россия, МИЦ «Интеллектуальные материалы», Южный Федеральный Университет, ул. Зорге 5, г. Ростов-на-Дону, 344090, e-mail: kristinavetlitsyna@gmail.com

[2] Italy, Department of Physics, INSTM Reference Center and CrisDi Interdepartmental Centre for Crystallography, University of Turin, Via P. Giuria 1, 10125 Turin, e-mail: carlo.lamberti@unito.it

Металлоорганические каркасы (МОК или англ. MOF) представляют собой соединения с высокой удельной поверхностью, построенные из металлических кластеров (или вторичных строительных блоков, ВСБ или англ. SBU), координированных с органическими молекулами (линкерами) [1]. Среди множества МОК выделяется семейство циркониевых МОК (Zr-МОК) благодаря хорошей термической и химической стойкости, важной для применений в области катализа [2, 3]. Первый член семейства - МОК UiO-66, обладающий высоким значением удельной площади поверхности (1150 м^2/г по БЭТ), большим объёмом пор (0,56 см^{3}г$^{-1}$) и высокой термической стабильностью (до 450 °C) [4, 5]. Он состоит из октаэдрических ВСБ Zr_6, связанных с 12 линейными 1,4-бензолдикарбоксилатными линкерами в трехмерную периодическую структуру.

В большинстве случаев сочетание определенной структуры ВСБ и линкера образует одну определенную структуру МОК. Случаи структурной изомерии очень редки. В частности, UiO-66 МОК с широким спектром практических применений имеет полиморфную фазу - MIL-140A [6].

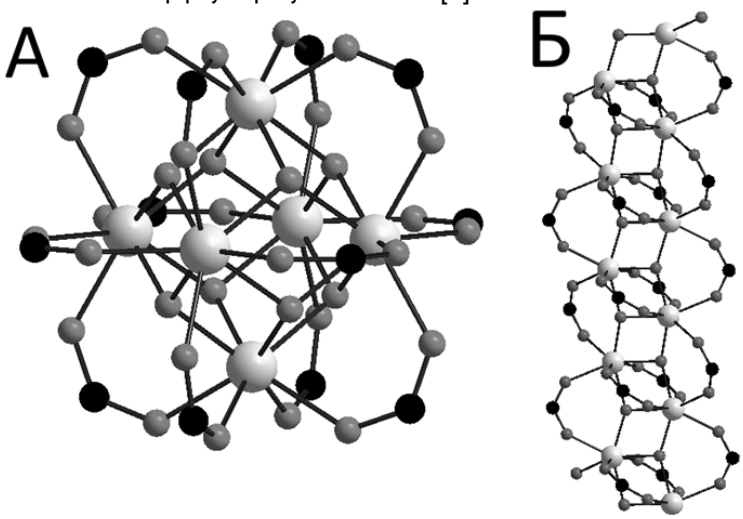


Рис.1 Активные центры для: А- UiO-66, Б- MIL-140A. Черным обозначены атомы углерода, серым- атомы кислорода, белым- атомы циркония.

В MIL-140A координационные центры соединены вдоль одного из направлений в виде цепочек. При этом формируются одномерные треугольные каналы, а не трехмерная система связанных пор как в UiO-66 (см. Рис.1). MIL-140A сочетает исключительную гидрофобность с высокой химической и механической стабильностью. Кроме того, особенности строения проявляются уменьшением удельной площади поверхности (370 $м^2/г$), и большим объёмом пор (0,36 $см^3г^{-1}$) и повышенной термостабильностью (до 450 °C) [7].

Было опубликовано много успешных методов синтеза для обоих соединений [8, 9]. Однако, поскольку многие параметры в описанных методиках варьировались, их реальная роль пока остается неизученной, кроме того, не определены условия образования каждой фазы из одной исходной смеси, а также условия для фазового перехода из структуры UiO-66 в MIL-140A. Целью настоящего исследования является детальный анализ фазового формирования в системе Zr^{4+} / BDC при микроволновом синтезе.

В данной работе был проведен синтез Zr-МОК в микроволновой печи в течение двух часов при температуре 220 °C. Основным методом диагностики полученных материалов был метод порошковой рентгеновской дифракции, позволяющий проанализировать фазовый состав (см. Рис.2). Так же для определения состава материалов использовалась ИК спектроскопия. Для определения термической стабильности веществ проводился термогравиметрический анализ. Анализ пористости и удельной площади поверхности осуществлялся методом адсорбции азота при низкой температуре.

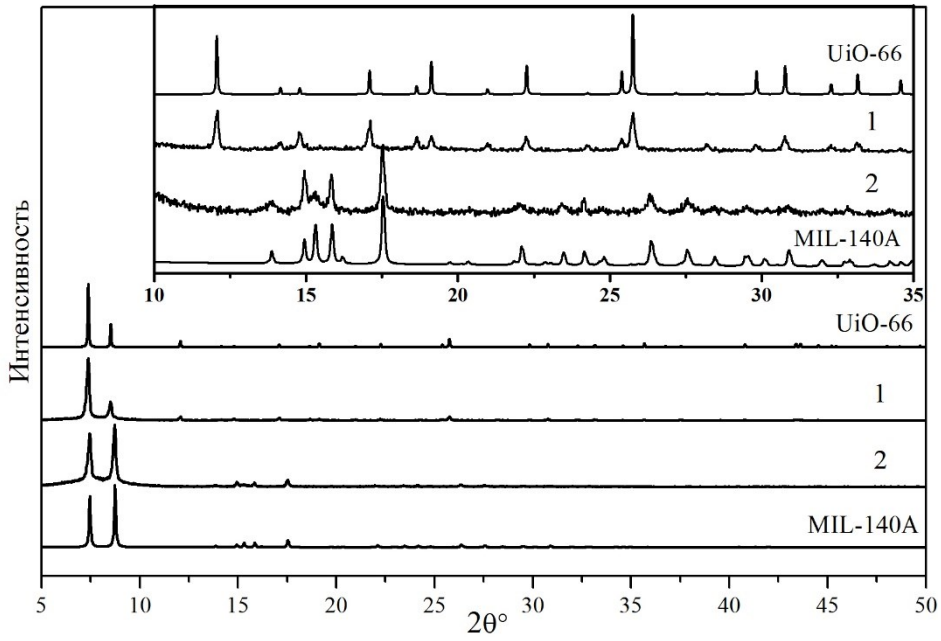


Рис.2 Порошковая рентгеновская дифракция полученных образцов: профили, приведённые для сравнения - UiO-66 и MIL-140A, рассчитаны из данных CCDC 733458 и [6], соответственно. Профиль 1 получен при соотношении реагентов Zr: BDC = 1:2 с добавлением воды; профиль 2 соответствует такому же соотношению реагентов Zr : BDC, но без добавления воды.

Варьирование таких параметров, как соотношение исходных компонентов и наличие воды позволило установить ряд закономерностей. Было определено, что наличие воды способствует образованию фазы UiO-66, в то время как ее отсутствие приводит к приоритетной кристаллизации MIL-140A. Также было доказано, что использование линкера в двойном избытке по отношению к стехиометрическому количеству позволяет значительно увеличить степень кристалличности полученных материалов.

Таким образом в ходе данной работы были изучены условия фазообразования в системе Zr^{4+} / BDC при микроволновой обработке. Была оптимизирована процедура микроволнового синтеза, позволяющая быстро получить чистую фазу UiO-66 или MIL-140A.

Данное исследование проводилось при финансовой поддержке Правительства РФ (грант 14.Y26.31.0001).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Yaghi O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials //Nature. – 2003. – Т. 423. – №. 6941. – С. 705.
2. Cavka J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability //Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130. – №. 42. – С. 13850-13851.
3. Ranocchiari M., van Bokhoven J. A. Catalysis by metal–organic frameworks: fundamentals and opportunities //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Т. 13. – №. 14. – С. 6388-6396.
4. Piscopo C. G. et al. Stability of UiO-66 under acidic treatment: Opportunities and limitations for post-synthetic modifications //Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Т. 208. – С. 30-35.
5. Valenzano L. et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory //Chemistry of Materials. – 2011. – Т. 23. – №. 7. – С. 1700-1718.
6. Guillerm V. et al. A series of isoreticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal–organic frameworks //Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – Т. 51. – №. 37. – С. 9267-9271.

7. Liang W., Babarao R., D'Alessandro D. M. Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis and Optical Properties of Tagged MIL-140A Metal–Organic Frameworks //Inorganic chemistry. – 2013. – Т. 52. – №. 22. – С. 12878-12880.
8. Liang W., D'Alessandro D. M. Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal–organic frameworks //Chemical Communications. – 2013. – Т. 49. – №. 35. – С. 3706-3708.
9. Li Y. et al. Microwave-assisted synthesis of UIO-66 and its adsorption performance towards dyes //CrystEngComm. – 2014. – Т. 16. – №. 30. – С. 7037-7042.

РАЗРАБОТКА ЖАРО- И ИЗНОСОСТОЙКОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОРШНЕЙ МАШИН ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
DEVELOPMENT OF HOT-AND WEAR-RESISTANT NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON POWDER COPPER AND TECHNOLOGY OF ITS MAKING FOR PISTON CASTING MACHINES

Владимирова Ю.О., Шалунов Е.П.
Vladimirova Y.O., Shalunov E.P.
Россия, ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», shalunov2003@mail.ru

С каждым годом всё более широкое применение находят так называемые специальные способы литейного производства, в частности, более востребованными становятся способы, обеспечивающие получение сложных отливок разной конфигурации с такой точностью поверхности, что последующая механическая обработка практически не требуется. Литье под давлением (ЛПД), являясь одним из таких способов, позволяет получить отливки с высокими физико-механическими свойствами и минимизированными припусками на последующую механическую обработку.

Практика литья под давлением показывает, что прессующий поршень, выталкивая порцию горячего расплава из литниковой втулки в пресс-форму, подвергается достаточно высокому температурному воздействию (в частности, при получении отливок из алюминиевых сплавов температура расплава достигает до 750°С [1]), а так же высокому давлению прессования (50-350 МПа) для получения достаточно плотной отливки [2]. Но даже при таких значениях давления прессования отливки могут иметь пористость, что может свидетельствовать о потерях на трение на пути передачи давления от прессующего поршня к отливке, а именно, в узле прессования.

В совершенствовании технологического процесса литья под давлением все большее значение приобретают такие свойства поршня, как износостойкость и задиростойкость, а также немаловажное значение имеет предотвращение приваривания поршня к стенкам цилиндра прессующей камеры, однако, все эти свойства поршня напрямую зависят от свойств материала, из которого он изготовлен. Исходя из этого, материал поршня должен обладать высокими антиадгезионными свойствами даже при высоких температурах. В целях уменьшения усилий, возникающих при движении поршня, а также предотвращения образования задиров на его поверхности применяют операцию смазывания. Но обильное смазывание в свою очередь приводит к образованию неспаев, узорчатости и пятен на поверхности отливок, а также повышает их пористость, снижает прочность и герметичность. Полностью отказаться от смазки невозможно, а изготовив поршень из материала, обладающего хорошими антифрикционными свойствами, появляется возможность снизить расход смазки.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что материал поршня должен обладать высокой жаропрочностью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, задиростойкостью, высокими температурой разупрочнения и теплопроводностью, малым коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР) и хорошей ударопрочностью.

Зачастую в качестве материала для изготовления деталей, работающих на износ в условиях высоких температур применяют серые чугуны, детали из которых прочны и износостойки. Так, в работе [3] описывается

опыт предприятия АО «КАМАЗ», которое применяет взамен импортных цельнометаллические поршни литейных машин, изготовленные из чугуна СЧ 24-44. Благодаря небольшому коэффициенту линейного расширения, они могут работать с относительно малыми зазорами, обеспечивая хорошее уплотнение цилиндра. Однако, из-за низкой теплопроводности чугунов днища изготовленных из них поршней нагреваются до 350-400°С. Нагрев до таких температур весьма нежелателен, так как приводит к большому износу рабочей части поршня. Кроме того, у чугунных поршней машин ЛПД наблюдается такой крайне нежелательный фактор, как абразивный износ трущихся поверхностей камеры прессования, сопровождающийся возникновением усталостные трещин и задиров [4].

Наиболее широкое применение для деталей, работающих при циклических нагрузках в условиях высоких температур, в том числе для поршней машин ЛПД получили бронзы, содержащие бериллий, никель и титан, например, марок БрБНТ1,7 и БрБНТ1,9 [5]. Они обладают высокой стойкостью к разрушению, износу и коррозии. Такие материалы технологичны: они поддаются обработке давлением даже в закаленном состоянии и не вызывают больших проблем при обработке резанием. По уровню механических свойств бериллиевые бронзы можно сравнить со специальными сталями: термическая обработка повышает их прочностные свойства, хорошая теплопроводность сохраняется даже при высоких температурах, однако, при разогреве поршней из таких бронз до 350-450˚С приводит к быстрому их износу [4], а содержащийся в материале дефицитный и дорогостоящий бериллий, хотя и является элементом, эффективно снижающим КТЛР, приводит к охрупчиванию материала. Высокая стоимость бериллиевых бронз, дефицитность и токсичность самого бериллия требуют поиска или разработки альтернативных материалов для замены таких бронз в поршнях машин ЛПД [6].

Широкое применение в качестве материала для поршней машин ЛПД нашли так же алюминиево-железные бронзы, в частности, марки БрАЖ-9-4 (CuAl10Fe4). Благодаря своему составу, бронза БрАЖ-9-4 имеет высокие механические и антифрикционные свойствами и коррозионную стойкость. Образующаяся на ее поверхности оксидная пленка позволяет ей противостоять коррозии в активных влажных или газовых средах. Легирующие добавки железа, оказывают положительное влияние на структуру бронзового сплава, повышают его износостойкость, прочность и устойчивость к истиранию. Несмотря на то, что по своим свойствам материал БрАЖ-9-4 не уступает рассмотренным выше бериллиевым бронзам, в них отсутствует экологически вредный и дорогостоящий бериллий. При этом бронза БрАЖ-9-4 относится к самым недорогим и доступным маркам бронз, поскольку так же не содержит и дорогостоящего олова. Однако, при повышении температуры до 350°С и выше наблюдается резкое понижение твердости у бронзы БрАЖ-9-4, в связи с чем использование этого материала в теплонапряженных истираемых деталях и, в частности, в поршнях машин ЛПД оказывается не всегда эффективным.

Изложенное выше свидетельствует, что имеется острая необходимость в разработке более жаро- и износостойких материалов для деталей, работающих в условиях высоких удельных нагрузок и температур.

Широкие возможности получения материалов с заданными свойствами и, за счет этого – повышения срока службы деталей, работающих в очень сложных условиях, с которыми не способны справиться традиционные материалы, открывают методы порошковой металлургии. Сочетание различных фаз в определенных количественных соотношениях и определенным характером их распределения позволяет реализовать в композиционных материалах такие свойства, которые недостижимы традиционными методами.

В отличие от дисперсионно-твердеющих сплавов, где существование мелкодисперсной фазы-упрочнителя зависит от температуры (при высоких температурах она растворяется в матрице), дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДУКМ) содержат мелкодисперсные равномерно распределенные тугоплавкие частицы (дисперсоиды), которые не растворяются в матрице и не взаимодействуют с ней вплоть до температуры ее плавления [7]. Этим обусловливаются наилучшие прочностные характеристики материалов данного класса при

высоких температурах. У ДУКМ на основе меди коэффициент упрочнения (отношение прочностей упрочненной и неупрочненной меди) с повышением температуры вплоть до (0,9…0,95)Тпл непрерывно растет.

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе меди разупрочняются при значительно более высоких температурах, чем чистая медь. При этом обнаружено, что чем мельче частицы окисла, тем температура рекристаллизации выше [7]. Например, значительное падение твердости, наблюдаемое у чистой меди при 300°С, благодаря введению в нее порошка Al_2O_3 дисперсностью 10 мкм, удалось сместить на 100°С выше. А в случае использования 10% об. порошка оксида алюминия дисперсностью 0,3 мкм (300 нм) наблюдалось незначительное снижение твердости. При 700°С она составила все еще 90% от соответствующего ее значения при комнатной температуре. При уменьшении дисперсности оксида алюминия с 10 мкм до 0,3 мкм (т.е. в 33 раза) температура рекристаллизации медного материала повысилась на 60…65%. При этом общее повышение этой характеристики по отношению к чистой меди составило не менее 100% [8].

В ходе проведения исследований с использованием метода реакционного механического легирования в аттриторе и приемов порошковой металлургии был разработан дисперсно-упрочненный композиционный материал системы Cu-Al-C-O, для изготовления которого использовалась исходная смесь стандартных порошков меди, алюминия и углерода (в виде карандашного графита), подвергнутая в течение 1 ч обработке в аттриторе в воздушной среде его рабочей камеры. Полученные гранулы далее прессовали в брикеты, которые после нагрева при 870…900°С в защитной среде подвергали горячему прессованию (экструзии) в прутки диаметром 13-52 мм.

Расшифровка электроннограмм, снятых от изготовленной из этого материала фольги (рис.1), свидетельствует, что в структуре материала действительно присутствует ультрадисперсная фаза γ-Al_2O_3, возникшая в результате механохимического синтеза этого соединения из порошка алюминия и кислорода воздуха в рабочей камере аттритора.

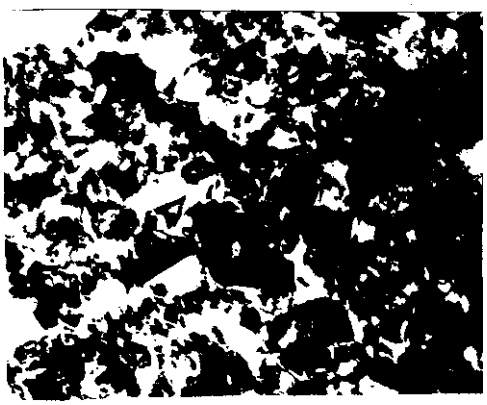


Рис. 1 Снятая на электронном просвечивающем микроскопе (х 57000)фотография фольги, полученной из исследуемого материала.

Фотография фольги (см. рис. 1) демонстрирует, что материал имеет субзёренную структуру, и рекристаллизация легированной меди при горячей (870…900°С) экструзии ее гранул в пруток отсутствовала. При этом, анализ электроннограмм, снятых от этой фольги, свидетельствует, что субзёренная структура имеет большую степень поликристалличности.

Стереологический анализ угольных реплик (рис. 2), приготовленных со шлифов исследуемого материала, показал, что средний размер частиц упрочняющей фазы составляет 34 нм, что позволят отнести разработанный дисперсно-упрочненный композиционный материал к категории нанокомпозиционных материалов.

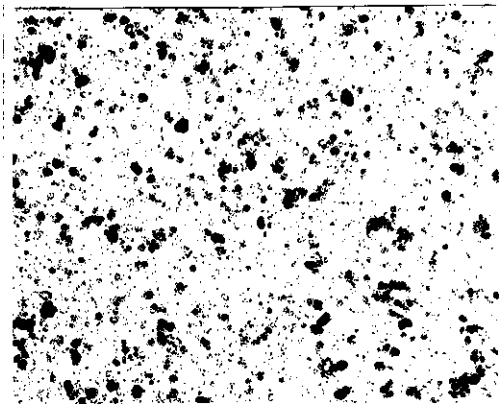


Рис. 2 Снятая на электронном просвечивающем микроскопе (х 20000)фотография углеродной реплики, полученной со шлифа исследуемого материала.

Вышеописанные особенности структуры материала, а также наличие в нем мелкодисперсного свободного углерода в количестве 0,69…0,73 мас. %позволили получить следующие основные физико-механические свойства:

- температура рекристаллизации, °С.....1000;
- теплопроводность, Вт/м×°С:
- при 25°С.....65,0;
- при 400°С.....56,4;
- коэффициент линейного расширения, $x10^{-6}$ 1/°С:
- при 20…100°С.....17,0;
- при 600…700°С.....19,6;
- твердость по Бринеллю НВ 5/750/30 при 20°С.....206;
- предел прочности при растяжении, МПа:
- при 20°С..... 770;
-при 500°С..... .....230;
- предел прочности при сжатии при 20°С, МПа.....1020;
- относительная осадка до разрушения при 20°С, %.....30.

Триботехнические испытания, проведенные по изложенной в [9] методике на сопряжении "колодка-ролик", показали, что интенсивность изнашивания колодки из разработанного материала при контактном давлении 100 МПа между ней и роликом из закаленной стали 40Х составила (3,2-5,7)$x10^{-13}$.

Приведенные выше характеристики позволяют отнести разработанный нанокомпозиционный материал к жаро- и износостойким материалам и рассматривать его в качестве заменителя указанных выше традиционных материалов, используемых для поршней машин литья под давлением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (конкурс УМНИК 17-12 (а), проект № 0038663).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Литье под давлением / М. Б. Беккер, М. Л. Заславский, Ю.Ф. Игнатенко [и др.]; 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.
2. Чеберяк О.И. Чувагин Н.Ф. Особенности прессовой пары на машинах ЛПД с горизонтальной камерой прессования / Современные технологии в машиностроении и литейном производстве: материалы III Междунар. научн.- практ. конф., Чебоксары, 4-6 дек. 2017 г. - Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2017. - С. 98-104.
3. Колесников М.С., Мухаметзянова Г.Ф. Детали пресс-узлов горячекамерных машини литья под давлением Zn-сплавов их ЧШГ // Литейное производство. - 2014. - №08. – С.21-22

4. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. - М.: Металлургия, 1974. - 488 с.
5. Diersing Robert J. Beryllium Copper Alloy Plunger Tips: Understanding These Materials. //"DieCast.Eng." – 1985. №6, p. 50-51.
6. Алюминиевые сплавы. Промышленные деформируемые, спеченные и литейные алюминиевые сплавы: справ. руководство / Альтман М.Б., Амбарцумян С.М., Аристова Н.А. и др; Ред.Квасов Ф.И., Ред.Фридляндер И.Н. - М. : Металлургия, 1972. - 551 с
7. Шалунов Е.П. Жаро- и износостойкие медные гранулированные композиционные материалы с механохимически синтезированными упрочняющими наночастицами ДИСКОМ® и высокоресурсная продукция из них // Нанотехника.- 2007. - № 1 (9). - С.69-78.
8. Ashby, M.F.The hardening of metals by non-deforming particles /M.F.Ashby //Z.Metallkunde. -1964.-№55.-P.5-17.
9. Шалунов Е.П., Смирнов В.М., Урянский И.П. Износостойкие подшипники скольжения из наноструктурных материалов для мощных электродвигателей // Вестник Чувашского университета. Технические науки. - 2015. - № 1. - С. 131-139.

МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
MECHANICAL ENGINEERING MATERIALS OF NEW GENERATION

Волков Г.М.
Volkov G.M.
Московский политехнический университет

Для создания принципиально новой техники необходимы машиностроительные материалы с потребительскими свойствами многократно выше существующего уровня. Однако традиционные технологии не способны обеспечить такой рост. В частности, попытки многократного повышения прочности материалов блокируются столь же резким снижением их пластичности. Предлагаем выход из данного технологического тупика, основанный на реализации в свойствах материалов потенциальных возможностей наноразмерного состояния вещества.

Теоретические основы технологии изложены нами ранее [1]. На модельной системе углерод-углерод получен материал, состоящий из наночастиц углерода размером около 10 нм, связанных углеродной матрицей. Наночастицы и матрица формируются в реакционном пространстве одновременно: в химический реактор поступает углеродсодержащее сырье, а из реактора выходит готовый объемный наноматериал, получивший название BCN (Bulk Carbon Material). Экспериментальный реактор позволяет получать материал с габаритными размерами до 200 мм.

По свойствам BCN многократно превосходит углеродные материалы традиционной технологии; прочность выше в 3 раза, коэффициент трения ниже в 5 раз, коэффициент катодного распыления ниже в 15 раз, взаимодействие с окислительными средами ниже до 300 раз. По высокотемпературной удельной прочности BCN превосходит вольфрам до 5 раз. Кроме того, он химически и биологически инертен, его электрохимический потенциал близок к золоту и платине.

Комплекс потребительских свойств BCN востребован в современном машиностроении для обеспечения работоспособности широкого диапазона технических устройств с экстремальными условиями эксплуатации: 1. Детали искусственного клапана сердца испытывают 40 млн двойных ударов в год в среде нативной крови. BCN обеспечивает рабочий ресурс конструкции, соизмеримый с продолжи-тельностью жизни человека с 5-ти кратным

запасом. 2. Диафрагма термоядерного реактора серии «Токамак» центрирует водородную плазму с температурой выше 100 млн град. Детали из BCN выдерживают 8 тыс. импульсов без следов разрушений.

Предлагаем использовать наш опыт для создания объемных наноматериалов другого химического состава с не менее уникальными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Волков Г.М. Машиностроительные материалы нового поколения / Г.М.Волков, – М.: Инфра-М, 2018. – 319 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА И ИХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

INVESTIGATION OF DETONATION NANODIAMONDS AND THEIR COLLOIDAL SOLUTIONS BY INFRARED SPECTROSCOPY

Волков Д.С., Усольцева Л.О., Проскурнин М.А.

Volkov D.S., Usoltseva L.O, Proskurnin M.A.

Россия, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, dmsvolkov@gmail.com

Из многочисленных новых ультрадисперсных материалов наноалмазы представляют собой один из самых сложных и интересных объектов. Известно, что относительно крупные природные алмазы обладают уникальными физическими и химическими свойствами. При уменьшении размеров кристаллов до нескольких нанометров алмазы не только сохраняют свойства, присущие макрокристаллам, но и приобретают совершенно новые. Сильно развитая поверхность таких частиц покрыта большим числом разнообразных функциональных групп, придающих им различные химические и оптические свойства и открывающих возможности (химические, биохимические, физические) управления этими свойствами.

В современной практике ИК спектроскопии применяются различные способы регистрации спектра, основанные на разных типах взаимодействия излучения с исследуемым образцом. Одним из основных способов является нарушенное полное внутреннее отражение (ИК-НПВО). Это позволяет регистрировать спектры сильно поглощающих и сильно рассеивающих образцов в среднем и дальнем ИК-диапазоне без пробоподготовки и разбавления бромидом калия за счет малого оптического пути, составляющего 1–2 мкм. Кроме того, это дает возможность напрямую регистрировать спектры водных растворов без высушивания. Другим способом регистрации спектров твердых веществ является техника диффузного отражения (ИК-ДО), применяющаяся от ближнего до дальнего ИК-диапазона. ИК-ДО, как правило, требует разбавления инертной матрицей и может быть использована только для твердых веществ.

Относительно редко используемая оптоакустическая инфракрасная спектроскопия (ОА-ИК) основана на поглощении молекулами исследуемого образца электромагнитного излучения и последующей безызлучательной релаксации, приводящей к локальному нагреву образца [1]. Изменение давления, вызванное термическим расширением, регистрируется при помощи чувствительного микрофона. Характерным преимуществом этого способа регистрации является возможность получения спектров твёрдых образцов без пробоподготовки и разбавления бромидом калия [2], а также возможность получения информации с различной глубины образца (профилирование) в пределах от единиц до сотен микрометров за счет варьирования модуляционной частоты источника излучения [3]. Кроме того, измерение с помощью ОА-ИК-спектроскопии менее всего среди других способов подвержено влиянию неоднородности размеров частиц образца [4].

В работе проведено сравнительное исследование поглощения ИК-излучения твердых порошков наноалмазов на примере образцов RUDDM, RDDM («Реал Дзержинск», г. Дзержинск, Россия), SDND (PlasmaChem GmbH, Германия), NanoAmando (NanoCarbon Research Institute Co., Ltd., Япония), УДАГ, УДА-С-ГО (Лаборатория

УДА ОАО ФНПЦ Алтай, г. Бийск, Россия) в широком диапазоне 9000–100 $см^{-1}$ с использованием ИК-НПВО, ИК-ДО и ОА-ИК. Исследование проведено на ИК-Фурье спектрометре Vertex 70 (Bruker Optik GmbH) с расширенным спектральным диапазоном 9200–20 $см^{-1}$, с продувкой ультрасухим азотом чистоты 5.0. Продувка существенно снижает влияние атмосферы (паров воды) и, таким образом, повышает соотношение сигнал/шум, что необходимо для дальнейшего математического дифференцирования полученных спектров.

Показано, что совместное применение различных способов регистрации спектра позволяет преодолеть недостатки каждого их них, зарегистрировать максимальное число полос поглощения, в том числе весьма слабых и, таким образом, получить наиболее полную характеризацию поверхности наноалмазных частиц. Различные образцы сопоставлены друг с другом с точки зрения числа полос, положения их максимумов и соотношения интенсивностей пиков. Получены зависимости ОА-ИК спектров от частоты модулирующего ИК излучения в диапазоне частоты модуляции 100Гц–20кГц.

Кроме того, исследованы спектры водных коллоидных растворов наноалмазов при различных температурах и концентрациях с помощью ИК-НПВО, оценен диапазон линейности зависимости интенсивности поглощения различных полос от концентрации водных коллоидных растворов наноалмазов, получены зависимости изменения формы полос поглощения воды от концентрации водных коллоидных растворов наноалмазов при различных температурах (от 35 до 95°С).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00586.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Photoacoustic IR Spectroscopy: Instrumentation, Applications and Data Analysis. / Michaelian K. H.: Wiley, 2010.
2. Bozóki Z., Pogány A., Szabó G. Photoacoustic Instruments for Practical Applications: Present, Potentials, and Future Challenges // Applied Spectroscopy Reviews. 2011. Vol. 46, N 1. P. 1-37.
3. Urban M. W., Koenig J. L. Depth-Profiling Studies of Double-Layer PVF2-on-PET Films by Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy // Applied Spectroscopy. 1986. Vol. 40, N 7. P. 994-998.
4. Du C., Zhou J. Application of Infrared Photoacoustic Spectroscopy in Soil Analysis // Applied Spectroscopy Reviews. 2011. Vol. 46, N 5. P. 405-422.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИНТЕРФЕЙСА ТОНКИХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДА МАРГАНЦА И ПОВЕРХНОСТИ SI(111)
INVESTIGATION OF THE INTERFACE REGION OF THIN FILM MANGANESE SILICIDE ON SI(111)

Высотин М.А. [1], Чепкасов И.В. [2], Попов З.И. [3]
Visotin M.A., Ph.D. Chepkasov I.V., Ph.D. Popov Z.I.
[1]Россия,Сибирский Федеральный Университет,
e-mail: cianol@mail.ru
[2]Россия, Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова,
e-mail: ilya_chepkasov@mail.ru
[3]Россия,Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», e-mail: zipcool@bk.ru

Структура B2 моносилицида марганца представляет интерес благодаря высокому значению спиновой поляризации на уровне ферми [1]. Ранее теоретически [2] было показано, что существующая фаза B20 MnSi может переходить в структуру B2 под действием высокого давления (40 ГПа). В условиях эксперимента реализация такой фазы представляется возможной в области интерфейса, например, при росте силицида марганца на кремниевой подложке, за счет напряжения, обуславливаемого несоответствием параметров решетки между кремнием и силицидом. В нашем расчете в программе USPEX [3] такая фаза с симметрией Pm-3m бала

найдена независимо при поиске стабильных фаз в системе $Mn_{(1-x)}Si_x$ (x меняется от 0 до 1). Поиск осуществлялся в ячейках с двумя фиксированными векторами решётки (длины 3,85 и 3,85 Å, угол γ=120º) и свободно меняющимся третьим, что соответствует параметру решетки поверхности Si (111). Далее, интерфейс тонкой плёнки данного силицида и подложки Si(111) был рассмотрен в явном виде более подробно.

Все расчеты полной энергии осуществлялись в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [4] в рамках метода функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн и PAW формализма. Вычисления проведены в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с обменно-корреляционным функционалом (Perdew-Burke-Ernzerhof) PBE [5].

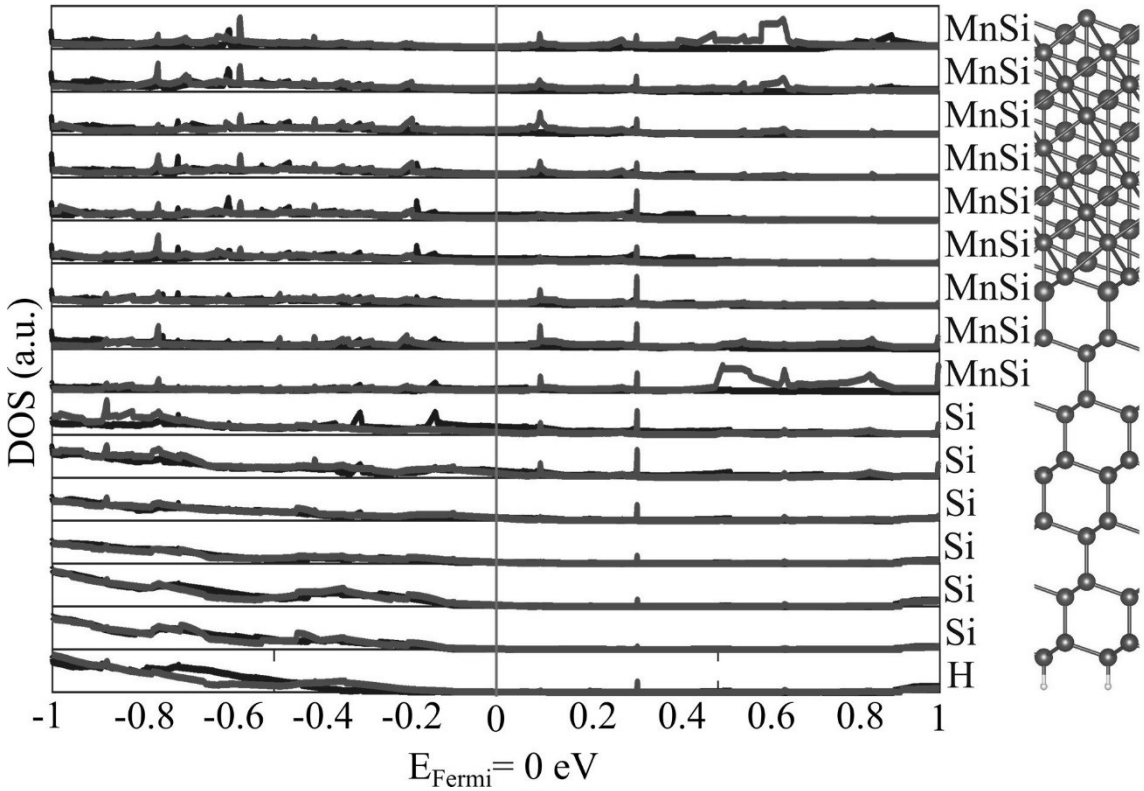


Рис. 1 DOS области интерфейса Pm-3m-Mn6Si6/Si(111). Темной линией показа DOS со спином вверх, светлой DOS со спином вниз.

Для тонких пленок большое значение имеет не только структура интерфейса между пленкой и подложкой, но и поверхность самой пленки. Поэтому, прежде чем приступить к построению модели интерфейса, необходимо определить наиболее энергетически выгодное строение поверхности тонких пленок. Ранее, на примере силицида железа на поверхности кремния, было показано [6], что использование первопринципного моделирования дает хорошее согласие с экспериментальными данными при определении наиболее выгодной структуры интерфейса. Для определения наиболее выгодной конфигурации интерфейса Pm-3m-MnSi/Si(111) были рассмотрены 2 варианта контактных атомных плоскостей фазы силицида, прилегающих к верхнему слою кремниевой подложки, а также 4 различных варианта смещения фаз относительно друга параллельно плоскости интерфейса. Контактными атомными плоскостями являлись слой с атомами марганца и слой с атомами кремния. Фазы смещались относительно друг друга так, что атомы контактного слоя силицида оказывались над верхними атомами подложки (Si1), атомами второго слоя (Si2), над связью Si1-Si2, и над центром шестиугольника, образованного этими связями. При этом свободная поверхность силицида в всех расчётах была одинаковой. Среди всех рассмотренных вариантов выбирались конфигурации с наименьшей энергией образования.

Исходя из DFT расчётов, наиболее выгодной является конфигурация с кремниевым контактным слоем, атомы которого располагаются над Si2 кремниями подложки. Однако в ходе исследования термической

стабильности данного интерфейса методом молекулярной динамики с помощью эмпирического потенциала было обнаружено, что данная структура является нестабильной при комнатной температуре. Соответственно, для подробного изучения свойств была выбрана вторая по энергии конфигурация, с атомами марганца в контактном слое, которые располагались над Si1, поскольку данная структура интерфейса показала достаточно высокую термическую стабильность. Рассчитанные плотности состояний и вид интерфейсов представлены на рис. 1. В искаженной структуре B2 за счет анизотропной деформации (отсутствие сжатия по нормали к плоскости интерфейса) магнитный момент на атомах марганца появляется только в монослое непосредственно прилегающем к интерфейсу с кремнием и в приповерхностном слое.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-42-190308-р_а). Авторы выражают благодарность суперкомпьютерному комплексу МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва) и Информационному вычислительному центру НГУ (г. Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hortamani M., Wu H., Kratzer P., Scheffler M. Epitaxy of Mn on Si (001): Adsorption, surface diffusion, and magnetic properties studied by density-functional theory // Physical Review B, 2006, 74(20). P. 205305.
2. Hortamani M., Sandratskii L., Kratzer P., Mertig I., Scheffler M. Exchange interactions and critical temperature of bulk and thin films of MnSi: A density functional theory study // Physical Review B, 2008, 78(10). P. 104402.
3. Oganov A. R., Glass C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications //The Journal of chemical physics, 2006, V. 124. №. 24. P. 244704
4. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals //Physical Review B, 1993, V. 47. №. 1. P. 558.
5. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple //Physical review letters, 1996, V. 77. №. 18. P. 3865.
6. Walter S., Blobner F., Krause M., Müller S., Heinz K., Starke, U. Interface structure and stabilization of metastable B2-FeSi/Si (111) studied with low-energy electron diffraction and density functional theory //Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, V. 15. №. 30. P. 5207.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОКРИСТАЛЛИТАМИ Bi_2Te_3

Гамзаева А.Ю.[1], Абдуллаев Н.А.[2], Ализаде Э.Г.[2], Алигулиева Х.В.[2] , Ахмедова[2], Аждаров Г.Х. [2], Бадалова З.И.[2], Кахраманов К.Ш.[2]

[1] Азербайджан, Гянджа, Гянджинский Государственный Университет, aysel-hamzayeva@mail.ru

[2] Азербайджан, Баку, Институт физики НАНА, abnadir@mail.ru

Как известно, соединения типа Bi_2Te_3 и твёрдые растворы на их основе нашли практическое применение в качестве термоэлектрических материалов. Для более широкого использования необходимо повышение термоэлектрической эффективности, что обычно достигается легированием этих соединений или подбором определённых составов твёрдых растворов. Теоретические расчёты [1] указывают, что значительного увеличения термоэлектрической эффективности можно достичь использованием низкоразмерных структур (тонкие плёнки, нанонити, нанокристаллы и т.п.) на основе этих соединений.

Нанокомпозиты были получены путём термического прессования полиэтилена низкой плотности (LDPE - Low Density Polyethylene) и Bi_2Te_3 в порошкообразном состоянии с весовой концентрацией 5%, 10%, 20%, 30%,

40%, 50%, 60% и 70% [2]. Предварительно порошок просеивался через специальное ситечко и размеры нанокристаллитов Bi_2Te_3 не превышали 50 нм.

Целью настоящей статьи является исследование оптических свойств нанокомпозитов – матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3 различной концентрации (5%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70%).

Характеризация нано композитных образцов проводились методами дифракции рентгеновских лучей и комбинационного рассеяния света.

Рентгенодифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре *Bruker D2-PHASER*. При низких концентрациях Bi_2Te_3 (5%, 10%) при углах 2θ примерно равными 21,6° и 24,0°, по значению интенсивностей доминируют рефлексы, характерные для матрицы – LDPE. С увеличением концентрации Bi_2Te_3 интенсивность рефлексов, характерных для Bi_2Te_3, возрастает, а интенсивность рефлексов при углах 21,6 и 24 градуса существенно падает.

Исследования комбинационного рассеяния света проводились на трехмерном конфокальном рамановском микроспектрометре *Nanofinder 30 (Tokyo Instr.)*. Исследования проводились в геометрии обратного рассеяния. Приёмником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (−70°C), работающая в режиме счета фотонов. Точность определения положения спектральной линии была не хуже 0,5 $см^{-1}$. Из исследований спектров комбинационного рассеяния на нанокомпозитах с различными концентрациями наполнителя Bi_2Te_3 (5%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60% и 70%) выявлено, что в данной геометрии рассеяния для всех концентраций наполнителя Bi_2Te_3 отчётливо наблюдаются характерные для Bi_2Te_3 три КР-активные моды [3]: на частоте 62 $см^{-1}$ (A_{1g}^1), на частоте 102,5 $см^{-1}$ (E_g^2) и на частоте 134 $см^{-1}$ (A_{1g}^2). С увеличением концентрации наполнителя Bi_2Te_3 интенсивность рамановских мод возрастает.

Для исследования оптических параметров нанокомпозитов нами были проведены спектральные эллипсометрические исследования, являющиеся высокочувствительным и точным оптическим методом исследования поверхностей и границ раздела различных сред. Этот метод основан на изучении изменения состояния поляризации отражённого света после взаимодействия его с поверхностью границ раздела этих сред. Измерения проводились на эллипсометре оптического диапазона M-2000 DI (J.A. Woollam Co, Inc.). Спектральная зависимость эллипсометрических параметров Δ и Ψ снималась в диапазоне энергий фотонов 1-6 эВ с шагом 50 мэВ при углах падения в диапозоне 60° -75°.

Основное уравнение эллипсометрии, связывающее между собой эллипсометрические параметры Δ, Ψ и комплексные значения коэффициентов отражения Френеля r_p и r_s для p и s компонентов эллиптически поляризованного света записывается в виде [4]:

$$tg(\Psi)\exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \qquad (1)$$

В*ыбор* адекватной оптической *модели*, правильно описывающей отражающие свойства исследуемого образца является одним из важных этапов при эллипсометрических исследованиях. В наших исследованиях наиболее подходящей оптической моделью оказалась система, содержащая один и более слоев с разной стехиометрией, так как в образцах отсутствовала единая стехиометрия из-за кластеризации наночастиц и полиэтилена. Таким образом, для решения обратной эллипсометрической задачи в связи с неоднородностью нанокомпозитов нами была выбрана модель "однородная подложка – однородный слой" [4]. Вычисления проводились на основе аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана [5].

Применив приближение Бруггемана, для указанных номинальных концентраций, были рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции, представленные на рисунке 1.

Из рисунка 1 становится понятным, какой должна быть дисперсия в идеальном нанокомпозите с увеличением содержания наночастиц Bi_2Te_3.

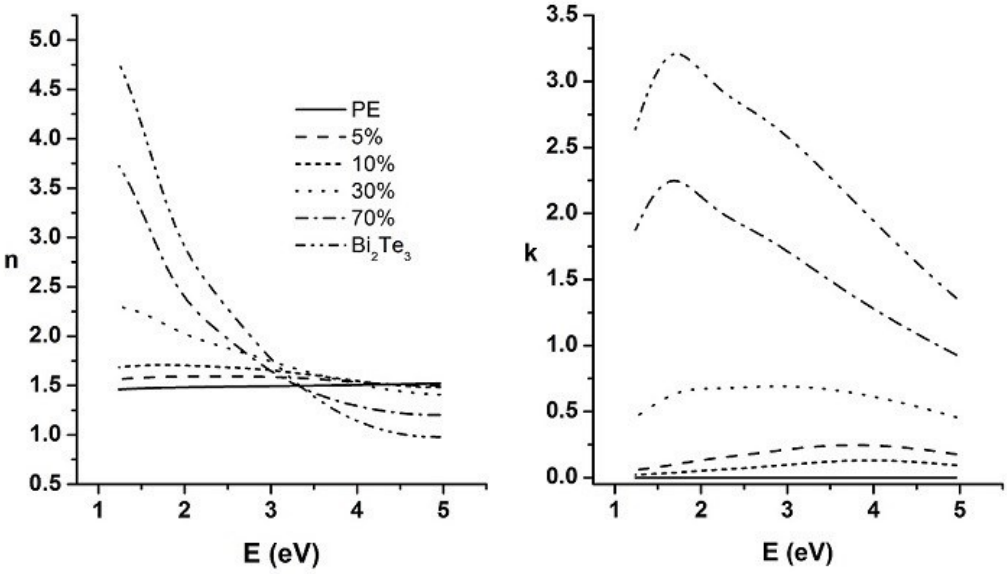


Рис. 1 Показатели преломления и экстинкции в диапазоне энергий 1-5 eV, рассчитанные при указанных номинальных концентрациях, в нанокомпозитах, а также в чистых полиэтилене (PE) и Bi_2Te_3.

Однако, наблюдается отклонение расчетных величин показателей преломления и экстинкции (рис.3) от измеренных экспериментально, что указывает на неоднородность образцов. При указанной технологии получения неизбежно внедрение в нанокомпозиты воздушных полостей.

Необходимо отметить, что физически разумная модель с наименьшей средней стандартной ошибкой (MSE, Mean Standard Error) считается наиболее достоверной. Нами были вычислены величины MSE для всех концентраций нанокомпозитов. Оказалось, что для нанокомпозитов с содержанием наночастиц Bi_2Te_3 концентрациями 5%, 10%, 30%, 40% и 50% является подходящей модель "один слой-подложка". Однако, для концентраций 60% и 70% при использовании указанной модели, величина MSE получалась большим. В этом случае, для нанокомпозитов с номинальной концентраций наночастиц Bi_2Te_3 60% и 70%, наиболее подходящей оказалась модель с тремя слоями, что связано с возрастанием неоднородности из-за роста концентрации наночастиц.

Полученные величины MSE свидетельствуют о хорошем соответствии построенной модели с экспериментальными данными. Экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные кривые) Ψ и Δ для нанокомпозита концентраций наночастиц Bi_2Te_3 30% показаны на рисунке 2. Из рисунка 2 видно хорошее согласие между экспериментальными и расчётными (пунктирные кривые) данными.

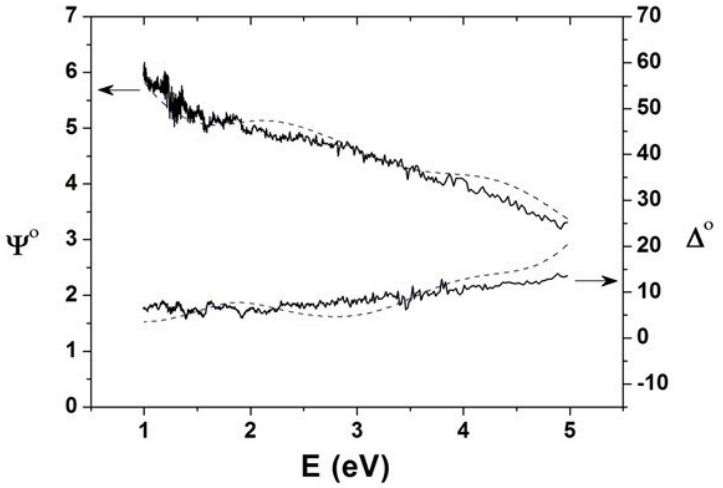


Рис. 2 Параметры спектроскопической элипсометрии для нанокомпозита с концентрацией наночастиц Bi_2Te_3 30%. Сплошной линией обозначены экспериментальные данные, штриховой линией обозначены расчётные данные.

Как отмечалось выше, оказалось, что номинальные концентрации не соответсвуют измеренным в ходе эллипсометрии. Это связано с кластеризацией в образцах и недостающая часть нанокристалитов скапливается в кластерах, что будет показано далее в работе. В работе [6] описана методика исследования кореляции между деполяризацией D и зернистостью и определения среднего размера зёрен. Применительно к нашему случаю, эти исследования помогли оценить средние размеры микрокластеров, образованных группами наночастиц. Как видно из рисунка 3, с увеличением энергии фотона (уменьшением длины волны) деполяризация образца сначала следует критерию Рэлея для шероховатой поверхности (т.е. для меньшего угла падения она больше, чем для большего).

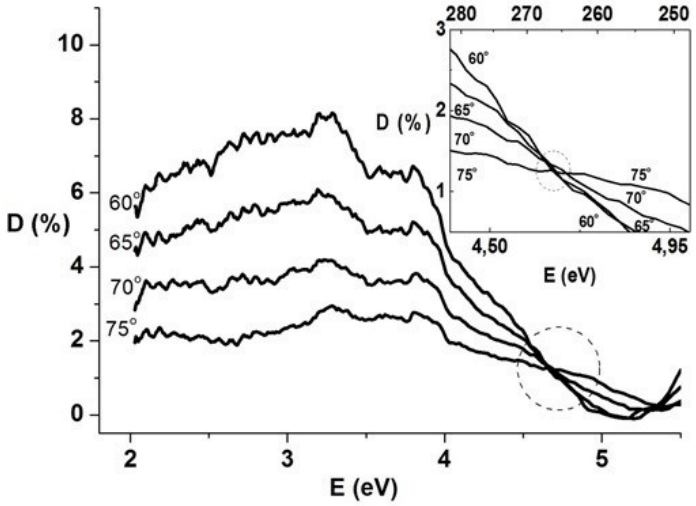


Рис. 3 Деполяризация D для нанокомпозита с 30% содержанием наночастиц Bi_2Te_3.

Однако при достижении энергии соответствующие длинам волн 200-250 нм, наблюдается прямо противоположное поведение (т.е. деполяризация для меньшего угла падения меньше чем для большего), как ясно видно на вставке к рисунку 3. Согласно [6] значение 200-250 нм соответствуют средним размерам микрокластеров, образованных наночастицами телурида висмута. Принимая во внимание, что средний размер наночастиц составляет 50 нм, можно заключить, что наночастицы в исследованном образце образуют микрокластеры состоящие из 4-5 наночастиц. Следует отметить, что размеры кристалитов измеренных методом ренгеновской дифракции относятся к одиночным кристалитам, а не к кластерам.

Таким образом, нами получены и охарактеризованы методами дифракции рентгеновских лучей и спектров комбинационного рассеяния света нанокомпозиты - матрицы LDPE с наполнителем в виде нанокристаллитов Bi_2Te_3.

Методами спектроскопической эллипсометрии обнаружено отклонение номинальных концентраций наночастиц Bi_2Te_3 от их реального содержания в нанокомпозите. Вследствие неоднородности нанокомпозитов предложены различные многослойные модели. Проведены вычисления на основе аппроксимации эффективной среды (Effective Medium Approximation, EMA) приближением Бруггемана, получена дисперсия мнимой и действительной частей диэлектрической функции. В данной работе объяснена природа неоднородностей в нанокомпозитах, путём изучения деполяризующих свойств нанокомпозитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской республики (гранты № EİF-BGM-3-BRFTF-2$^+$/2017-15/02/1 и № EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B, 1993, v.47, is.19, P.12727-12731.
2. Годжаев Э.М., Кахраманов С.Ш., Гюльмамедов К.Дж., Гамзаева А.Ю., Поверхностные наночастицы в $A^V_2B^{VI}_3$ // Термоэлектричество, 2013, N.3, С.21-30.
3. Richter W., Kohler H. and Becker C.R., A Raman and Far-Infrared Investigation of Phonons in the Rhombohedral V_2-VI_3 Compounds // Phys. Stat. sol. (b), 1977, v. 84, is.2, P.619-628.
4. Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, West Sussex, John Wiley & Sons Ltd., 2007.
5. Stroud D., The effective medium approximations: Some recent developments // Superlattices and Microstructures, 1998, v.23, N.3-4, P.567-573.
6. Mamedov N., Shim Y., Toyota H., Wakita K., Yamamoto N., and Iida S., Spectroscopic phase modulated ellipsometry in application to some novel single and polycrystalline ternary compounds // Phys. Stat. Sol. (a), 2006, v.203, N.11, P.2873-2881.

ГИБРИДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ – КРЕМНИЕВЫЕ НАНО-КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДАТЧИКИ
HYBRID ORGANIC-SILICON NANO-COMPOSITE SENSORS

Гарибова С.Н.[1,2], Сафаров Н.А.[2]
Ph.D. Garibova S.N., Ph.D. Safarov N. A.
[1]Азербайджан, Институт Физики НАН Азербайджана
[2]Азербайджан, Университет Хазар, Департамент Электроники и Телекоммуникации sqaribova@rambler.ru

При исследование потока в море, для снижения экологических рисков нанобиотехнологий были разработаны нанокомпозитные устройства на основе гибридной матрицы органического кремния. Расширенные высокоомные органические кремниевые датчики разработаны на специальной матричной технологии на основе органических нанокомпозитных материалов для измерения температуры окружающей морской воды и направления потока. Сигналы от датчика, усилены операционным усилителем, посредством ввода интерфейса в компьютер для дальнейшей обработки результатов измерения и архивирования данных. Создан программный пакет обработки и архивирования результатов измерений. Проведены лабораторные исследования датчиков по измерениям теплового потока.

Разработка новых органических нанокомпозитных материалов, прогнозирование и улучшение их характеристик зависит от привязки, который является основным компонентом композиционных материалов. В

связи с этим в последнее время расширяются исследования в области технологии органических материалов, в частности органических нанокомпозитных материалов [1,2].

Мы предлагаем гибридный кремниево-органический датчик для измерения одновременно температурных полей и пространства профиля теплового потока водной среды (в трех координатах). Измерение может проводиться как в приповерхностных зонах, так и на разных глубинах в водной среде. Применение для этой цели органических нанокомпозитных материалов позволяет расширить диапазон исследований. В качестве органического материала можно использовать политетрафторэтилен (тефлон-4) или полиэтилен. На изоляционных свойствах тефлон-4 принадлежит наилучшим из известных диэлектриков.

Под действием потока матричный детектор изгибается на угол $\Delta\varphi$ от планарного состояния. В зависимости от направления потока $\Delta\varphi > 0$ или $\Delta\varphi < 0$, мы имеем тождество *sign (I) = sign* ($\Delta\varphi$). При измерении выходного тока I в зависимости от времени *t*, *I =F (t)*, мы получаем диаграмму, показанную на рисунке 1.

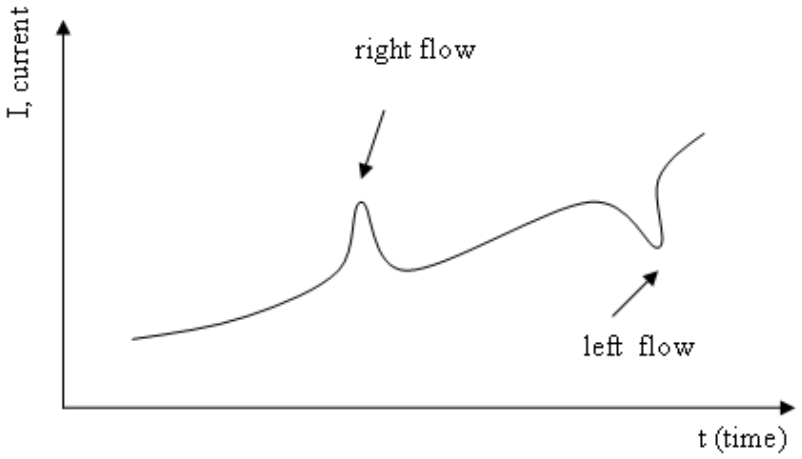


Рис. 1 Изменение выходного тока I с момента времени t.

Направление изменения тока I отображает линию тока водной среды (на рисунке 1 оно представлено в виде резких плюсов (вверх) или отрицательных (вниз) пиков). Степень увеличения тока I пропорциональна температуре T водной среды. Для измерения пространства профиля потока в трех равнинах (координатах) мы можем использовать модуль с тремя матричными датчиками в трех направлениях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Алексей Журав, Датчики температуры//Современная электроника, 2006, № 6. С.22-25.
2. Волков В.С., Исследование характеристик полупроводникового чувствительного элемента с тензорезисторами из высокоомного кремния//Международный научно-исследовательский журнал, 2015, Выпуск № 7 (38) Часть I. С. 27-30.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

STUDY OF THE EFFECT OF THERMOCHEMICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY RAMAN SPECTROSCOPY

Гарипов Р.Р.[1], Хантимеров С.М.[1], Сулейманов Н.М.[1,2], Курбатова Н.В.[1]

Garipov R.R., Khantimerov S.M., Suleimanov N.M., Kurbatova N.V.

[1]*Россия, КФТИ-обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,* ranis@kfti.knc.ru

[2]*Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», gari_rtrf@mail.ru*

Углеродные нанотрубки (УНТ) в настоящее время рассматриваются как перспективные наполнители в материалы для направленного изменения их свойств. Введение в материал даже незначительного количества УНТ позволяет повысить механическую прочность, износостойкость, химическую устойчивость и в широких пределах варьировать электропроводимость материала.

Основной проблемой создания композиционных материалов с применением нанотрубок является сложность их распределения в объеме модифицируемого материала. Данная сложность обусловлена наличием примесей (металлический катализатор, используемый в процессе синтеза УНТ, и различные формы аморфного углерода, которые являются нежелательным побочным продуктом процесса синтеза) и склонностью нанотрубок к агломерированию. Агломерирование нанотрубок происходит из-за электростатического взаимодействия между собой поверхностей отдельных УНТ.

Таким образом, создание композиционных материалов с применением УНТ, в качестве модифицирующей добавки, требует создания методов предварительной обработки нанотрубок и методов их введения в матрицу материала.

Наиболее эффективным методом предварительной обработки нанотрубок в настоящее время считается термохимическая обработка. Термохимическая обработка нанотрубок позволяет с одной стороны снизить количество примесей в образце, с другой – снизить поверхностную энергию УНТ за счет создания дефектов и прививки функциональных групп. Например, в работе [1] одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) перемалывались и обрабатывались в водном растворе соляной кислоты в течение различного времени для очистки от аморфного углерода и частиц катализатора. В работе [2] очистка ОУНТ проводилась путем высокотемпературного окисления в растворе соляной кислоты и пергидроля. В работе [3] для очистки от примесей многослойных УНТ использовалось высокотемпературное окисление в концентрированных растворах различных соотношений кислот HNO_3 и H_2SO_4.

Для изучения структурных изменений, возникающих в результате взаимодействия углеродных нанотрубок с различными веществами, используются различные спектральные, дифракционные и другие методы. Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) благодаря своим широким возможностям часто используется при исследовании УНТ. Спектр КРС для ОУНТ имеет несколько характерных и уникальных черт (Рис.1). Во-первых, важной особенностью спектров КРС углеродных нанотрубок является наличие в низкочастотной области, так называемой, радиальной дыхательной моды (RBM-radial breathing mode), характерной только для нанотрубок и связанной с симметричными колебаниями атомов углерода в радиальном направлении. Частота колебаний этой моды ω_{RBM} обратно пропорционально диаметру нанотрубки (~1/dt). Это соотношение позволяет характеризовать распределение нанотрубок по диаметрам в образце.

Во-вторых, это G-полоса, связанная с оптическими колебаниями двух смежных атомов углерода в решетке нанотрубки. Для полупроводниковых нанотрубок это полоса имеет явную дублетную структуру. Причем один из пиков (G^+) вызван колебаниями атомов вдоль оси нанотрубки (LO мода), другой, более слабый по интенсивности

и имеющий меньшую частоту пик G^-, связан с колебаниями в перпендикулярных оси направлениях (TO мода). Сдвиг вниз по частоте последнего пика связан с наличием небольшого числа низкочастотных фононных мод, колеблющихся в перпендикулярных к графеновому листу направлениях. В спектре КРС металлических нанотрубок наблюдается несколько иная картина. G^+ пик отождествляют с TO модой, а LO мода имеет более низкую частоту, что вызвано сильным электрон-фононного взаимодействием и аномалией Кона.

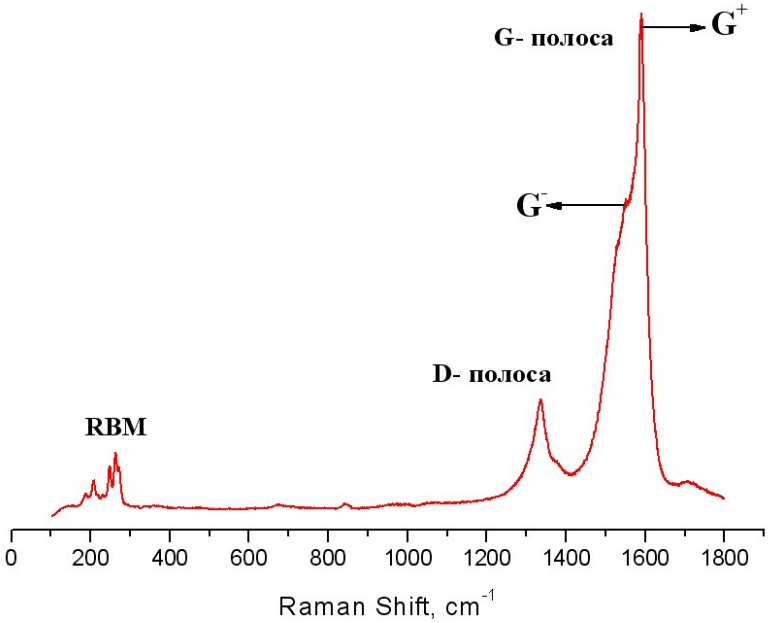


Рис.1 Пример спектра комбинационного рассеяния света ОУНТ.

В-третьих, D-полоса. Наличие данной области в спектре КРС указывает на присутствие определенных дефектов в нанотрубках. Эти дефекты могут быть вызваны как несовершенствами решетки нанотрубки, так и наличием примесей [4].

Наиболее важным параметром спектра КРС, применяемым при анализе структуры УНТ, является соотношение интенсивностей G и D-полосы (I_G/I_D). Чем больше значение I_G/I_D, тем менее структура УНТ дефектна. При этом в качестве дефектов в данном случае рассматривается суммарный эффект от примесей и самих дефектов структуры нанотрубок.

Целью данной работы является получение новых знаний о влиянии различных окислительных сред, которые применяются при термохимической обработке, на структурные свойства УНТ.

В качестве исходных образцов использованы одностенные УНТ (ОУНТ) компании OCSiAl. Процесс термохимической обработки образцов нанотрубок осуществлялся жидкофазным окислением в различных окислителях с применением ультразвуковой ванны в течение 1,5 часов при температуре 70 ^oC при ультразвуковом воздействии, после чего окисленные нанотрубки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и высушивали путем выпаривания остатков жидкости. Химические реактивы, использованные в работе, производства компании «Merc» категории «ХЧ».

Таблице 1. Представлены наименования образцов, с описанием состава окислителей.

№ образца	*Способ обработки*
1	*Исходные ОУНТ*
2	*Обработка в концентрированной HNO_3*
3	*Обработка в растворе H_2O:H_2SO_4:HNO_3 в соотношении 7:3:1*
4	*Обработка в растворе HNO_3:H_2O_2 в соотношении 1:1*
5	*Обработка в растворе HNO_3:HCl в соотношении 1:3*
6	*Обработка в растворе HCl:H_2O_2 в соотношении 1:1*
7	*Обработка в растворе H_2SO_4: H_2O_2 в соотношении 1:1*
8	*Обработка в растворе H_2O:H_2SO_4:HNO_3 в соотношении 7:3:1*

Исследование образцов ОУНТ проводилось методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). КРС в образцах возбуждалось излучением лазера с длиной волны 532 нм, мощностью 150 мВт. Спектры рассеяния регистрировались при комнатной температуре в геометрии "на отражение" на спектрометре ДФС-52 в режиме счета фотонов с шагом сканирования 1 $см^{-1}$.

На рисунке 2 представлен спектр КРС для исходного образца ОУНТ.

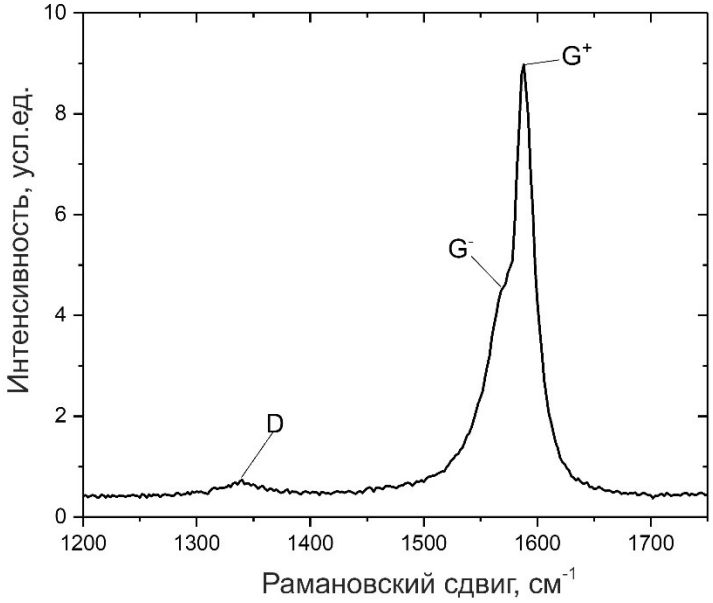


Рис.2 Спектр комбинационного рассеяния света исходного образца ОУНТ.

На спектре КРС исходного образца наблюдается 2 пика, соответствующих дезориентированной (D-полоса в области 1320-1350 $см^{-1}$) и ориентированной фазам (G-полоса в области 1540-1590 $см^{-1}$). Также наблюдается расщепление G-полосы на G^+ и G^-.

Ниже представлены спектры КРС исходного и окисленных образцов ОУНТ с 1-го по 8-й образец сверху вниз соответственно.

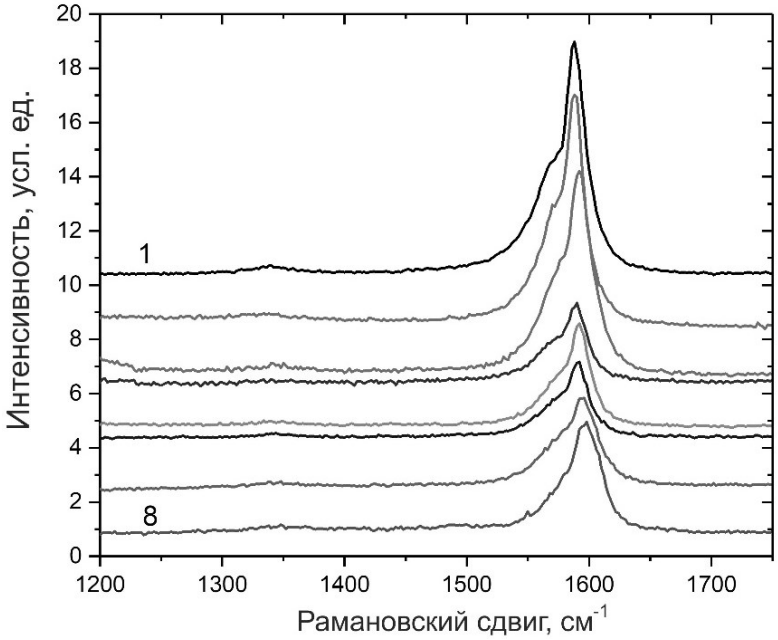


Рис.3 Спектры комбинационного рассеяния света для исходного и окисленных образцов ОУНТ (с 1-го по 8-й образец).

Для определения структурных изменений в образцах, происходящих в результате воздействия окислительных сред, производился расчет соотношений интенсивностей для D и G полос каждого образца. На рисунке 5 представлена гистограмма соотношений интенсивностей для D и G полос каждого образца. Из гистограммы видно, что наибольшее значение I_G/I_D, соответствует исходному образцу ОУНТ. Окислительная обработка приводит к снижению соотношения интенсивностей. Так же можно выделить образец №4, в котором окислительная среда оказала наибольшее воздействие на структуру нанотрубок.

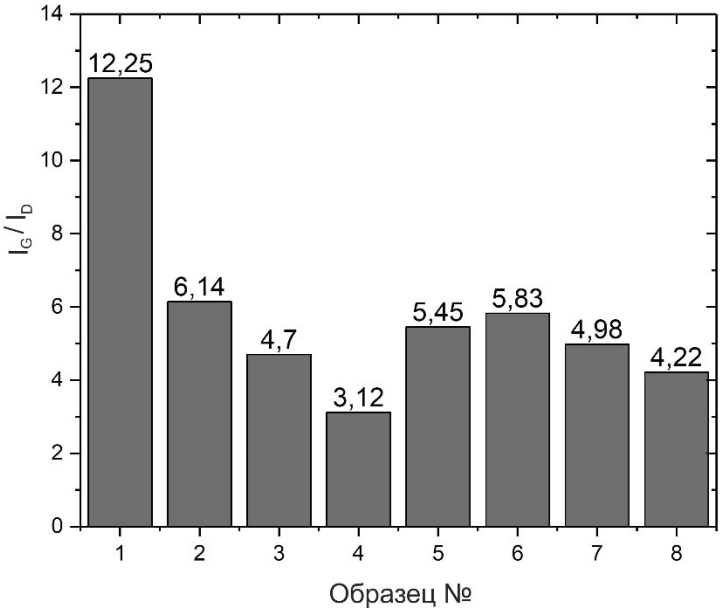


Рис.4 Гистограмма соотношений интенсивностей для D и G-полосы образцов.

Снижение соотношения I_G/I_D в окисленных образцах может быть обусловлено возникновением дефектов структуры нанотрубок, что приводит к увеличению интенсивности D-полосы и снижению G-полосы, при этом ожидается их функционализация (прикрепление функциональных групп в местах дефектов). В процессе

окисления происходят также и деструктивные процессы, что может приводить к полному или частичному разрушению структуры УНТ.

Таким образом, в работе исследовано влияние термохимической обработки на структурные свойства одностенных углеродных нанотрубок и показана зависимость степени структурных изменений в ОУНТ от типа окислительной среды.

Работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-48-160021 р_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. 1 Ciobotaru, C.C. Single-wall carbon nanotubes purification and oxidation [Text] / C.C. Ciobotaru, C.M. Damian, H. Iovu, //U.P.B. SCI. Bull., Series B. 2013. Vol. 75(2).P. 55-66.
2. 2 A highly selective, one-pot purification method for single-walled carbon nanotubes [Text] / Y. Wang, H. Shan, R. H. Hauge, et al. // J. Phys. Chem. B Lett. 2007. Vol. 111(6). P. 1249-1252.
3. 3 Кислотная активация углеродных нанотрубок [Текст] / Е.В. Алексашина, С.В. Мищенко, Н.В. Соцкая, и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009 Том 11, №2. С. 101-105.
4. 4 Тимофеев, О.С. Комбинационное рассеяние унт, полученных различными методами [Текст] / О.С. Тимофеев, Н.Г. Чеченин // Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва, Россия, 21-22 ноября 2011,Москва: НИИЯФ МГУ, 2011. С. 118.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ NA-NI – 3Х-РЯДНЫХ ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF TRIPLE-RIBBON-CHAIN NA-NI HYDROSILICATES

Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н., Мануков А.А., Масленникова Т.П.
Gatina E.N., Pivovarova L..N., Manukov A.A., PhD Maslennikova T.P.
Россия, ФГБУ Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (ИХС РАН),
e-mail gatina.en@iscras.ru

В природе известны силикаты, содержащие в своей структуре одномерные цепочки и ленты из кремнийкислородных тетраэдров, соединенные общими вершинами в бесконечные ряды (так называемые – трехрядные гидросиликаты). Данная структура уникальна и получить ее в лабораторных условиях важная задача для исследователей. Известны работы по получению Mg-Ni гидросиликатов и германатов с ленточно-цепочечной структурой в гидротермальных условиях [1]. Эффективность гидротермального синтеза была доказана для получения силикатов с полирядными анионными группировками. Впервые никельсодержащие волокна были получены в гидротермальном процессе в виде Na – Ni-амфибола состава $Na_2Ni_6Si_8O_{22}(OH)_2$, являющегося химически устойчивыми по отношению к кислотам и щелочам [2]. Ранее был исследован процесс образования волокнистого никельсодержащего гидросиликата с трехрядной ленточно-цепочечной структурой путем преобразования слоистого гидросиликата-талька $Na_2(Mg,Ni)_4Si_6O_{16}(OH)_2$ при увеличении темепературы от 300 до 500 °С. В полученном образце гидросиликата наблюдается неограниченный ряд изоморфных замещений магния на никель [3].

Целью данной работы является синтез волокон состава $Na_2Ni_4Si_6O_{16}(OH)_2$ в гидротермальных условиях.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали химические реактивы $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ (имп.), $Na_2Si_3{\cdot}5H_2O$ («ч»), SiO_2 (силикагель КСМГ). Синтез и исследование кинетики образования Ni-трехрядных гидросиликатов были осуществлены при повышенных давлениях 70 - 90 МПа, вариации температуры 300-500 °С в среде 1-2 мас. % NaOH и продолжительности 24-48 ч. После гидротермальной обработки полученные

продукты синтеза извлекали из автоклава, промывали до нейтральной реакции и высушивали в сушильном шкафу при 110 °С. Все образцы были исследованы методами РФА, ПЭМ и ИК-спектроскопии.Термическая устойчивость полученных наночастиц исследовалась при нагреве до 1000 °С с помощью диференциально-сканирующей колориметрии (ДСК).

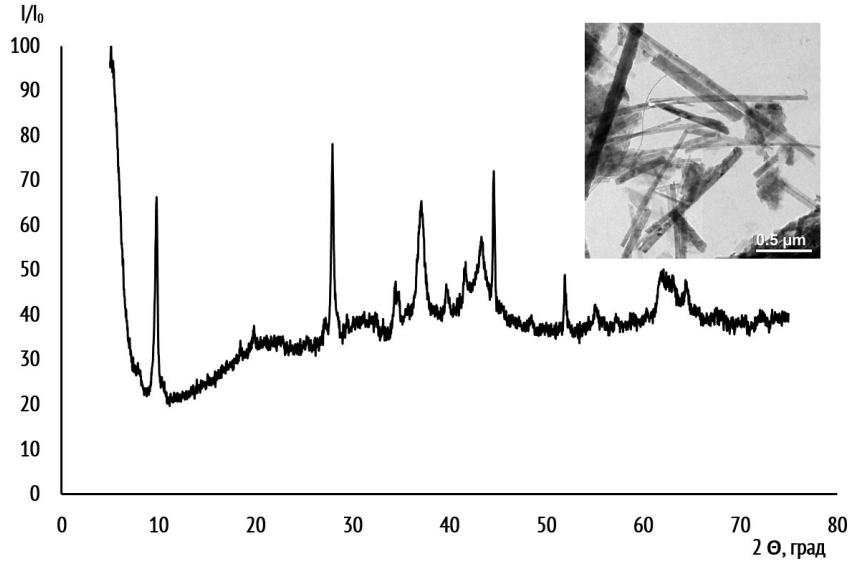


Рис. 1 РФА и ПЭМ образца Na-Ni-трехрядного гидросиликата состава $Na_2Ni_4Si_6O_{16}(OH)_2$, полученного гидротермальным синтезом.

По данным РФА и ПЭМ (рис. 1) установлено, что конечный продукт по фазовому составу принадлежит Na-Ni-гидросиликату с трехрядной ленточно-цепочечной структурой, имеющий волокнистую лентовидную морфологию. ИК-спектры показывают наличие основных областей частот Ni-O-H, Si-O и O-H, принадлежащих структуре Ni-гидросиликата. На микрофотографиях представлены как отдельные довольно длинные волокна длиной более 1 мкм и толщиной 10-70 нм, так и большое количество переплетенных гидросиликатных масс из мельчайших волокон.

Ниже представлены кривые ДСК+ТГ образца Na-Ni-гидросиликата с трехрядной ленточно-цепочечной структурой. По результатам комплексного термического анализа обнаружено, что в интервале 50-320 °С волокна теряют воду с поверхности (экзоэффект 97 °С), после которого устанавливается некоторое равновесие. При 600 °С начинается дегидратация образца, то есть потеря ОН-групп из струтуры, сопровождаемая экзотермическим эффектом при 860 °С и более явной потерей массы нановолокон. За весь процесс термического анализа исследуемый образец потерял всего 4,5 % от общей массы. Два «размытых» эндомаксимума при температуре 759 и 975 °С не имеют четкой локализации.

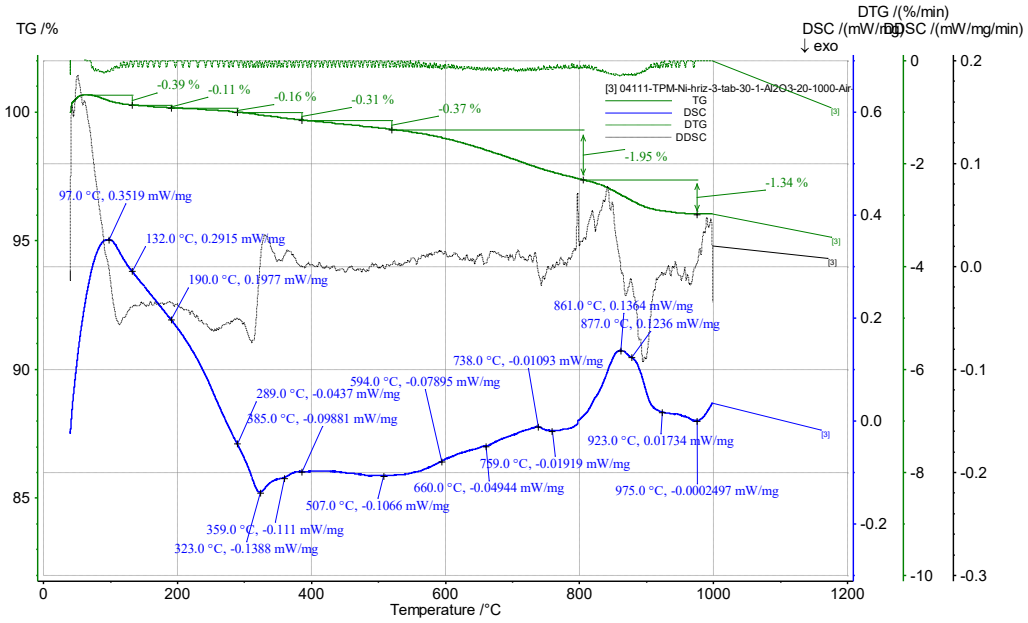


Рис.2 Кривые ДСК и ТГ нагрева Na-Ni-трехрядного гидросиликата состава $Na_2Ni_4Si_6O_{16}(OH)_2$, полученного гидротермальным синтезом.

Таким образом, в гидротермальных условиях был синтезирован Na-Ni-3хрядный гидросиликат и исследована кинетика его образования. Установлено, что оптимальными условиями для синтеза данного волокнистого гидросиликата являются температура 500 °C и концентрация 1.5 масс. % NaOH.

Исследуемый Na-Ni-3хрядный гидросиликат был опробован в составе новых полимер-неорганических композитов на основе ароматических полиамидоимидов [4].

Автор выражает благодарность за помощь в проведении ДСК к.т.н. В.Л. Уголкова (ИХС РАН).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Макарова, Т.А., Пивоварова, Л.Н., Романов, Д.П., Гребенщиков, Р.Г., Сиповский, Д.П. Гидротермальный синтез волокнистых силикатов и германатов состава $Na_2Mg_4(Si,Ge)_6O_{16}(OH)_2$ с трехрядной ленточно-цепочечной структурой // ЖПХ. 1982. № 11. С. 2562-2566.
2. Федосеев, А.Д., Макарова, Т.А., Пивоварова, Л.Н. Гидротермальный синтез волокнистого никелевого амфибола и его некоторые свойства // Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 5. С. 796-797.
3. Макарова, Т.А., Пивоварова, Л.Н., Романов, Д.П. Образование волокнистых никельсодержащих силикатов в области 300-500°C // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2570-2574.
4. Kononova, S.V., Gubanova, G.N., Korytkova, E.N., Sapegin, D.A., Setnikova, K., Petrychovych, R., Uchytil, P. Potymer Nanocomposite Membranes // Applied Sciences. 2018. 8(7): 1181.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФЕНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ НИТРИДА БОРА: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
INTERACTION BETWEEN GRAPHENE AND BORN NITRIDE SURFACE: QUANTUM-MECHANICAL SIMULATION

Гвоздовский Д.Ч., Баранова М.С., Скачкова В.А., Стемпицкий В.Р.
Hvazdouski D.C., Baranava M.S., Skachkova V.A., Stempitsky V.R.
Республика Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, gvozdovsky@bsuir.by

Неоднородность пространственного заряда в графене, возникающая из-за особенностей структуры поверхности подложки, приводит к деградации электронных свойств графена. Взаимодействие атомов углерода

с атомами поверхности подложки определяется энергией связи. Существенным фактором является расположение атомов углерода относительно приповерхностных атомов подложки.

Актуальной задачей является моделирование воздействия различных подложек на электронные свойства графена с целью выбора материала подложки обеспечивающего необходимые структурные и электронные свойства графена, его адсорбцию и, следовательно, эффективное применение графена в качестве материала элементов приборов микро-, нано-, оптоэлектроники, а также спинтроники и солнечной энергетики.

Нитрид бора в комплексе с высокими показателями огнеупорности, термостойкости и химической инертности, является материалом который применяется в полупроводниковом и электровакуумном приборостроении.

Общепринято рассматривать гексагональную, кубическую и вюрцитоподобную структурные модификации нитрида бора. Все они являются широкозонными полупроводниками. Наибольшую ширину запрещенной зоны имеет кубический нитрид бора 6,1 – 6,4 эВ. У вюрцитоподобного нитрида бора, по литературным данным, ширина запрещенной зоны лежит в пределах 4,5 – 5,5 эВ, а у гексагонального от 4,0 до 5,8 эВ [1]. Разброс величины запрещенной зоны, по-видимому, обусловлен различием методов получения образцов [1, 2].

Гексагональный или графитоподобный нитрид бора (h-BN), наиболее стабильная модификация BN при нормальных условиях, представляет большой интерес, поскольку является аналогом графита. Гексагональный нитрид бора (пространственная группа – $P6_3/mmc$) имеет слоистую структуру, подобную графиту. Внутри каждого слоя атомы бора и азота связаны сильными ковалентными связями, тогда как слои удерживаются между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Длина связи B–N равна 1,446 Å. Расположение атомов бора над атомами азота отражает полярность связей B–N.

Благодаря малому расхождению постоянных решеток графена и h-BN (~ 0,79 %) подготовленная поверхность гексагонального нитрида бора отлично подходит для использования в графеновой электронике в качестве подложки. Кроме этого, материал целесообразно применять в роли барьерного слоя, который будет расположен между слоями графена, через который туннелируют заряженные частицы.

Расчеты периодических структур выполнялись на основании теории функционала плотности (DFT) [3], реализованной в VASP [4]. Электронные волновые функции учитывались с помощью базисного набора проекционных присоединенных волн (PAW). Для описания внешних электронных оболочек использовались конфигурации валентных электронов $[He]\ 2s^2 2p^1$, $[He]\ 2s^2 2p^2$ и $[He]\ 2s^2 2p^3$ для атомов бора, углерода и азота соответственно. Спроектированы суперячейки системы «графен/h-BN», в которых представлены различные варианты расположения графена относительно положения атомов h-BN подложки. На рисунке 1 представлены варианты расположения атомов углерода графена относительно положения приповерхностных атомов подложки h-BN.

Для устранения влияния волновых функций друг на друга из-за особенностей реализации квантово-механических расчетов в программном комплексе (трансляции ячеек) в суперячейках создан вакуумный слой толщиной 15 Å вдоль кристаллографического направления *Z*. Самосогласованные расчеты выполнялись с помощью метода тетраэдра. Интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке *k*-точек 7×7×1. Значение энергии обрезания – 520 эВ. Расчеты проводились без учета спиновой поляризации.

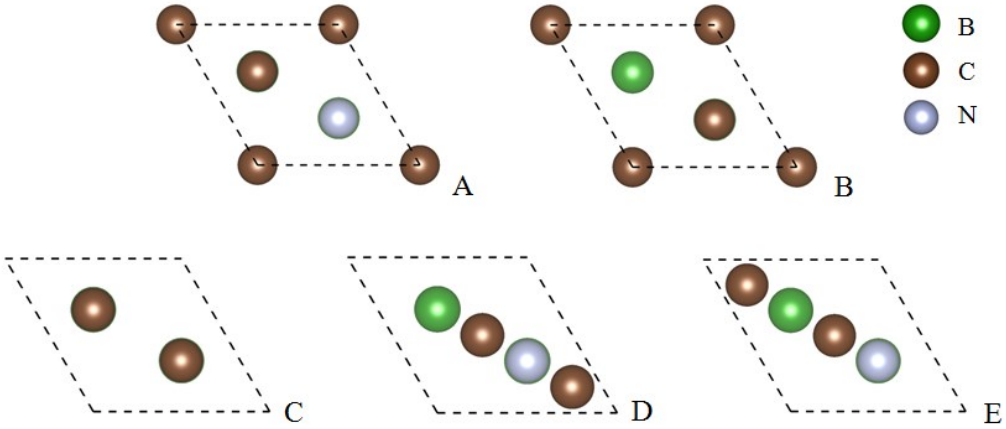


Рис.1 Различные варианты положения атомов углерода графена на поверхности подложки h-BN.

Для определения степени влияния поверхности подложки на структурные и электронные свойства графена рассмотрены механизмы взаимодействия адсорбента (подложка) с адсорбатом (графен).

Различают два вида адсорбции – физическая и химическая адсорбция. При химической адсорбции образующиеся связи по природе и прочности близки к химическим связям. Они могут быть ковалентными, ионными, координационными. При этом образуются поверхностные соединения. Энергия хемосорбции составляет ~ 100 – 400 кДж/моль.

При физической адсорбции природа связи обусловлена в основном Ван-дер-Ваальсовыми (дисперсионными) силами взаимодействия адсорбанта и адсорбента или другими физическими взаимодействиями. Эти силы невелики и поэтому энергия физической адсорбции составляет ~ 5 – 40 кДж/моль. Процесс физосорбции обратимый. Физосорбцию можно наблюдать только в отсутствие хемосорбции и при достаточно низких температурах [5].

Для количественной оценки положения атомов листа графена на поверхности подложки рассчитана энергия адсорбции:

$$E_{ads} = \frac{E_{total} - (E_{gr} + E_{surf})}{n} \cdot k,$$

где E_{total} – полная энергия суперячейки «графен/подложка», эВ

E_{gr} – полная энергия суперячейки графена, эВ

E_{surf} – полная энергия суперячейки подложки, эВ

k = 96,49 – коэффициент для перевода «эВ» в «кДж/моль»

n – число атомов углерода в суперячейке графена.

Взаимодействие адсорбирующихся молекул с электронами твердого тела при физической адсорбции оказывается слабым, с сохранением «индивидуальности» адсорбированных частиц. При этом действие твердого тела на адсорбируемые молекулы рассматривается как слабое возмущение, адсорбент и адсорбированные молекулы трактуются как независимые системы. При химической адсорбции твердое тело и адсорбированное вещество должны образовывать единую квантово-механическую систему. Отсюда можно ожидать изменения электропроводности твердого тела в результате химической, но не физической адсорбции. При физадсорбции происходит незначительное изменение электронных состояний адсорбанта и подложки. При хемосорбции происходят значительные изменения электронной структуры всей системы. Таким образом, необходимым критерием является оценка зарядовой плотности на границе системы «графен/подложка».

На рисунке 2 представлена зависимость полной энергий системы «графен/h-BN» от расстояния между слоем графена и поверхностью подложки из нитрида бора. Из рисунка 2 видно, что наиболее стабильным и

энергетически выгодным является вариант «A» положения атомов углерода графена на поверхности подложки h-BN. Дальнейшие расчеты выполнялись только для данного варианта.

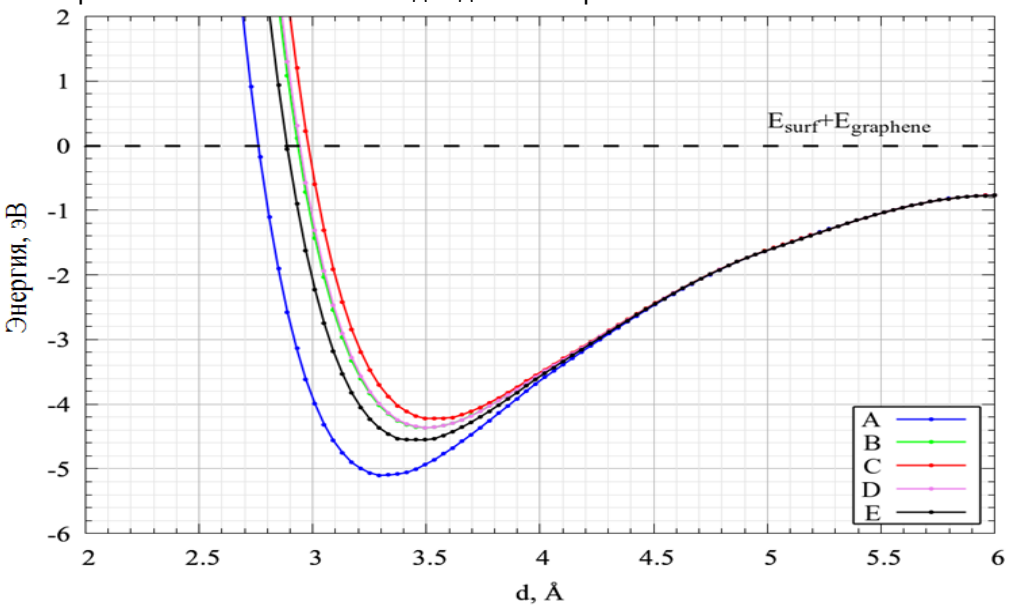


Рис.2 Зависимость полной энергий системы «графен/ h-BN» от расстояния между слоем графена и поверхностью подложки из нитрида бора.

Величина энергии адсорбции атомов углерода на подложке гексагонального нитрида бора не превышает 5,2 кДж/моль. После нахождения расстояния между слоем графена и поверхностью нитрида бора проведена дополнительная оптимизация структуры системы «графен/h-BN». Установлено, что монослой графена находится на расстоянии 3,28 Å от поверхности подложки из h-BN. Такие численные значения энергии адсорбции (5,2 кДж/моль) и расстояния между слоями (3,28 Å) соответствуют значениям слабой физической адсорбции графена на поверхности h-BN подложки.

На рисунке .3 показана плотность распределения заряда в графене, расположенного на подложке из нитрида бора. Из рисунка 3 видно, что для графена находящегося на поверхности подложки из нитрида бора характерно равномерное распределение заряда (такое же, как и для квазисвободного графена). Установлено, что подложка нитрида бора не оказывает влияния на электронные свойства графена и может выступать в качестве основной полупроводниковой подложки для применения в графеновой электроники.

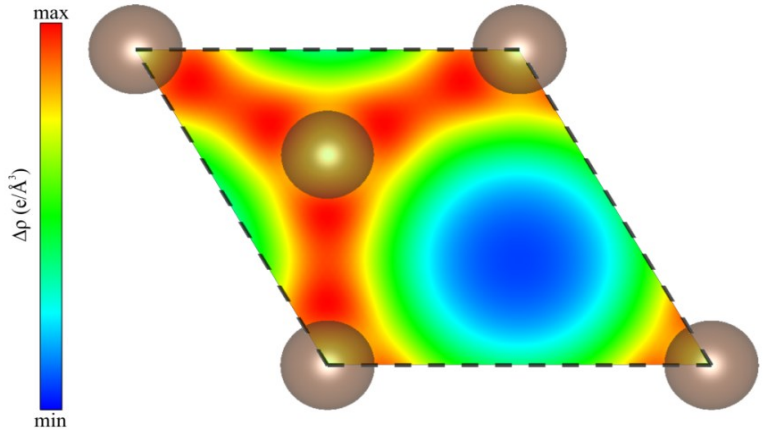


Рис.3 Распределение заряда в графене на подложке из нитрида бора.

На рисунке 4 приведена плотность электронных состояний для системы «графен/h-BN». Линией синего цвета показана дисперсия электронных состояний для атомов азота, линией красного цвета – для атомов углерода, а зеленого – для атомов бора. Как видно из рисунка 4 в диапазоне энергий от -1,46 до 3,12 эВ

образуется энергетический барьер для электронов, принадлежащих атомам бора. В диапазоне энергий от -0,93 до 3,18 эВ образуется энергетический барьер для электронов, принадлежащих атомам азота. Показано, что в диапазоне энергий от -0,93 до 3,12 эВ в переносе носителей заряда участвуют только электроны, принадлежащие атомам углерода, которые и образуют монослой графена в системе «графен/h-BN».

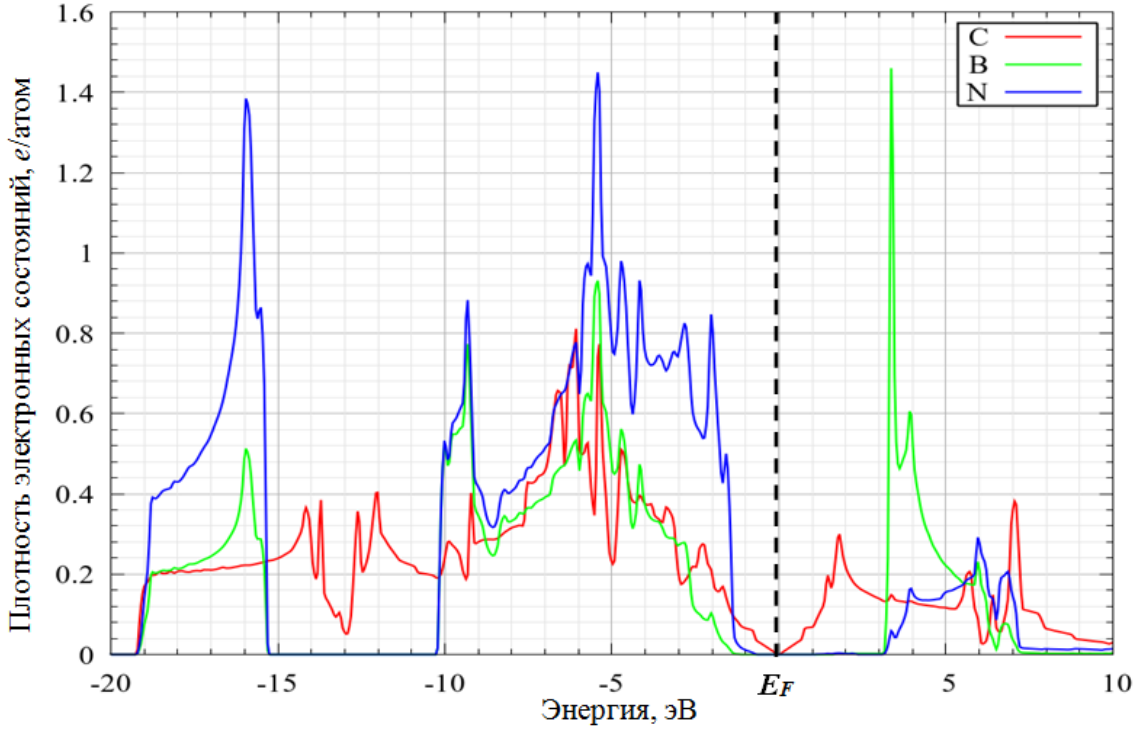


Рис.4 Плотность электронных состояний для системы «графен/h-BN».

На рисунке 5 приведена зонная диаграмма системы «графен/h-BN». Расположение энергетических состояний, соответствующих атомам графена, во многом остается неизменным, в частности расположение и форма sigma- и pi-зон, ответственных за проводимость. Однако некоторые изменения электронных состояний графена под действием подложки наблюдаются в непосредственной близости уровня Ферми. Основное влияние подложки нитрида бора, оказываемое на энергетический спектр графена, заключается в появлении зазора между связывающей и антисвязывающей π-зонами графена шириной 90 мэВ. Энергетический спектр графена в интервале энергий от -1,6 до 0,7 эВ и вблизи уровня Ферми остается линейным. Следует также отметить, что уровень Ферми располагается ровно по центру между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны в появившейся запрещенной зоне графена, что указывает на незначительное перераспределение заряда графена с подложкой, или отсутствие перераспределения заряда.

Учитывая численные значения энергии адсорбции графена на поверхности подложки из нитрида бора (5,2 кДж/моль) и расстояния между слоем графена и поверхностью подложки (3,28 Å), а также отсутствие переноса заряда с атомов углерода на подложку, для системы «графен/h-BN» характерен механизм слабой физической адсорбции графена на поверхности нитрида бора. Связь графена с подложкой существует посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса.

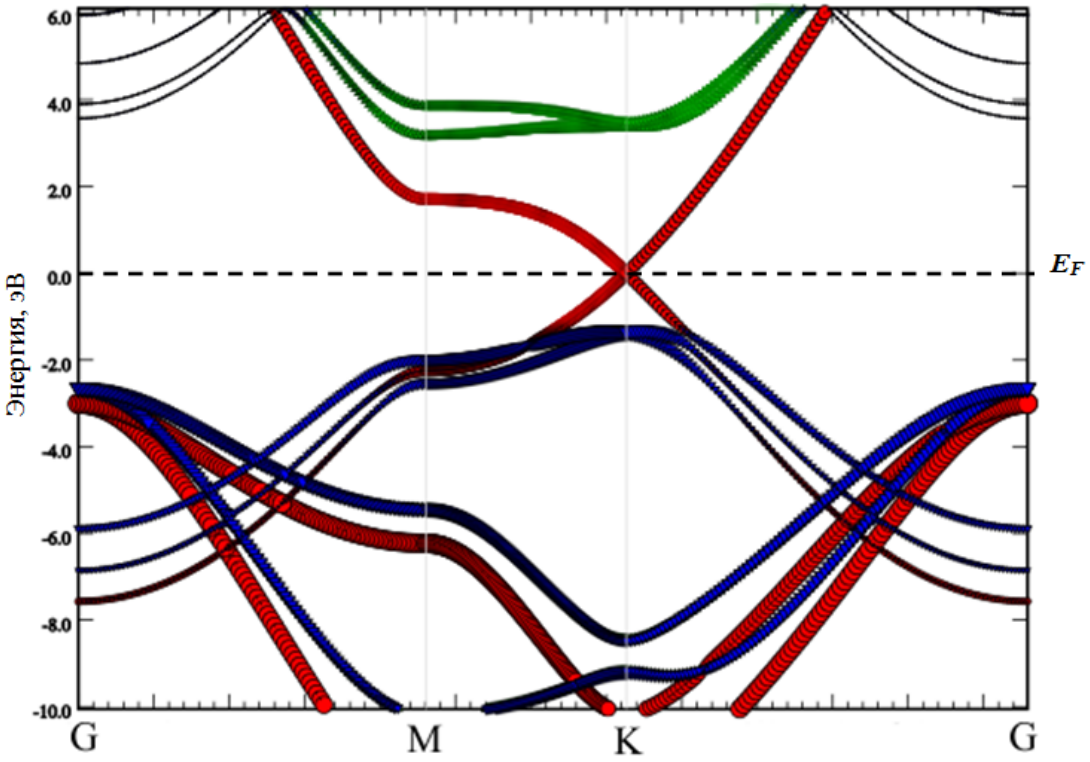


Рис.5 Зонная диаграмма системы «графен/h-BN».

Результаты моделирования системы «графен/h-BN» указывают на эффективность применения гексагонального нитрида бора в качестве основной полупроводниковой подложки, которая не оказывает влияния на электронные и структурные свойства адсорбированного графена. Установлено, что энергия адсорбции графена составляет 5,2 кДж/моль, расстояние между слоем графена и поверхностью подложки – 3,28 Å, закон дисперсии энергетических состояний электронов графена имеет линейный характер в интервале энергий от -1,6 до 0,7 эВ и вблизи уровня Ферми, для системы «графен/h-BN» характерно отсутствие переноса заряда с атомов углерода графена на подложку.

Работа проводилась в рамках задания гранта 3.02 Государственной программы научных исследований «Конвергенция – 2020».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pouchand J.J., Alterovitz S.A. Synthesis and Properties of Boron Nitride (Switzerland: Trans Tech Publications Ltd., 1990).
2. Wu J., Wei-Qiang Han, Walukiewicz W., Ager J.W., Shan W. PaperLBNL-54367 (Lawrence Berkeley National Laboratory, 2004).
3. Parr, R.G. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules / R.G. Parr, W. Yang // Oxford University Press. – 1989. – P. 352.
4. Kresse, G. VASP the GUIDE: tutorial / G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller // Computational Materials Physics, Universität Wien. – 2016. – P. 238.
5. Оура, К. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин и др. // М.: Наука. – 2006. – 490 с.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ P_2O_5 И ФТОРИД-ИОНОВ, АКТИВИРОВАННЫХ AGI И ИОНАМИ ER^{3+} ИЛИ CE^{3+}

OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON SILICATE POROUS GLASSES DOPED WITH AGI AND IONS ER^{3+} OR CE^{3+}

Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.
Girsova M.A., Anfimova I.N., Kurilenko L.N.
Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, girsovamarina@rambler.ru

В данной работе рассматриваются композиционные материалы, легированные иодидом серебра в присутствии или без сенсибилизатора (эрбий или церий), синтез которых был выполнен путем двухстадийной пропитки пористых стекол (ПС), полученных из двухфазных стекол согласно процедуре [1, 2]. В отличие от предыдущих работ [1-3], где синтезированные композиты были получены или на базе матриц из ПС 8В-НТ, или/и содержали смешанную фазу галогенидов серебра, здесь будут рассмотрены композиты (на базе матриц из ПС НФФ) с одним типом галогенида (иодид) серебра и сенсибилизатора. Вторую пропитку проводили в растворах с одним галогенидом (0.2 М или 0.6 М KI) в условиях согласно [1].

По данным химического анализа базовые ПС НФФ содержат, мас. %: 0.55 Na_2O, 6.85 B_2O_3, 92.56 SiO_2, 0.04 |F|, ⩽ 0.01 P_2O_5 [3, 4]. Обозначение синтезированных образцов: 100 Ag, 100Ag/10Er, 100Ag/10Ce – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро [1, 2]. Во всех композиционных материалах (на базе ПС НФФ), легированных иодидом серебра в присутствии/без сенсибилизатора (эрбий/церий), было определено содержание серебра и щелочных металлов, мас. %: (0.41–0.72) Na_2O, (0.07–2.14) K_2O, (0.12–0.77) Ag_2O методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series. По данным химического анализа одна из серий синтезированных образцов (100 Ag-I) имела состав, мас. %: 0.43 Na_2O, 0.07 K_2O, 6.19 B_2O_3, 93.19 SiO_2, 0.12 Ag_2O. Содержание Ce_2O_3, Er_2O_3, |I|, |F| и P_2O_5 в композитах не определяли.

В работе были исследованы оптические свойства ПС и композитов. Исследованы зависимости оптической плотности (спектрофотометр СФ-2000, спектральный диапазон 190–1100 нм) композитов в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки (Т = 120, 400, 500 °С). Анализ спектров показал, что существенное влияние на оптические свойства композиционных материалов (в зависимости от состава и температуры) оказывает сенсибилизатор (Er^{3+} или Ce^{3+}). В тоже время было установлено, что пропитка образцов в 0.2 М KI растворе более предпочтительна, чем в 0.6 М KI растворе.

Авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т. Г. Костыреву, Л. Ф. Дикую, Л. А. Доронину, Е.А. Семенову за проведение химического анализа стекол.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (тема № 0097-2015-0021).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Полякова И.Г., Костырева Т.Г., Куриленко Л.Н., Семенова Е.А., Арсентьев М.Ю., Антропова Т.В. Синтез и исследование фотохромных высококремнеземных нанокомпозитных материалов на основе пористых стекол с галогенидами серебра // Сборник материалов научной конференции. «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 4–5 марта 2016 г.). СПб.: Изд-во «ЛЕМА», 2016. С. 36–39.
2. Гирсова М.А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута. Автореф. канд. дис. СПб., 2015. 22 с.

3. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Спектрально-оптические свойства серебросодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол // Сборник тезисов международной конференции «Стекло: наука и практика» GlasSP2017 (Санкт-Петербург, 6–8 июня 2017 г.). – СПб.: ООО «Издательство "ЛЕМА"», 2017. – С. 65–66. (Girsova M.A., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Antropova T.V. Spectral-optical properties of silver-containing composite materials based on silicate porous glasses // Book of Abstracts GlasSP2017 (St. Petersburg, 6–8 June 2017)).
4. Girsova M.A., Golovina G.F., Anfimova I.N. , Arsent'ev M.Yu., Antropova T.V. Structural and spectral properties of the silver-containing high-silica glasses // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 741, article 012144. DOI:10.1088/1742-6596/741/1/012144.
5. Гирсова М.А., Головина Г.Ф. Исследование висмут-содержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии // Физика и химия стекла. – 2018. – Т. 44. – В печати.

ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ НАНОКОМПОЗИТА FE_3O_4/C
EFFECTIVE WATER TREATMENT WITH THE USE OF FE_3O_4/C NANOCOMPOSITE

Годаев Б.С., Козлов В.В., Коровушкин В.В.
Godaev B.S., Kozlov V.V., Korovushkin V.V.
Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», bsgodaev@gmail.com

В настоящее время в качестве решения экологических проблем, связанных с очисткой воды, в основном используют углеродные материалы, которые, исчерпывая свои сорбционные емкости, не годятся для дальнейшего использования и соответственно утилизируются. Поэтому целью данной работы было создание многофункционального нанокомпозита Fe_3O_4/C на основе $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и полиакрилонитрила (ПАН) для удаления различного вида загрязнений из воды (тяжелые металлы [1], микробное [2] и медикаментозное [3] загрязнения).

Приготовлены растворы ПАН в диметилформамиде (ДМФА), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ с ПАН в ДМФА различных концентраций для получения первоначально пленок, а далее проводился процесс отжига вплоть до 400 ^oC с варьированием его времени и температуры в печи резистивного нагрева на воздухе.

При анализе и сравнении УФ-спектров растворов выявлены характерные полосы УФ-поглощения: λ_1=270 нм, λ_2=296 нм, отвечающие соответственно за электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ для групп C≡N в ПАН, за взаимодействие групп C≡N ПАН с ДМФА с последующим образованием комплексных соединений, а также полоса λ_3=366 нм, иллюстрирующая присутствие Fe, дальнейшее взаимодействие которого с C≡N подтверждают ИК-спектры пленок $FeCl_2 \cdot 4H_2O$/ПАН наличием полосы ν=1590 $см^{-1}$ и увеличением фона в длинноволновой области спектра. Более того, происходит смещение ИК-полос ν=1070, 2242, 1590 $см^{-1}$ в ν=1060, 2214, 1538 $см^{-1}$ с увеличением температуры пиролиза пленки, что говорит о взаимодействии Fe и C≡N групп. Увеличение температуры термообработки «сглаживает» спектр и уменьшает теплоту ΔH на ДСК-кривых, что является признаком трансформации ПАН в углеродную матрицу для будущих наночастиц Fe_3O_4.

На ИК-спектрах пленки $FeCl_2 \cdot 4H_2O$/ПАН были отмечены интенсивные пики в области ν=1358, 1645 $см^{-1}$, свидетельствующие о присутствии амидных групп ДМФА, уменьшение и последующее исчезновение которых происходит при нагревании до 120 ^0C, что в свою очередь подтверждается методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) посредством уменьшения эндотермической области (до 170 ^oC).

Мессбауэровская спектроскопия и рентгенофазовый анализ (РФА) показали фазу магнетита при 400 ºС с содержанием 35 %, что также определило температуру и время синтеза нанокомпозита. РФА показал узкое распределение размеров наночастиц Fe_3O_4 со средним размером около 10 нм.

Построены интегральные кривые сорбции Cu^{2+} из водного раствора нанокомпозитом Fe_3O_4/C, емкость которого составляет 131 мг/г после 24,5 часов. Выявлены лимитирующие сорбционные факторы, и рассмотрены модели сорбции для данного нанокомпозита.

Таким образом, нанокомпозит Fe_3O_4/C на основе $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ и ПАН был успешно синтезирован. Продемонстрированы основные этапы синтеза, поведение системы при изменении внешних условий, а также сорбционные характеристики при очистке воды от Cu^{2+} с помощью УФ- и ИК- спектроскопий, дифференциальной сканирующей калориметрии, Мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Malik H., Qureshi U. A., Muqeet M., et al. Removal of lead from aqueous solution using polyacrylonitrile/magnetite nanofibers // Environ Sci Pollut Res. – 2017. – P. 1-8.
2. Mukherjee M., De S. // Environmental Science: Water Research & Technology. – 2015. – № 1. – P. 204-217.
3. Bao X., Qiang Z., Chang J.-H., et al. // Journal of Environmental Sciences. – 2014. – V. 26. – № 5. – P. 962-9693

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ
PROPERTIES AND STRUCTURE OF MATERIALS ON THE BASIS OF DI- (2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATES OF LANTHANOIDS

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

Golubina E.N., Kizim N.F.

Россия, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Elena-Golubina@mail.ru, nphk@mail.ru

Одним из перспективных исследований в нанохимии является исследование свойств всевозможных «умных» материалов (наноматериалов). Благодаря специфическим свойствам такие материалы превосходят «обычные» материалы по многим свойствам, например, прочности (в 1,5-2 раза больше чем у обычного), твердости (в 50-70 раз выше), стойкости (в 10-12 раз выше) [1]. Вместе с тем у таких материалов меньше плотность, они являются сверхлегкими. К настоящему времени разработано много методов получения наноматериалов. Это обусловлено разнообразием состава и свойств наноматериалов [1]. Широко используемым является метод «снизу-вверх», идея которого использована авторами при межфазном синтезе материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов.

При контакте двух несмешивающихся жидкостей в одной из которой находится соль редкоземельного элемента, а другая представляет собой раствор ди-(2-этилгекил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом растворителе в переходной области протекает химическая реакция. Ввиду протекания процессов коагуляции и полимеризации с течением времени имеет место укрупнение агрегатов. Образующийся материал на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в зависимости он начальных условий проведения процесса может либо накапливаться в переходной области, либо седиментировать на дно экспериментальной ячейки. Поскольку межфазные образования возникают из наночастиц, они могут обладать особыми свойствами. Поэтому представляет теоретический и практический интерес изучение их свойств.

Образующиеся межфазные взвеси в составе которых лантаноидная соль ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, имеют хорошую адгезионную способность и могут быть легко извлечены из переходной области, например, с помощью металлической иглы.

На основании данных РФА и АСМ было установлено, что структура материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида является неоднородной, прослеживаются участки с аморфной и

конденсационной структурой. Наличие полимеров в составе межфазных образований было подтверждено ИК-спектрами, в которых наблюдаются полосы с частотами 1180 и 1090 $см^{-1}$, относящиеся соответственно к колебаниям валентных ассиметричных и симметричных мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах.

Свойства межфазных образований были определены по следующим методикам. Для измерения магнитной восприимчивости образец межфазных образований, помещали в магнитное поле соленоида и измеряли разность потенциалов (ЭДС) датчика Холла с использованием высокоомного микровольтметра. Калибровку проводили используя вещества с известной магнитной восприимчивостью. Для измерения электропроводности извлеченного фрагмента межфазных образований его помещали на платиновые электроды, подключенные к кондуктометру «Эксперт-002» и регистрировали данные персональным компьютером. «Нерабочие» части электродов были заключены в тефлоновые трубки. Электроды с пробой материала находились в стеклянной ячейке, закрытой крышкой. Температура плавления материала определена по обычной методике.

В таблице 1 представлено влияние природы извлекаемого элемента на свойства материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида. Температуры начала плавления материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов одинаковы и составляют 89^0C. Температура конца плавления приведена в таблице 1. Различие в температурах начала и конца плавления указывает на то, что в состав материала входит несколько солей и/или изменяется доля полимеров. Температуры плавления материала увеличиваются с повышение доли кристалличности и подтверждается данными РФА.

Таблица 1. Влияние природы РЗЭ на свойства материала в системе 0,1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

Ln(III)	*Температура конца плавления, ^{0}C*	*Электропро-водность, мкСм*	*Магнитная восприимчи-вость, $см^3$/моль*	*Плотность, г/$см^3$*	*Размер кристаллита, нм*	*Доля кристаллич-ности, %*
Pr(III)	*92*	*0,078*	*0,026*	*1,81 ± 0,05*	*35,3 ÷ 44,1*	*15,1*
Gd(III)	*92*	*0,125*	*0,029*	*2,05 ± 0,08*	*23,5 ÷ 27,2*	*19,2*
Ho(III)	*94*	*0,200*	*0,046*	*2,83 ± 0,09*	*21,0 ÷ 22,0*	*23,2*
Yb(III)	*95*	*0,232*	*0,051*	*2,92 ± 0,10*	*15,0 ÷ 15,8*	*25,4*

Электропроводность материала на основе лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, извлеченного из переходного слоя не велика, зависит от многих факторов и определяется изменением содержания воды в составе материала, что подтверждается изменением интенсивности поглощения в ИК-спектрах материала при 3480 $см^{-1}$ (рис. 1).

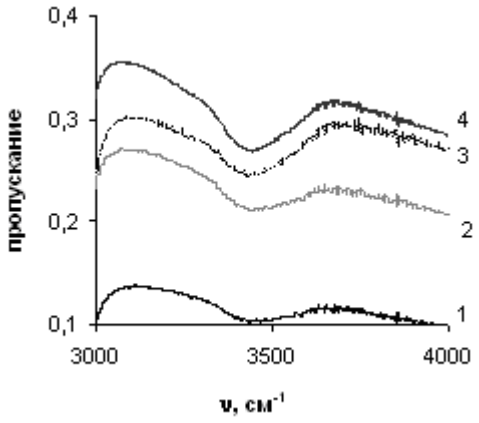


Рис. 1 ИК спектры материала на основе лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты: 1 – Pr(III), 2 – Eu(III), 3 – Gd(III), 4 – Ho(III), 5 – Yb(III).

Магнитные свойства материала на основе лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты обусловлены незаполненной 4f-подоболочкой ($4f^n5s^25p^65d^{0(1)}6s^2$, где n = 1-14), которая расположена глубоко внутри атома и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями $5s^2$, $5p^6$ и $5d^{0(1)}$. Орбитальный момент «замораживается» кристаллическим полем, т.е. его направление нельзя изменить внешним магнитным полем [2]. Возрастание числа 4f-электронов по мере перехода от лантана к лютецию обуславливает тенденцию к монотонному увеличению их магнитной восприимчивости [2], что и наблюдается на опыте (табл. 1).

Таким образом, материал на основе лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, самопроизвольно возникающий в переходной области системы жидкость/жидкость, обладает свойствами, зависящими в основном от природы лантаноида. Материал межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой подгруппы обладает более высокой плотностью, магнитной восприимчивостью, электропроводностью и имеет более высокую температуру плавления.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
2. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы – М.: Высш. шк., 1986. – 352 с.
3. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // Mendeleev Communication, 2018, V.28. № 1. P. 110-112.

УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЯМИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ
STABILITY OF NANOEMULSIONS STABILIZED MIXTURES OF NON-IONIC SURFACTANTS

Горбачевский О.С., Новопольцева Т.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

Gorbachevski O.S., Novopoltseva T.S., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, osgorbachevski@gmail.com

Наноэмульсии – это эмульсии, размер капель дисперсной фазы которых не превышает 100 нм. Такие эмульсии перспективны и активно исследуются для потенциального применения в косметической и фармакологической отраслях промышленности, в частности, как носители лекарственных веществ для направленной доставки в организм человека [1]. Для стабилизации наноэмульсий используются различные виды поверхностно-активных веществ (ПАВ). Для медицинского применения целесообразно использовать неионоргенные ПАВ, так как они менее токсичны для организма человека [2, 3].

В данной работе использовались следующие неионогенные ПАВ: Span 60, Span 80, Tween 60 и Tween 80. В качестве дисперсной фазы наноэмульсий использовалось углеводородное масло. Наноэмульсии получали методом температурной инверсии фаз [4]. Наноэмульсии были стабилизированы смесями ПАВ Tween 60/Span 80 и Tween 80/Span 60. Суммарная концентрация ПАВ во всех полученных наноэмульсиях составляла составляла 12,5 об. %, объемное соотношение Span 60/Tween 80 или Span 80/Tween 60 – 0,42. Концентрация углеводородного масла составляла 25 об.%. В качестве дисперсионной среды использовался 0,9 мас.% водный раствор NaCl.

На рис. 1 приведены распределения по размерам капель наноэмульсий, стабилизированных смесью Tween 60/Span 80 и Tween 80/Span 60.

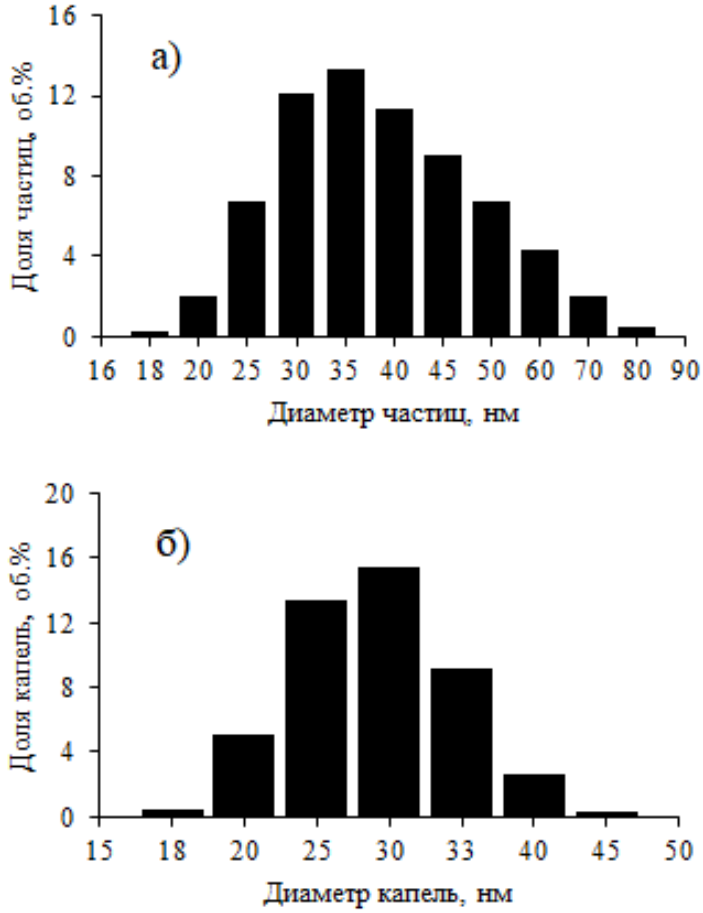


Рис. 1 Распределения по размерам капель наноэмульсии, стабилизированной: а) – Tween 60/Span 80; б) – Tween 80/Span 60.

При стабилизации наноэмульсий Tween 80/Span 60 размер капель составлял ~30 нм, в случае Tween 60/Span 80 образовывались более крупные капли ~35 нм. В обоих случаях распределение капель по размерам было мономодальным, что свидетельствует об отсутствии агрегации капель дисперсной фазы.

Наноэмульсия являются термодинамически нестабильными системами. С течение времени могут протекать процессы флокуляции, коалесценции, оствальдова созревания. На рис. 2 приведены зависимости размеров капель наноэмульсий, стабилизированных смесью Tween 60/Span 80 и Tween 80/Span 60 от времени.

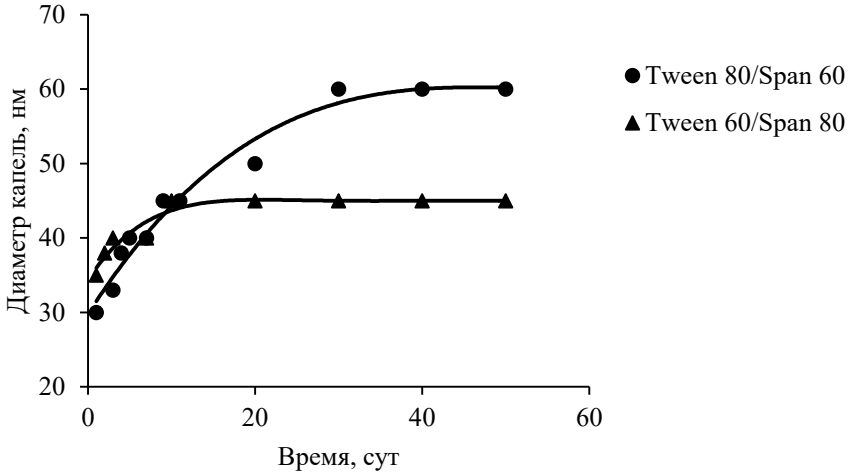


Рис. 2 Зависимости среднего диаметра капель наноэмульсий, стабилизированных смесью Tween 60/Span 80 и Tween 80/Span 60, от времени.

В течение 30 сут размер капель наноэмульсий, стабилизированных Tween 80/Span 60, увеличился от ~30 до ~60 нм и затем оставался почти постоянным. При стабилизации смесью Tween 60/Span 80 размер капель возрастал в меньшей степени. За 10 сут диаметр увеличился от ~35 до ~45 нм и в последующие 40 сут практически не изменялся.

Tween 60 и Span 60 – вещества, твердые при комнатной температуре. В наноэмульсиях, стабилизированных вышеуказанными смесями ПАВ, стабилизация происходила за счет образования твердообразного адсорбционного слоя ПАВ на поверхности капель. Поскольку значение гидрофильно-липофильного баланса Tween 60 выше, чем Span 60, внешний слой адсорбционного слоя ПАВ на каплях масла в прямых наноэмульсиях состоял преимущественно из Tween 60. По-видимому, твердообразная оболочка Tween 60 более эффективно препятствовала коалесценции капель, что приводило к более медленному и менее интенсивному увеличению размеров капель с течением времени.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 1. – С. 21–43.
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. - 2016. - Vol. 2. - P. 233–239.
3. Королева М. Ю., Наговицына Т. Ю, Быданов Д. А., Юртов Е. В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38, № 4. – С. 119–125.
4. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil – in – water nanoemulsions // Mendeleev Communications. - 2015. - Vol. 25, No 5. - P. 389-390.

НАНОСТЕРЖНИ ЗОЛОТА И НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ИХ ОСНОВЕ: АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ
GOLD NANORODS AND A NANOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON THEM: ANALYTICAL POSSIBILITIES FOR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL CATHEHOLAMINES

Горбунова М.В., Шлёнова А.О., Клименко Р.В., Гуторова С.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.
Gorbunova M.V., Shlenova A.O., Klimenko R.V., Gutorova S.V., Apyari V.V., Dmitrienko S.G.
Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, masha13_1992@mail.ru

В последние годы наблюдается устойчивая тенденция к изучению нанообъектов несферической формы, например, наностержней (НСт) золота, характеризующихся наличием нескольких мод поверхностных плазмонных колебаний и, соответственно, нескольких полос поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Существующая корреляция между составом, геометрическими размерами НСт и их спектром ППР обеспечивает возможность разработки способов спектрофотометрического определения различных соединений, способных прямым или косвенным образом вызывать изменение этих параметров. Наряду с наночастицами, перспективным представляется создание и изучение нанокомпозитных материалов на их основе, которые как способствуют стабилизации наночастиц, так и в ряде случаев выгодно отличаются по своим эксплуатационным характеристикам. В качестве матрицы для получения нанокомпозитных материалов себя хорошо зарекомендовал пенополиуретан (ППУ), который характеризуется высокой прочностью, дешевизной и простотой в использовании.

Цель данной работы заключалась в синтезе НСт золота и нанокомпозитного материала на основе НСт и ППУ и изучении возможностей их использования для спектрофотометрического определения суммарного содержания катехоламинов.

Синтез наностержней золота основан на направленном росте наностержней на предварительно синтезированных золотых затравках в присутствии бромида цетилтриметиламмония в качестве стабилизатора. Полученные наностержни золота характеризуются средней длиной 38 нм и диаметром 14 нм. В спектре поглощения наностержней наблюдаются два максимума ППР при 520 и 650 – 700 нм, отвечающие поперечным и продольным плазмонным колебаниям соответственно. Сорбция НСт золота на ППУ из водного раствора положена в основу способа получения нанокомпозитного материала с поверхностным плазмонным резонансом.

Установлено, что в результате взаимодействия катехоламинов с нитратом серебра в растворе или на ППУ в присутствии НСт золота происходит восстановление ионов серебра и формирование оболочки серебра на поверхности НСт, что проявляется в гипсохромном сдвиге максимумов ППР НСт. Этот эффект положен в основу способов спектрофотометрического (в растворе и в фазе ППУ) определения суммарного содержания адреналина, норадреналина и допамина с пределами обнаружения 0,05 – 0,06 мкг/мл. Выбраны стандартные вещества, для которых достигаются наименьшие погрешности при определении суммарного содержания катехоламинов.

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду за финансовую поддержку проекта (грант 14-23-00012).

ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

PHASE-STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF IRON OXIDE NANOPOWDERS AND THE HYBRID «CORE-SHELL» NANOPARTICLES

Гребенников И.С.[1], Никитин А.А.[1,2], Зайцева М.С.[4], Савченко А.Г.[1],
Абакумов М.А.[1,2,3], Мажуга А.Г.[1,2,4]
Grebennikov I.S., Nikitin A.A., Zaytseva M.P., Savchenko A.G., Abakumov M.A.,
Majouga A.G.
[1] НИТУ «МИСиС», Россия, 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, da_prorabinho@mail.ru
[2] МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы 1, nikitin.aa93@mail.ru
[3] *РНИМУ им. Н.И. Пирогова,* Россия, *117997, г. Москва, ул. Островитянова, д. 1,* abakumov1988@gmail.com
[4] РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, *123480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20,* londongirl65@mail.ru

Магнитно-резонансная томография является одним из универсальных методов современной диагностики, позволяющих путем применения эффективных контрастных агентов обеспечить повышение качества, информативности и сократить общее время обследования пациентов. Существует несколько различных типов инновационных контрастных средств, одними из которых являются магнитные наночастицы на основе оксидов железа. При практическом использовании частицы оксидов железа, с учетом их высокого периода полувыведения и поглощения макрофагами, модифицируют функциональными группами, что, безусловно, сказывается на их магнитных и структурных характеристиках.

В данной работе изучено влияние функциональных покрытий (диоксид кремния, золото, плюроник f-127, аминогруппа NH_2) на фазово-структурное состояние и магнитные свойства наночастиц на основе оксидов железа различной дисперсности (от 8 до 105 нм), полученных химическими методами.

Морфологию и размер гибридных наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый состав и средний размер кристаллитов рассчитывали методом Ритвельда по экспериментальным спектрам, полученным на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М. Мёссбауэровские исследования на ядрах ^{57}Fe проводили при комнатной температуре с источником излучения ^{57}Co в матрице родия в геометрии пропускания. Обработку спектров осуществляли с использованием программного пакета Univem MS. Магнитные свойства измеряли на вибрационном магнетометре в полях до 20 кЭ и диапазоне температур от 5 до 300 К.

Результаты электронно-микроскопических исследований наночастиц подтвердили заданную параметрами синтеза морфологию и размеры (от 8 до 105 нм). Рентгеноструктурный анализ показал, что все исследованные нанопорошки представляют собой нестехиометрический магнетит, при этом спектры гибридных наночастиц имеют особенности, свидетельствующие о наличии в них аморфной фазы (диоксид кремния) и фазы покрытия (золото, плюроник f-127). Результаты анализа мессбауэровских и рентгеновских дифракционных спектров позволили заключить также, что наночастицы (ядро) представляют собой суперпозицию объёмной и поверхностной «фаз» нестехиометрического магнетита. Установлена корреляция магнитных и фазово-структурных характеристик исследованных наночастиц до и после нанесения покрытия, обсуждается природа выявленных закономерностей, проводится оценка изменения толщины поверхностной «фазы» в зависимости от среднего размера частиц и наличия покрытия.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ РОДАМИНА-Б НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ ТОРОИДАЛЬНОГО И КЕПЛЕРАТНОГО СТРОЕНИЯ

MOLECULAR STRUCTURE OF RHODAMINE-B' ADSORPTION LAYER ON THE SURFACE OF POLYOXOMOLYBDATE NANOCLUSTERS WITH TOROIDAL AND KEPLERATE SHAPE

Гржегоржевский К.В.[1], Фазылова В.В.[1], Шевцев Н.С[1], Ким Г.А.[2], Остроушко А.А.[1]

Grzhegorzhevskii K.V., Fasylova V.V., Shevtsev N.S., Kim G.A., Ostroushko A.A.

[1] Россия, Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, kirillica5@mail.ru

[2] Россия, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

Изучение возможностей управления архитектурой сложных молекулярных ансамблей играет важную роль в понимании как биохимических процессов живых организмов, так и способствует разработке подходов к созданию искусственных аналогов внутриклеточных молекулярных машин. Одной из возможных стратегий контролируемого создания функциональных молекулярных ансамблей является темплатный синтез. Требования к темплату зависят от природы и функциональной нагрузки целевых молекул, которым необходимо задать с помощью темплата определенное пространственное расположение в ансамбле. В качестве объектов нашего исследования выступают неорганические нанокластерные полиоксомолбдаты (ПОМ) тороидального [1] (Mo_{138}) и кеплератного [2] строения (рис.1): Mo_{138} = $(NH_4)_{32}[Mo^{VI}_{110}Mo^{V}_{28}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3CO_2)_6]\cdot xH_2O$(x~250) и Mo_{132} = $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot(\sim 300H_2O)\cdot(\sim 10\ CH_3COONH_4)$. Данные ПОМ растворимы в водной среде, где диссоциируют с образованием многозарядных нанокластерных полиоксоанионов [3], и могут выступать в качестве универсальных темплатов, обладающих возможностью связывания с функциональными органическими молекулами посредством электростатических взаимодействий, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса [4,5]. Одним из интересных с практической точки зрения классов функциональных молекул являются органические красители, в частности родамин-Б (РдБ), что обусловлено широким спектром их фотофизических свойств, которые обладают аналогией с рядом жизненно важных внутриклеточных процессов: фотоиндуцированный перенос заряда, безызлучательный резонансный перенос энергии (fluorescence resonance energy transfer – FRET [6]), и сопряженные с ними фотокаталитические процессы [7]. Ранее нами была показана электростатическая природа сил, участвующих в образовании ассоциатов ПОМ-РдБ в водном растворе. Так с ростом поверхностной концентрации молекул красителя на нанокластере происходило уменьшение величины электрокинетического потенциала системы по модулю [5]. Кроме того, интерес к системе ПОМ-РдБ обусловлен возможностью фотоиндуцированного переноса энергии (заряда) в данном молекулярном ассоциате, о чем в числе прочих доказательств, свидетельствовало сильное (40-70 кратное) тушение флуоресценции красителя на поверхности нанокластера и появление в оптических спектрах электронного поглощения (ЭСП) полос поглощения новых димерных форм родамина-Б (j-агрегатов) [5].

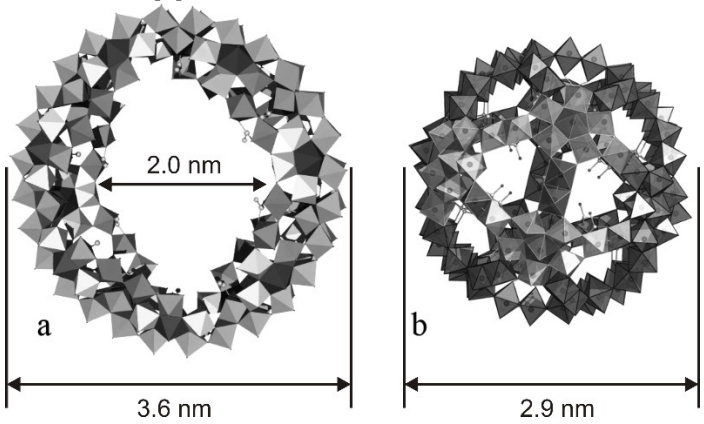


Рис.1 Нанокластерные полиоксомолибдаты тороидального Mo_{138} (a) и кеплератного строения Mo_{132} (b).

Наблюдаемые фотофизические свойства тесно связаны с молекулярной структурой адсорбционного слоя родамина-Б на поверхности кластеров Mo_{138} и Mo_{132}. Для построения модели слоя нами была разработана оригинальная методика, позволившая получить изотермы адсорбции родамина-Б в водном растворе на поверхности обоих нанокластеров [8,9]. Результаты обработки изотерм в рамках модели мономолекулярной сорбции Ленгмюра представлены в таблице 1.

Таблица 1. Термодинамические параметры сорбции родамина-Б на поверхности ПОМ.

		Mo_{138}-РдБ		
	1 параллель	*2 параллель*	*3 параллель*	*Усредненное значение*
A_0, шт	*23,2*	*23,7*	*24,3*	*23,7*
ΔG, кДж/моль	*-46,2*	*-45,4*	*-44,8*	*-45,5*
		Mo_{132}-РдБ		
A_0, шт	*36,7*	*35,8*	*38,5*	*37,0*
ΔG, кДж/моль	*-40,6*	*-43,7*	*-43,1*	*-42,5*

Опираясь на полученные величины предельной адсорбции A_0 и геометрические размеры нанокластеров, можно сделать вывод, что, либо молекулы РдБ связаны четвертичным атомом азота и ориентированы ксантеновым ядром в положении, близком к перпендикулярному относительно поверхности ПОМ, либо краситель имеет планарную ориентацию на поверхности нанокластера. В последнем случае, исходя из того, что площадь кеплерата Mo_{132}≈26,4 нм^2 и тора Mo_{138}=26,5 нм^2 (боковая поверхность торов в глобулах недоступна для взаимодействия, что уменьшает площадь контакта раствора с Mo_{138} до 14,0 нм^2), на их поверхности планарно может расположиться 9 и 5 молекул родамина-Б, соответственно, т.к. площадь поверхности одной молекулы РдБ составляет 2,8 нм^2. Следовательно, в рамках планарной модели остальные «избыточные» молекулы красителя должны адсорбироваться на первичном монослое РдБ, связанном электростатически с ПОМ, формируя димеры: H- и J-агрегаты [8,9]. Увеличение числа нефлуоресцирующих H-агрегатов на поверхности ПОМ с ростом концентрации РдБ в растворе наблюдается на спектрах электронного поглощения. Таким образом, в экспериментально определенную величину энергии Гиббса процесса адсорбции вносят вклад как электростатические взаимодействия, так и водородные связи и Ван-дер-Ваальсовы силы, обуславливающие формирование агрегатов красителя на поверхности ПОМ.

Для определения вклада процесса образования димеров в энергетику сорбции нами была изучена зависимость степени тушения флуоресценции родамина-Б в водном растворе от концентрации нанокластера (т.е. тушителя). Измерения проводились для систем Mo_{138}-РдБ и Mo_{132}-РдБ с мольными соотношениями ПОМ:краситель от 0:1 до 1:1 с шагом в 0,1 ($C_{РдБ}$=2,7-4,2^{x}10^{-6} моль/л), что позволило исследовать процесс связывания РдБ с поверхностью ПОМ без мешающего вклада процессов димерообразования, протекающих при большей концентрации красителя [6]. Обработка результатов по модели Штерна-Фольмера [10] представлена на рис.2.

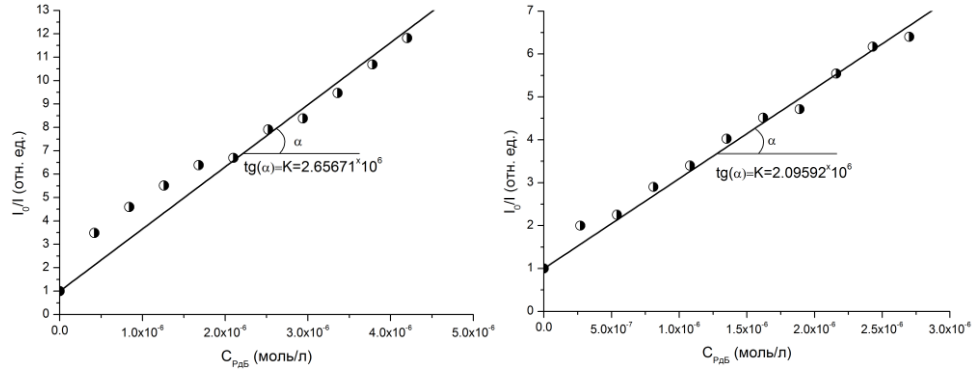


Рис.2 График Штерна-Фольмера для системы Mo_{138}-РдБ (слева) и Mo_{132}-РдБ (справа).

В условиях, когда молекулы тушителя образуют с молекулами люминофора нефлуоресцирующий ассоциат, и образованные ассоциаты не влияют на время жизни возбужденного состояния свободных молекул люминофора

[10], по углу наклона линейной зависимости в координатах Штерна-Фольмера (рис.2) можно определить термодинамическую константу связывания для пары «тушитель-люминофор» и энергию Гиббса этого процесса. В результате нами были определены соответствующие величины ΔG: -36.6 кДж/моль (для образования ассоциата Mo_{138}-РдБ) и -36.0 кДж/моль (для ассоциата Mo_{132}-РдБ). После вычитания этих величин из значений энергии Гиббса, полученных по модели Ленгмюра для изотерм адсорбции, удалось определить, что вклад димерообразования молекул красителя на поверхности нанокластера в общую величину ΔG процесса сорбции составляет: -6,5 кДж/моль и -8,9 кДж/моль для систем Mo_{138}-РдБ и Mo_{132}-РдБ, соответственно. Сравнивая эти значения с ΔG димерообразования родамина-Б в водном растворе, которая равна -18,6 кДж/моль [11], можно говорить о существенно более термодинамически выгодном процессе образования димеров РдБ в растворе, а не на поверхности нанокластера. Следовательно, рост доли димеров РдБ в процессе сорбции на поверхности ПОМ (согласно ЭСП [5]) является результатом взаимодействия соседних молекул красителя, связанных с поверхностью нанокластера электростатически. Принимая во внимание ожидаемые стерические затруднения для такого взаимодействия (из-за высокой концентрации РдБ в поверхностном слое, таб.1) относительно образования димеров свободными молекулами в растворе, наблюдаемая разница в величинах ΔG димерообразования выглядит вполне разумной.

Ранее предложенная модель [5] планарного расположения молекул РдБ на поверхности тора Mo_{138} должна быть исключена из рассмотрения, а коррелирующие с ней результаты ИК-спектроскопии, указывающие на образование в системе ПОМ-краситель значительного количества водородных связей [5], следует отнести к взаимодействию между адсорбированными молекулами РдБ на поверхности ПОМ. Вовлечение карбоксильных групп РдБ в образование водородных связей также объясняет отсутствие вклада групп COOH в величину электрокинетического потенциала ассоциата ПОМ-краситель, который достигает близкого к нулю значения в изоэлектрической точке при мольном соотношении компонентов в растворе Mo_{138}:РдБ=1:32 [5].

Дополнительно нами были проведены исследования по созданию ассоциата с полифункциональной поверхностью, содержащей кроме РдБ молекулы катионного однозарядного ПАВ додецилпиридиний хлорида (ДДПХ): Mo_{132}-РдБ-ДДПХ с мольным соотношением компонентов в растворе 1:8:300, соответственно. После отмывки избыточных молекул РдБ в тетрагидрофуране и ресольватации выделенного при центрифугировании осадка, содержащего ассоциаты Mo_{132}-РдБ-ДДПХ, в водно-ацетоновой смеси было обнаружено, что на поверхности нанокластера находится порядка 2-3 молекул красителя. При этом в спектрах люминесценции наблюдается характерный максимум (640 нм) от J-агрегатов РдБ, образование которых характерно для большей поверхностной концентрации РдБ. Ранее сигналы от J-агрегатов были получены при 77K от кварцевых подложек, содержащих от одного до нескольких поверхностных слоев родамина-Б [12]. Однако, учитывая высокую плотность молекул ПАВ в бислое на поверхности ассоциата Mo_{132}-РдБ-ДДПХ и малую поверхностную концентрацию РдБ, образование даже субмонослойного покрытия молекул РдБ на поверхности ПОМ является невозможным. Предложенная нами в рамках настоящего исследования модель, согласно которой ксантеновые ядра молекул РдБ, адсорбированных на поверхности ПОМ электростатически, ориентированы по нормали к этой поверхности, позволяет объяснить возможность формирования J-агрегатов за счет сильного межмолекулярного взаимодействия, обусловленного ориентационным фактором.

Таким образом, разработанная нами методика управляемой функционализации поверхности ПОМ молекулами ПАВ и РдБ, способных образовывать на поверхности нанокластера J-агрегаты, указывает на возможность использования данных темплатов, Mo_{138} и Mo_{132}, для создания органо-неорганических гибридных систем с фотокаталитическими, сенсорными свойствами и с управляемым гидрофобно/гидрофильным балансом поверхности, что играет важную роль для применения в сфере биотехнологий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Müller A. et al. Mimicking oxide surfaces: different types of defects and ligand coordination at well defined positions of a molybdenum oxide based nanocluster // Chem. Commun. 2001. № 20. P. 2126–2127.
2. Müller A. et al. Organizational forms of matter: an inorganic super fullerene and keplerate based on molybdenum oxide // Angew. Chemie - Int. Ed. 1998. Vol. 37, № 24. P. 3359–3363.
3. Liu T. et al. Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo_{154} oxide clusters into vesicles // Nature. 2003. Vol. 426, № 6962. P. 59–62.
4. Grzhegorzhevskii K.V., Ostroushko A.A. Supramolecular structural design in a system based on nanocluster Mo_{138} and a cationic surfactant: The influence of components ratio and pH of the solution // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. Elsevier B.V., 2015. Vol. 480. P. 130–137.
5. Grzhegorzhevskii K. et al. Photoinduced charge transfer in the supramolecular structure based on toroid polyoxomolibdate Mo_{138} and xanthene dye - Rhodamine-B // Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V., 2015. Vol. 436. P. 205–213.
6. Arbeloa F.L., Ojeda P.R., Arbeloa I.L. Flourescence self-quenching of the molecular forms of Rhodamine B in aqueous and ethanolic solutions // J. Lumin. 1989. Vol. 44, № 1–2. P. 105–112.
7. Panagiotopoulos A. et al. Porphyrin-Sensitized Evolution of Hydrogen using Dawson and Keplerate Polyoxometalate Photocatalysts // ChemSusChem. 2016. Vol. 9, № 22. P. 3213–3219.
8. Фазылова В.В., Гржегоржевский К.В., Остроушко А.А. Функционализация тороидального нанокластера Mo_{138} родамином-Б в растворе: изотерма адсорбции и формирование J-агрегатов Фазылова // XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского., 2017. Vol. 1. P. 452–453.
9. Михайлов С.А. et al. Надмолекулярные струкуры в системе Mo_{132}-Родамин-Б: люминесценция J-агрегатов // XX Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2017 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского., 2017. P. 442–443.
10. Demchenko A.P. Introduction to Fluorescence Sensing Introduction to Fluorescence Sensing. Second. Springer International Publishing Switzerland, 2015. 1-818 p.
11. Arbeloa F.L. et al. Aggregate Formation of Rhodamine 6G in Aqueous Solution // J. Chem. SOC., Faraday Trans 2. 1982. Vol. 78. P. 989–994.
12. Kemnitz K. et al. Fluorescence Decays and Spectral Properties // J. Phys. Chem. B. 1986. Vol. 90. P. 5094–5101.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПРОПАНА И БУТАНА. КОНТРОЛЬ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

CARBON NANOMATERIALS SYNTHESIS IN THE PROCESS OF PROPANE AND BUTANE PYROLYSIS. CONTROL OF THE COMPOSITION OF THE REACTION MEDIUM OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS

Грушевский В. В.[1], Генарова Т. Н.[1], Кривошеев П. Н.[1], Пенязьков О. Г.[1],
Буяков И. Ф.[2], Дмитренко Ю. М.[2], ЖданокС. А.[3], Чернухо А. П.[2]
Hrusheuski U.U.[1], Henarava T.M.[1], Krivosheyev P.N.[1], Penyazkov O.G.[1], Buyakov I. F.[2], Dmitrenko YU.M.[2], Zhdanok S.A.[3], Chernukho A.P.[2]

[1] Беларусь, Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, grushevkiy_v@mail.ru

[2] Беларусь, ООО «Передовые исследования и технологии»

[3] Беларусь, Национальная академия наук Беларуси

Введение. Известные в настоящее время способы синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) делятся на три основные группы: дуговой, лазерно-абляционный, пиролитический.

Дуговой метод основан на термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия [1]. Испаряющийся с анода при температуре свыше 2000°С углерод конденсируется на катоде и стенках камеры. Эти конденсированные продукты содержат графит и многослойные углеродные нанотрубки.

При лазерном испарении графита [2,3] импульсный разряд лазера используется для испарения графитовой мишени в разогретой до 1200°С печи. В ходе испарения графита формируется облако горячего пара, которое подвергается быстрому охлаждению. При этом из паровой фазы формируются УНМ, аморфный углерод, фуллерены, углеводороды, графитизированные наночастицы.

Пиролитический синтез УНМ, основанный на термическом разложении углеродсодержащих газов, в настоящее время осуществляется в промышленных масштабах. Он проводится с применением различного рода катализаторов. Такие технологии синтеза УНМ лучше адаптированы к промышленному использованию, протекают при более низких температурах (600°С – 1000°С) и обладают более высокой производительностью по сравнению с процессами, основанными на испарении графита.

Существует множество разновидностей синтеза УНМ на основе газофазного осаждения [4], которые делятся на три основные группы: осаждение на твердых каталитических подложках; синтез на микроскопических каталитических частицах в кипящем слое; аэрозольный синтез с использованием летучих катализаторов (например, ферроценов).

Выбор метода синтеза УНМ зависит от предполагаемой области применения получаемого материала. Например, для применения в микроэлектронике важно, чтобы нанотрубки, входящие в состав синтезируемого углеродного наноматериала, были однородны по размерам, не имели дефектов структуры, обладали одинаковой ориентацией по отношению к подложке, а также максимально равномерно и плотно распределялись по поверхности подожки. Для других применений, например, для создания композитных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, на первый план выходят такие характеристики, как высокая производительность метода синтеза, низкая стоимость, возможность диспергирования материала и т.п.

Из анализа литературы известно, что при синтезе УНМ образуются водород, смесь предельных и непредельных легких углеводородов (метан, этилен и другие). Вместе с тем, в научной литературе практически не изучен вопрос образования в таких процессах различных токсичных органических соединений и, в частности полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые синтезируются в результате пиролиза или неполного сгорания углеводородного сырья.

Целью настоящей работы является исследование качественного и количественного состава отходящих газов в процессе синтеза углеродного наноматериала при каталитическом низкотемпературном пиролизе пропан-бутановой смеси на лабораторных установках для оценки количества образующихся токсичных веществ. Актуальность работы обусловлена с одной стороны тем, что полученные данные позволят оптимизировать работу установок с точки зрения параметров, обеспечивающих наибольшую производительность реакторов при максимальной степени конверсии исходного сырья, а с другой стороны - необходимостью прогнозирования и постоянного контроля за эмиссией вредных веществ, которые при промышленных масштабах производства могут значительно ухудшать экологическую обстановку и наносить вред окружающей среде [5].

Материалы и методы исследования. Одним из вариантов упрощения технологического процесса и снижения стоимости производства УНМ является синтез на обычных широкодоступных конструкционных материалах, например, на никеле [6, 7] или нержавеющей стали [8 - 14], которым можно придать каталитические свойства с помощью особой обработки. Преимущества применения нержавеющей стали в качестве каталитической подложки состоят в том, что это относительно недорогой и доступный материал, который производится по отработанной технологии в промышленных масштабах. При этом, для придания поверхности нержавеющей стали каталитических свойств, на ней с помощью особой обработки должны быть созданы активные центры роста – мельчайшие частицы металла, так называемые «нанокапли» – с характерными размерами в пределах 10-50 нм. В литературе описаны различные способы активации поверхности нержавеющей стали [15, 8 - 11].

В работе исследовался процесс, реализованный на установке «Термо 10», которая предназначена для синтеза углеродных наноматериалов со средней производительностью 12-15 г/ч. Установка размещена на рамной конструкции, установленной в металлический электротехнический шкаф. Она состоит из реактора синтеза УНМ, систем электроснабжения (нагрев реактора), систем газоснабжения (пропан-бутан, воздух, азот), привода устройства удаления материала из реактора. Контроль предустановленных температурных и временных параметров процесса синтеза УНМ, а также его удаления из реактора в приемный контейнер осуществляется посредством автоматизированной системы управления.

Процесс пиролитического синтеза УНМ в установке осуществляется следующим образом:

1. В камеру синтеза реактора подается сырьевой газ, являющийся источником углерода. Газ движется в кольцевом зазоре между нагретыми коаксиальными цилиндрическими поверхностями. Температура этих поверхностей в процессе синтеза УНМ поддерживается на уровне 750°С.

2. Нагрев газа при движении в зазоре между горячими стенками реактора приводит к его пиролитическому разложению с образованием непредельных и предельных углеводородов (ацетилена, этилена, этана, метана и др.), а также водорода и углерода.

3. Для работы установки использовалась пропан-бутановая смесь производства Белорусского газоперерабатывающего завода ПО «Белоруснефть», СТБ 2262 – 2012 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия».

4.Цилиндрические стенки камеры синтеза реактора изготовлены из нержавеющей стали. Обработка, проводимая перед началом синтеза, создает на поверхности стали активные центры.

5. Содержащийся в газообразных продуктах пиролиза углерод посредством диффузионного механизма проникает в стенку и благодаря наличию на её поверхности активных центров роста преобразуется в УНМ (структуры типа углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нановолокон (УНВ)).

6. Осажденный на стенке камеры синтеза углеродный материал периодически выгружается через шлюзовую камеру в контейнер, где охлаждается до комнатной температуры.

7. Отработанный газ, содержащий углеводороды и водород, выводится из зоны синтеза и утилизируется. В опытном образце установки он сжигается в виде факела за пределами помещения.

8. После завершения каждого цикла синтеза и выгрузки материала из реактора рабочая поверхность камеры синтеза активируется для восстановления каталитических свойств.

Отбор отходящих газов осуществлялся из выхлопного патрубка с помощью газонепроницаемых шприцов объемом 150 мл с предварительным их вакуумированием.

Условия анализа неконденсируемых газов. Для выполнения хроматографических измерений использовали газовый хроматограф Agilent 7890A. Хроматографирование пробы происходит одновременно на двух капиллярных колонках. Колонка со стационарной фазой Molsieve 5A PLOT (25м×0,53мм×50мкм) соединялась с детектором по теплопроводности, для определения неорганических составляющих. Для определения органических составляющих пробы колонка со стационарной фазой PLOT PoraBOND Q (50м×0,53мм×10мкм) через метанайзер соединялась с пламенно-ионизационным детектором.

Качественную идентификацию и количественное определение веществ, входящих в состав анализируемых образцов, осуществляли, основываясь на временах удерживания и величинах отклика относительно калибровки по государственным стандартным образцам газовой смеси, аттестованным в соответствии с методикой СТБ ИСО 6142-2003.

Условия анализа ПАУ. Отбор проб проводили в соответствии со стандартной методикой с использованием ловушки на выхлопной системе установки для адсорбции образующихся соединений. Ловушка представляет собой разъемный картридж Supelco Filter Cartridge с двумя стекловолоконными фильтрами Pall Corporation диаметром 32 мм, с размером пор 0,2-5,0 мкм и адсорбентом Supelpak-2 между фильтрами. Масса используемого адсорбента - 0,75 г. Объем отходящих газов, прошедших через ловушку, составил 40 л. Полученные фильтры и адсорбент помещали в виалу и экстрагировали дихлорметаном. Полиароматические углеводороды определялись с помощью газового хроматографа Agilent 7890A с капиллярной колонкой Agilent J&W DB-5MS- UI (30м×0,25мм×0,25мкм). Для детектирования компонентов применялся масс-селективный спектрометр Agilent 5975C.

Количественный анализ экстрактов на содержания 16 ПАУ проводился в соответствии с Государственным стандартом Республики Беларусь СТБ 17.13.05-03-2008/ISO 11338-1:2003 «Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах», часть 1 – «Отбор проб» и часть 2 – «Подготовка проб, очистка и определение».

Для калибровки использовался стандартный раствор ПАУ концентрацией 2000 мг/мл Supelco который был разбавлен до необходимых концентраций.

Результаты и обсуждение. Измерения состава отходящих газов установки проводились, в основном, с периодичностью 5 минут. Результаты анализов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения количественного состава газовой среды в процессе пиролиза смеси пропан – бутан.

Образец	Компонент (об. %)								
	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$i\text{-}C_4H_{10}$	C_4H_{10}
0 мин	72,77	21,62	0,003	0,10	0,44	0,02	0,44	2,78	3,81
10 мин	74,55	28,79	0,001	0,35	1,38	0,027	0,04	1,38	0
15 мин	70,11	28,55	0,001	0,5	1,73	0,006	0,055	0,005	0
20 мин	67,99	31,84	0,002	0,88	2,31	0,034	0,14	0,01	0,07
25 мин	66,83	33,23	0,001	1,28	2,62	0,095	0,195	0,026	0,03
30 мин	64,64	35,02	0,003	1,85	2,79	0,14	0,24	0,035	0,04
35 мин	60,39	34,185	0,002	2,44	2,72	0,19	0,26	0,02	0,04
40 мин	58,66	37,41	0,003	3,56	2,91	0,25	0,28	0,049	0,05
45 мин	51,46	34,76	0,003	3,96	2,59	0,25	0,25	0,04	0,04

По мере протекания процесса синтеза каталитическая активность поверхности, на которой происходит образование УНМ, снижается, что приводит к уменьшению скорости осаждения углерода на поверхности и к соответствующим изменениям состава отходящих газов.

В отходящих газах установки получения УНМ наибольшее значение концентраций имеют следующие ПАУ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, антрацен, фенантрен, и флуорен. В таблице 2 представлены измеренные концентрации ПАУ в экстрактах и допустимые нормы содержания этих веществ в воздухе в соответствии с нормативными документами. Концентрации пересчитаны по отношению к объему экстрагента и объему отходящих газов, прошедших через ловушку (в таблице указаны приведенные значения концентраций). Стандартное отклонение измерений не превышало ±20%. При сравнении измеренных величин содержания веществ нормируемых по предельно допустимым концентрациям (ПДК) в воздухе, видно, что количество ПАУ значительно превышает разрешенную величину.

Таблица 2. Допустимые пределы содержания ПАУ в соответствии с нормативными документами и измеренные концентрации ПАУ в экстрактах.

Наименование соединения	*ОДК в почве, мг/кг*	*ПДК в воздухе мг/м³*	*Концентрация в отходящих газах, мг/м³*	*Кратность превышения ПДК в воздухе*
Аценафтен	*н. д.*	*0,5*	*2,94329*	*5,89*
Аценафтилен	*н. д.*	*1,5*	*3,13896*	*2,09*
Антрацен	*0,05*	*0,1*	*2,19508*	*21,95*
Бенз(а)антрацен	*0,02*	*0,005*	*0,07174*	*14,35*
Бенз(а)пирен	*н. д.*	*<0,00015*	*0,01362*	*90,80*
Бенз(g,h,i)перилен	*0,02*	*н. д.*	*0,00094*	*–*
Бенз(b)флуорантен	*0,025*	*н. д.*	*0,00397*	*–*
Бенз(k)флуорантен	*н. д.*	*н. д.*	*0,00314*	*–*
Дибенз(a,h)антрацен	*н. д.*	*0,000005*	*0,00051*	*102,00*
Индено(1,2,3-c,d)пирен	*0,025*	*н. д.*	*0,00394*	*–*
Нафталин	*0,015*	*20*	*10,55326*	*0,53*
Пирен	*н. д.*	*0,03*	*0,04693*	*1,56*
Фенантрен	*н. д.*	*0,8*	*2,13008*	*2,66*
Флуорантен	*0,015*	*н. д.*	*0,00618*	*–*
Флуорен	*н. д.*	*н. д.*	*1,91762*	*–*
Хризен	*0,02*		*0,05146*	*–*

Примечание:

- ПДК – предельно допустимая концентрация данного вещества.
- ОДК – ориентировочно допустимая концентрация данного вещества.
- н. д. – нет данных

Заключение. Измерения состава отходящих газов работающей установки показали, что основными компонентами являются водород и метан. Из представленных данных видно, что наибольшее значение водорода наблюдается на начальном этапе синтеза ~ 75%, а затем происходит постепенное снижение содержания до ~ 51%. Содержание метана, напротив, возрастает к окончанию синтеза почти в 2 раза. В отходящих газах практически не содержится ацетилен, а содержание этилена и этана к моменту окончания синтеза увеличивается примерно в 40 и 6 раз по сравнению с начальными значениями соответственно. Содержание пропилена в процессе работы установки увеличивается более чем в 10 раз, а величины значений содержания пропана, изо-бутана и бутана по окончании процесса синтеза наноматериала снижаются практически до нулевого значения. Такие изменения состава отходящих газов в процессе пиролиза исходных углеводородов обусловлены процессом дезактивации каталитической поверхности осаждения углеродных наноматериалов.

В работе проведено комплексное определение и измерение концентраций веществ, содержащихся в отходящих газах установки каталитического синтеза углеродных наноматериалов, а также динамика изменений значений этих составляющих в процессе работы установки. Для этого в процессе мониторинга отходящие газы разделялись на поглощаемую и непоглощаемую ловушкой части, качественный и количественный состав которых

затем был исследован. Проведенные эксперименты показали, что при пиролизе пропан-бутановой смеси в описанных выше условиях помимо углеродного наноматериала и неконденсируемых газообразных продуктов образуются полициклические ароматические углеводороды. В соответствии с утвержденной в Республике Беларусь методикой измерены значения 16 ПАУ, обнаруженных в отходящих газах. Проведено сравнение полученных значений с нормативными предельно допустимыми концентрациями канцерогенов в воздухе. Установлено, что концентрации пирена, фенантрена, аценафтилена, аценафтена превышают норму в 1,5 – 6 раз, а содержание таких токсикантов, как бенз(а)антрацен, антрацен, бенз(а)пирен и дибенз(а,h)антрацен превышают норму более, чем в 14, 20, 90 и 100 раз соответственно. Полученная информация позволяет оценить степень опасности для экологии и возможный вклад таких установок в загрязнение окружающей среды, а также прогнозировать защитные меры по снижению вредного воздействия.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Жданок С.А., Крауклис А.В., Самцов П.П. и др., Установка для получения углеродного наноматериала, патент BY №2839, 2006г.
2. Yudasaka M., Mechanism of the effect of NiCo, Ni and Co catalists on the yield of single-wall carbon nanotubes formed by pulsed Nd:YAG laser ablation, Journal of Physical Chemistry, 1999, Vol.3, pp.6224-6229.
3. Eklund P.S., Large-scale production of single-walled carbon nanotubes using ultra- fast pulses from a free electron laser, Nano Letters, 1998, Vol.2, pp.561-566.
4. Kumar M., Ando Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes. A review on growth mechanism and mass production. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 10, 3739–3758, 2010.
5. Sánchez, Nazly E. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / Nazly E. Sánchez, Jesús Salafranca, Alicia Callejas // Fuel. – 2013. –Vol. 107. – P. 246–253.
6. Chunsheng Du, Ning Pan. CVD growth of carbon nanotubes directly on nickel substrate. Materials Letters. 2005, 59, p.1678– 1682
7. Reddy N. K., Meunier J.L., Coulombe S. Growth of carbon nanotubes directly on a nickel surface by thermal CVD. Materials Letters. 2006, 60, p.3761– 3765.
8. Park D, Kim YH, Lee JK. Pretreatment of stainless steel substrate surface for the growth of carbon nanotubes by PECVD. J. Mater. Sci. 2003; 38 (24):4933–9.
9. Vander Wal R.L., Hall L.J. Carbon nanotube synthesis upon stainless steel mesh- es. Carbon 2003; 41(4):659–72.
10. Masarapu C., Wei B. Direct growth of aligned multi walled carbon nanotubes on treated stainless steel substrates. Langmuir 2007;23(17):9046–9.
11. Baddour C. E., Faysal F., Nasuhoglu D., Mitra R., et.al. A simple thermal CVD method for carbon nanotube synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst. Carbon 2008; 47:313–347.
12. Gao L.Z., Kiwi-Minsker L., Renken A. Growth of carbon nanotubes and microfi- bers over stainless steel mesh by cracking of methane. Surface & Coatings Technology. 2008, 202:3029–3042.
13. Kaewsai D., Singjai P., Watcharapasorn A., Niranartlumpong P., JiansirisomboonS. Growth of CNTs on Stainless Steel Particles. Journal of Microscopy Society of Thai- land. 2009, 23(1): 123-126.
14. Zhuo C.Synthesis of carbon nanotubes from waste polyethylene plastics. Master's Theses. Northeastern University. Department of Mechanical and Industrial Engineering. 2009.1-82.

ВЛИЯНИЕ УНТ «ТАУНИТ» НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ОЛОВО-ВИСМУТ
CNT «TAUNIT» INFLUENCE ON CORROSION RESISTANCE GALVANIC COATING SN-BI

Давыдова Д.В.[1], Литовка Ю.В.[1]
Davydova D.V., Litovka U.V.
[1] *Россия, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», upiakvk.tstu@gmail.com*

Оловянное покрытие на меди является анодным, поскольку электрохимический потенциал олова отрицательнее. Олово является достаточно стойким к коррозии металлом, поэтому применение оловянного покрытия значительно увеличивает срок службы гальванизированных медных изделий. Для увеличения коррозионной стойкости Sn-покрытия осаждаются из электролитов с блескообразователями и легируются висмутом. Как известно, для защиты от коррозии также широко используются ингибиторы. Малые добавки ингибитора изменяют структуру покрытия, повышая тем самым механические и антикоррозионные свойства сплава [1]. Хорошие результаты при использовании углеродных нанотрубок (УНТ) получены для цинкового [2-5] и никелевого [6-10] покрытий. Используемый в работе наноуглеродный материал, зарегистрированный под торговой маркой «Таунит», представляет из себя фуллереноподобные углеродные нанотрубки - длинные полые волокна, состоящие из графеновых слоёв (в количестве не более 30), диаметром 10…60 нм и длиной 1 – 2 мкм. При этом, количество структурированного углерода не менее 95% [11]. «Таунит» производится в ООО «НаноТехЦентр», г.Тамбов.

Проводилась серия экспериментов получения гальванического покрытия сплавом Sn-Bi из электролита следующего состава: сульфат олова SnSO4 (ТУ 6-09- 1502-72) - 35 г/л; сульфат висмута Bi2(SO4)3 — 1,5 г/л; серная кислота H2SO4 (ГОСТ 667-77) - 180 г/л; формалин 40% CH2O (ГОСТ 1625-75) - 6 мл/л; блескообразующая добавка «Экомет -Л6» - 45 мл/л.

Процесс нанесения сплава Sn-Bi проводили в стационарных электролитических ячейках. Покрываемые образцы – медные детали (сплав М3) площадью 28 мм2 размещались на подвесках. Перемешивание электролита осуществляли с использованием качающихся штанг. Аноды изготавливали из олова и помещали в чехлы из полипропиленовой ткани. Режим осаждения: катодная плотность тока 1–3 А/дм2; температура электролита 18–25°С. В отсутствие тока аноды извлекались из ванны.

После приготовления электролита в него вводили углеродные нанотрубки «Таунит» в виде порошка. Для равномерного распределения и уменьшения агломератов наноматериала использовался ультразвуковой диспергатор ИЛ 100-6/4 с частотой 22 кГц и интенсивностью звука 786 Вт/см2. Диспергирование производили в течение пяти минут. Для проведения сравнительного анализа покрытия Sn-Bi наносили из электролитов без добавления нанотрубок и с добавками УНТ «Таунит» в диапазоне концентраций от 50 до 1600 мг/л.

Исследование коррозионного поведения сплава Sn-Bi, проводили в растворе 0,1М Na2SO4 на приборе «Электрохимическая рабочая станция Zive SP2» (WonaTech, Южная Корея) со скоростью развёртки 1мВ/с.

В таблице 1 представлены результаты исследования зависимости от времени потенциала свободной коррозии сплава Sn-Bi с УНМ «Таунит» в растворе 0,1 М Na2SO4, которые фиксировали в течение 300 секунд. Исследования показали, что добавки УНТ «Таунит» в пределах 50-1600 мг/л способствуют смещению потенциала ϕ (В) коррозии в положительную область, что характеризует динамику формирования защитной оксидной плёнки.

Анализ поляризационных кривых (рис. 1) показал, что плотность тока коррозии i покрытия Sn-Bi, полученного в присутствии 50 мг/л УНТ «Таунит», по сравнению с аналогичным покрытием, полученным без добавления нанотрубок, снижается на 99 процентов.

Таблица 1. Зависимость потенциала коррозии меди ϕ, покрытой сплавом Sn-Bi, от времени и концентрации УНМ «Таунит» в растворе 0,1 М Na2SO4.

Время выдержки, с	Содержание УНМ, мг/л						
	0	50	70	100	500	1000	1600
	φ, В	φ, В	φ, В	φ, В	φ, В	φ, В	φ, В
0-20	-0,426	-0,271	-0,304	-0,287	-0,261	-0,257	-0,183
21-40	-0,417	-0,265	-0,302	-0,281	-0,257	-0,251	-0,182
41-60	-0,413	-0,257	-0,299	-0,273	-0,255	-0,247	-0,180
61-80	-0,409	-0,249	-0,297	-0,266	-0,253	-0,245	-0,179
81-100	-0,405	-0,231	-0,295	-0,26	-0,249	-0,243	-0,177
101-120	-0,399	-0,222	-0,292	-0,254	-0,249	-0,242	-0,177
121-140	-0,399	-0,211	-0,289	-0,259	-0,247	-0,241	-0,176
141-160	-0,398	-0,205	-0,287	-0,256	-0,245	-0,239	-0,175
161-180	-0,398	0,201	-0,287	-0,252	-0,243	-0,239	-0,174
181-200	-0,396	-0,198	-0,284	-0,246	-0,241	-0,238	-0,173
201-220	-0,395	-0,18	-0,283	-0,242	-0,239	-0,238	-0,173
221-240	-0,391	-0,173	-0,282	-0,241	-0,239	-0,237	-0,171
241-260	-0,389	-0,164	-0,28	-0,238	-0,238	-0,237	-0,169
261-280	-0,389	-0,153	-0,274	-0,235	-0,237	-0,235	-0,165
281-300	-0,387	-0,141	-0,271	-0,220	-0,235	-0,234	-0,163

Скорость коррозии оценивали по точке пересечения катодной и анодной поляризационных кривых. Поэтому сделаны соответствующие выводы, т.к. точка пересечения соответствует меньшему току коррозии I. Природу торможения катодной реакции объяснить трудно, но в первом приближении она обусловлена изменением структуры покрытия.

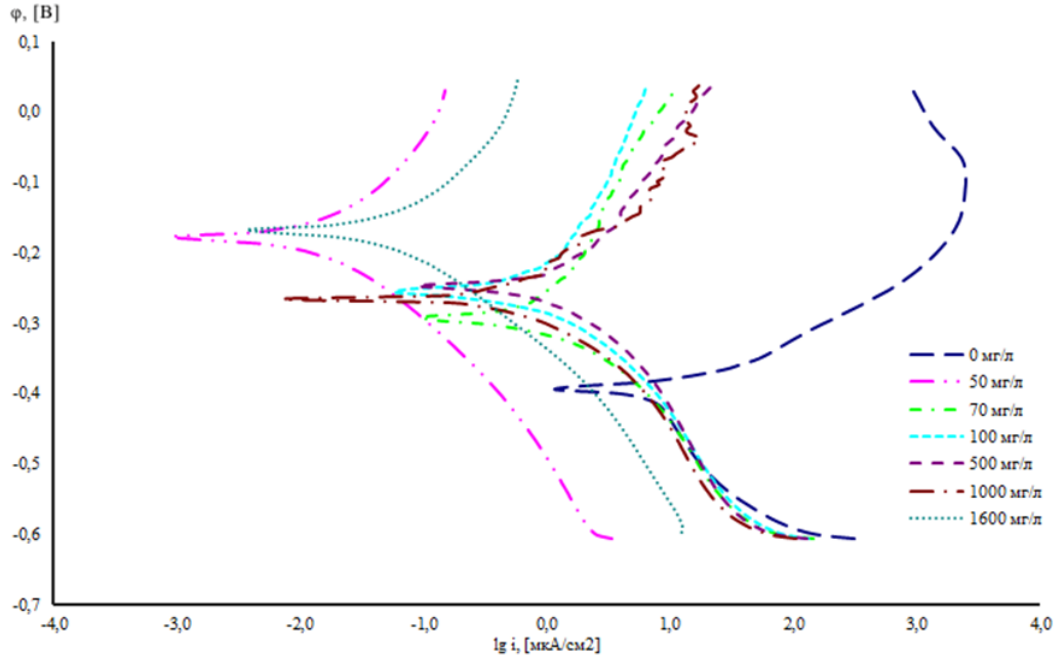


Рис.1 Вольтамперные зависимости покрытия Sn-Bi в полулогарифмических координатах, 0,1М Na2SO4.

Полученные результаты показали, что ток коррозии, в присутствии УНТ, по сравнению с покрытием, полученным без добавления УНТ, снижается максимально на 99 %, а потенциал коррозии смещается в положительную область. При концентрации в электролите УНТ «Таунит» 50 мг/л достигаются максимальные показатели коррозионной стойкости.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении Н.В. Тарасовой.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Choi, E.K. Fabrication of multiwalled carbon nanotubes-reinforced Sn nanocomposites for lead-free solder by an electrodeposition process / E.K. Choi, K.Y. Lee, T.S. Oh // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – V. 69. – P. 1403-1406
2. Дьяков, И.А. Процесс нанесения цинковых покрытий из электролитов с добавками наноуглерода для повышения защитной способности от коррозии / Д.Н. Симагин, Ю.В. Литовка, И.А. Дьяков // Нанотехника. – 2014. – №3(39). – С. 20 – 23.
3. Симагин, Д.Н. Метод нанесения наномодифицированных цинковых гальванических покрытий для защиты металлов от коррозии / Д.Н. Симагин // Наноматериалы и нанотехнологии: Проблемы и перспективы: II Международная заочная научная конференция, Саратов: электронное научное издание.– ФГУП НТЦ «Информрегистр», Депозитарий электронных изданий. – 2013. – С. 147 – 150.
4. Литовка, Ю.В. Использование наноматериалов в электрохимических покрытиях / Д.Н. Симагин, Ю.В. Литовка, А.Г. Ткачев, И.А. Дьяков // I Международной научной конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение», г. Тамбов. – 2015. – С. 206-207.
5. Симагин, Д.Н. Процесс получения наномодифицированных цинковых покрытий с повышенной равномерностью / Д.Н. Симагин, Ю.В. Литовка // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2013. – №4. С. 886 – 889.
6. Jeon, Y.S. Electrodeposition and mechanical properties of Ni–carbon nanotube nanocomposite coatings / Y.S. Jeon, J.Y. Byun, T.S. Oh // J. Phys. Chem. Sol. - 2008. - V. 69. - P. 1391–1394.
7. S. Arai, A. Fujimori, M. Murai, M. Endo Excellent solid lubrication of electrodeposited nickel-multiwalled carbon nanotube composite films / // Materials Letters. - 2008. - V. 62. P. 3545–3548.
8. Chen, X.H. Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating / X.H. Chen, C.S. Chen, H.N. Xiao, F.Q. Cheng, G. Zhang, G.J. Yi // Surface & Coatings Technology. - 2005. - V. 191. P. 351– 356.
9. Shi, L. Electrodeposition and characterization of Ni–Co–carbon nanotubes composite coatings / L. Shi, C.F. Sun, P. Gao, F. Zhou, W.M. Liu // Surface & Coatings Technology. - 2006. - V. 200. - P. 4870 - 4875.
10. Guo, Ch. The effects of pulse–reverse parameters on the properties of Ni–carbon nanotubes composite coatings / Ch. Guo, Y. Zuo, X. Zhao, J. Zhao, J. Xiong // Surface & Coatings Technology. - 2007. - V. 201. - P. 9491–9496
11. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы, Производство, свойство, применения / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМЕСЕЙ НАНОЧАСТИЦ В КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМНОПОЛЬНОЙ И ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

IDENTIFICATION OF NANOPARTICLES MIXTURES IN HUMAN CELL CULTURE USING DARK-FIELD AND HYPERSPECTRAL MICROSCOPY

Данилушкина А.А., Ахатова Ф.С., Фахруллин Р.Ф.
Danilushkina A.A., Akhatova F.S., Fakhrullin R.F.
Россия, Казанский федеральный университет, anchutka124@gmail.com

Мы сообщаем об использовании темнопольной микроскопии и гиперспектрального анализа для быстрого и эффективного обнаружения смеси наночастиц в культуре клеток человека. В отличие от обычных подходов, темное поле и гиперспектральное изображение позволяют вести прямое наблюдение и картирование распределения наночастиц в живых клетках в условиях окружающей среды.

Мы использовали клетки A549 (карцинома легких человека), инкубированные с несколькими видами наночастиц, а именно: золото, серебро, оксид титана, наночастицы оксида цинка и углеродные нанотрубки. Чтобы визуализировать наночастицы внутри клеток, мы сначала фиксировали клетки на покровных стеклах и окрашивали ядра клеток, инкубированных наночастицами, красителем DAPI в течение 5 минут. После фиксации образцов мы использовали вертикальный микроскоп Olympus BX51, оснащенный усиленным конденсором темного поля CytoViva®, камерой DAGE CCD и объективом с флюоритом 100×, для получения темнопольных и гиперспектральных изображений непосредственно образцов наночастиц. Кроме того, в клетках проводился гиперспектральный анализ данных и картирование наночастиц.

Мы получили темнопольные изображения человеческой клеточной культуры (Рис.1). Кроме того, гиперспектральные изображения клеток были получены с использованием программного обеспечения ENVI 4.8 (Exelis Visual Information Solutions, Inc., Boulder, CO). Последующий анализ трехмерного массива гиперспектральных данных и картирование наноматериалов позволил исследовать распределение и квази-количественное распределение наночастиц в клеточных культурах. Мы смогли отличить различные типы наночастиц на основе гиперспектральных библиотек, собранных с использованием образцов с каждым видом наночастиц отдельно.

Мы демонстрируем обнаружение различных наночастиц в культурах человеческих клеток на основе темнопольных изображений и соответствующего гиперспектрального картирования.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и финансировалось грантом Президента России MD-6655.2018.4.

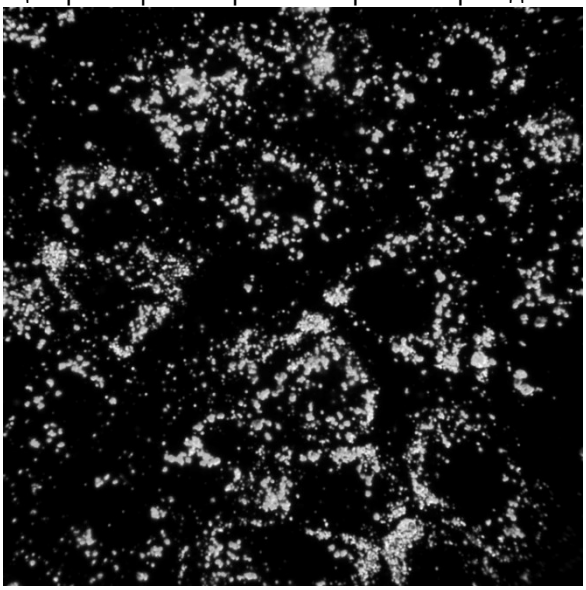


Рис.1 Клетки A549 с наночастицами серебра и золота.

К ОЦЕНКЕ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ ИМПЛАНТОВ С ТИТАНОМ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

TO ESTIMATION OF ADHESIVE STRENGTH OF IMPLANTS BIOACTIVE COATING WITH TITANIUM BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

Дашевский И.Н.[1], Балуева А.В.[2]

Ph.D. Dashevskiy I.N., Ph.D. Balueva A.V.

[1] Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, dash@ipmnet.ru

[2] USA, University of North Georgia - Gainesville, balueva@hotmail.com

Ключевое требование дентальной имплантации – прочная остеоинтеграция (срастание импланта с костью – Рис. 1) [1]. Для достижения этой цели имплантаты (вариант: импланты) часто покрывают биоактивными покрытиями [2]. Одним из наиболее популярных материалов при этом является гидроксиапатит (HAp), молекулярная формула $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. По составу он подобен минеральной составляющей кости, а нанокристаллическая структура HAp дает микрорельеф поверхности, благоприятный для остеоинтеграции.

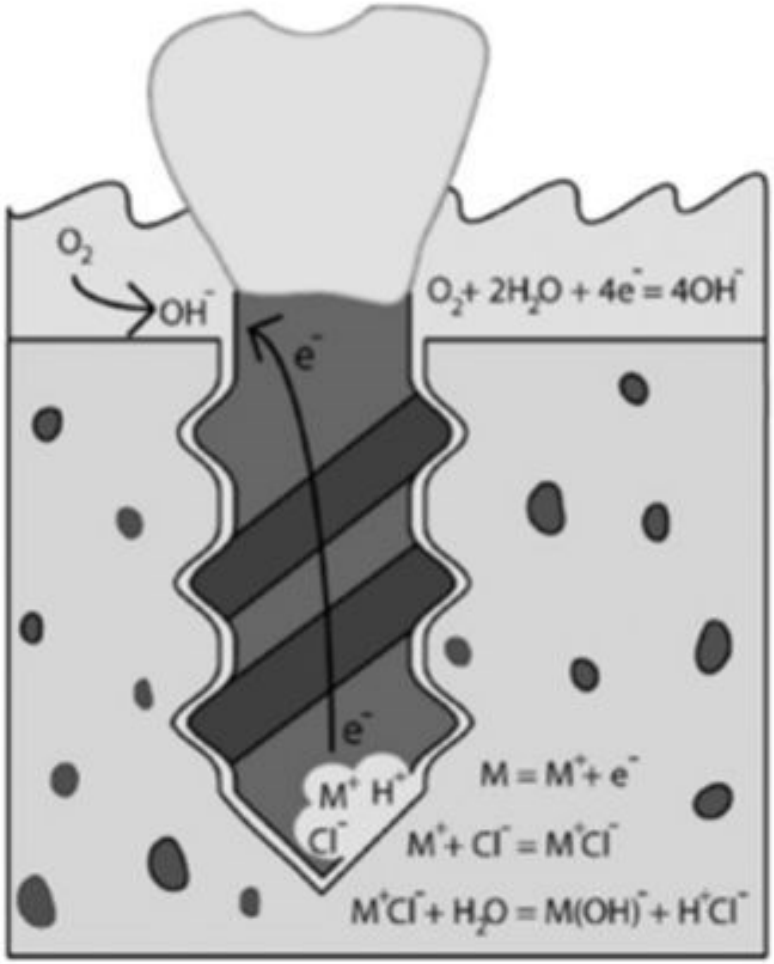


Рис.1 Общий вид дентального имплантата, ввинченного в челюсть.

У таких покрытий, однако, обнаружился ряд недостатков: случаи отслаивания покрытия от титановой основы [3], умеренная скорость остеоинтеграции, подверженность влиянию внешней среды и др. Важной задачей поэтому среди прочих является изучение прочности связи HAp покрытия с титаном. Мерой прочности связи покрытие-подложка является энергия этой связи. Цель настоящей работы – определение методами молекулярной динамики энергии связей между функциональными группами (анионами) гидроксиапатита и

титаном Ti (II) – стандартным материалом для имплантатов. В дальнейшем эти составляющие будут использованы при вычислении полной энергии связи элементарной ячейки HAp и катиона Ti (II).

В вычислительной химии для описания состояния многочастичных систем, определения их геометрических и химических свойств используется теория функционала плотности [4]. В данной работе она применяется для определения энергии основного состояния многоатомных комплексов в системе Ti (II)-гидроксиапатит. Конечная цель – теоретический расчет энергии связи покрытия HAp и титана.

Для расчета энергий основного состояния по формулам, полученным с помощью теории функционала плотности, использовался программный комплекс вычислительной химии Gaussian 09, Revision C.01 [5]. Комплекс обеспечивает геометрическую оптимизацию структур с определением координат конкретных ядер в трехмерном пространстве. Оптимизация геометрии дает положения ядер, которые доставляют глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии. Программа вычисляет и интерпретирует уравнения в частных производных, которые доставляют уравнению Шредингера решения с минимальной энергией. Настоящая работа представляет первый шаг в решении общей задачи определения энергии связи ГА с титаном, здесь определяются энергии связи между отдельными фрагментами (анионами) гидроксиапатита и титаном. Для всех рассмотренных комбинаций рассчитаны равновесные длины и углы связей Ti-O, основные уровни энергии и энергии связывания. На следующем этапе работы эти данные будут использованы при вычислении полной энергии связи катиона Ti (II) и целой элементарной ячейки HAp.

Полученные результаты представлены на Рис. 2-6. Для примера прокомментируем кратко общие результаты одного из расчетов. Согласно расчетам комплекса $[TiOH]^+$ (Рис. 2) заряд иона Ti (II) уменьшается. В терминах теории функционала плотности (ТФП) это означает, что Ti (II) испытывает увеличение электронной плотности за счет его притяжения с отрицательно заряженным OH. Длина эталонной связи составляет около 1,8 Å. Для частоты колебательного взаимодействие между Ti (II) и атомом кислорода расчет дает разумное значение около 970 $см^{-1}$. Индекс гессиана содержит все отрицательные собственные значения матрицы постоянной силы и соответствует мнимым колебательным частотам.

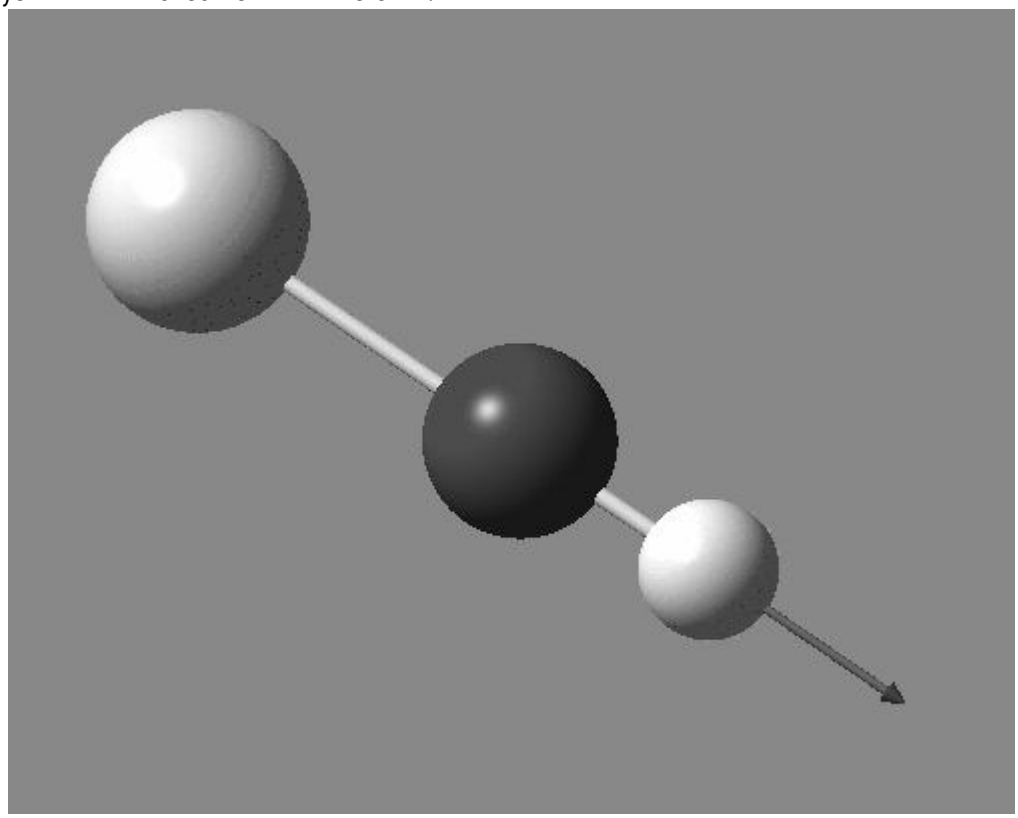


Рис.2 Устойчивая конфигурация взаимодействия Ti (II) с кислородом в комплексе $[TiOH]^+$.

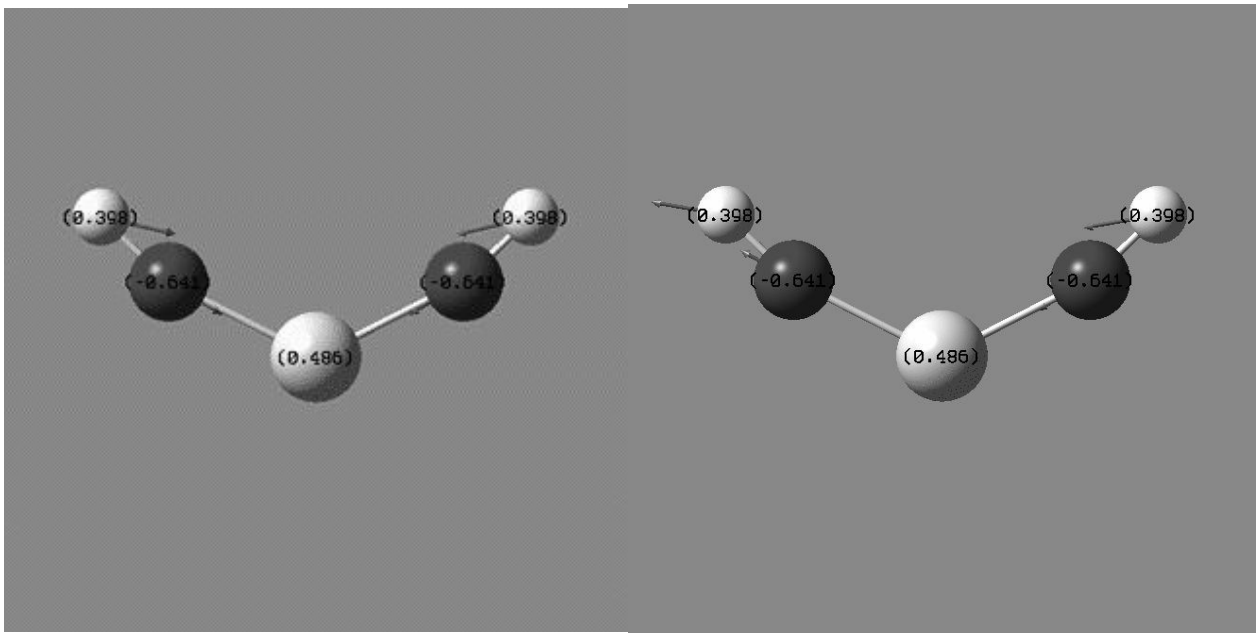


Рис.3 Стационарная геометрия взаимодействия Ti (II) с кислородом в комплексе $Ti(OH)_2$. Слева – симметричная мода, справа – асимметричная мода.

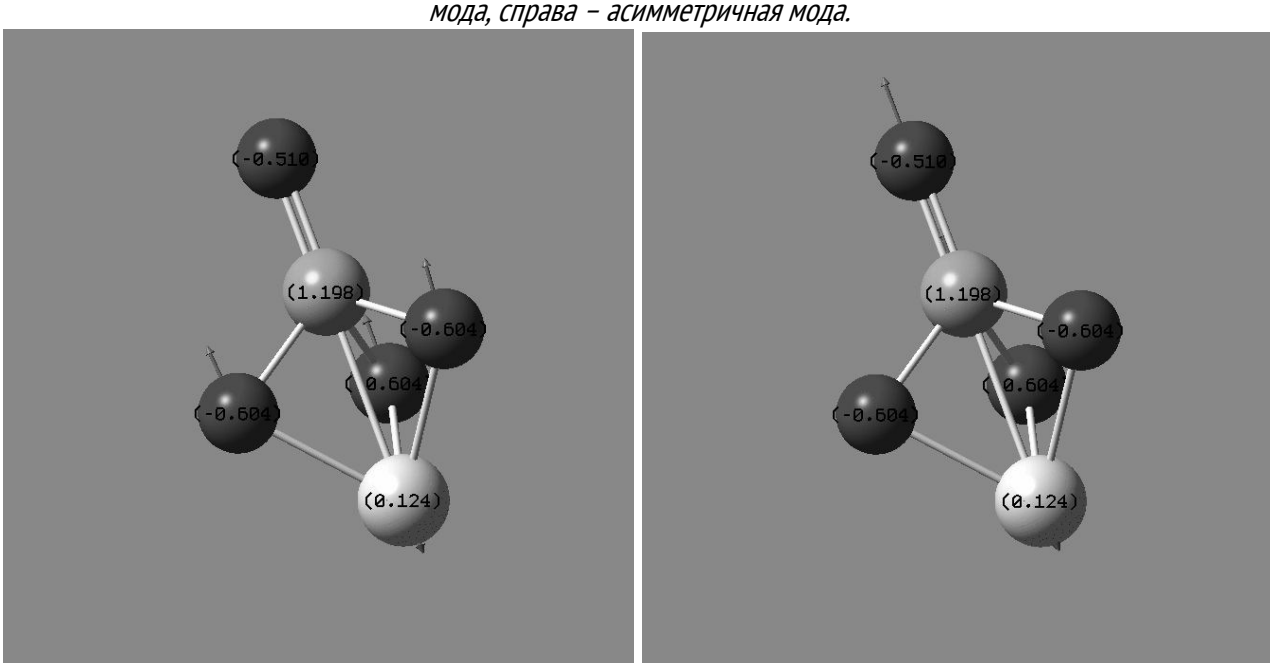


Рис.4 Стационарная геометрия взаимодействия Ti (II) с кислородом в комплексе $[TiPO_4]^{2-}$.

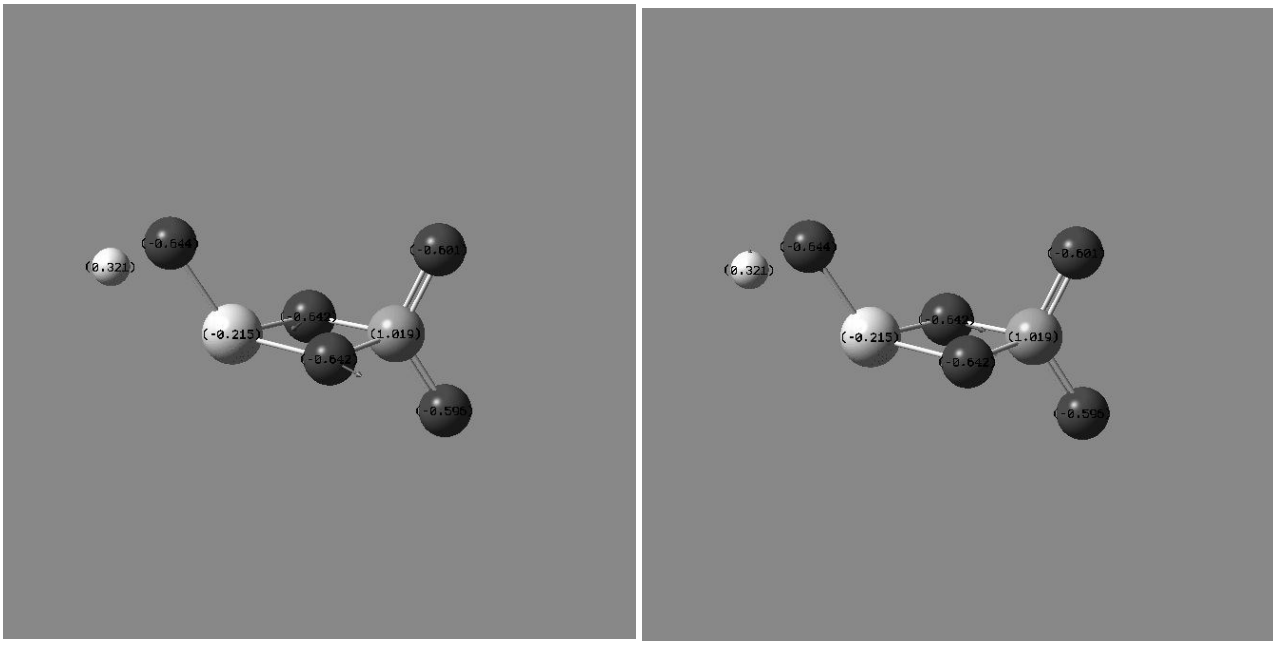


Рис.5 Стационарная геометрия взаимодействия Ti (II) с кислородом в комплексе $[HO_5PTi]^{2}$.

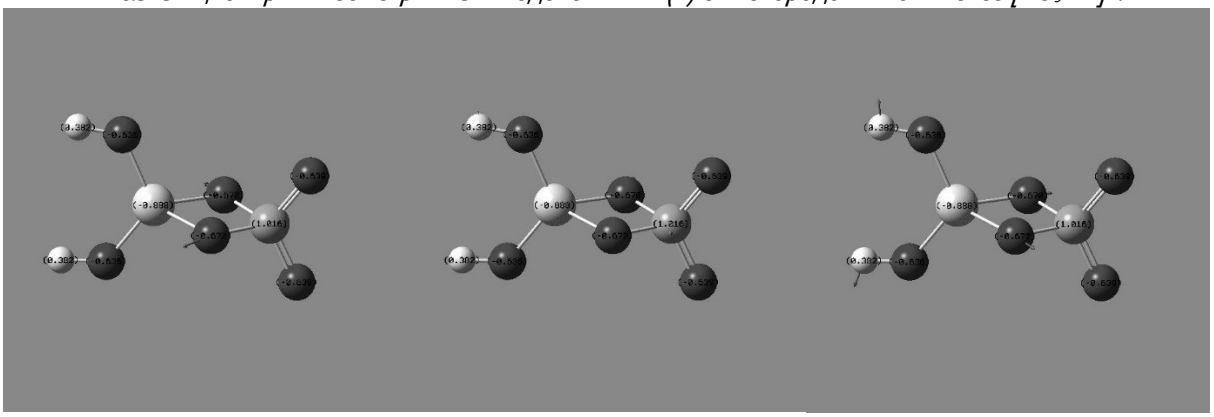


Рис.6 Стационарная геометрия взаимодействия Ti (II) с кислородом в комплексе $[HO_6PTi]^{2}$.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации АААА-А17-117021310386-3) и при частичной поддержке грантов РФФИ №17-08-01579 и №17-08-01312.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Misch CE, Perel ML, Wang HL, et al., Implant success, survival, and failure: the International Congress of Oral Implantologists (ICOI) Pisa Consensus Conference // Implant Dent., 2008 Mar, Vol. 17. № 1. P. 5-15.
2. Xuereb M., Systematic review of current dental implant coating materials and novel coating techniques // Int J Prosthodont, 2015 Jan-Feb, Vol. 28. № 1. P. 51-59.
3. Roy M, Bandyopadhyay A, Bose S., Induction Plasma Sprayed Nano Hydroxyapatite Coatings on Titanium for Orthopaedic and Dental Implants // Surface & coatings technology, 2011, Vol. 205. № 8-9. P. 2785-2792.
4. Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности. Учебно-методическое пособие.Нижний Новгород, 2009, 64 с.
5. http://www.gaussian.com/

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗМЕНЕНИЯ АТОМНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

RADIATION NANOTECHNOLOGY FOR SELECTIVE MODIFICATIONS OF ATOMIC COMPOSITION AND PROPERTIES OF THIN FILM MATERIALS

Дементьева М.М.[1], Приходько К.Е.[1,2], Гурович Б.А.[1], Кутузов Л.В.[1], Комаров Д.А.[1]

Dementyeva M.M., Dr. of S. Prikhodko K.E., Dr. of S. Gurovich B.A., Ph.D. Kutuzov L.V., Komarov D.A.

[1] Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», dementyeva_mm@nrcki.ru

[2] Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», prihodko_ke@nrcki.ru

В НИЦ «Курчатовский институт» на протяжении последних десяти лет активно развивается радиационная нанотехнология создания функциональных элементов нанометрового масштаба. За счет воздействия низкоэнергетических ионных пучков различного состава (протоны, ионы кислорода, азота и др.) при различных дозах облучения, происходит управляемая модификация атомного состава и физических свойств выбранных областей тонкопленочных материалов (изоляторов, проводников, сверхпроводников). Такая технология включает в себя три метода селективного изменения состава тонких пленок: метод селективного удаления атомов (СУА), метод селективного замещения атомов (СЗА), метод селективного соединения атомов (САС) [1]. К основным достоинствам перечисленных методов можно отнести: локальное создание элементов заданных форм и размеров (минимальный размер от 3 – 10 нм), возможность параллельного преобразования локального состава и свойств в нескольких слоях многослойных тонкопленочных структур.

В настоящей работе рассматриваются все три вышеперечисленных метода селективной модификации атомного состава и свойств тонкопленочных материалов. Радиационная технология селективного удаления атомов (СУА) представлена на примере удаление атомов кислорода из оксида кобальта Co_3O_4 [2] и оксида вольфрама WO_3 [3, 4].

Восстановление оксида кобальта радиационными методами можно использовать для создания высокоплотной паттернированной среды. Формирование среды с высокой плотностью записи, требует создания специального носителя, состоящего из отдельных магнитных гранул (однодоменных битов) размером от 15 до 30 нанометров одинакового размера, формы и ориентации (patterned magnetic media) [5]. Кроме того, при создании таких структур важно обеспечить стабильность намагниченности отдельных битов при выключении внешнего магнитного поля, которая может быть достигнута за счет создания антиферромагнитной прослойки, например, из CoO по границе ферромагнитного Co – бита.

На примере оксида вольфрама WO_3 предлагается создать многослойную структуру на основе W с разным содержанием кислорода. для изготовления энергонезависимой резистивной памяти (RERAM). Принцип действия таких униполярных запоминающих устройств заключается в изменении уровня сопротивления с высокого (high resistance state HRS) на низкое (low resistance state LRS) за счет миграции атомов кислорода при приложении электрического поля. При этом слои, обедненные атомами кислорода, будут служить стоками для мигрирующих атомов O^+ и наоборот– при изменении полярности прикладываемого поля. Для осуществления частичного восстановления пленок оксида кобальта и вольфрама использовалось облучение исходных пленок протонами с низкой энергией при различных дозах и температуре нагрева подложки.

Применение метода селективного соединения атомов (САС) [1] демонстрируется для создания слоя оксида алюминия на поверхности тонкой пленки металлического алюминия [6]. Для реализации радиационно-индуцированного окисления алюминия было использовано облучение ионами кислорода низких энергий для того, чтобы, с одной стороны, сформировать высококачественный оксид, способный выполнять функцию межслоевого диэлектрика при формировании металлизации, а, с другой стороны, предотвратить нежелательное распыление алюминия в процессе ионного облучения. Полученные в работе результаты могут найти широкое

применение при создании электрической изоляции металлических проводников в качестве альтернативы методам напыления диэлектрических слоев как в традиционной микроэлектронике, так и в области нанотехнологий. К достоинствам данного метода следует отнести прецизионность окисления алюминия по глубине, высокие диэлектрические свойства образующегося оксида алюминия и возможность уменьшения числа технологических операций в процессе создания устройств.

Одним из примеров применения метода селективного замещения атомов (СЗА) может служить разработка способа контролируемого уменьшения толщины сверхпроводящей ультратонкой (5 нм) пленки нитрида ниобия под действием облучения ионами кислорода низких энергий, основанного на замещении атомов азота на атомы кислорода в зоне облучения [7]. Глубина радиационно-индуцированной замены атомов азота на атомы кислорода определяется величиной полного проективного пробега ионов кислорода в материале мишени и достигает (2-3) нм при энергии частиц (100-300) эВ [7].

Тонкие пленки Co_3O_4, WO_3, Al, NbN были облучены ионными пучками различного состава, экстрагированными из высокочастотного плазменного разряда (13,56 МГц). Все эксперименты по облучению в данной работе были проведены на специальной установке «Copra Cube», основной составной частью которой является ВЧ плазменный источник. Последующая экстракция ионов на образец осуществлялась за счет приложения к подложке с образцом импульсным потенциалом смещения. Ионный пучок состоял из протонов с энергией 1 кэВ и облучение проводилось в диапазоне доз (0.94-3.75)*10^{18} ионов/см^2 в процессе СУА; в процессе САС образцы облучались ионами кислорода с энергией 0.2 и 0.5 кэВ в диапазоне доз (0.1-0.4)*10^{17} ионов/см^2 при комнатной температуре; СЗА осуществлялось при облучении ионами кислорода с энергией (0.1–1) кэВ в диапазоне доз (0.62-6.25)*10^{15}ионов/см^2.

Для анализа степени модификации пленок по глубине после облучения использовались методы аналитической просвечивающей электронной микроскопии в режимах ПЭМ и ПРЭМ, основным преимуществом последнего является возможность локального анализа химического состава образцов поперечных срезов. Микрострукутра, фазовый состав исходных и облученных образцов изучались по светлопольным картинам ПЭМ высокого разрешения. Химический состав образцов оценивался по данным спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ) на электронном микроскопе Titan 80 – 300 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Определение фазового состава отдельных зерен, облученных образцов проводился по дифракционным картинам, полученных с помощью Фурье-преобразования в программе Digital Micrograph от соответствующих светлопольных картин высокого разрешения. Применение данной методики связано с тем, что анализ картин электронной микродифракции, полученных напрямую, затруднителен из-за размытия узлов обратной решетки.

Химический состав экспериментальных образцов определялся с помощью анализа профильных спектров энергетических потерь электронов методом относительных концентраций:

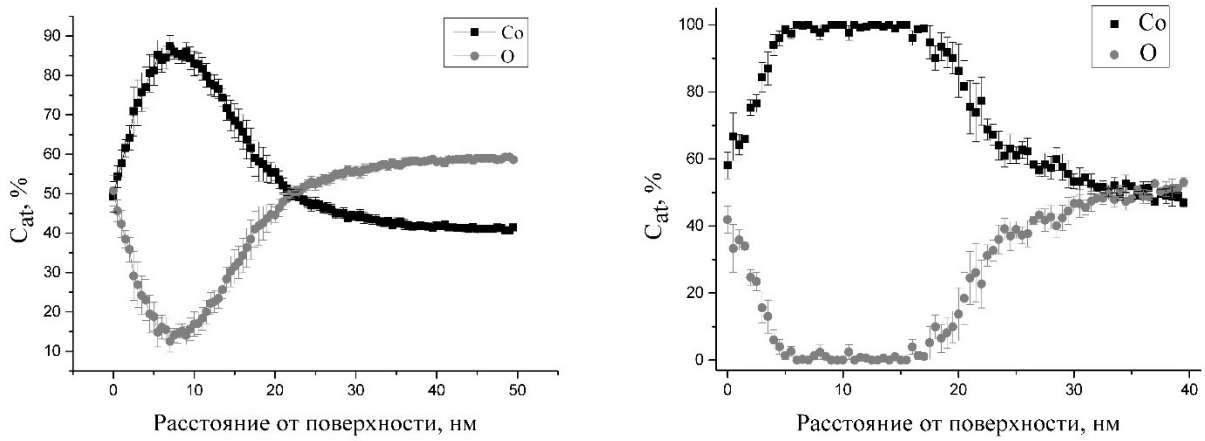
$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\beta,\Delta)}{I_B(\beta,\Delta)} \cdot \frac{\sigma_B(\beta,\Delta)}{\sigma_A(\beta,\Delta)} \qquad (1),$$

где I_A, I_B – интегральные интенсивности пиков под кривыми поглощения после вычитания фона, а σ_A и σ_B – сечение процессов неупругого рассеяния атомов A и B для данного угла сбора спектрометра β [8].

Для приготовления образцов поперечных срезов тонких пленок был использован метод сфокусированного ионного пучка на установке FIB Helios Nanolab 650 при ускоряющем напряжении ионной пушки 30 кэВ и токе 2,5 нА и окончательное утонение образца проходило при напряжении 2-5 кэВ и токе 0,12 нА.

После протонного облучения тонких пленок Co_3O_4 при разных флюенсах и температурах подложки проведена оценка изменения химического состава по глубине пленки. Для оценки влияния температуры подложки в процессе облучения, на рисунке 1 приведены профили распределения элементов по глубине облученных пленок до дозы 3.75·10^{18} ионов/см^2 при температурах подложки 20^0 С и 100^0 С. Показано, что при температуре 100^0 С пленка оксида кобальта при данной дозе восстанавливается до чистого кобальта на глубине 17 нм, в отличие от облучения при температуре 20^0 С, что обусловлено более быстрым выходом выбитых атомов

кислорода из образца в ходе протекания процесса селективного удаления атомов кислорода из Co_3O_4 под действием протонного облучения. Кроме того, установлено, что при обеих температурах облучения профиль восстановления по глубине мишени является немонотонным, что обусловлено немонотонным распределением повреждающей дозы в процессе облучения. Прямое соответствие профиля восстановления кобальта профилю распределения дозы по глубине мишени доказывает радиационную природу процесса селективного удаления атомов.



а б

Рис. 1 Профиль распределения элементов по глубине в пленке Co_3O_4 после облучения протонами с энергией 1 кэВ (расчёт по данным СЭПЭ) для флюенса $3.75 \cdot 10^{18}$ ионов/см^2 при различной температуре подложки: (а)– 20^0 С; (б)– 100^0 С.

Анализ дифракционных картин, построенный с помощью Фурье-преобразования от соответствующих зерен на светлопольных картинах высокого разрешения, полностью согласуется с данными СЭПЭ. На рисунке 2 показано, что зерна пленки Co_3O_4, облученной при дозе $3.75 \cdot 10^{18}$ ионов/см^2 при температуре 100^0 С, соответствуют фазе чистого Co гексагональной сингонии (P63/mmc) с параметром решетки a=b=0.2514 нм, c=0.4105 нм.

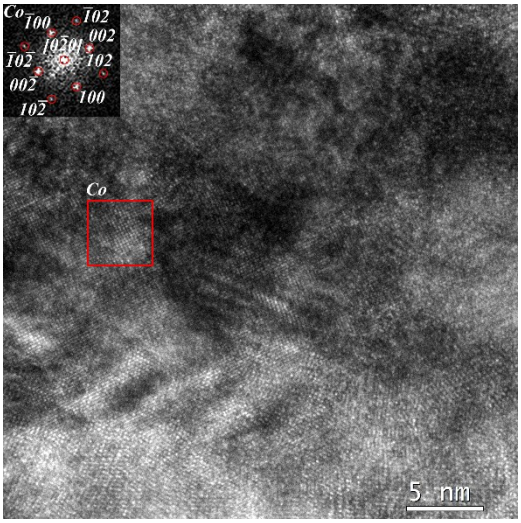


Рис. 2. Светлопольное изображение высокого разрешения для поперечного среза пленки Co_3O_4 облученной протонами с энергией 1 кэВ при флюенсе $3.75 \cdot 10^{18}$ ионов/см^2 при температуре 100^0 С, дифракция (вставка).

На рисунке 3 показаны профили распределения элементов по глубине облученных пленок WO_3 с низкой дозой (а)– $2.812 \cdot 10^{18}$ и высокой дозой $11.25 \cdot 10^{18}$ ионов/см^2. При малой дозе видно (рис. 2 а), что процесс селективного удаления атомов кислорода происходит в малом приповерхностном слое на глубину 2.5 нм, в остальном объёме пленки сохраняется стехиометрический состав исходной пленки WO_3. Значительное увеличение дозы облучения (рис. 2б) приводит к значительному снижению уровня концентрации кислорода и состав областей на глубинах от 2 до 8 нм и от 12 до 20 нм соответствует стехиометрическому составу WO_2. А также из рисунка 2б, наглядно видно, что на глубине ≈10 нм, соответствующей максимальной глубине повреждения под действием протонного облучения, происходит существенное восстановление оксида вольфрама. При этом для полного удаления остающегося примесного кислорода требуются существенно большие дозы, что известно из результатов предыдущих исследований [9]. Характер восстановления в процессе СУА немонотонный и соответствует распределению дозы по глубине, что подтверждает радиационную природу селективного удаления атомов.

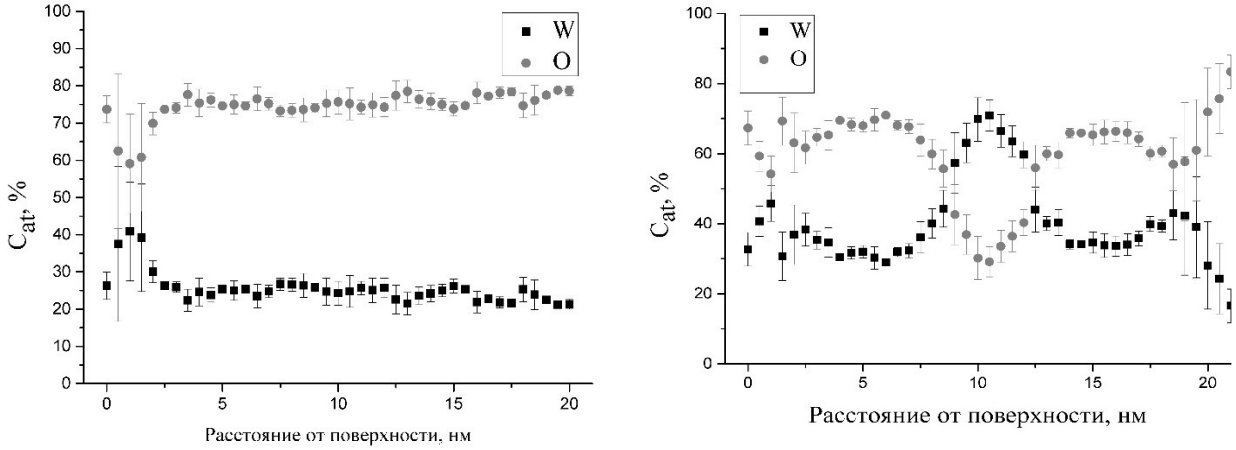


Рис. 3 Профиль распределения элементов по глубине пленки WO_3 облученной протонами с энергией 1 кэВ (расчет по данным СЭПЭ) для различных доз: (а)– $2.812 \cdot 10^{18}$; (b)– $11.25 \cdot 10^{18}$ ионов/см.^{2}

Облучение алюминия пучком ионов с энергией 0.5 кэВ приводит к образованию оксида алюминия на поверхности мишени. По данным СЭПЭ установлено, что образование оксида алюминия происходит на глубину 4 нм при дозе 2.5 мин, 6 нм при дозе 5 мин, а при дозе 10 мин– пленка оксида алюминия и алюминия практически отсутствует на поверхности мишени.

На рисунке 4 представлены профили распределения элементов по глубине пленки алюминия, облученной ионами кислорода с энергией 0.2 кэВ до дозы 10 мин. Как видно из рисунка 4, оксид алюминия образуется на глубину ~20 нм, а под ним остается слой металлического алюминия. Данный результат подтверждает возможность применения радиационного метода окисления алюминия для создания диэлектрической прослойки на поверхности металла.

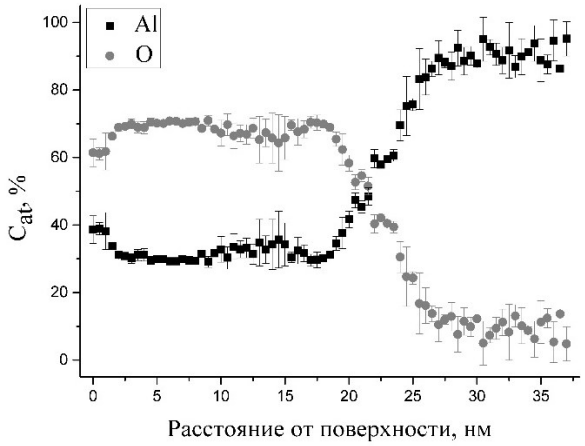
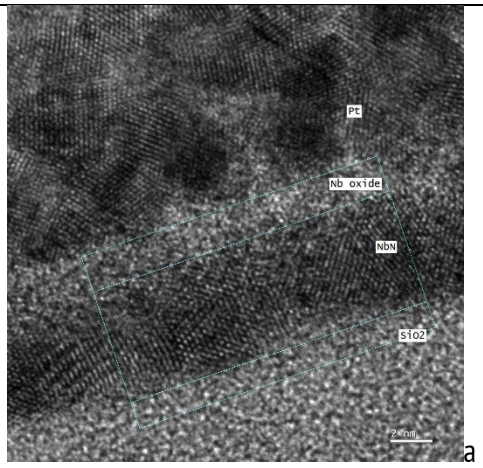
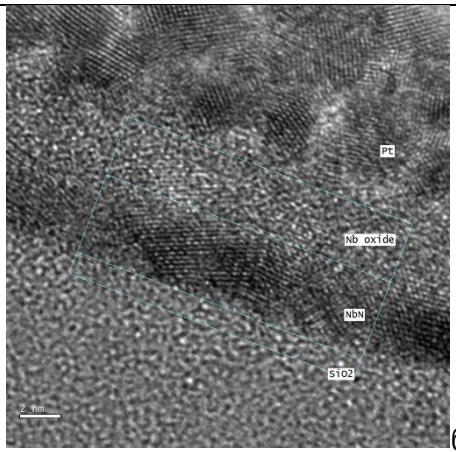


Рис. 4 Профиль распределения элементов по глубине пленки алюминия, облученной ионами кислорода с энергией 0.2 кэВ до дозы 10 мин.

На рисунке 5 показано контролируемое уменьшение толщины тонкой пленки сверхпроводящего NbN в результате протекания процесса селективного соединения атомов под действием облучения ионами кислорода низких энергий [7]. Уменьшение толщины пленки позволяет изменять сверхпроводящие свойства и открывает возможность изготовления функциональных устройств на ее основе.



а



б

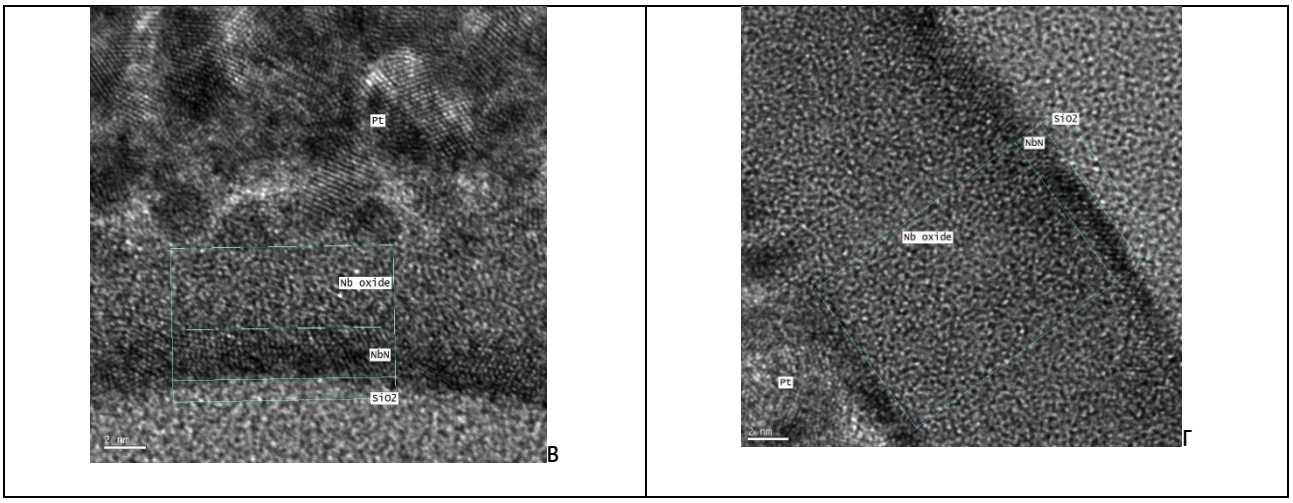


Рис.5 Светлопольные картины высокого разрешения ультратонкой пленки NbN, облученной ионами кислорода при различных дозах облучения [7].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

6. Гурович Б.А, Приходько К.Е., Кулешова Е.А. и др, Использование радиационных эффектов для управляемого изменения химического состава и свойств материалов за счет направленного присоединения и замещения атомов определенного сорта // Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2013, том 143. № 6. С.1062-1076.
7. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Kuleshova E.A et all, Magnetic properties of high-density patterned magnetic media // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, том 322. № 20. С.3060-3063.
8. Гурович Б.А., Домантовский А.Г., Маслаков К.И. и др., Некоторые особенности фазовых превращений, обусловленные селективным удалением атомов кислорода из оксидов металлов под действием протонного облучения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронне исследования, 2008, том 5, С.25-29.
9. Гурович Б.А., Приходько К.Е., Кутузов Л.В. и др., Определение глубины восстановления тонких пленок оксида вольфрама под действием протонного облучения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, том 1, С.35-38.
10. Мейлихов Е.З., Фарзетдинова Р.М., Максимальная плотность магнитной записи и распределение переключающих полей // Физика твердого тела, 2014, том 56. № 12. С.2326-2334.
11. Prikhodko K.E., Dementyeva M.M., Gurovich B.A. et all, Formation of High-quality Aluminum Oxide under Ion Beam Irradiation // Knowledge E Materials Science, 2018, С.1-8.
12. Gurovich B.A., Prikhodko K.E., Komarov D.A. et all, The use of ion irradiation to control the thickness of thin superconducting films // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2018, в процессе печати.
13. Williams D., Carter A. Transmission electron microscopy // New York.: Springer, 2009, 760 с.
14. Гурович Б.А, Приходько К.Е., Физические механизмы, лежащие в основе процесса селективного удаления атомов // Успехи физических наук, 2009, том 179, №2. С. 179-195.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРЕ С ЦЕЛЬЮ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

THE STUDY OF BEHAVIOR OF PALLADIUM NANOPARTICLES IN SOLUTION TOWARDS INVESTIGATING THE MECHANISM OF CROSS-COUPLING REACTION

Денисова Е.А., Еремин Д.Б., Анаников В.П.

Denisova E. A., Eremin D.B., Ananikov V.P.*

Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, denisova@ioc.ac.ru

Применение наноматериалов в катализе имеет огромное значение. Наноразмерные катализаторы широко используются в каталитических реакциях, среди которых реакции активации насыщенных углеводородов при переботке нефтепродуктов, каталитическое восстановление кислорода в топливных элементах, конверсия биомассы, реакции гидродезоксигенации и другие [1].

Исследования последних лет показали, что для каталитических систем с наноразмерными частицами в растворе свойственно динамическое поведение [2, 3]. Оно характеризуется вымыванием различных форм металлического катализатора, включая отделение растворимых металлических комплексов, увеличение размера металлических частиц и их дальнейшие взаимопревращения.

В данной работе было изучено динамическое равновесие под действием R-NHC сочетания. Показано, что стадия окислительного присоединения органического галогенида в реакциях кросс-сочетания обратима, и в растворе существует равновесие между наночастицами и молекулярным комплексом палладия, что схематично представлено на рисунке 1.

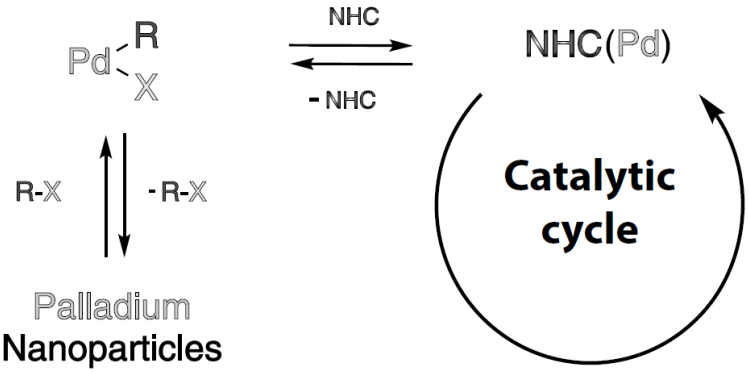


Рис.1 Динамическое равновесие в растворе при проведении R-NHC сочетания.

Изучение динамической природы каталитических систем дает возможность разработки нового поколения эффективных, селективных и вторично используемых катализаторов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Li Y., Somorjai G.A., Nanoscale Advances in Catalysis and Energy Applications // Nano Letters, 2010. V.10, P.2289–2295.
2. Eremin D.B., Ananikov V.P., Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // Coordination Chemistry Reviews, 2017. V. 346, P. 2-19.
3. Kashin A.S., Ananikov V.P., Catalytic C–C and C–Heteroatom Bond Formation Reactions: In Situ Generated or Preformed Catalysts? Complicated Mechanistic Picture Behind Well-Known Experimental Procedures // The Journal of Organic Chemistry, 2013. V.78, 22, P.1428-1433.

СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗВЕСТНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА АНТИМОНИД МАРГАНЦА (MNSB)
SYNTHESIS AND MICROSTRUCTURE OF THIN FILMS OF KNOWN FERROMAGNETIC MANGANESE ANTIMONIDE (MNSB)

Джалолиддинзода М.[1] Маренкин С.Ф[2].
Dzhaloliddinzoda M.[1] Marenkin S.F.[2]
[1] *Россия, Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС), muhammad.9095@mail.ru*
[2] *Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, marenkin@rambler.ru*

Основной целью данной работы был синтез пленочных образцов MnSb в качестве прекурсоров новых ферромагнитных композитов в системах ферромагнетик - полупроводник. Антимонид марганца ферромагнетик с Тс = 585К, плавящийся по перитектике и инконгруентно испаряющийся, в составе сплавов рассматривается в качестве перспективного материала биологических сенсоров, чувствительных к магнитным полям [1]. Такие датчики изготавливаются на основе тонких пленок. Поэтому представляло интерес разработать методику получения тонких пленок антимонида марганца. Исходя из этого, использовался оригинальный метод синтеза, который заключался в последовательном испарении высокочистых металлов марганца и сурьмы с последующим отжигом. В качестве метода получения пленок в работе был использован метод вакуумно-термического напыления, который проводили с помощью вакуумно-универсального поста (ВУП-5). Высокая химическая активность тонких пленок металлов позволяла получать пленки антимонида марганца при температурах ниже перитектического плавления MnSb. В результате были синтезированы пленки на подложках из кремния, ситалла и сапфира, изучены их структурные, электрические и магнитные свойства, произведена идентификация каждой пленки антимонидов марганца.

С целью оптимизации условий получения стехиометрического состава MnSb был проведен расчет потоков конденсации и скорости роста составляющих компонентов (Mn и Sb) на подложках. Экспериментально на основе этих данных последовательно испаряя сурьму и марганца, были получены тонкие пленки толщиной 200нм. Полученные металлические пленки были подвергнуты отжигу при 400°С и согласно данным РФА (рис.2) и микроструктурного анализа происходило взаимодействия между металлами с образованием пленок антимонида марганца.

$$Wp = 6 \cdot 10^{8} \cdot j_k \cdot M/(p \cdot 60) \qquad [2]$$

где, j_k – плотность потоков конденсации паров составляющих компонентов;

M – Молекулярная масса компонентов;

p – плотность компонентов.

График зависимости, плотности потоков конденсации паров марганца и сурьмы от расстояния между испарителем и подложкой представлен на рисунке 1.

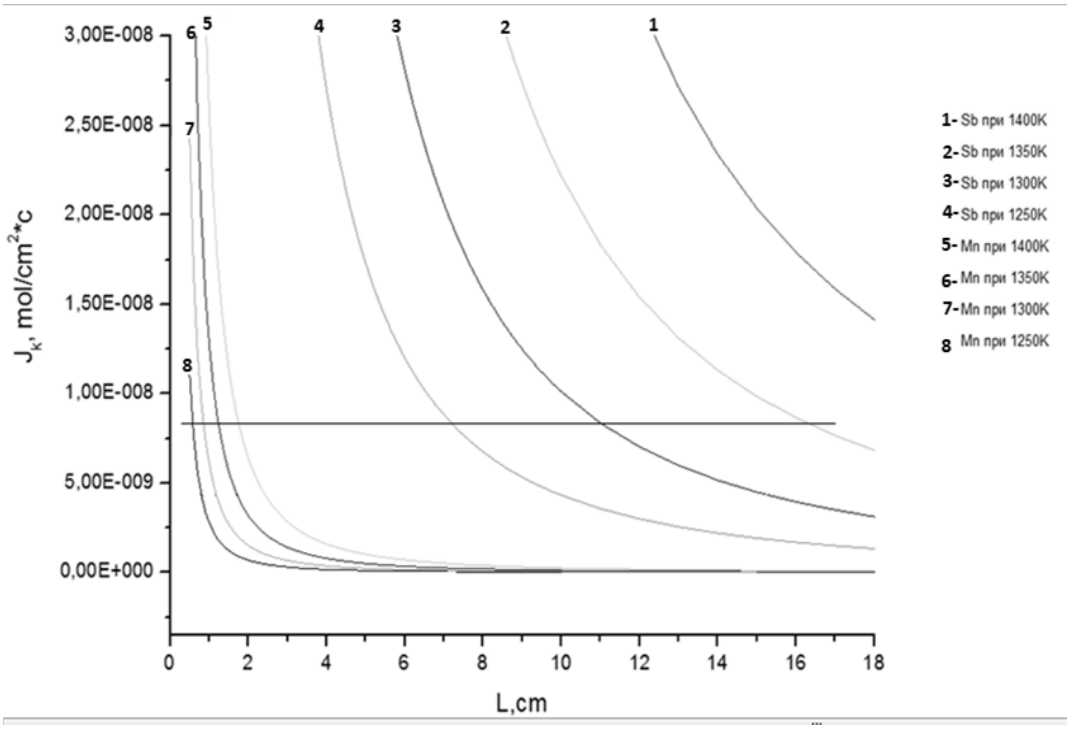


Рис.1 Зависимость скорости роста металлов от температуры при L=const. где, L – расстояние между испарителем и подложкой.

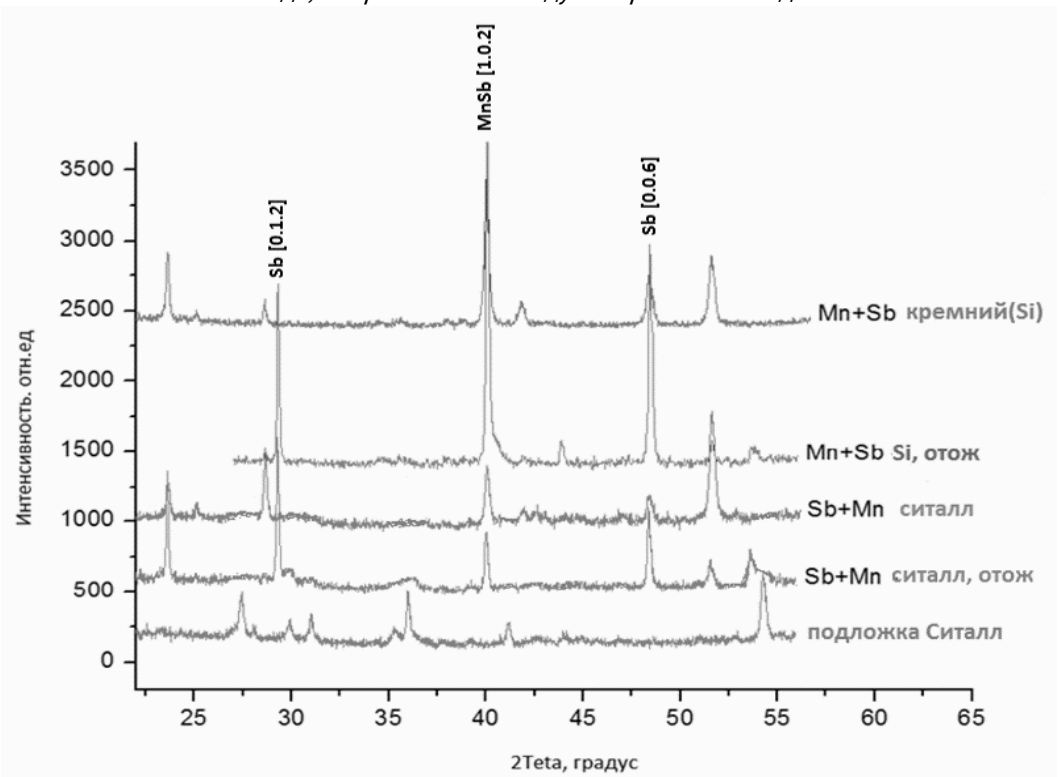


Рис.2 Дифрактограммы пленок после отжига.

Процесс отжига пленок марганца и сурьмы выполнялся следующим образом: ампулу с пленкой Mn+Sb загрузили в печь, где в течение 5 часов отжигали при температуре 400°C. После этого ампулу извлекали из печи, аккуратно ее распиливали, не повредив пленку внутри нее. Затем отожженную пленку исследовали под микроскопом и делали снимки микроструктуры, изображение которой представлено на рисунке 3.

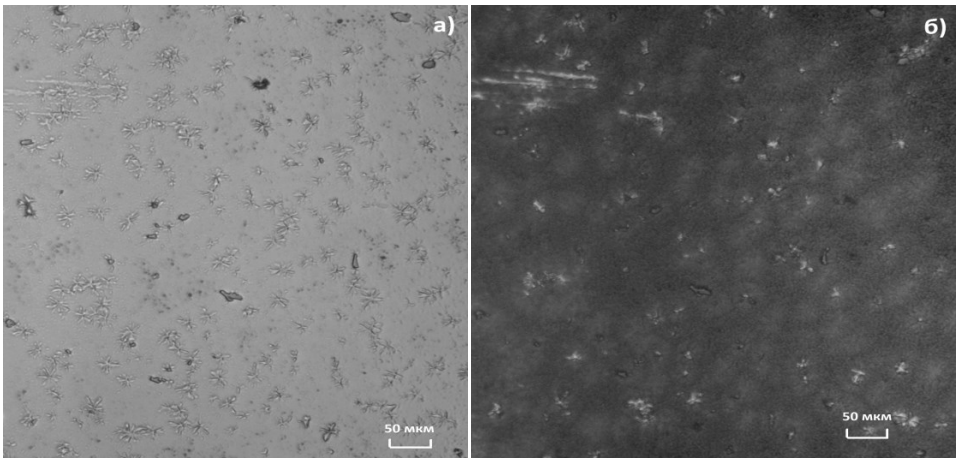
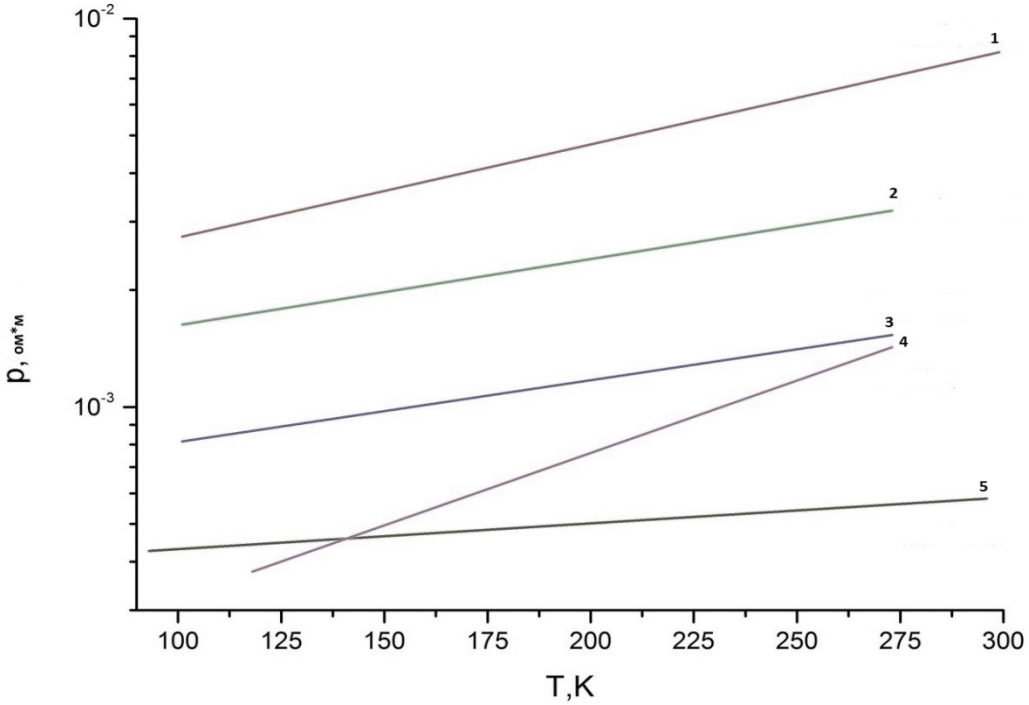


Рис.3 (а) микроструктура пленки, содержащая, соответственно, слои Mn и Sb, d ~400 нм, (б) пленка после отжига.



1-MnSb, отожженная на ситалле; 2-MnSb – на ситалле; 3-MnSb - на кремнии;
4-Sb – на ситалле; 5- Mn – на кремнии.

Рис.4 Зависимость удельного сопротивления полученных пленок от температуры.

Для того чтобы изучать электрические и магнитные свойства полученных пленок, был проведен ряд измерений их электрического сопротивления в зависимости от температуры. Интервал температур при измерении, составлял от температура жидкого азота (77 К) до комнатной температуры (300 К). После проведения измерения, результаты анализировали в графическом виде (рис. 4).

Полученные результаты указывают на то, что все синтезированные пленки относятся к пленкам металлического типа: наблюдается рост удельного сопротивления с увеличением температуры, характерный для металлов, составляет величину порядка 10^{-2} Ом·м и слабо растет с увеличением температуры [3].

Сравнивая все линии пленок можно понять, что у отожженных пленок антимонида марганца рост значения удельного сопротивления намного выше, чем у остальных пленок. Среди всех пленок пленки чистого марганца на ситалловых подложках обладают самым низким удельным сопротивлением.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00150).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Marenkin S.F., Izotov A.D., Fedorchenko I.V.and V. M. Novotortsev V.M. – Manufacture of magnetic granular structures in semiconductor-ferromagnet systems – Russ. J. Inorg. Chem., 2015, 60, 3, 295.
2. Соколов И.А. Расчеты процессов полупроводниковой технологии.- М.: Металлургия, 1994.
3. Teramoto, A.MJ.G. Van Run. The existence region and the magnetic and electrical properties of MnSb// J. Phys. Chem. Solids. – 1968. – V. 29. – P. 347 – 352.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КАПЕЛЬ ЖИДКОСТЕЙ НА РАЗОГРЕТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУНАХ
BEHAVIOURAL FEATURES OF DROPLETS OF DIFFERENT LIQUIDS ON HEATED METAL STRINGS

Дмитриев А.С., Макаров П.Г., Тереховец И.С., Яшков П.А.
Dmitriev A.S., Makarov P.G., Terekhovets I.S., Yashkov P.A.
Россия, НИУ «МЭИ», sketch1990@gmail.com

Работа посвящена экспериментальному исследованию поведения небольших (1-10 микролитров) капель различных жидкостей (вода, коллоидные растворы наночастиц графена, оксида железа), помещенных на сильно разогретые горизонтально ориентированные металлические струны. В частности было обнаружено, что, несмотря на гораздо меньший поперечный размер струн по сравнению с каплями, можно было наблюдать проявление эффекта Лейденфроста, суть которого аналогична случаю с плоской нагретой поверхностью, однако паровая пленка имеет более сложную форму.

Эксперименты проводились при атмосферном давлении в широком диапазоне температур (от комнатной до температур, превосходящих температуру Лейденфроста) на лабораторном стенде, изображенном на рис.1. Основная часть экспериментов велась при влажности воздуха [25-50]%.

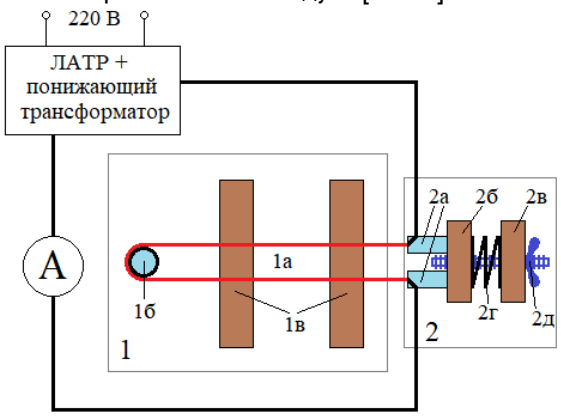


Рис. 1 Принципиальная схема экспериментальной установки (вид сверху).

От сети питание подводилось к системе из ЛАТР и понижающего трансформатора, откуда последовательно через амперметр медные провода подводились к нихромовой проволоке, выполнящей функции растянутых струн, диаметром поперечного сечения 400 мкм, являвшейся основой для нагревательного контура 1. В состав контура, помимо вышеупомянутой проволоки 1а, входил керамический изолятор 1б, вокруг которого была обернута проволока, и керамические плитки 1в с направляющими отверстиями. Нагреватель 1а был соединен с медными проводами в контуре 2, обеспечивавшем упругий натяг, т.к. в силу термического расширения с увеличением температуры проволока прогибалась. Соединение струн с проводами происходило на керамеческих изоляторах 2а, аналогичных 1б. Изоляторы были закреплены на подвижной пластине 2б, которая с помощью растягивающей пружины 2г и стягивающего винта 2д была соединена с жестко закрепленной пластиной 2в.

Капли исследуемых жидкостей помещались между двух параллельных участков нагревательной проволоки 1а, расположенных на расстоянии 3 мм друг от друга. С целью получения кадров происходящих процессов осуществлялась видеосъемка, производившаяся с двух сторон: сверху и сбоку относительно плоскости стенда. Измерение температуры производилось с помощью инфракрасного датчика температуры. Для нанесения растворов на струны использовался микролитровый дозатор.

Благодаря регулированию напряжения тока, нагревающего струны, была достигнута возможность настройки результирующей температуры, необходимой для наблюдения эффекта Лейденфроста. Для воды она составляет 150 °С. После нанесения капель на два параллельных друг другу участка проволоки наблюдалось равномерное движение капель от одного края к другому (рис. 2).

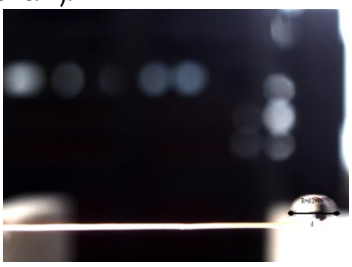
а)  *б)* 

Рис. 2 Капля воды на нагретых проводах, вид сбоку: а) сразу после нанесения у одного края; б) перед столкновением с керамической плиткой у другого края.

Расстояние между керамическими плитками, ограничивавшими нагреваемый участок проволоки (на рис. 1 элементы 1в), было равно 38 мм. Скорость капли, «пробегающей» всю длину струн, для воды в среднем составила 0,021 м/с. Для коллоидных растворов Fe_2O_3 и графена скорость составила 0,019 м/с.

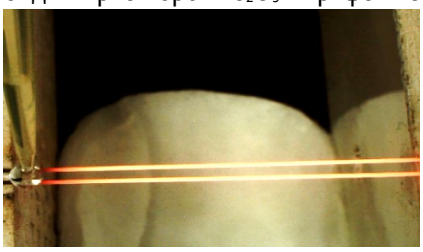
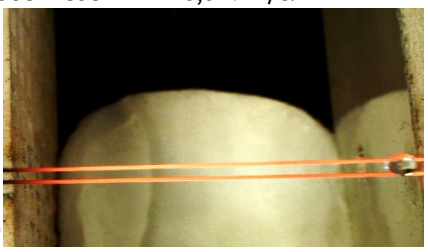
а)  *б)* 

Рис. 3 Капля воды на нагретых проводах, вид сверху: а) сразу после нанесения у одного края; б) перед столкновением с керамической плиткой у другого края.

Благодаря сопоставлению размеров капель с известными размерами элементов лабораторного стенда (толщина проволоки, расстояние между ее участками, расстояние между керамическими упорами) были измерены размеры капель в начале и в конце их жизни (табл.1):

Таблица 1. Изменение объема капель за время нахождения на нагретых струнах.

Жидкость	*Объем капли в начале, мм^3*	*Объем капли в конце, мм^3*	*Уменьшение объема, раз*
Вода	*47,7*	*28,7*	*1,66*
Кол. раствор Fe_2O_3	*91,9*	*73,6*	*1,24*
Кол. раствор графена	*92,2*	*75,3*	*1,22*

Стоит отметить, что в случае нанесения капель на середину холодной проволоки после включения нагрева движение как правило не наблюдалось, жидкость выкипала из капель, находившихся в относительном равновесии (рис.4).

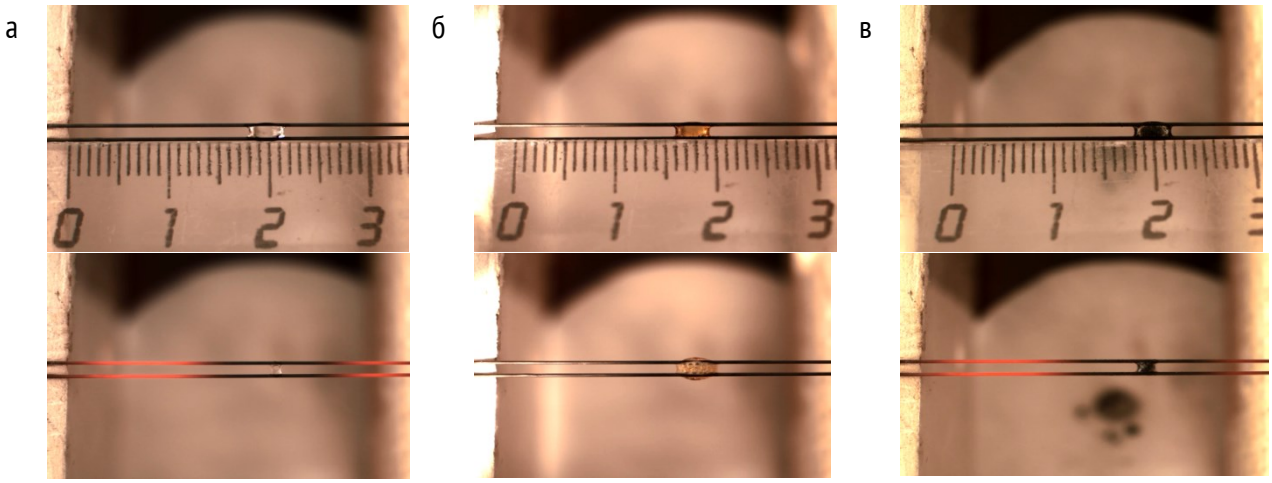


Рис. 4 Выкипание жидкости из капель. Сверху сразу после нанесения, снизу – в конце процесса.

По фотографиям видно, что вокруг капель струны не раскалены (рис. 4а - вода), что означает, что нанесенная капля значительно охлаждает металл. При сравнении со снимками на рис. 3, сделанными для случая, когда капли наносились на уже раскаленную проволоку, можно предположить, что в случае на рис. 3 площадь контакта непосредственно жидкости с металлом гораздо меньше, если вообще имеет место. А в случае на рис. 4 тепло от струн передается непосредственно жидкой фазе. Также было отмечено, что после выкипания жидкости из коллоидных растворов на проволоке оставались характерные осаждения, состоящие из вещества взвеси (рис. 4б – оксид железа, рис. 4в – графен).

Также в работе проведена оценка толщины слоя пара между каплей и раскаленной проволокой, для чего было принято допущение касательно геометрии системы, проиллюстрированное на рис. 5:



Рис. 5 Допущения, принятые для расчета толщины слоя пара между каплей и струнами.

В таком случае при помощи формулы $\delta \approx (3\eta\lambda\Delta T R_0^2/4L\rho_v\rho_l g a)^{\frac{1}{4}}$, где R_0 – начальный радиус капли; η – вязкость пара; ΔT-разность температур между нагретой поверхностью и температурой кипения; L – удельная теплота испарения; λ – теплопроводность пара; ρ_l – плотность жидкости в капле; ρ_V – плотность пара; g – сила притяжения; d – диаметр струны, a – капиллярная постоянная, можно оценить толщину парового слоя между каплей и струнами. Ее значение составляет порядка 10-100 мкм, что соответствует экспериментальным данным, полученным другими научными группами, например [5].

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №17-19-01757)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. С.С. Кутателадзе. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат. 1979. 416 с.
2. Д.А. Лабунцов, В.В. Ягов. Механика двухфазных систем. М.: Изд-во МЭИ, 2000, 374 с.
3. А.В. Клименко, А.Г. Синицын. Экспериментальное исследование пленочного кипения на поверхности свободно плавающих сферических частиц.. Тр. МЭИ. Вып. 91., с. 128-137. 1986.
4. Аметистов Е.В., Дмитриев А.С. Монодисперсные системы и технологии. М.: Изд. МЭИ. 2002. 391 с.
5. D. Quere. Leidenfrost Dynamics. Annu. Rev. Fluid Mech. 45:197–215. 2013.

6. В.В. Глазков, В.Г.Жилин, Ю.А. Зейгарник, Ю.П. Ивочкин, В.С. Игумнов, О.А. Синкевич, В.Р. Цой, В.Г. Швец. Исследование развития неустойчивости и разрушения парового слоя на твердой нагретой полусферической поверхности. ТВТ. Т.38. № 6.. 2000. с.935-944.

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ ПЛЕНОК АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ
EFFECT OF ANNEALING ON THE MAGNETIC ANISOTROPY OF GALLIUM ANTIMONIDE FILMS DOPED BY MANGANESE

Дмитриев А.И.[1,2], Кочура А.В.[3], Кузьменко А.П.[3], Паршина Л.С.[4], Храмова О.Д.[4], Новодворский О.А.[4], Кочура Е.П.[3], Дмитриева М.С.[1], Васильев А.Л.[5], Аронзон Б.А.[5,6]

Dmitriev A.I., Kochura A.V., Kuzmenko A.P., Parshina L.S., Khramova O.D., Novodvorsky O.A., Kochura E.P., Dmitrieva M.S., Vasilyev A.L., Aronzon B.A.

[1] Россия, Институт проблем химической физики РАН, aid@icp.ac.ru

[2] Россия, Российский университет транспорта, alex-dmitriev2005@yandex.ru

[3] Россия, Юго-Западный государственный университет, akochura@mail.ru

[4] Россия, Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, onov@mail.ru

[5] Россия, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, a.vasiliev56@gmail.com

[6] Россия, НИЦ «Курчатовский институт», aronzon@mail.ru

Для создания приборов спинтроники требуются источники спинового тока – спиновые аккумуляторы. В качестве рабочей среды спиновых аккумуляторы предлагается использовать тонкие пленки разбавленных магнитных полупроводников (РМП) $(A^{III},Mn)B^{V}$, таких как GaMnAs или GaMnSb, содержащих нановключения магнитной фазы MnAs или MnSb, соответственно. Возникновение электродвижущей силы в рассматриваемых наногетероструктурах может быть индуцирована спонтанным перемагничиванием таких включений в статическом магнитном поле [1]. До недавнего времени считалось, что двухфазные системы полупроводник-ферромагнетик $A^{III}B^{V}$-MnB^{V} в отличие от РМП $(A^{III},Mn)B^{V}$ менее перспективны для использования в устройствах спиновой электроники. Так, магнитные нановключения, являясь 3D дефектом, в большинстве случаев за счет появления дополнительных источников рассеяния заряда ухудшали транспортные свойства электронной подсистемы. Само формирование включений MnB^{V} приводило к обеднению подсистемы диспергированных ионов Mn и, как следствие, к понижению величины косвенного обмена, поддерживающего спин-поляризованное состояние, а значит и температуры Кюри РМП-матрицы. Кроме того, присутствие дополнительной магнитной фазы MnAs или MnSb в виде ферромагнитных или суперпарамагнитных включений затрудняло исследование магнитных свойств наногетероструктур $(A^{III},Mn)B^{V}$. Недавно было обнаружено, что в тонких пленках $(A^{III},Mn)B^{V}$ поляризация дырок может быть чувствительна к намагниченности магнитных нановключений [2].

Для определения условий и механизмов контролируемого изменения магнитокристаллической анизотропии пленок GaMnSb посредством термообработки нами было исследовано две группы образцов – «as grown» и подвергнутых отжигу при температуре 350 °C в течение 30 мин (рис. 1).

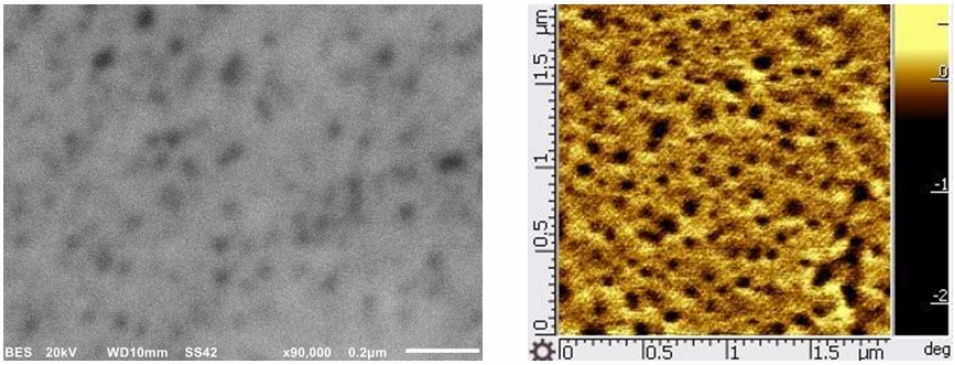


Рис.1 Изображение пленки GaMnSb, полученное с помощью сканирующей электронной (слева) и магнитно-силовой (справа) микроскопии.

Ранее на подобных пленках было изучено спонтанное перемагничивание нановключений MnSb [3], внедренных в тонкие пленки GaMnSb (рис. 1), выращенные на монокристаллических подложках Al_2O_3 методом импульсного лазерного осаждения [4]. С помощью СКВИД-магнитометра (MPMS 5XL Quantum Design) были выполнены измерения температурных зависимостей магнитного момента образцов, охлажденных в нулевом магнитном поле и магнитном поле напряженностью 10 кЭ, а также петли магнитного гистерезиса в интервале температур T = 2 – 390 K.

Установлено, что термообработка пленок приводит к заметному увеличению характеристик, определяющихся магнитной анизотропии: температуры блокировки от 95 K до 430 K и поля магнитной анизотропии от 330 Э до 630 Э.

Предварительные данные просвечивающей электронной микроскопии указывают на то, что изменение магнитной анизотропии пленок GaMnSb в результате термообработки может быть обусловлено переходом кристаллической структуры магнитных нановключений MnSb из гексагональной (п.г. *P63/mmc*) в кубическую (п.г. *F-43m*).

А.И. Дмитриев признателен А.Д. Таланцеву за помощь в исследованиях на СКВИД-магнитометре. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (№16.2814.2017/ПЧ) и РФФИ (№ 17-02-00262, 15-07-03580).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hai P.N., Ohya S., Tanaka M., Barnes S.E., Maekawa S., Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions // Nature. 2009. V. 458. P. 489-492.
2. Рыльков В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В., Особенности эффекта Холла в слоях GaMnSb, полученных осаждением из лазерной плазмы // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2005. Т. 127. С. 838-849.
3. Dmitriev A.I., Talantsev A.D., Koplak O.V., Morgunov R.B., Magnetic fluctuations sorted by magnetic field in MnSb clusters embedded in GaMnSb thin films // Journal of Applied Physics. 2016. V. 119. P. 073905-1-6.
4. Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Шорохова А.В., Давыдов А.Б., Аронзон Б.А., Кочура А.В., Федорченко И.В., Храмова О.Д., Тимофеев А.В., Синтез магнитных пленок состава эвтектики системы GaSb-MnSb методом импульсного лазерного осаждения // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. С. 973-978.

САМООРГАНИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА ПО ДАННЫМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ.

THE SELF-ORGANIZATION OF WATER-SOLUBLE DERIVATIVES OF FULLERENE FROM PULSED FIELD GRADIENT NMR DATA.

Долгих Е.А.[1], Краевая О.А.[2,3], Жиленков А.В.[3], Авилова И.А.[3]

Dolgikh E.A., Kraevaya O.A, Zhilenkov A.V., Avilova I.A.

[1] Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, e-mail: dea22@bk.ru

[2] Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

[3] Россия, Институт проблем химической физики РАН

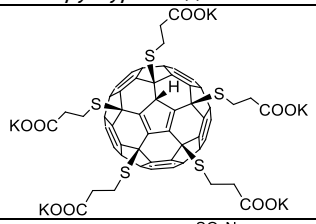
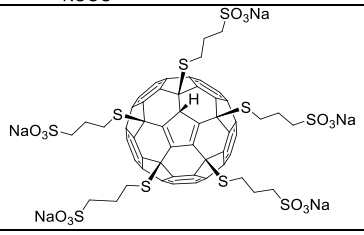
В последние годы интерес в качестве материалов для биомедицинских приложений представляют водорастворимые производные фуллеренов (ВПФ). Водорастворимые производные фуллеренов являются амфифильными соединениями, состоящими из гидрофобного фуллеренового каркаса и гидрофильных аддендов. В результате самоорганизации молекул ВПФ в растворах образуются нано размерные полые сферические везикулы. В зависимости от природы присоединенных аддендов молекулы ВПФ в водных растворах образуют агрегаты различных размеров. Процессы самоорганизации в водных и органических растворах исследуются с помощью различных экспериментальных методов.

Целью являлось определение параметров молекулярной диффузии молекул производных фуллерена C_{60} в водных растворах различной концентрации методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП).

В работе использован метод ЯМР ИГМП для определения поведения молекул водорастворимых производных фуллерена C_{60}. Метод ЯМР ИГМП позволяет изучать трансляционную подвижность молекул – диффузию. Была использована последовательность «стимулированное эхо», суть которой заключается в наложении градиента магнитного поля между подачами радиочастотных импульсов. Это позволяет «разметить» частицы и наблюдать за их перемещением. Если частица меняет свои координаты, то наблюдается спад эхо. В ходе выполнения эксперимента получают набор спиновых эхо – диффузионное затухание (ДЗ).

В качестве объектов исследования были выбраны соединения, структурные формулы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Объекты исследования.

№	*Структура соединения*	*Название*
I		*калиевая соль аддукта [60]фуллерена с 3-меркаптопропионовой кислотой*
II		*натриевая соль аддукта [60]фуллерена с 3-меркаптопропансульфоновой кислотой*

Для каждого соединения были получены ЯМР спектры высокого разрешения и диффузионные затухания в водных растворах. Анализ ДЗ молекул соединений I и II был выполнен в программе TopSpin 2.1 в соответствии с уравнением:

$$A = A_0 \sum_{i=1}^{n} p_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}) \quad (1)$$

Во всех случаях ДЗ описываются суммой двух экспонент, что позволяет сделать вывод о существовании двух типов частиц, образованных молекулами соединений I и II в водных растворах, описываемых двумя коэффициентами самодиффузии (КСД). В рамках модели Стокса-Эйнштейна, были рассчитаны гидродинамические радиусы частиц в растворах. Для соединения I r_{H1}=(2.7±0.3) нм, r_{H2}=(4.2±0.4) нм. Для соединения II r_{H1}=(2.7±0.3) нм, r_{H2}=(4.3±0.4) нм.

Для соединения II были определены значения относительных долей частиц, соответствующих каждому КСД. Из анализа зависимостей относительных долей ассоциированных молекул от времени диффузии можно определить «время жизни» ассоциата. Полученные значения времен жизни τ ассоциатов, образованных молекулами соединения II в водных растворах, составили (350±10), (430±20) и (440±20) мс при концентрации растворов *C* 10, 15 и 24.4 мг/мл, соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00815.

ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ ОКСИДА ЦИНКА ПРОИЗВОДНЫМИ ФУЛЛЕРЕНА И СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

PASSIVATION OF THE ELECTRON-TRANSPORT LAYER OF ZINC OXIDE BY FULLERENE DERIVATIVES AND METAL SULPHIDES TO PRODUCE HIGHLY EFFICIENT PEROVSKITE SOLAR CELLS

Дубинина Т.С.
Dubinina T.S.
Россия, Институт проблем химический физики РАН, tatjana.dubinina2011@yandex.ru

Использование возобновляемых источников энергии потенциально может заменить традиционные ископаемые источники. В последние годы особое внимание привлекли гибридные органо-неорганические материалы на основе комплексных галогенидов свинца с перовскитной структурой. Наиболее часто используемая архитектура перовскитной солнечной батареи продемонстрирована на рисунке 1.

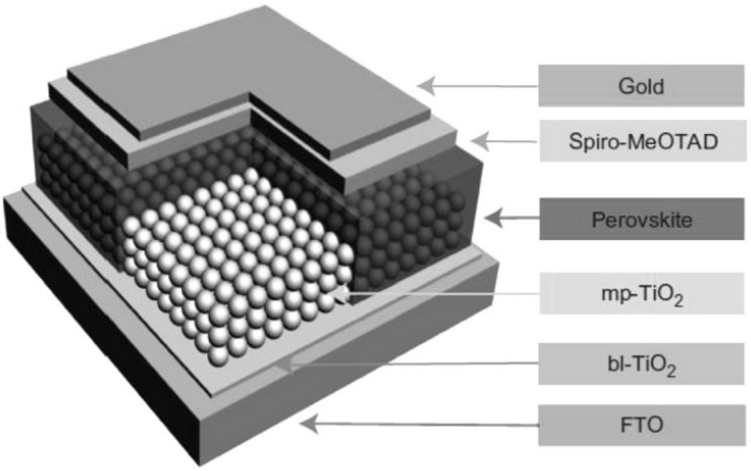


Рис.1 «Стандартная» структура перовскитной солнечной батареи.

Одним из самых перспективных электрон-транпортных слоев является оксид цинка, который обладает высокими показателями мобильности электронов, что потенциально делает его идеальным слоем для использования в солнечных батареях. Однако, основной проблемой для практического применения оксида цинка является фотокаталитическое разложение гибридных перовскитов на его поверхности, что приводит к низким эффективностям и стабильностям солнечных батарей с использованием оксида цинка. Потенциальное решение данной проблемы – введение дополнительных пассивирующих покрытий, которые предотвратят контакт

перовскита с оксидом цинка. Лучшим вариантом выбора пассивирующего слоя являются слои полупроводников n-типа, предоставляющие дополнительные дырочно-блокирующие свойства для повышения напряжения холостого хода солнечных батарей.

Результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики солнечной батареи.

Пассивирующий слой	*Uoc, mV*	*Jsc, mA/см²*	*FF, %*	*η, %*
без пассвирующего слоя	*204±71*	*0,20±0,07*	*33,7±4,1*	*0.010±0,005*
Bi_2S_3	*617±130*	*2,91±0,19*	*42,55±10,53*	*0.76±0,33*
Sb_2S_3	*779±94*	*12,1±4,95*	*37,7±6,52*	*3,55±1,69*
ZnS	*308±70*	*4,75±0,93*	*27,34±0,08*	*0,40±0,15*
PCBM	*1070±38*	*19,6±0,2*	*67,2±4,8*	*14,1±1,4*

Ниже представлен график распределения эффективности устройств взависимости от используемого пассивирующего слоя.

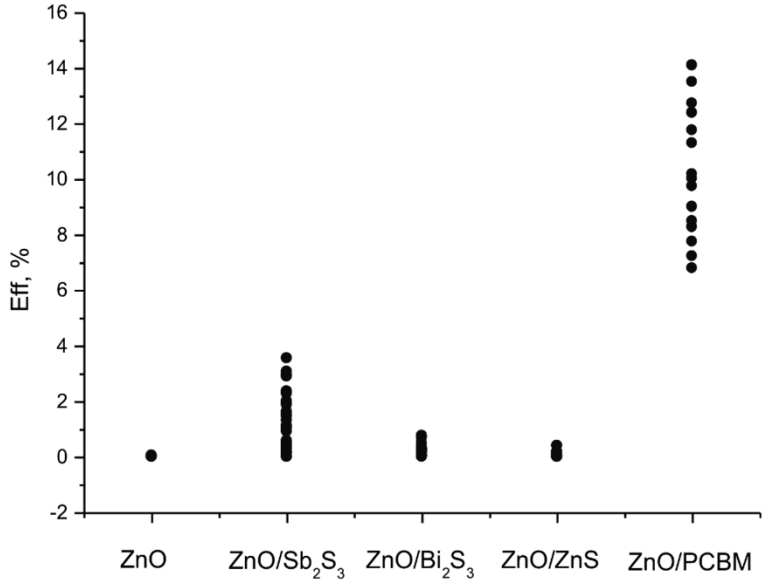


Рис.2 График распределения эффективности преобразования солнечного света фотоэлементами в зависимости от выбора пассивирующего слоя.

Из результатов, представленных в таблице и на графике следует, что максимальный показатель эффективности соответствует устройствам с использованием в качестве пассивирующего слоя метиловый эфир фенил-C61-масляной кислоты ([60]PCBM).

Темные области на рисунках, возможно, являются местами скопления различных дефектов кристаллического строения. В целом, структуры различаются не сильно, поэтому и механические свойства слабо отличаются друг от друга.

Результатом работы стало обнаружение положительного влияния пассивации пленок оксида цинка PCBM, что позволило увеличить КПД перовскитных солнечных батарей от <0,1% до 14,65%.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении П.А. Трошину.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K., & Uddin, A. (2016). Stability of perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *147*, 255–275. doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025
2. Tang, G., Liu, H., & Zhang, W. (2013). The variation of optical band gap for ZnO:In films prepared by sol-gel technique. *Advances in Materials Science and Engineering*, *2013*, 1–5. doi:10.1155/2013/348601

3. Chandiran, A. K., Abdi-Jalebi, M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2014). Analysis of Electron Transfer Properties of ZnO and TiO 2 Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, *8*(3), 2261–2268. doi:10.1021/nn405535j
4. Kumar, M. H., Yantara, N., Dharani, S., Graetzel, M., Mhaisalkar, S., Boix, P. P., & Mathews, N. (2013). Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chemical Communications*, *49*(94), 11089. doi:10.1039/c3cc46534a
5. Bi, D., Boschloo, G., Schwarzmüller, S., Yang, L., Johansson, E. M. J., & Hagfeldt, A. (2013). Efficient and stable CH3NH3PbI3-sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells. *Nanoscale*, *5*(23), 11686. doi:10.1039/c3nr01542d
6. Zhang, P., Wu, J., Zhang, T., Wang, Y., Liu, D., Chen, H., … Li, S. (2018). Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Advanced Materials*, *30*(3), 1–20. doi:10.1002/adma.201703737
7. Azmi, R., Lee, C. L., Jung, I. H., & Jang, S. Y. (2018). Simultaneous Improvement in Efficiency and Stability of Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Interfacial Control. *Advanced Energy Materials*, *1702934*, 1–7. doi:10.1002/aenm.201702934
8. Cheng, Y., Yang, Q.-D., Xiao, J., Xue, Q., Li, H.-W., Guan, Z., … Tsang, S.-W. (2015). Decomposition of Organometal Halide Perovskite Films on Zinc Oxide Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *7*(36), 19986–19993. doi:10.1021/acsami.5b04695
9. Arafat Mahmud, M., Kumar Elumalai, N., Baishakhi Upama, M., Wang, D., Gonçales, V. R., Wright, M., … Uddin, A. (2018). Cesium compounds as interface modifiers for stable and efficient perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *174*(May 2017), 172–186. doi:10.1016/j.solmat.2017.08.032
10. Cao, J., Wu, B., Chen, R., Wu, Y., Hui, Y., Mao, B. W., & Zheng, N. (2018). Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation. *Advanced Materials*, *1705596*, 1–9. doi:10.1002/adma.201705596
11. Oba, F., Nishitani, S. R., Isotani, S., Adachi, H., & Tanaka, I. (2001). Energetics of native defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, *90*(2), 824–828. doi:10.1063/1.1380994
12. Brillson, L. J., & Lu, Y. (2011). ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*, *109*(12). doi:10.1063/1.3581173
13. Qin, F., Meng, W., Fan, J., Ge, C., Luo, B., Ge, R., … Zhou, Y. (2017). Enhanced Thermochemical Stability of CH3NH3PbI3Perovskite Films on Zinc Oxides via New Precursors and Surface Engineering. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *9*(31), 26045–26051. doi:10.1021/acsami.7b07192
14. Yang, J., Siempelkamp, B. D., Mosconi, E., De Angelis, F., & Kelly, T. L. (2015). Origin of the Thermal Instability in $CH_3NH_3PbI_3$ Thin Films Deposited on ZnO. *Chemistry of Materials*, *27*(12), 4229–4236. doi:10.1021/acs.chemmater.5b01598
15. Zhang, W., Xiong, J., Jiang, L., Wang, J., Mei, T., Wang, X., … Li, J. (2017). Thermal Stability-Enhanced and High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells with Interface Passivation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *9*(44), 38467–38476. doi:10.1021/acsami.7b10994
16. Li, S., Zhang, P., Wang, Y., Sarvari, H., Liu, D., Wu, J., … Chen, Z. D. (2017). Interface engineering of high efficiency perovskite solar cells based on ZnO nanorods using atomic layer deposition. *Nano Research*, *10*(3), 1092–1103. doi:10.1007/s12274-016-1407-0
17. Wang, C., Xiao, C., Yu, Y., Zhao, D., Awni, R. A., Grice, C. R., … Yan, Y. (2017). Understanding and Eliminating Hysteresis for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, *7*(17), 1–9. doi:10.1002/aenm.201700414

РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЛОЕВ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

RESISTIVE SWITCHING IN METALL-ORGANIC NANOSTRUCTURES BASED ON PARYLEN LAYERS FOR NEUROMORPHIC APPLICATIONS

Емельянов А.В.[1,2], к.ф.м.н. Швецов Б.С.[1,3], Лапкин Д.А.[1,2], Несмелов А.А.[1]

Emelyanov A.V., Ph.D. Shvetsov B.S., Lapkin D.A., Nesmelov A.A.

[1] Россия, НИЦ «Курчатовский институт», emelyanov_av@nrcki.ru

[2] Россия, МФТИ

[3] Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова

Одним из перспективных элементов для создания нейроморфных вычислительных систем является мемристор - прибор, сочетающий в себе одновременно функции обработки информации и ее хранения. Главная физическая особенность мемристора – нелинейная вольтамперная характеристика (ВАХ), обладающая гистерезисом. Мемристивные элементы на основе органических материалов к настоящему моменту не уступают по основным характеристикам неорганическим мемристорам: отношению сопротивлений в низко- и высокопроводящем состояниях, времени хранения состояния, количеству циклов переключения и др. При этом органические материалы обладают рядом несомненных преимуществ: дешевизна и простота изготовления, возможность исполнения на гибких подложках и возможность трехмерного конструирования материала. Одними из наиболее перспективных структур являются мемристоры на основе полимерных слоев поли-пара-ксилилена (ппк) [1]. Несмотря на то, что в таких мемристивных элементах памяти продемонстрированы довольно сильные эффекты РП, влияние материала верхнего электрода на мемристивные характеристики таких структур не изучены. Поэтому целью данной работы является изучение электрофизических свойств мемристоров с различными верхними электродами и исследование возможности использования таких структур для нейроморфных приложений.

Для синтеза ппк был использован метод газофазной полимеризации на поверхности. Пленки ппк толщиной 100 нм осаждались на стеклянные подложки с нанесенным прозрачным проводящим материалом ITO, который выступал в качестве нижнего электрода. В качестве верхнего электрода использовались металлы: серебро, алюминий и титан, которые наносились магнетронным распылением через теневую маску с размером отверстия 0,2x0,5 мм^2. Электрофизические характеристики измерялись на аналитической зондовой станции Cascade Microtech PM5, оснащенной источником-измерителем National Instruments PXIe-4139.

Для изготовленных мемристоров были измерены ВАХи, исследование которых показало наличие эффекта резистивного переключения с отношением сопротивлений в высоко- и низкоомном состояниях более 10^3. Изменение сопротивления материала связано с миграцией ионов металлов из слоя верхнего электрода в слой ппк и обратно. Была продемонстрирована возможность задания не менее 8 стабильных резистивных состояний в структурах с серебряным верхним электродом, что открывает перспективы использования таких структур для нейроморфных приложений. Резистивные переключения в структурах с алюминиевым верхним электродом носят более плавных характер, однако время хранения промежуточных состояний составляет не более 10^3 с.

Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра электрофизических методов (НИЦ «Курчатовский институт») при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ (18-37-20014).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Cai Y. et al. A flexible organic resistance memory device for wearable biomedical applications // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27. – № 27. – P. 275206.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ НА ОСНОВЕ ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

DEVELOPMENT OF HIGH-EFFICIENT CATALYTIC SYSTEM FOR HYDROTHIOLATION OF ALKYNES BASED ON PALLADIUM DIKETONATE COMPLEXES

Еремин Д.Б.[1], Бойко Д.А.[1,2], Борковская Е.В.[1], Анаников В.П.[1,2]

Eremin D.B.[1], Boiko D.A.[1,2], Borkovskaya E.V.[1], Ananikov V.P.[1,2]

[1] Россия, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), jbev@ioc.ac.ru

2 Россия, Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Винилсульфиды являются важными промежуточными синтетическими блоками для построения более сложных молекул важного практического значения [1]. Одним из наиболее перспективных методов получения винилсульфидов является гидротиолирование алкинов, благодаря своей атом-экономичности и отсутствию побочных продуктов.

В настоящее время разработан ряд каталитических систем как гомогенных, так и гетерогенных, для гидротиолирования алкинов. Одним из важных критериев каталитической системы является эффективность, а именно количество требуемого катализатора. Невозможность понижения количества катализатора в случае металлкатализируемых реакций гидротиолирования алкинов объясняют образованием в процессе реакции халькогенидов металлов, которые каталитически неактивны. Таким образом, поиск более эффективных каталитических систем, а также способов препятствовать дезактивации катализаторов остается актуальной задачей.

В данной работе мы исследовали стабилизацию каталитической системы на основе палладия 1,3-дикетонатными лигандами с различными электроноакцепторными заместителями для гидротиолирования терминальных алкинов по правилу Марковникова. Использование комплекса палладия с гексафторацетилацетоном позволило снизить загрузки катализатора в 10 раз с сохранением высоких выходов и селективности (**Схема 1**) [2].

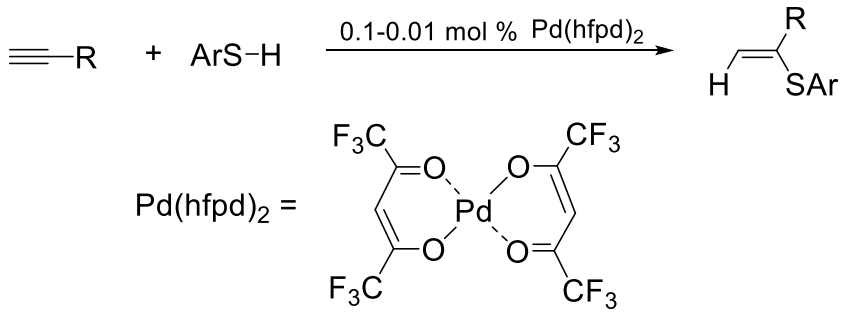


Схема 1

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Degtyareva E.S., Burykina J.V., Fakhrutdinov A.N., Gordeev E.G., Khrustalev V.N., Ananikov V.P. Pd-NHC Catalytic System for the Efficient Atom-Economic Synthesis of Vinyl Sulfides from Tertiary, Secondary, or Primary Thiols // ACS Catal., V. 5, 2015, 5, pp. 7208–7213.
2. Eremin D.B., Boiko D.A., Borkovskaya E.V., Khrustalev V.N., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. Ten-Fold Boost Of Catalytic Performance in Thiol–yne Click Reaction Enabled by a Palladium Diketonate Complex with a Hexafluoroacetylacetonate Ligand // Catal. Sci. Technol. DOI: 10.1039/C8CY00173A.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ ПОСРЕДСТВОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ К АЦЕТИЛЕНУ

CATALYTYC SYSTEM FOR SYNTHESIS OF PERSPECTIVE MONOMERS VIA ADDITION OF AROMATIC DISULFIDES TO ACETYLENE

Ерохин К.С., Дегтярёва Е.С., Анаников В.П.
Erokhin K.S., Degtyareva E.S., Ananikov V.P.
Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, val@ioc.ac.ru

Применение наноразмерных катализаторов имеет важное значение в катализе. Исследования последних лет показали, что для каталитических систем с наноразмерными частицами в растворе характерно динамическое поведение: они претерпевают вымывание, растворение и повторное осаждение [1]. Понимание динамической природы каталитической системы позволяет объяснить, как направление протекания каталитического процесса, так и возможные побочные реакции.

$$M \underset{}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} ML_n$$

В настоящее время разработка каталитических систем для C-S функционализации органических соединений является одним из важнейших направлений исследований. Соединения со связью C-S находят широкое применение в материаловедении, промышленности и фармацевтике [2]. Полимеры на основе серосодержащих мономеров, а именно тиофена и бензотиофена, показали себя перспективными материалами для создания сенсоров [3], а также конденсаторов [4]. Полупропроводниковые свойства политиофенов позволяют использовать их в качестве фотокатализаторов при разработке фотодиодов для фотохимического разложения воды [5]. В последнее время стали появляться работы по синтезу полимеров посредством сополимеризации 1,3-бутадиенов с сомономерами со связью C-S в алифатическом фрагменте [6].

Целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза диенов и этенов с серосодержащими заместителями при кратной связи. Синтез проводился посредством C-S функционализации ацетилена. Ацетилен является важным исходным веществом для органического синтеза ввиду своей доступности: он может быть получен как в лабораторных условиях из карбида кальция, так и промышленным методом из углеводородного сырья. Работы, посвященные C-S функционализации ацетилена, в литературе встречаются крайне редко в настоящее время. Это обусловлено сложностью работы с ним, а именно его газообразным состоянием, необходимостью дополнительного оборудования и потенциальной взрывоопасностью.

В настоящей работе разработан метод Ni-катализируемого присоединения ароматических дисульфидов к ацетилену. В процессе реакции происходит образование 2 продуктов: 1,2-бис(арилтио)-замещенных этена (**1**) и диена (**2**) (рис.1). Каждый из них может быть использован в реакции полимеризации.

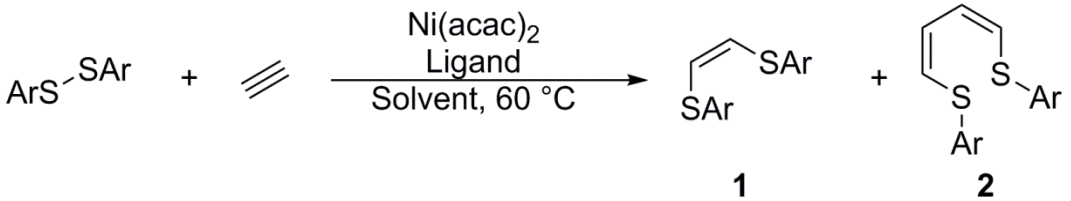


Рис.1 Реакция синтеза 1,2-бис(арилтио)-замещенных этена и диена.

В ходе реакции происходит формирование наноразмерного тиофенолята никеля $Ni(SAr)_2$, который в дальнейшем претерпевает вымывание, формируя активную каталитическую частицу (рис. 2).

$$Ni(acac)_2 \xrightarrow{Ar_2S_2,\ L} [Ni(SAr)_2]_n \underset{}{\overset{L}{\rightleftharpoons}} Ni(SAr)_2L_n$$

Рис.2 Образование каталитически активной частицы из предшественника.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Eremin, D.B. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems / D.B.Eremin, V.P.Ananikov // Coord. Chem. Rev. – 2017. – V. 346. – P. 2.
2. Boyd, D.A. Sulfur and Its Role In Modern Materials Science / D.A.Boyd // Angew. Chemie Int. Ed. – 2016. – V. 55. – P. 15486.
3. Faisal, M. Polythiophene/ZnO nanocomposite-modified glassy carbon electrode as efficient electrochemical hydrazine sensor / M.Faisal, Farid A. Harraz, A.E.Al-Salami, S.A.Al-Sayari, A.Al-Hajry, M.S.Al-Assiri // Mater. Chem. Phys. – 2018. - V. 214. - P. 126.
4. Ates, M. A ternary nanocomposite of reduced graphene oxide, Ag nanoparticle and Polythiophene used for supercapacitors / M.Ates, S.Caliskan, E.Ozten // FULLER NANOTUB CAR N. – 2018. - V. 26. – N. 6. – P. 360.
5. Kao, E. Electropolymerized polythiophene photoelectrodes for photocatalytic water splitting and hydrogen production / E.Kao, Q.Liang, G.R.-K.Bertholet, X.Zang, H.S.Park, J.Bae, J.Lu, L.Lin // Sens Actuators A Phys. – 2018. – V. 277. – P. 18.
6. Leicht, H. Stereoselective Copolymerization of Butadiene and Functionalized 1,3-Dienes with Neodymium-Based Catalysts / H.Leicht, I.Göttker-Schnetmann, S.Mecking // Macromolecules. – 2017. – V. 50. – I. 21. – P. 8464.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ МАННИХА
TEMPLATE SYNTHESIS OF COMPOSITE NANOCATALYSTS FOR MANNICH REACTION

Есжанов А.Б.[1], Машенцева А.А[1]., Корольков И.В[1]., Горин Е.Г.[1,2], Темір Ә.[2]
Yeszhanov A.B.[1], Mashentseva A.A.[1], Korolkov I.V.[1], Gorin Ye.G.[1,2], A.M.Temir
[1]Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан, mashentseva.a@gmail.com
[2]Евразийский национальный университет им.Л.Н.Гумилева, Астана Казахстан, dilet.temir@mail.ru

Компотзитные материалы на основе полимерных трековых мембран (ТМ) с внедренными металлическими нанотрубками (НТ) являются объектами пристального внимания благодаря их применению в различных областях материаловедения: наносенсорики, электрохимии, разработке магнитных материалов, в процессах прямого осмоса и мембранной дистилляции, наноэлектроники и катализа [1–4].

Композитные ТМ, полученные методами электрохимического или химического осаждения имеют развитую удельную площадь поверхности (плотность пор исходных ТМ может варьироваться в диапазоне 1×10^4-1×10^{10} ион/см^2), обладают высокой прочностью и могут быть легко удалены из реакционной смеси после окончания реакции. Наноматериалы на основе наноструктур меди также имеют большой диапазон применений в катализе [5,6]. Однако катализаторы на основе медных НТ в органическом синтезе были мало изучены.

Реакция Манниха широко используется для синтеза β-аминокарбонильных соединений [7], которые являются важными промежуточными продуктами для синтеза различных классов азотсодержащих соединений. Первоначально эта реакция дает ß-аминокарбонильные соединения из трех компонентов: амина, альдегида и кетона. Анализ литературных данных показал, что использование наноразмерных катализаторов в органическом синтезе является весьма актуальной. Так в работе [8] 8 мол.% НЧ меди были использованы в трехкомпонентной одностадийной реакции кетонов ароматических альдегидов и аминов в среде метанола с высоким выходом конечного продукта. При ультразвуковом стереоселективном синтезе β-аминокарбонильных соединений были успешно использованы эффективные и регенерируемые катализаторы на основе НЧ магнетита Fe_3O_4 [9]. Наночастицы оксида цинка ZnO различной размерности были изучены в реакции Манниха в водной среде в работе [10]. Авторами предложен протокол реакции синтеза β-кетонов, найдены оптимальные условия,

соответствующие высокому выходу конечного продукта. НЧ оксида цинка наряду с обратными мицеллами ZnO различного диаметра также были использованы в качестве регенерируемых катализаторов реакции Бетти (реакция нафтолов, альдегидов и аминов в водной среде) [11]. Причем обратные мицеллы ZnO наряду с высоким выходом конечного продукта (96-98%) по сравнению с НЧ оксида цинка (43% и 12 % для 10 нм и 100 нм НЧ ZnO соответственно) показали очень высокую селективность.

В данном работа представлены результаты первичного скрининга композитных материалов, полученных на основе ПЭТФ ТМ и НТ меди на примере в трехкомпонентной одностадийной реакции Манниха.

Реакцию тестирования композитного катализатора проводили следующим образом: в круглодонной колбе в 5 мл метанола растворяли 1 ммоль **3**, бензальдегида и анилина, затем добавляли композитный катализатор (ПЭТФ ТМ с осажденными нанотрубками меди размером 2,0×2,0 см, масса нанотрубок 1 образца 1мг). Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 24 ч, затем, после отгонки растворителя закристаллизованный продукт отфильтровывали и высушивали на бумажном фильтре до постоянной массы. Продукт реакции идентифицировали по ИК-спектрам и температуре плавления, литературные данные Тпл=169-171°С [8]. После каждого цикла испытаний образцы катализаторов промывали в спирте, высушивали и использовали далее без каких-либо процедур активации и регенерации. Каталитические свойства изучали в течение 5 последовательных циклов, оптимальное время реакции – 24 ч - было выбрано на основе данных выходов конечного продукта 1-(2-(фенил(фениламино)метил)фенилэтанона в присутствии катализатора в зависимости от времени реакции.

НТ меди были синтезированы методом электрохимического осаждения в треки шаблонной матрицы в потенциостатическом режиме при напряжении 1.0 В [12]. Состав раствора электролита: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (238 г/л), H_2SO_4 (21 г/л). Выход меди по току из сернокислых растворов электролитов составляет 100%. Контроль за процессом роста наноструктур осуществлялся методом хроноамперометрии мультиметром «Agilent 34410A». Методом магнетронного напыления в вакууме на одну из сторон шаблонной ПЭТФ матрицы наносился слой золота толщиной не более 10 нм, выступавший в дальнейшем рабочим электродом (катодом) при электрохимическом осаждении.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии, а также ЭДА спектр и спектр рентгеновской дифракции НТ меди после удаления полимерной матрицы. В качестве матрицы использовали ПЭТФ ТМ с плотностью пор $4 \cdot 10^7$ион/см^2.

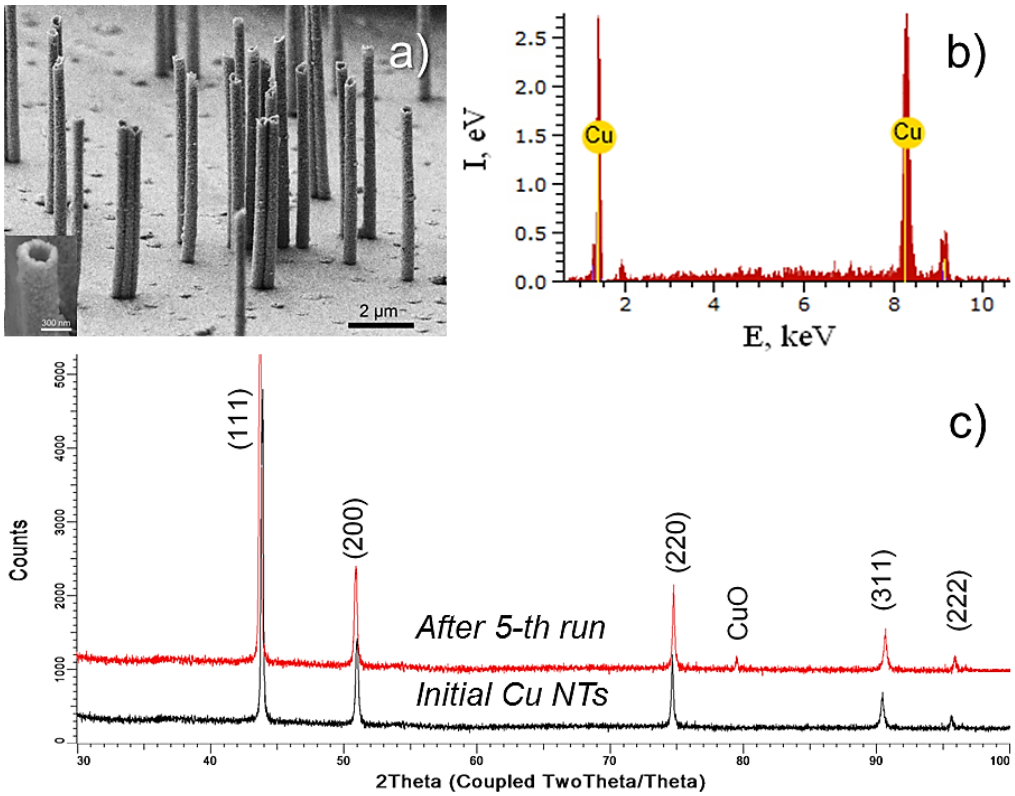
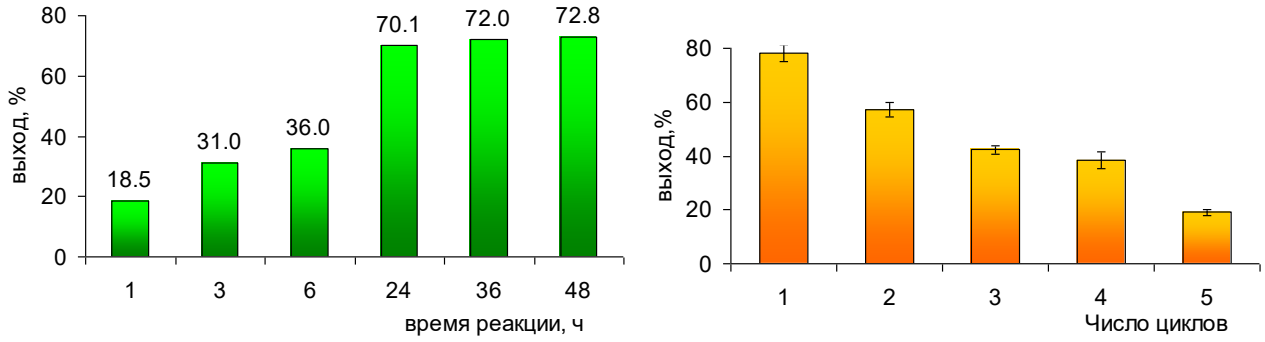


Рис. 1 РЭМ микрофотография (а), ЭДА спектр (б) и рентгенограмма НТ меди (в).

Анализ электронных снимков образцов показал, что синтезированные наноструктуры представляют собой полые нанотрубки, высота которых совпадает с толщиной шаблонной матрицы – 12 мкм, диаметр нанотрубок соответствуют диаметрам пор 380 ± 10 нм. Внутренний диаметр НТ меди, находящихся в ПЭТФ матрице определяли манометрическим методом газопроницаемости, основанном на измерении изменения давления газа в замкнутой камере при давлении в интервале 0.008–0.020 МПа с шагом 0.004 МПа. В результате проведенных вычислений получено, что внутренние диаметры нанотрубок составили 180 ± 5 нм, толщина стенки составила 100 ± 2 нм. Согласно данным энергодисперсионного анализа (рис.1б) полученным в результате электрохимического синтеза НТ на 100% состоят из меди, пиков характерных для кислорода не обнаружено.

Рентгеноструктурный анализ образцов композитных мембран на основе НТ меди (рисунок 1с) показал, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллические структуры с ГЦК–фазой без наличия примесных оксидных фаз с параметрами элементарной ячейки a=3.577 Å (согласно JCPDS Cu № 04-0836 стандартное значение a=3.615 Å), причем вид дифрактограмм свидетельствует о дифракции на наноразмерных объектах.

На рисунке 2а представлено изменение выхода продукта 1-(2-(фенил(фениламино)метил)фенилэтанона в зависимости от продолжительности реакции. Как видно, оптимальное время проведения реакции составляет 24 ч: дальнейшее увеличение продолжительности реакции не влияет на повышение выхода конечногопродукта.



а б

Рис. 2 Изменение выхода продукта реакции в зависимости от времени реакции (а) и количества последовательных циклов испытаний (б).

Необходимо отметить, что в отсутствии катализатора, реакция проходит с нулевым выходом. Наблюдаемое снижение выхода 1-(2-(фенил(фениламино)метил)фенилэтанона вероятнее всего обусловлено загрязнением поверхности и пор катализатора, как исходными соединениями, так и продуктами реакции, а также появлением оксидных фаз меди в составе НТ (рисунок 1с). Кроме того, учитывая, что реакция протекает в режиме постоянного встряхивания, возможно вымывание наноразмерных активных центров с поверхности композита.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mashentseva A., Borgekov D., Kislitsin S., Zdorovets M., Migunova A. Comparative catalytic activity of PET track-etched membranes with embedded silver and gold nanotubes. // Nucl Instrum Methods Phys Res B. 2015,Vol. 365. P. 70–4.
2. Muench F., Sun L., Kottakkat T., Antoni M., Schaefer S., Kunz U., et al. Free-standing networks of core-shell metal and metal oxide nanotubes for glucose sensing. // ACS Appl Mater Interfaces, 2017,Vol. 9. P. 771–81.
3. Korolkov I.V., Gorin YG., Yeszhanov AB., Kozlovskiy AL., Zdorovets M V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization. // Mater Chem Phys, 2018, Vol. 205. P.55–63.
4. Ivanov YP., Alfadhel A., Alnassar M., Perez JE., Vazquez M., Chuvilin A., et al. Tunable magnetic nanowires for biomedical and harsh environment applications. // Sci Rep, 2016, Vol. 6. P. 1–10.
5. Ojha NK., Zyryanov G V., Majee A., Charushin VN., Chupakhin ON., Santra S. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. // Coord Chem Rev, 2017, Vol. 353. P. 1–57.
6. Gawande MB., Goswami A., Felpin F-X., Asefa T., Huang X., Silva R., et al. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis. // Chem Rev, 2016, Vol. 116. P. 3722–811.
7. Filho JFA., Lemos BC., de Souza AS., Pinheiro S., Greco SJ. Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications. // Tetrahedron. 2017, Vol. 73. 6977–7004.
8. Kidwai M., Mishra NK., Bansal V., Kumar A., Mozumdar S. Novel one-pot Cu-nanoparticles-catalyzed Mannich reaction. // Tetrahedron Lett, 2009, Vol. 50. P. 1355–8.
9. Saadatjoo N., Golshekan M., Shariati S., Azizi P., Nemati F. Ultrasound-assisted synthesis of β-amino ketones via a Mannich reaction catalyzed by Fe3O4 magnetite nanoparticles as an efficient, recyclable and heterogeneous catalyst. // Arab J Chem, 2017, Vol. 10. P. 735–41.
10. Magee DI., Dabiri M., Salehi P., Torkian L. Highly efficient one-pot three-component Mannich reaction catalyzed by ZnO-nanoparticles in water. 2011, Vol. 2011, P. 156–64.
11. Mou J., Gao G., Chen C., Liu J., Gao J., Liu Y., et al. Highly efficient one-pot three-component Betti reaction in water using reverse zinc oxide micelles as a recoverable and reusable catalyst. // RSC Adv, 2017, Vol. 7. P. 13868–75.

12. Kaniukov E., Kozlovsky A., Shlimas D., Yakimchuk D., Zdorovets M., Kadyrzhanov K. Tunable synthesis of copper nanotubes. // IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2016, Vol. 110.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ELECTROCHEMICAL SENSORS BASED OF PET TRACK MEMBRANES OBTAINING BY GRAFT POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL POLYMERS

Есжанов А.Б.[1], Корольков И.В.[1,2], Горин Е.Г.[1,2], Здоровец М.В.[1,2]

Yeszhanov A.B., Ph.D. Korolkov I.V., Gorin Y.G., Ph.D. Zdorovets M.V.

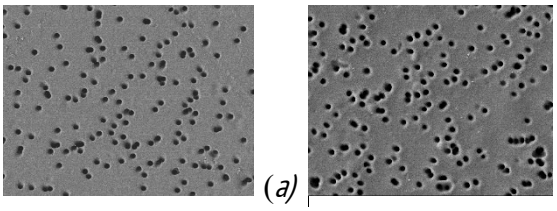
[1] Казахстан, Институт ядерной физики, arman_e7@mail.ru

[2] Казахстан, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, korolkovelf@mail.ru

В настоящее время надежная количественная оценка токсичных металлов в воде низких концентраций является трудоемким, дорогим и время затратным процессом. Для детекции таких низких концентраций может быть применен метод инверсионной вольтамперометрии [1]. Этот метод в настоящее время широко используется как в области химического анализа веществ, достоинствами метода являются: возможность определения значительного числа (более 40) химических элементов; низкие пределы обнаружения; высокая селективность; легкость компьютеризации и автоматизации аналитических определений. Однако у данного метода имеется ряд ограничений, например, в качестве рабочего электрода чаще всего используют ртуть-капельные или ртуть-пленочные электроды. Ртуть является сильно токсичным веществом, они дороги и сложны в использовании, и в настоящий момент производится поиск материалов, которые могли бы заменить ртутные пленки [2]. Весьма интересной является идея использования тонких полимерных трековых мембран в качестве рабочих электродов для селективной детекции ионов тяжелых металлов. Трековые мембраны характеризуются однородной структурой пор по геометрии и размерам, материал является гибким, легким и тонким, подвергающийся относительно легкой модификации другими полимерами, что делает их привлекательным объектом для исследования в вольтамперометрических измерениях.

Были получены электрохимические сенсоры на основе модифицированных полиэтилентерефталатных трековых мембран методом прививочной полимеризации акриловой кислоты, N-винилимидазола, винилпиридина и др. для селективного определения ионов металлов в водных растворах методом инверсионной вольтамперометрии. Сенсоры на основе ПЭТФ трековых мембран будут способствовать развитию направления электрохимической детекции ионов тяжелых металлов в водных растворах при низких концентраций, что позволит расширить области применения трековых мембран.

Ниже представлены снимки поверхности трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) методом прививочной полимеризации винилпиридина, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.



(а) *(б)*

Рис.1 СЭМ микрофотографии поверхности ПЭТФ ТМ а) исходная поверхность, б) поверхность, модифицированный методом прививочной полимеризации винилпиридина.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Brett C. M., Brett, A. M. Electrochemistry principles, methods, and applications:1st ed., Oxford University Press: Oxford, 2005.
2. Bessbousse H., Nandhakumar I.,Decker M.,Barsbay M., Cuscito O.,Lairez D.,Clochard M.C.,Wade T.L. Functionalized nanoporous track-etched β-PVDF membrane electrodes for lead(II) determination by square wave anodic stripping voltammetry // Analitical methods. – 2011. – Vol.3. – P.1351-1359

МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ ДЕТЕКТОР ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

MULTISENSORY **DETECTOR OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN CAPILLARY** GAS CHROMATOGRAPHY

Ефимов И.И., Поваров В.Г.

Efimov I.I., Povarov V.G.

Россия, Санкт-Петербургский горный университет, ignaty.efimov@gmail.com

Использование пленочных сенсоров на основе диоксида олова для анализа различных примесей в газовых средах началось в середине 1960х годов [1]. Принцип их действия основан на возрастании электропроводности пленки при контакте газовой примеси с поверхностью сенсора. Данный эффект является результатом протекания нескольких процессов среди которых важнейшими принято считать адсорбцию газов и ее влияние на поверхностные уровни Ферми полупроводниковой пленки. По мере роста температуры наряду с сорбцией начинают протекать процессы окисления примесей. Это приводит к генерированию новых носителей заряда в поверхностном слое пленки и открывает возможности для детектирования органических соединений. С середины 1970х годов появляются работы, в которых сенсоры этого типа соединяются с простейшими газовыми хроматографами [2]. При этом выяснилось, что данный тип сенсора обладает большей инерционностью по сравнению с типовыми детекторами газовой хроматографии (ионизации пламени, детектор теплопроводности). Помимо этого недостатка существует задача миниатюризации отдельного сенсора и выбора подходящей подложки, которая бы обеспечивала формирование плотной и стабильно работающей пленки диоксида олова. Таким образом перед исследователями встала задача подбора таких добавок к диоксиду олова и таких способов формирования пленок, которые бы обеспечивали набор селективных, стабильно работающих и мало инерционных пленочных сенсоров пригодных для анализа многокомпонентных органических смесей.

Предложенный в работах [3,4] термокаталитический детектор на основе диоксида олова с добавками переходных металлов может быть использован для выполнения типовых анализов в газовой хроматографии с использованием как насадочных, так и капиллярных колонок. В качестве иллюстрации на рисунке 1 показан пик гексана на двух пленочных сенсорах разного состава. Разница в аналитических сигналах от отдельных сенсоров может быть использована для идентификации компонентов анализируемой смеси.

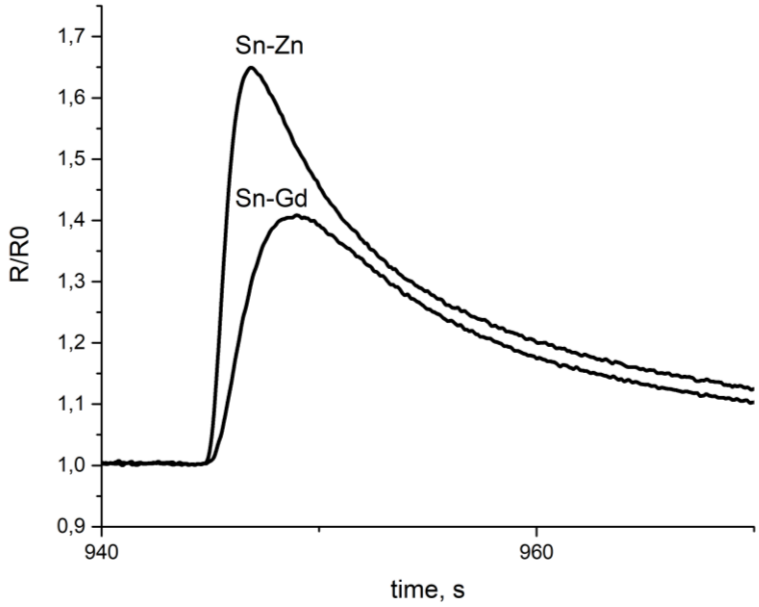


Рис. 1 Аналитический сигнал 1мл насыщенного пара гексана на паре сенсоров SnO_2-ZnO и SnO_2-Gd_2O_3. Содержание допирующей примеси 3%.

Детектор представляет собой кварцевую трубку, помещенную в термостат. В ее верхнюю часть помещается блок сенсоров. К нижней части подключается выход хроматографической колонки, через боковой вход производится подача кислорода (100 мл/мин.). Кислород необходим для быстрого восстановления рабочей поверхности сенсора, также он выполняет роль поддувочного газа. Температура термостата при проведении измерений равнялась 450°C, что обеспечивало оптимальную селективность и силу откликов сенсоров. Схема детектора представлена на рисунке 2. Система была смонтирована на базе серийного газового хроматографа Agilent.

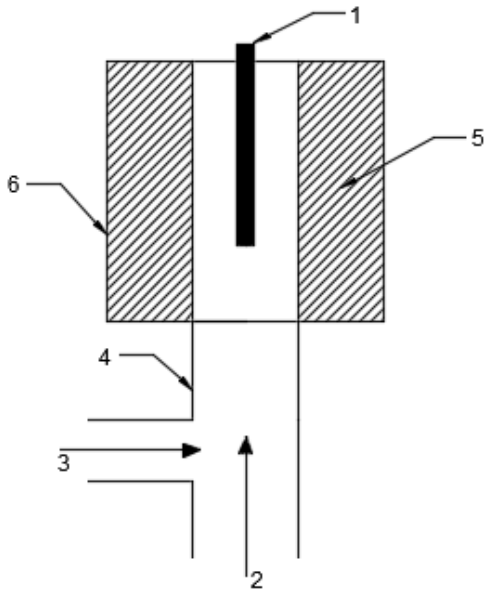


Рис. 2 Детекторная камера мультисенсорного блока и газовая схема подключения капиллярной колонки.
1 – сенсор, 2 – выходной конец капиллярной колонки, 3 – поток воздуха, 4 – кварцевая трубка,5 –нагревательный элемент, 6 – корпус термостата.

Электроизмерительная схема детектора приведена на рисунке 3. Она состоит из магазина сопротивлений, сенсора и источника постоянного тока с напряжением 4.5 В. Все элементы соединены в последовательную электрическую цепь. В качестве сигнала использовали величину падения напряжения на магазине сопротивлений, которое регистрировалось при помощи АЦП (S-RECORDER) с частотой 10 Гц.

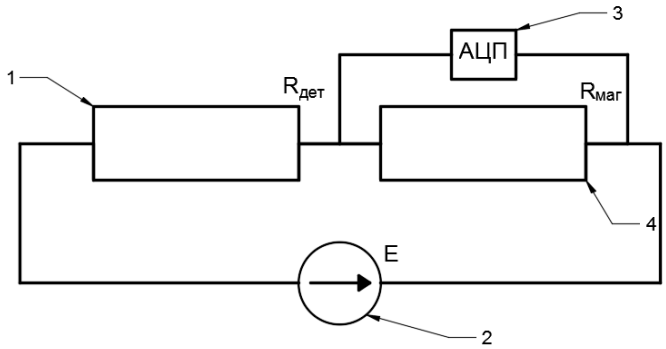


Рис. 3. Схема цепи измерения.
1 – сенсор, 2 – источник ЭДС, 3 – АЦП,4 – магазин сопротивлений.

Самым распространенным методом идентификации в современной хроматографии является масс-спектрометрия. Существует два подхода к идентификации с использованием МС-детекторов. Первый основан на прямом сопоставлении масс-спектров соединений с библиотекой стандартных спектров. Второй подход использует в качестве дополнения к масс-спектрам хроматографическую информацию о порядке выхода компонентов (индексы удерживания). Второй подход обеспечивает более высокую степень достоверности при идентификации, особенно когда речь идет об изомерах и гомологах с близкими масс-спектрами (монотерпеновые углеводороды, алканы). Также огромное значение имеет стандартизация условий съемки масс-спектров. Особенно это касается энергии ионизации, алгоритма учета фона и независимости от количества вещества. При использовании мультисенсорных детекторов все вышеперечисленные проблемы остаются актуальными, более того по причине высокой инерционности сенсоров добавляется проблема выбора состава пленок, которые должны давать различные, но при этом достаточно быстрые отклики сопоставимые с шириной хроматографической зоны компонента.

В докладе представлены результаты исследований 6 пленочных сенсоров на основе диоксида олова с добавками оксидов Cu, Zn, Ni, Ag, Gd, Ce. В качестве критериев эффективности были выбраны величина и продолжительность срабатывания сенсора, селективность и чувствительность. В качестве аналитического сигнала (величина отклика) рассматривалось увеличение электропроводности сенсора в максимуме отклика. Быстроту срабатывания характеризовали шириной пика на половине высоты. Селективность пары сенсоров характеризовали отношением их аналитических сигналов при детектировании одного и того же органического соединения. Чувствительность определяли традиционным способом как количество вещества, вызывающего аналитический сигнал в три раза превышающий величину шума. Все вышеперечисленные характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1. Формулы расчета основных параметров детектора.

Параметр	*Формула для расчета*	*Обозначения*
Аналитический сигнал, безразмерная величина	$H=\frac{R}{R_0}=\frac{\left(\frac{E}{U_0}-1\right)}{\left(\frac{E}{U_{тек}}-1\right)}$	*E – напряжение источника постоянного тока, В* *U_0 - напряжение сенсора в невозмущенном состоянии, В* *$U_{тек}$ – напряжение сенсора в максимуме пика, В*
Продолжительность, с	$t_{1/2}=S/H$	*S – площадь пика, условные единицы*
Селективность, безразмерная величина	$F=H_1/H_2$	*H_1 – отклик сенсора 1, H_2 – отклик сенсора 2*

Предел обнаружения, г $C_{min}=3\cdot\delta/A$ δ *– уровень шума, условные единицы*

A *– коэффициент чувствительности,* $г^{-1}$

Чувствительность, г $A=S/m$ m *– масса введенного вещества, г*

Пример расчета некоторых из вышеперечисленных характеристик по результатам регистрации хроматографических пиков представлена на рисунке 4.

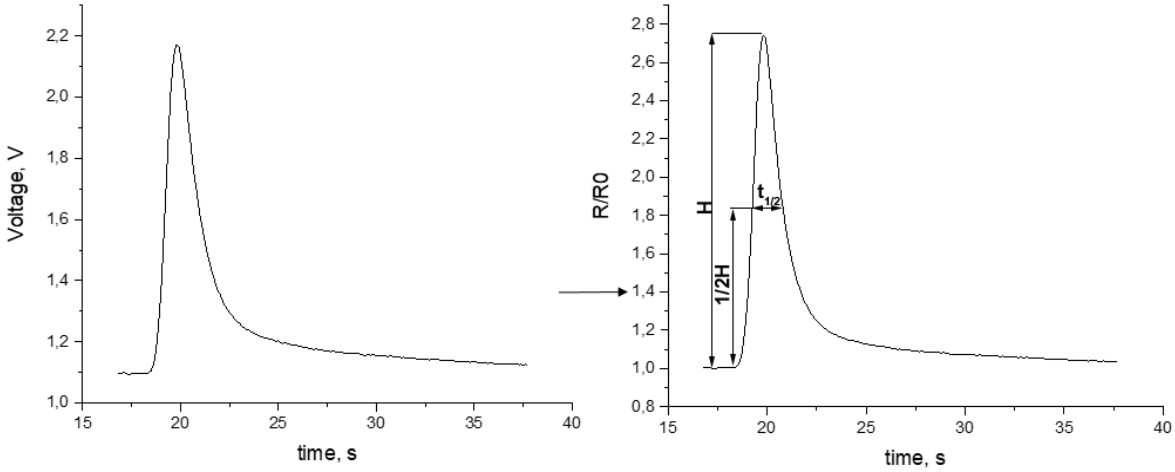


Рис. 4 Пример преобразования первичного аналитического сигнала сенсора в зависимость коэффициента прироста электропроводности от времени.

Допирование пленки производилось при помощи оксидов переходных металлов. Пленки наносились методом пиролитического разложения. В качестве подложки использовались стеклянные трубки диаметром 2мм. Рабочие растворы готовились путем растворения хлорида олова (IV) в этаноле с последующим добавлением нитратов соответствующих металлов. Массовая концентрация олова в растворе составляла 1 процент по массе. Отношение количества олова к металлу равнялось 100:3. Процесс нанесения пленок происходил в 2 стадии. На первой стадии подложку смачивали раствором и испаряли этанол при 120°С в течении 5 минут. Затем подложку прокаливали в муфельной печи при температуре 720°С в течении 5 минут и остужали до комнатной температуры. Процесс нанесения повторяли 5 раз так как при меньшем количестве нанесений проводимость пленки оставалась слишком низкой для применения в качестве сенсора. В ряде случаев производилось допирование сразу двумя оксидами ($MeO + Ag_2O$), количество серебра составляло 10% от количества Me.

В экспериментальной части использовались смеси паров летучих органических соединений (гексан, ацетон, этанол) с воздухом и жидкие смеси спиртов и н-алканов. На рисунке 5 представлена зависимость аналитического сигнала (проводимости пленки) от количества введенного вещества для ацетона. Прекращение роста сигнала при определенных концентрациях связано с полным заполнением поверхности сенсора анализируемым веществом. В ходе исследований было установлено что наилучшими характеристиками (селективность, инерционность, интенсивность сигнала) обладают сенсоры: SnO_2–Zn, SnO_2–Cu-Ag, SnO_2–Ni-Ag.

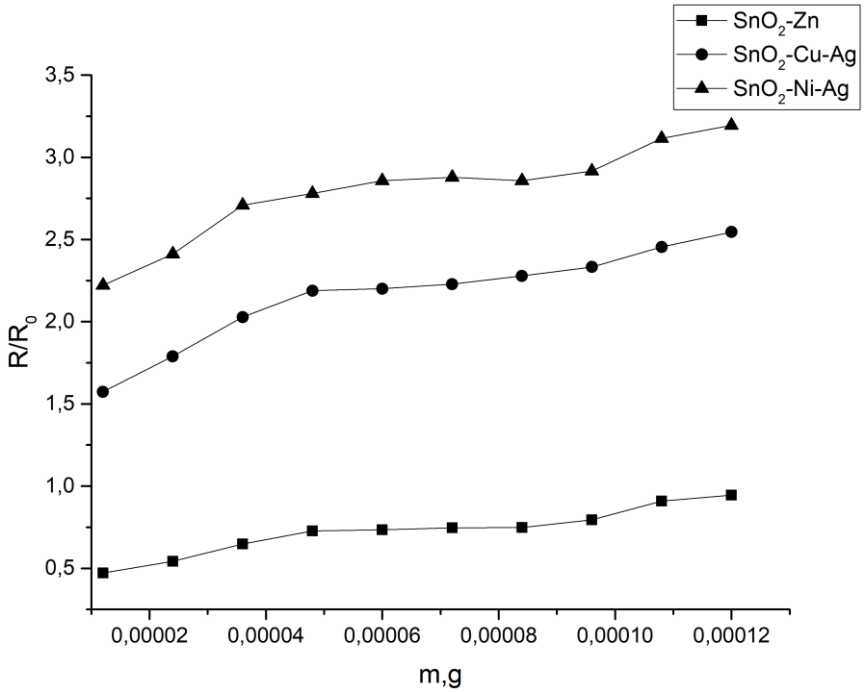


Рис. 5 Калибровочная кривая ацетона. Капиллярная колонка WAX-1, 30m. – 0.5mm, газ-носитель – гелий, скорость газа-носителя 3.5 мл/мин., температура колонки 70°C.

При этом сигналы сенсоров можно использовать для идентификации соединений в составе смеси вне зависимости от их количества. В качестве таких параметров было решено выбрать отношение величины сигнала на одном сенсоре по отношению к другому. В случае использования трех сенсоров получается два независимых отношения, которые можно легко отобразить на плоскости. На рисунке 6 показан результат такой обработки сигналов на примере смеси спиртов. Как можно заметить идентификационные признаки каждого вещества группируются в определенных областях на плоскости. К тому же видно, что с увеличением молекулярной массы спирта происходит постепенное удаление фигуративных точек соединений от начала координат.

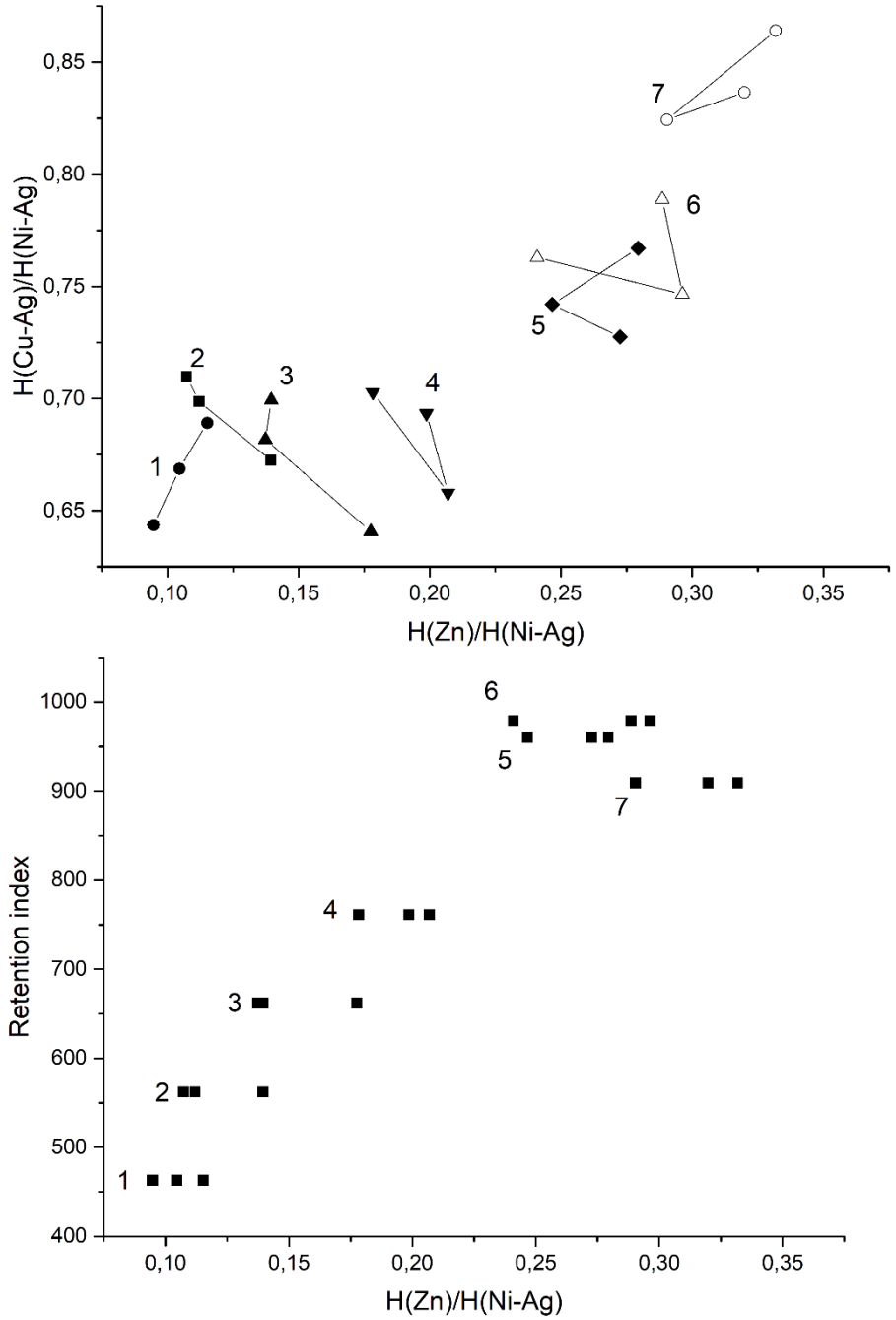


Рис. 6 Фигуративные точки спиртов на плоскости отношений сигналов без учета и с учетом индексов удерживания. 1 – этанол, 2 – пропанол, 3 – бутанол, 4 – пентанол, 5 – гептанол, 6 – октан-2-ол, 7 – циклогексанол.

Таким образом предложенная система детекторов обладает достаточной селективностью для непосредственной идентификации алифатических спиртов. Как и в случае с хромато-масс-спектрометрией привлечение индексов удерживания в качестве дополнительного идентификационного признака увеличивает достоверность идентификации. Особенно это актуально в случае использования двухсенсорного детектора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Seyama T., Kato A., Fujishi K., Nagatani M. // Anal. Chem. 1962. V. 34. P. 1502f
2. Beling S., Bläser G., Bock J., Heinert L., Traxler M., Kohl D. // Sens. Actuat. B. 1998. V. 52. P. 15.
3. Поваров В.Г., Лопатников А.И., // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 9. С. 940-945.

4. Поваров В.Г., Лопатников А.И., Гейбо Д.С., Булатова А.В., Разгоняев А.О. // Журн. аналит. химии.2013. Т. 68. № 4. С. 325.

ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ FE_XO_Y-AU ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ: ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА ДЛЯ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ

FE_XO_Y-AU HETEROSTRUCTURED NANOPARTICLES FOR THERANOSTICS: SIZE OPTIMIZATION FOR MRI-DIAGNOSTICS AND MAGNETIC HYPERTHERMIA

Ефремова М.В.[1,2], Наленч Ю.А.[2], Mirovali E.[3], Гребенников И.С.[2], Гаранина А.С.[1,2], Гифер П.К.[2], Абакумов М.А.[2,4], Dr. Spasova M.[5], Angelakeris M.[3], Савченко А.Г.[2], Клячко Н.Л.[1,2], Мажуга А.Г.[1,2,6], Wiedwald U.[2,5]

Efremova M.V., Nalench Yu.A., Myrovali E., Grebennikov I.S., Ph.D. Garanina A.S., Gifer P.K., Ph.D. Abakumov M.A., Dr. Spasova M., Prof. Dr. Angelakeris M., Ph.D. Savchenko A.G., Dr. Klyachko N.L., Dr. Majouga A.G., PD. Dr. Wiedwald U.

[1] Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, efremova33@mail.ru

[2] Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», nalench_yulia@mail.ru

[3] Greece, Aristotle University of Thessaloniki, Physics Department, agelaker@auth.gr

[4] Россия, Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, abakumov1988@gmail.com

[5] Germany, University of Duisburg-Essen, Faculty of Physics and Center for Nanointegration Duisburg-Essen, ulf.wiedwald@uni-due.de

[6] Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, alexander.majouga@gmail.com

В настоящее время гетероструктурные наночастицы (НЧ) Fe_xO_y-Au, сочетающие в себе магнитные и плазмонные свойства, представляют большой интерес для биомедицинского применения в адресной доставке лекарств, магнитной гипертермии, фототермальной терапии, а также в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1]. Благодаря своей многофункциональности гетероструктурные НЧ Fe_xO_y-Au также представляются многообещающими для комбинации терапии и диагностики (тераностики) [2, 3].

В данной работе была проведена оптимизация размера НЧ Fe_xO_y-Au для тераностики: магнитной гипертермии и МРТ-диагностики. Магнитное поведение НЧ в опухоли было смоделировано в работе [4] путем их иммобилизации в желатине. Поэтому мы исследовали МРТ-релаксивность и удельную мощность потерь (SLP, specific loss power) НЧ не только в водной фазе, но также и в агарозе, чтобы сымитировать условия в клетках и тканях.

Четыре образца гетероструктурных НЧ Fe_xO_y-Au были синтезированы путем термического разложения $Fe(CO)_5$ в присутствии зародышей золота, которые либо получали заранее, либо непосредственно в процессе синтеза. Размеры НЧ, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, составили: 1) 6,3 ± 0,8 / 3,2 ± 0,6 нм; 2) 14,6 ± 2,7 / 35,9 ± 1,0 нм; 3) 25,1 ± 5,0 / 9,2 ± 2,1 нм; 4) 43,9 ± 10,6 / 10,9 ± 2,3 нм (диагональ НЧ оксида железа / диаметр НЧ золота). В соответствии со средним размером НЧ оксида железа, образцы были названы MNP-6, MNP-15, MNP-25 и MNP-44. Микрофотографии ПЭМ полученных образцов представлены на рисунке 1. Все образцы также были охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа и магнитометрии при различных значениях температуры и магнитного поля. Образцы были покрыты биосовместимым полимером (производным полиэтиленгликоля и фосфолипида) для перевода их в водную фазу перед измерением МРТ-релаксивности и SLP.

Размерная зависимость параметра R2-релаксивности (рисунок 2) в широком диапазоне размеров НЧ оксида железа хорошо согласуется с литературой [5] и ясно показывает два режима: «режим усреднения по размеру» (MAR, motional averaging regime) для образцов MNP-6, MNP-15 и «режим статической дефазировки» (SDR, static dephasing regime) для MNP-44; образец MNP-25 находится в промежуточном состоянии.

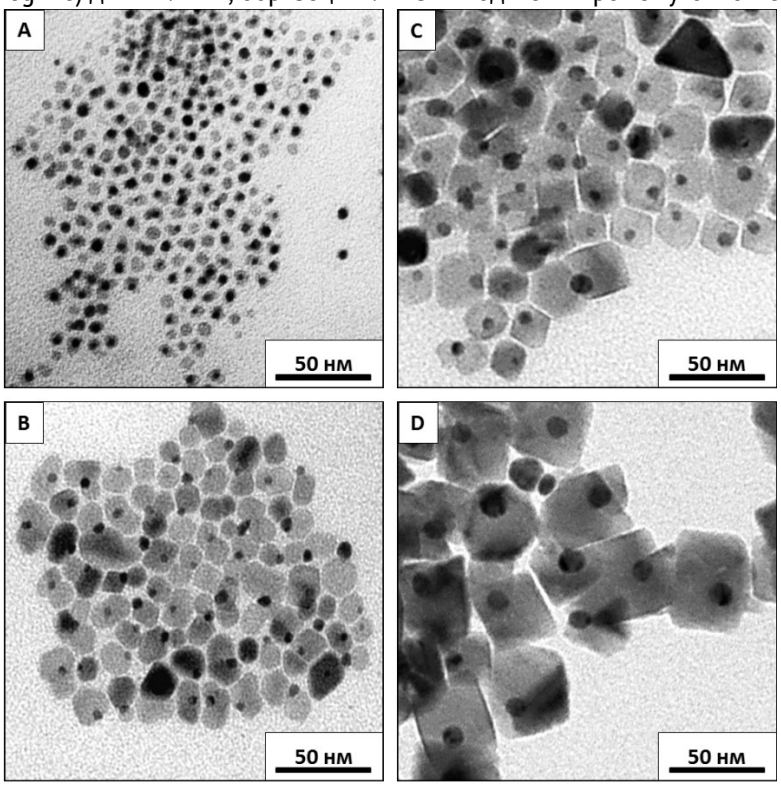


Рис. 1 Микрофотографии ПЭМ гетероструктурных наночастиц Fe_xO_y-Au: A) образец MNP-6; B) образец MNP-15; C) образец MNP-25; D) образец MNP-44.

На рисунке 3 представлены результаты измерения SLP гетероструктурных НЧ в воде и агарозе. Для образца MNP-25 были достигнуты самые высокие значения SLP при измерении магнитной гипертермии (686,2 ± 49,6 Вт/г при концентрации 9,4 мг/мл Fe). Ограничение движения НЧ в агарозе не изменяет значения SLP для «малых» НЧ (MNP-6) по сравнению с водной суспензией тех же НЧ из-за преобладания механизма неелевской релаксации, однако приводит к почти двукратному уменьшению SLP для образца MNP-25, поскольку броуновская релаксация, зависящая от вязкости среды, по крайней мере частично подавляется в агарозе. Этот результат важен, поскольку дает реальную картину эффективности магнитной гипертермии НЧ в условиях, близких к внутриклеточной среде.

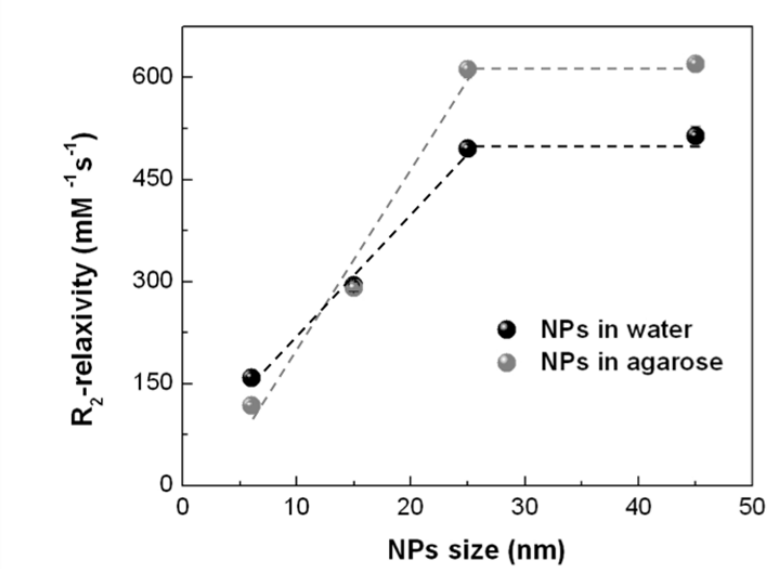


Рис. 2 Значения R2-релаксивности гетероструктурных наночастиц Fe_xO_y-Au разного размера, измеренные в воде и в агарозе.

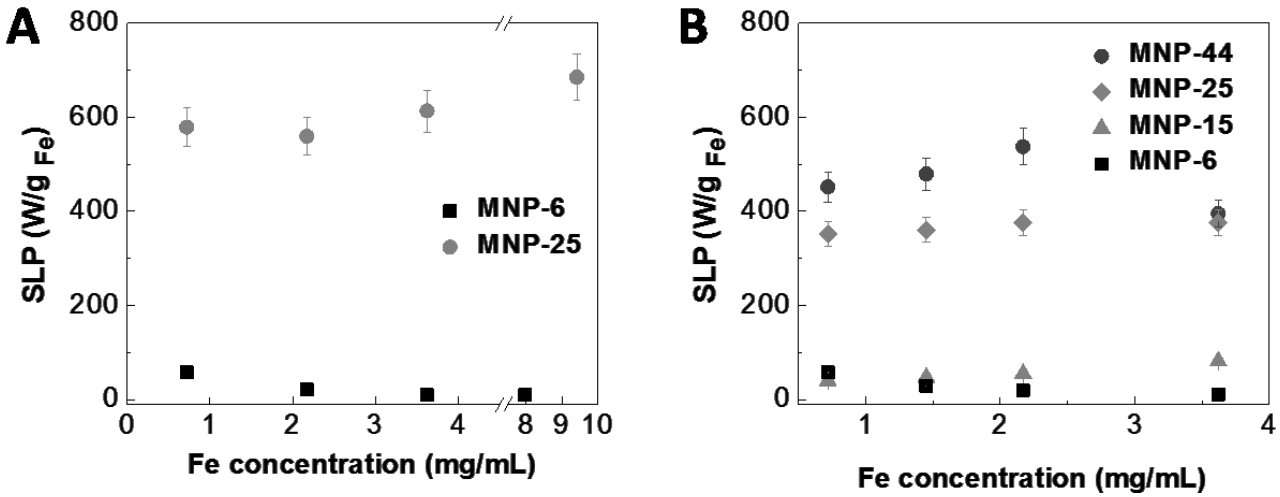


Рис. 3 Значения SLP гетероструктурных наночастиц Fe_xO_y-Au, измеренные в переменном магнитном поле 30 мТл, 765 кГц: A) в воде; B) в агарозе.

Работа была поддержана Программой повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» №К2-2018-008 (магнитная гипертермия) и №К3-2017-022 (измерение магнитных свойств), а также Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ) № 18-33 -01232 (магнитно-резонансная томография). Измерения МРТ проводились на приборе ClinScan 7T (Bruker Biospin), расположенным в ЦКП «Медицинские нанобиотехнологии».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Leung K.C.-F. et al. Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, № 5. P. 1911–1928.
2. Janib S.M., Moses A.S. Imaging and drug delivery using theranostic nanoparticles // Adv. Drug Deliv. Rev. Elsevier, 2010. Vol. 62, № 11. P. 1052–1063.
3. Tran L.-T.-C., Lesieur S., Faivre V. Janus nanoparticles: materials, preparation and recent advances in drug delivery // Expert Opin. Drug Deliv. Taylor & Francis, 2014. Vol. 11, № 7. P. 1061–1074.

4. Dutz S. et al. Magnetic multicore nanoparticles for hyperthermia-influence of particle immobilization in tumour tissue on magnetic properties // Nanotechnology. IOP Publishing, 2011. Vol. 22, № 26. P. 265102.
5. Lee N. et al. Water-dispersible ferrimagnetic iron oxide nanocubes with extremely high r2-relaxivity for highly sensitive in vivo MRI of tumors // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 6. P. 3127–3131.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

THE EFFECT OF SILICA ADDITION ON PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIA-BASED STRUCTURAL CERAMIC

Жигачев А.О., Головин Ю.И., Родаев В.В., Умрихин А.В.
Zhigachev A.O., Golovin Yu.I., Rodaev V.V., Umrikhin A.V.
Россия, НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Г.Р. Державина, andreyzhig2009@yandex.ru

Керамика и композиты на основе диоксида циркония одни из самых многообещающих конструкционных материалов для инженерных применений. Это связано с их высокой твёрдостью, трещиностойкостью, изгибной прочностью, сопротивлением термическому шоку, износостойкостью и биосовместимостью [1-4]. Эта комбинация свойств позволяет использовать их в самых разнообразных применениях, включая восстановительную медицину, стоматологию и ортопедию, горно-обогатительную и химическую промышленность [3].

Высокая трещиностойкость циркониевых керамик (до 15-18 МПа·м^{0,5} обусловлена механизмом трансформационного упрочнения [5]. Оно состоит в подавлении роста трещин в материале благодаря фазовому переходу между двумя модификациями диоксида циркония: тетрагональной (t-ZrO_2) и моноклинной (m-ZrO_2). Переход в поле напряжений трещины сопровождается локальным увеличением объема материала на 3-5 %, растягивающими и сдвиговыми напряжениями, которые тормозят распространение трещины и, тем самым, увеличивают прочность материала [6].

Трансформационное упрочнение не наблюдается в чистом ZrO_2, так как тетрагональная фаза в ZrO_2 без добавок стабильна только при температурах 1170 °C. Для того, чтобы сохранить t-ZrO_2 при комнатной температуре в диоксид циркония могут вводить добавки некоторых оксидов (стабилизаторов). Наиболее часто используют MgO [1, 2], Y_2O_3 [7-9], CeO_2 [10-12], реже CaO [13-15].

Обычно циркониевые керамики, стабилизированные в тетрагональной фазе (TZP – tetragonal zirconia polycrystal) приготавливают путём химического соосаждения гидроксидов из растворов солей циркония и стабилизатора [16, 17]. В ряде работ показано, что TZP керамику возможно получить из природного минерала диоксида циркония: бадделеита [15, 18]. Использование бадделеита и дешёвого стабилизатора (CaO) может быть эффективным способом снижения стоимости стабилизированной циркониевой керамики.

При применении бадделеита в качестве исходного сырья необходимо учитывать роль присутствующих в нём примесей, основная из которых – диоксид кремния. Содержание SiO_2 в бадделеитовом концентрате близко к 0,8 мол. % [19]. В то же время, влияние SiO_2 на структуру и механические свойства TZP керамики неоднозначно: считается, что примеси SiO_2 ослабляют межзёренные границы, способствуя распространению трещин, однако, недавно было показано, что в Y-TZP (ZrO_2+Y_2O_3) керамике добавление SiO_2 может способствовать улучшению служебных свойств TZP керамики [20].

Цель настоящей работы заключается в исследовании роли SiO_2 на структуру и механические свойства Ca-TZP керамики, приготовленной из химически чистого ZrO_2, для того чтобы оценить потенциал изготовления Ca-TZP из бадделеита и установить возможность управления служебными свойствами материала, варьируя содержание SiO_2.

Образцы Ca-TZP керамики были изготовлены из порошка диоксида циркония (Sigma-Aldrich) и химически чистого оксида кальция. В качестве источника SiO_2 мы использовали химически чистый диоксид кремния (Sigma-Aldrich); роль SiO_2 была исследована в диапазоне концентраций от 0 до 5 мол. %. В качестве образца сравнения мы использовали Ca-TZP керамику, изготовленную из бадделеита с содержание SiO_2 0,8 мол. %. Все приготовленные образцы содержали 6,5 % CaO [15]. Мы исследовали следующие концентрации SiO_2: 0, 0,6, 0,9, 1,25, 2,5, 3,75, 5 %. Далее образцы отмечены "ZX", где X – концентрация SiO_2. Керамика из бадделеита обозначена Б0,8.

Смешивание ZrO_2, CaO, SiO_2 и гомогенизацию полученной смеси мы производили в планетарной мельнице [21] Pulverisette 7 Premium Line (Fritsch). Измельчённые суспензии мы высушивали при 80 °C в течение 24 ч для удаления воды. Из высушенного порошка методом одноосного прессования при 560 МПа были сформованы таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм.

Необожженные керамики спекали по двухстадийной методике [22]: нагрев до 1300 °C, выдержка 5 минут, охлаждение до 1200 °C, выдержка 4 ч и охлаждение до комнатной температуры. Все скорости нагрева и охлаждения контролировались и не превышали 5 °C/мин.

Фазовый состав спечённой керамики исследовали методом рентгеновской дифракции с применением алгоритма Ритвельда [23] в программном обеспечении TOPAS. Дополнительно, по уширению дифракционных пиков мы производили оценку размера кристаллитов. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась нами для анализа микроструктуры. Встроенная в электронный микроскоп установка для энергодисперсионного анализа использовалась для анализа элементного состава образцов.

Твердость и трещиностойкость спечённой керамики мы определяли при помощи метода наноиндентирования по размеру отпечатков (твёрдость) и длине выходящих из вершин отпечатка трещин (трещиностойкость) [24].

В таблице 1 приведены результаты измерения фазового состава Ca-TZP керамики с разным содержанием SiO_2.

Таблица 1. Фазовый состав, размер зерен и степень тетрагональности в спечённой керамике.

Образец	*Содержание m-ZrO_2, мол. %*	*Содержание t-ZrO_2, мол. %*	*Содержание c-ZrO_2, мол. %*	*Размер зерен t-ZrO_2, нм*	*Степень тетрагональности t-ZrO_2*
Б0.8	*<1*	*97*	*2*	*160±15*	*1.0198*
Z0	*2*	*91*	*7*	*140±15*	*1.0195*
Z0.6	*3*	*93*	*4*	*140±15*	*1.0198*
Z0.9	*<1*	*98*	*<1*	*160±15*	*1.0198*
Z1.25	*<1*	*99*	*<1*	*160±15*	*1.0198*
Z2.5	*<1*	*98*	*<1*	*150±15*	*1.0202*
Z3.75	*<1*	*99*	*<1*	*150±15*	*1.0207*
Z5	*95*	*5*	*<1*	*----*	*----*

Вплоть до концентрации SiO_2 равной 3,75% основной фазой остаётся тетрагональная (t-ZrO_2), при повышении содержания диоксида кремния происходит спонтанный переход t-ZrO_2 в моноклинную фазу (m-ZrO_2). Наиболее вероятная причина подобного изменения фазового состава состоит в реакции между SiO_2 и CaO, приводящая к обеднению стабилизатором t-ZrO_2, что подтверждается постепенным повышением степени тетрагональности t-ZrO_2, как показано в табл. 1.

Вышеупомянутая реакция между SiO_2 и CaO должна приводить к образованию фазы силиката кальция, что было косвенно подтверждено СЭМ изображениями, как показано на рисунке 2. На рис. 2б выделена эллиптическая область, содержащая аморфную фазу, которая, по данным элементного анализа, представляет собой силикат кальция.

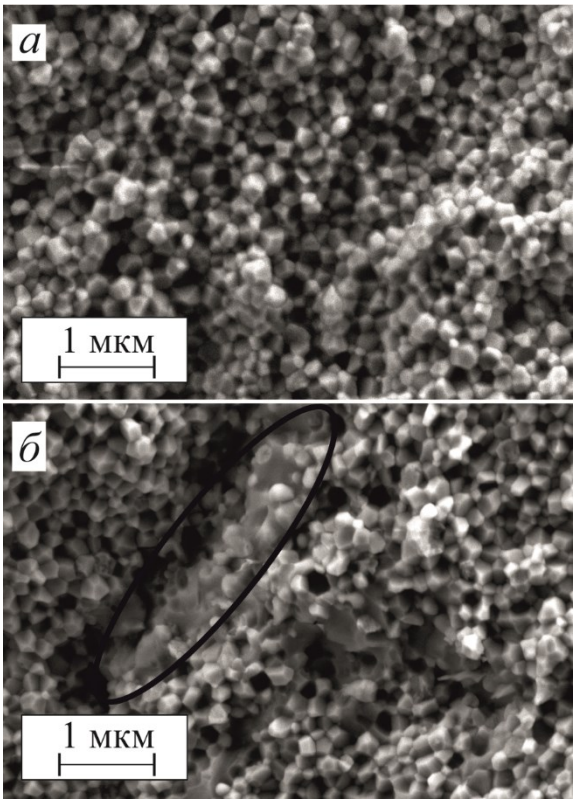


Рис. 1 СЭМ изображения образца Z2,5: (а) регулярная зёренная структура, (б) структура с включением.

Внесение SiO_2 влияет не только на фазовый состав и структуру, но и на служебные свойства Ca-TZP керамики, что продемонстрировано на рисунке 2. При внесении SiO_2 твёрдость сначала возрастает от 12 ГПа до 13 ГПа при 0,9 % SiO_2, что согласуется с данными по твёрдости образца Б0,8 (13,1 ГПа). Дальнейшее увеличение концентрации SiO_2 вызывает падение твёрдости до 7,5 ГПа при 5 % SiO_2. Трещиностойкость аналогично твёрдости увеличивается при внесении SiO_2, однако, максимум (12 МПа·м^{0,5}) соответствует 2,5 % SiO_2.

Данные о внутренних напряжениях в материале, полученные из анализа дифрактограмм и СЭМ изображения демонстрирующие образование аморфных включений в матрице ZrO_2 позволяют предположить, что один из основных механизмов повышения механических свойств заключается в формировании фазы аморфного силиката кальция, способствующей релаксации внутренних напряжений в керамике.

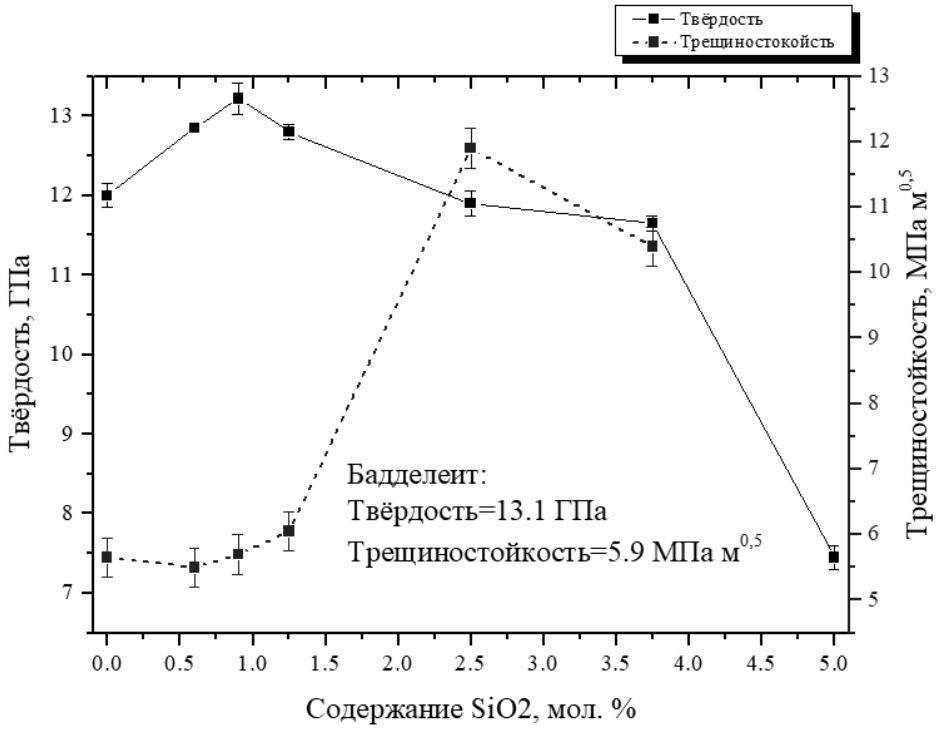


Рис. 2 Твёрдость (сплошная линия) и трещиностойкость (пунктирная линия) Ca-TZP керамики в зависимости от содержания диоксида кремния.

Таким образом, введение SiO_2 в Ca-TZP керамику можно рассматривать как эффективный способ управления их фазовым составом, структурой и механическими свойствами. Полученные результаты показывают возможность использования бадделеита в качестве исходного сырья для приготовления Ca-TZP керамики, поскольку содержание примеси SiO_2 в бадделеите ниже оптимального значения (2,5 %), установленного в настоящей работе.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 16.2100.2017/ПЧ, изготовление и подготовка образцов) и РНФ (проект № 16.1138.2014/К, измерения фазового состава и механических свойств). Результаты были получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kelly J.R., Denry I., Stabilized zirconia as a structural material: an overview // Dent. Mater, 2008, V. 24. № 3. P. 289-298.
2. Manicone P.F., Iommetti P.R., Raffaeli L., An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications // J. Dent., 2007, V. 35, № 11. P. 819-826.
3. Basu B., Balani K., Advanced Structural Seramics. Wiley, Hoboken, 2011.
4. Basu B., Vleugels J., van der Biest O., Microstructure-toughness-wear relationship of tetragonal zirconia ceramics // J. Eur. Ceram. Soc., 2004, V. 24. № 7. P. 2031-2040.
5. Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T., Ceramic steel? // Nature, 1975, V. 258. P. 703-704.
6. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2000, V. 83. № 3. P. 461-487.
7. Bravo-Leon A., Morikawa Y., Kawahara M., Mayo M.J., Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content // Acta Mater., 2002, V. 50. № 18. P. 4555-4562.
8. Trunec M., Maca K., Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles // J. Am. Ceram. Soc., 2007, V. 90. № 9. P. 2735-2740.

9. Cavalcanti A.N., Foxton R.M., Watson T.F., Oliveria M.T., Giannini M., Marchi G.M., Y-TZP ceramics: key concepts for clinical application // Oper. Dent., 2009, V. 34, № 3. P. 344-351.
10. Tsukuma K., Shimada M., Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO_2-stabilized tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ce-TZP) // J. Mater. Sci., 1985, V. 20. № 4. P. 1178-1184.
11. El Attaoui H., Saadaoui M., Chevalier J., Fantozzi G., Static and cyclic crack propagation in Ce-TZP ceramics with different amounts of transformation toughening // J. Eur. Ceram. Soc., 2007, V. 27. № 2-3. P. 483-486.
12. Chevalier J., Gremillard L., Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // J. Eur. Ceram. Soc., 2009, V. 29. № 7. P. 1245-1255.
13. Pyda W., Haberko K., CaO-containing tetragonal ZrO_2 polycrystals (Ca-TZP) // Ceram. Int., 1987, V. 13. № 2. P. 113-118.
14. Labuz A., Lach R., Raczka M., Wojtowicz B., Pyda W., Processing and characterization of Ca-TZP nanoceramics // J. Eur. Ceram. Soc., 2015, V. 35. № 14. P. 3943-3947.
15. Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Golovin Y.I., The effect of calcia content on phase composition and mechanical properties of Ca-TZP prepared by high-energy milling of baddeleyite // Ceram. Int., 2015, V. 41, № 10A. P. 13804-13809.
16. Hsu Y.-W., Yang K.-H., Chang K.-M., Yeh S.-W., Wang M.-C., Synthesis and crystallization behavior of 3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) nanosized powders prepared using a simple co-precipitation process // J. Alloy Compd., 2011, V. 509. № 24. P. 6864-6870.
17. Wang C.-H., Wang M.-C., Du J.-K., Sie Y.-Y., His C.-S., Lee H.-E., Phase transformation and nanocrystallite growth behavior of 2 mol% yttria-partially stabilized zirconia (2Y-PSZ) powders // Ceram. Int., 2013, V. 39. № 5. P. 5165-5174.
18. Li J., Peng J., Guo S., Zhang L., Application of response surface methodology (RSM) for optimization of sintering process for the preparation of magnesia partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) using natural baddeleyite as starting material // Ceram. Int., 2013, V. 39, № 1. P. 197-202.
19. Lokshin E.P., Lebedev V.N., Lyakhov V.P., Kampel F.B., Popovich V.F., Zirconium-containing materials for ceramics and refractories manufactured from baddeleyite-containing products of the Kovdorskii Mining-and-Dressing Works Joint-Stock Co // Refr. Ind. Ceram., 2002, V. 43. № 11-12. P. 353-358.
20. Gremillard L., Chevalier J., Epicier T., Fantozzi G., Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica // J. Am. Ceram. Soc., 2002, V. 85. № 2. P. 401-407.
21. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyshaev A.M., Pashkov G.L., Boldyrev V.V., Ultra fast synthesis of metastable tetragonal zirconia by means of mechanochemical activation // Appl. Catal. A Gen., 2002, V. 227. № 1-2. P. 299-307.
22. Tartaj J., Tartaj P., Two-stage sintering of nanosize pure zirconia // J. Am. Ceram. Soc., 2009, V. 92. № S1. P. S103-S106.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОННОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК
OPTIMIZING OF THE PROCESS OF PHOTONIC CRYSTAL COLLOIDAL FILMS DEPOSITION

Жуков Р.М., Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В., Шрамко Д.Ю.
Zhukov R.M., Ibragimov A.R., Ph.D. Panfilova E.V., Shramko D.Yu.
Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, e-mail: ev-panfilova@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса формирования фотоннокристаллических коллоидных пленок. Наиболее технологичным способом формирования такой

структуры является метод вертикального вытягивания подложки из коллоидного раствора. За счет варьирования параметрами раствора и скоростью движения подложки метод позволяет получать фотоннокристаллические пленки с заданными характеристиками. В работе представлены результаты оптимизации процесса формирования пленок.

In this paper we present the results of the experimental investigation of vertical deposition process and optimizing the colloidal films deposition conditions necessary to obtain desired photonic crystal film properties. Vertical deposition method has gained great interest because of its simplicity and possibility of conditions variation.

Быстрое развитие нанотехнологий открывает новые возможности для получения фотонных кристаллов. Перспективным способом их формирования является самосборка микросферических частиц из коллоидных растворов [1], в процессе которой частицы выстраиваются в фотоннокристаллическую опаловую матрицу. Основными методами формирования опаловых матриц являются методы седиментации метод вертикального вытягивания, подвижного мениска, метод седиментации с применением электрофореза, центрифугирование. Принципиальное отличие между методами заключается в скорости формирования матрицы, определяемой схемами силового воздействия на коллоидную частицу. Метод вертикального вытягивания [2] подложки из коллоидного раствора является наиболее технологичным способом ее получения, так как позволяет варьировать скоростью вытягивания, и получать бездефектную опаловую матрицу с заданными свойствами. При перемещении подложки в коллоидном растворе возникает поток частиц, направленный в сторону мениска. Именно в нем происходит осаждение частиц. При этом на них действует сила тяжести, компенсируемая капиллярной силой. Таким образом, частицы осаждаются на подложке, формируя гексагонально ориентированные слои [3]. Для реализации метода был разработан стенд, представленный на рисунке 1.

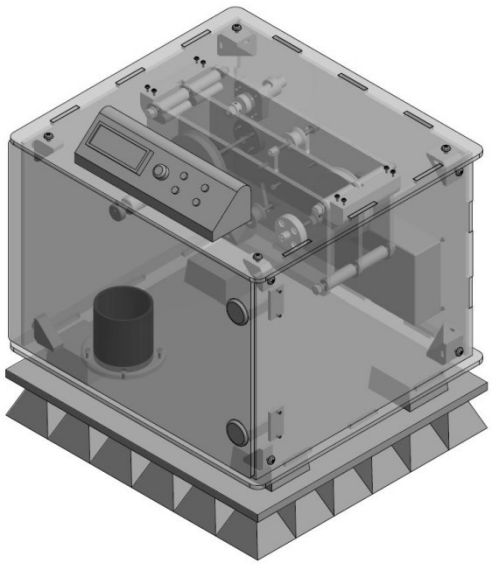
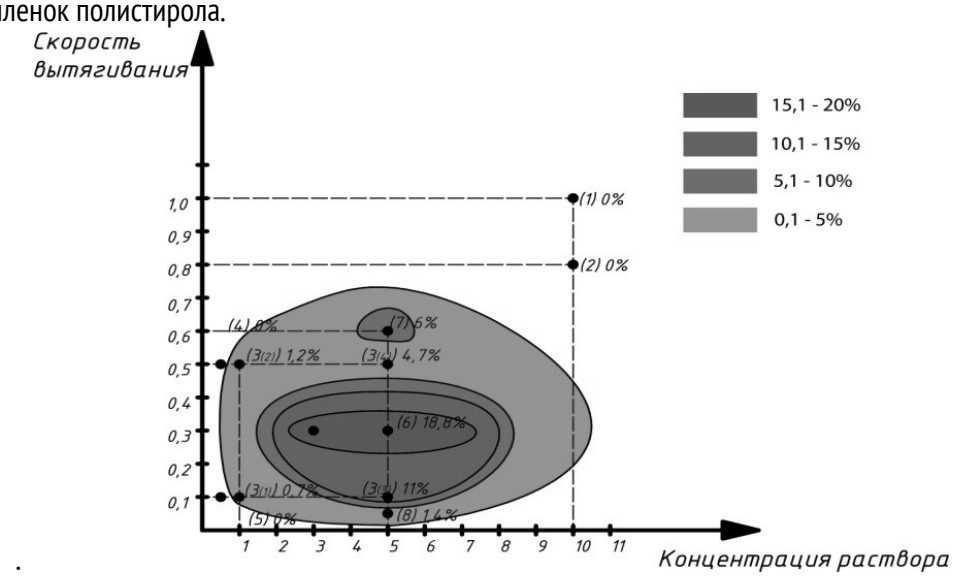


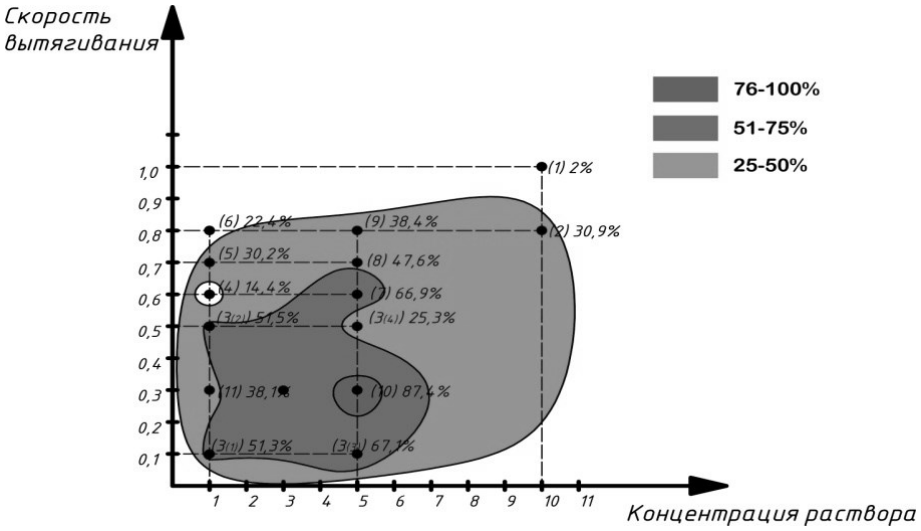
Рис. 1 Стенд для вертикального вытягивания пленок из коллоидного раствора.

Выявление оптимальных условий получения коллоидных пленок осуществлялось экспериментальным образом. В качестве коллоидных систем использовались растворы кремнезема с диаметром частиц 620 нм и полистирольного монодисперсного латекса с диаметром частиц 220 нм. Коллоидный раствор кремнезема был получен методом гидролиза из тетраэтоксисилана, этилового спирта и аммиака. Контроль качества пленок осуществлялся методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и спектрофотометрии. Задача заключалась в получении бездефектных структурно упорядоченных в опаловую матрицу пленок. Результаты предварительных экспериментов показали, что качество пленок зависит от концентрации коллоидного раствора и скорости вытягивания.

Оптимизация процесса вертикального вытягивания осуществлялась на основании результатов полного факторного эксперимента (ПФЭ). При его проведении интервал варьирования скоростей составлял 0,1 – 0,5 мм/мин, а концентрация раствора варьировалась от 1% до 5%. Критериями оптимизации были относительная площадь структурно упорядоченной пленки и интенсивность отражения в области фотонной запрещенной зоны. На рисунке 2 представлены результаты исследования факторного пространства процесса вертикального вытягивания пленок полистирола.



а



б

Рис.2 Результаты оптимизации процесса вертикального вытягивания пленок полистирола по критериям относительной площади структурно упорядоченной пленки (а) и интенсивности отражения в области фотонной запрещенной зоны (б).

Результаты ПФЭ и последующего исследования факторного пространства выявили области, в которых получаются пленки с максимальными значениями критериев. На рисунке 3 представлено изображение поверхности пленки полистирола, а на рисунке 4 - профиль рельефа поверхности пленки кремнезема, полученных при оптимальных режимах.

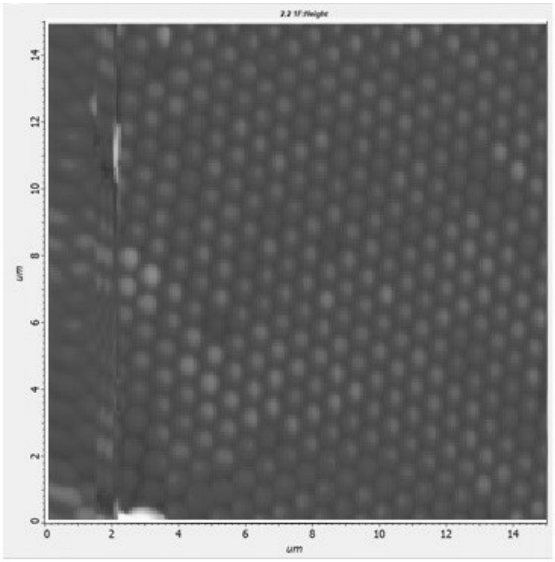


Рис. 3 АСМ-изображение поверхности пленки, полученной методом вертикального вытягивания из раствора полистирольного монодисперсного латекса.

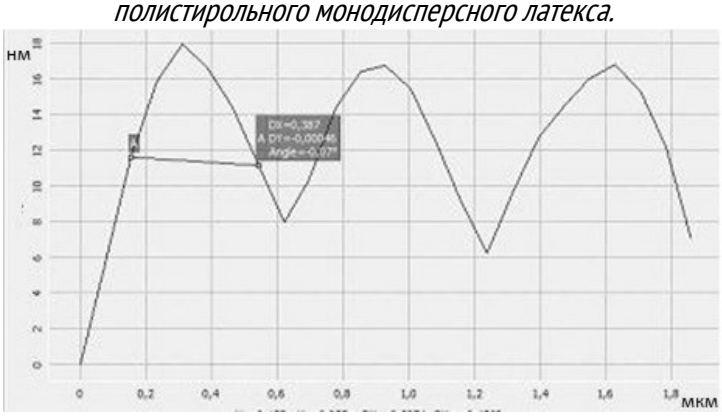


Рис. 4 АСМ-изображение профиля рельефа поверхности пленки, полученной методом вертикального вытягивания из раствора кремнезема.

Метод вертикального вытягивания при использовании специального оборудования является наиболее технологичным и позволяет получать равномерные коллоидные пленки с возможностью варьирования режимами нанесения. Исследование процесса получения пленок показало, что существуют режимы (скорости вытягивания и концентрация коллоидного раствора), обеспечивающие оптимальное качество получаемых пленок. Получаемые таким образом двумерные структуры могут быть использованы в качестве масок для наносферной литографии, а трехмерные – в качестве матриц для формирования нанокомпозитов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Панфилова Е.В. Перспективные методы формирования планарных наноструктур //, Наноинженерия, М., Машиностроение, 2014, №8, с. 29-33.
2. Беседина К.Н. Разработка методов управляемого формирования и исследование тонкопленочных опаловых наноструктур: дисс. к.т.н., МГТУ им. Н.Э. Баумана, М., 2014, 163 с.
3. Жуков Р.М., Кулешова В.Л., Панфилова Е.В., Прохоров Е.П. Проектирование стенда для вытягивания фотонно-кристаллических пленок // INTERMATIC – 2017, Материалы Международной научно-технической конференции, М., МИРЭА, 2017, с. 303-307.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУР - МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭМИТТЕРОВ И МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

OBTAINING OF CONSTRUCTIONAL NANOSTRUCTURES- METALLIC NANOWIRES AND THEIR APPLICATION AS EMITTERS AND MAGNETIC MATERIALS

Загорский Д.Л.[1], Бедин С.А.[1,2], Долуденко И.М.[1,3], Шаталов А.С. [1,3], Ломов А.А.[4],
Чуев М.А.[4]
Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Doludenko I.M., Shatalov A.S., Lomov A.A., Chuev M.A..
[1] *Россия,ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр, 59;e-mail:dzagorskiy@gmail.com*
[2] *Россия, Московский Педагогический Государственный Университет, ул. М.Пироговская,1*
[3] *Россия, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Мясницкая,20*
[4] *Россия, Физико-Технологический ин-т РАН, Нахимовский проспект, 36/1, Москва, Россия*

Аннотация. Исследованы особенности получения методом матричного синтеза нанопроволок (НП) из чистых металлов (Cu и Ag) и сплавов металлов группы железа (Fe-Ni, Fe-Co). Методами электронной микроскопии, изучения эмиссионных характеристик и магнитного гистерезиса исследованы зависимости структуры и свойств массивов НП от условий электроосаждения. Показано, что элементный состав может отличаться от состава ростового раствора и это отличие увеличивается при увеличении скорости роста и/или при уменьшении диаметра НП. Изучены особенности эмиссии биологических молекул с поверхности с остриями из меди и серебра различной формы. Исследованы магнитные характеристики НП из металлов группы железа. Доказано, что железо-никелевые НП являются магните-мягкими, в то время как железо-кобальтовые- магрито-жёсткими.. Показано, что магнито-жёсткие свойства НП железо-кобальтового сплава могут направленно изменяться путём изменения условий синтеза.

Введение.

Настоящая работа посвящена получению двух типов нанопроволок (НП) – для создания поверхностей для эмиссии и для создания магнитных структур. Рассматриваемые в работе НП представляют из себя массив (ансамбль, лес) из огромного числа отдельных свободностоящих «столбиков». Такие системы могут быть получены методом матричного синтеза- заполнения пор специальной «матрицы» требуемым веществом [1]. В нашем случае в качестве матрицы использовалась полимерная трековая мембрана, поры в которой заполнялись электрохимическим методом [2]. Параметры такой системы определяются особенностями ростовой матицы и гальванического синтеза металла в них. Параметры ростовой матрицы –трековой мембраны-определяются особенностями её получения. Первый этап получения- облучение тяжёлыми ионами на ускорителе; при этом задаётся поверхностная плотность латентных треков ионов (и, соответственно, пор). Второй этап получения- травление латентных треков до образования сквозных пор. Продолжительность травления на данном этапе определяет диаметр пор. Отметим, что помимо цилиндрических поровых каналов за счёт специального травления могут быть получены поры конической формы. При последующем гальваническом заполнении пор выбирается металл (металлы), режим заполнения (состав электролита, температура, напряжение, ток и др.) во многом определяет тип и структуру получаемых реплик- собственно НП. Так, геометрические параметры массива НП варьируются в широких пределах и обычно характеризуются следующими величинами: длина отдельных НП: 2-15 мкм, диаметр- от 30 нм до 2-5 мкм, плотность- 10^6- 10^8 ед. на кв.см.

Возможное применения таких НП определяется их составом и особенностью их геометрии [3]. Так, высокая площадь поверхности (развитая поверхность) делает возможным их использование в качестве поверхностей для охладителей или катализаторов. Малый радиус кривизны кончиков острий (особенно кнической формы) приводит к эффекту усиления напряжённости поля на острие и делает возможным их использование для эмиссии электронов (холодный катод) или ионов (например, биологических молекул в масс-спектрометре). Все

вышеперечисленные эффекты наблюдаются в основном на структурах из металлов с высокой электропроводностью- медь и благородные металлы (серебро, золото). Существует и другая группа материалов для приготовления НП - металлы группы железа: кобальт, никель и само железо. Интерес к ним обусловлен их магнитными свойствами. Известно, что сплавление этих металлов в различных соотношениях позволяет варьировать магнитные свойства (коэрцитивную силу и остаточную намагниченность) в широких пределах. Из таких сплавов возможно получение и нанопроволок- при этом свойства будут заметно отличаться от свойств объёмного материала.

Получение пористых матриц.

В настоящей работе в качестве матриц применялись полимерные трековые мембраны (ТМ), поры которых заполнялись металлом электрохимическим способом. В части экспериментов в качестве матриц были использованы готовые (промышленные) трековые мембраны из полиэтилентерефталатной плёнки (ПЭТФ) толщиной 10-12 мкм (производства ОИЯИ, г.Дубна). В использованных матрицах диаметр пор варьировался от 50 нм до 0,5 мкм, а их поверхностная плотность составляла порядка 10^6-10^8 пор на кв.см. Эти мембраны имели поры цилиндрической формы. Также были получены матрицы с порами конической формы: для этого треки в облученной полимерной матрице вытравливались с спирто-щелочном растворе. (При этом было показано, что увеличение содержания спирта и/или уменьшение температуры приводит к увеличению угла при вершине конусной поры).

Получение массивов нанопроволок.

Для получения массивов НП для задач эмиссии применялись матрицы с порами конической формы (как правило- тупиковые). При этом использовалось осаждение из однокомпонентных электролитов –меди или серебра. Так, массивы медных НП осаждались из раствора медного купороса (в ряде случаев- с добавлением серной кислоты).

Для осаждения двухкомпонентных НП (сплавов) использовались электролиты, включающие соли соответствующих металлов:

1) железо-никелевые НП: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 16 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ - 40 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - 16 г/л, Аскорбиновая кислота – 1-2 г/л, Лаурилсульфат натрия ($NaC_{12}H_{25}SO_4$) –1 г/л.

2) железо-кобальтовые НП: $FeSO_4 \cdot 7H2O$ – 150 г/л, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – 42.7 г/л, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ – 40 г/л, Аскорбиновая кислота – 2 г/л, pH = 1.2.

Электроосаждение железо-кобальтовых НП вели в потенциостатическом режиме. Поученные хроноамперограмы позволяют изучить характер процесса. Так, можно рассчитать скорости роста НП при этих условиях: они достаточно высокие и составляют от 2 мкм/мин до 25 мкм/мин. В последнем случае предполагается образование НП не сплошной структуры. Электроосаждение железо-никелевых НП также вели в потенциостатическом режиме. Полученные результаты показали, что как и при осаждении однокомпонентных составов процесс состоит из нескольких этапов- заполнение поры сплавом, выход растущего металла из полимерной матрицы (образование т.н. «шапочек»), слияние «шапочек» и рост сплошной поверхности. Видно также, что поры малого диаметра заполняются быстрее, а увеличение ростового напряжения ускоряет все процессы.

Общий вид хроноамеперограмм позволяет сделать вывод, что электроосаждение обоих сплавов в поры ТМ подчиняется тем же закономерностям, что и рост НП из чистых металлов. В частности, при заполнении пор большего диаметра скорость роста проволок остаётся примерно постоянной, тогда как в процессе заполнения меньших диаметров проходит через минимум- скорость его сначала замедляется, а затем увеличивается. Эффект этот, особенно сильный для пор малого диаметра и/или для больших скоростей роста, очевидно связан с диффузионными ограничениями при движении ионов металла в узком поровом канале. Резкое изменение условий роста после заполнения порового канала и выхода растущего металла за пределы поры связан с

увеличением площади контактной поверхности металла (образование т.н. «шляпки») и сдвигом катодного потенциала. Можно также предположить, что при росте двухкомпонентных НП изменение условий роста в различных частях канала могут приводить к различным условиям электроосаждения. Следствием этого может явиться изменение количественного соотношения двух металлов в НП.

Электронная микроскопия.Проведены электронномикроскопические исследования - СЭМ и ПЭМ. Для конических медных НП была проведена оценка угла при вершине конуса. Для цилиндрических НП анализ полученных данных позволяет сделать выводы о том, что диаметры НП не соответствуют диаметрам пор (несколько превышают их), а состав полученных двухкомпонентных НП отличается от состава электролита (обогащён одним из компонентов). При увеличении ростового напряжения это отличие усиливается: изменение условий в процессе роста (диффузионные затруднения) приводит к изменению соотношения элементов в различных частях НП.

Эмиссионные измерения. Известно, что на остриях с малым радиусом закругления за счёт резкого возрастания напряжённости поля значительно облегчается эмиссия электронов (появляется-до сих пор не реализованная- возможность создания т.н. «холодных катодов»). В настоящей работе была продемонстрирована возможность создания эмиттеров крупных молекул (биологических молекул). Задача эта весьма актуальна, например, в масс-спектроскопии, где для анализа масс молекул необходимо отделить их («десорбировать») от поверхности. В нашей работе [4] показано, что использование в качестве рабочей подложки массива с остриями из НП (особенно конической формы) приводит к заметному облегчению «десорбции» тяжёлых молекул. С использованием массивов из медных и серебряных НП была изучена зависимость десорбции от интенсивности возбуждения системы лазером, от плотности острий. В последнем случае оказалось, что существует «оптимальная» поверхностная плотность острий- увеличение плотности острий приводит к взаимной экранировке электрических полей на остриях и уменьшению эффективной эмиссии.

Магнитные измерения проводились для двухкомпонентных сплавов выращенных в различных условиях. Анализ результатов, полученных для НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ (изогнутых) образцов говорит о том, что все образцы являются ферромагнитными. Для Fe-Co сплавов широкая петля гистерезиса свидетельствует о том, что образец – магнитожёсткий. Для образца, выращенного при -850 мВ среднее значение коэрцитивной силы составляет 1200 Э, остаточная намагниченность – 12 memu. намагниченность насыщения составляла около 25 memu. Для образцов, выращенных при -700 мВ и -800 мВ рассчитаны коэрцитивная сила (соответственно 630 Э и 1100 Э) и остаточная намагниченность (27 и 18 memu). Т.е.эти образцы также являются магнитожёсткими, однако с меньшей КС.

Анализ результатов полученных для Fe-Ni сплава позволяет рассчитать коэрцитивную силу (соответственно 75 Э , 80 Э и 140 Э) и остаточную намагниченность (1 memu, 1,3 memu и 2,2 memu). Это свидетельствует о том, что эти образцы, в отличие от Fe-Co, являются магнитомягкими.

В обоих случаях повышение ростового напряжения «расширяет» петлю гистерезиса. Последнее, очевидно, связано с тем, что повышение ростового напряжения приводит к ускорению процесса и к получению более мелкозернистой структуры.

Измерения ОРИЕНТИРОВАННЫХ железо-никелевых нанопроволок проводились для четырёх образцов – массива НП с диаметрами 30нм, 50 нм, 100 нм и 200 нм. При установке образца заранее задавался угол «тета»- между направлением внешнего поля и осью нанопроволок Изучались случаи их параллельной и перпендикулярной направленности ($\theta = 0^0$ и $\theta = 90^0$, соответственно), а также угол $\theta = 45^0$.

Анализ полученных зависимостей показывает, что для НП с малым диаметром (30 и 50 нм) петля гистерезиса широкая, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность достаочно высоки- что, очевидно, связано с затруднением вращения доменов за счёт геометрических ограничений. В образце же с диаметром НП 100 нм петля уже достаточно узкая и магнитные свойства ближе к свойствам типичного

магнитомягкого материала. Зависимости же для образца с диаметром НП 200 нм вообще напоминают кривые для парамагнитного материа л а . Отметим, что соотношение форм (ширин) петель гистерезиса для двух или трех ориентаций внешнего магнитного поля, соответствует стандартному случаю доменов с аксиальной магнитной анизотропией. В этом случае ширина петель гистерезиса максимальна для ори е н т а ц и и поля вдоль «легкой» оси, т.е. вдоль оси НП. Для перпендикулярной ориентации наблюдается почти «парамагнитная» (без петли) кривая намагничивания, а для ориентации внешнего поля с θ =45 ^{0} наблюдается промежуточная картина.

Таким образом, в работе показаны широкие возможности метода матричного синтеза различных металлических структур с использованием трековых мембран в качестве ростовых матриц. В зависимости от металла и способа синтеза могут быть получены массивы нанопр о в о л о к для различных функциональных применений.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26). Синтез образцов выполнен при поддержке Гранта РФФИ 18-32-01066. Авторы благодарны П.Ю.Апелю (ОИЯИ, г.Дубна) за предоставление образцов трековых мембран, В.В.Короткову (РХТУ) за изготовление Fe-Co образцов, В.В. Артёмову (ИК РАН) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований. Часть работ была провед е н а на оборудовании ЦКП ИК РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Martin C.R., Nanomaterials: A membrane –based synthetic approach// Science, 1994, V.266. .p. 1961.
2. Lupu N., Electrodeposited Nanowires and their Applications // InTech, 2010, pp. 228..
3. 3. Давыдов А.Д., Волгин В.М., Темплатное электроосаждение металлов (обзор)// Электрохимия, 2016,том 52, №9, С. 905-933..
4. 4. Zagorskiy D.L.,Bedin S.A.,Oleinikov V.A.,et al, Кристаллическое и аморфное состояния в сплавах TiTaCu при примерном давлении// Rad. Meas., 2009, V.44 (N9-10), p.1123.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИПД НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ CU-AL
INFLUENCE OF SPD TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF CU-AL ALLOY SYSTEM

Зайнуллина Л.И.[1,2], Александров И.В.[1,2], Вей В.[2,3]

Zaynullina L.I., Prof. Alexandrov I.V., Prof. Wei Wei

[1] Россия, Уфимский государственный авиационный технический университет, e-mail lele4ka.06@mail.ru

[2] КНР, Совместная Китайско-Российская лаборатория функциональных наноструктурированных материалов, e-mail igorvalexandrov@yandex.ru

[3] КНР, Школа материаловедения и инженерии университета Чанчжоу, e-mail benjamin.wwei@163.com

Наноструктурные металлические материалы (НМ), полученные интенсивной пластической деформацией (ИПД), привлекают значительный интерес исследователей своими перспективными свойствами [1]. Специфика микроструктуры НМ заключается в значительном измельчении зерна, развитой сетке преимущественно высокоугловых границ зерен (ГЗ), высокой прочности и твердости по сравнению с крупнозернистыми (КЗ) аналогами [2].

Среди методов ИПД наиболее широко распространены метод кручения под высоким давлением (КВД) и метод равноканального углового прессования (РКУП). При реализации РКУП заготовка продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями. Размер поперечного сечения заготовки остается неизменным, что дает возможность реализовывать несколько проходов для достижения

высоких степеней деформации [3]. Как правило, при достижении высоких показателей прочности, к сожалению, пластичность материалов снижается, что ограничивает их практическое применение. В работе [4] было показано, что прочность и пластичность одновременно могут увеличиваться с уменьшением энергии деффекта упаковки (ЭДУ). Также известно, что деформация при крайне низкой температуре сопровождается подавлением процессов динамического возврата, приводя к большему измельчению микроструктуры и более высоким прочностным свойствам [5]. При этом использовались такие методы ИПД как криопрокатка, криоволочение, крио РКУП и т.д. Как правило, такие исследования проводились на чистой меди. В то же время особый интерес представляют исследования сплавов, поскольку легирование приводит к понижению энергии дефекта упаковки (ЭДУ) и уменьшению размера зерна, получаемого в результате ИПД.

Целью настоящей работы явилось исследование микроструктуры и механических свойств сплава Cu-Al, содержащего 4.5 масс. % Al и подвергнутого РКУП при комнатной и криогенной температурах.

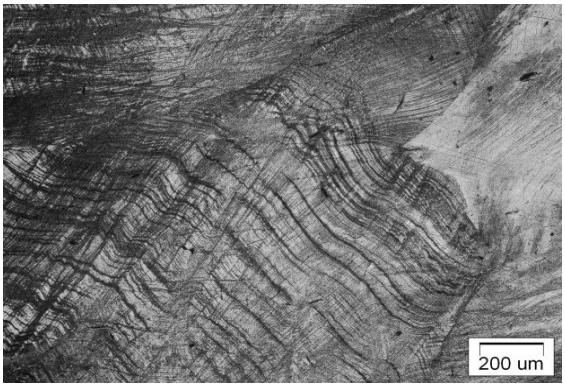
Заготовки в форме квадратных стержней размером 12 мм × 12 мм × 80 мм перед интенсивной пластической деформацией отжигали в вакууме при температуре 1073 К в течение 2 ч, затем медленно охлаждали до температуры 773 К и проводили закалку в воду. РКУП при комнатной температуре проводили со скоростью 0,25 мм·с$^{-1}$ с внешним углом пересечения каналов в оснастке ψ = 0° и внутренним углом φ = 120°. Все заготовки подвергали одному проходу РКУП с эквивалентной степенью деформации 0.7. В случае криогенного РКУП заготовки до и после РКУ-прессования были погружены в жидкий азот на время 5 - 10 минут.

Микроструктуру изучали с помощью оптического микроскопа OlympusGX51 и просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2100 (ПЭМ) при увеличениях ×500, ×10000. Образцы для исследований были вырезаны вдоль направления деформации. Твердость по Виккерсу определяли на микротвердомере Struers Duramin, для чего на подготовленные образцы накладывали нагрузку 100 граммов в течение 10 секунд. Прочностные свойства были изучены на пропорциональных плоских образцах с начальной рабочей базой 4 мм на разрывной машине INSTRON 8801 при комнатной температуре.

Микроструктура сплава Cu-4.5%Al в результате РКУП претерпевает значительные изменения, зависящие от температуры обработки (рис. 1, 2). После проведения РКУП при комнатной температуре просматриваются границы бывших зерен. Наблюдаются полосы сдвига, направление полос сдвига зависит от ориентации зерен (рис. 1, а). Сдвиг происходит в трех направлениях. После проведения РКУП при криогенной температуре полосы сдвига тоньше, расстояние между ними меньше. Наблюдаются места, где полосы сдвига приобретают ступенчатый вид (рис. 1, б).



а)

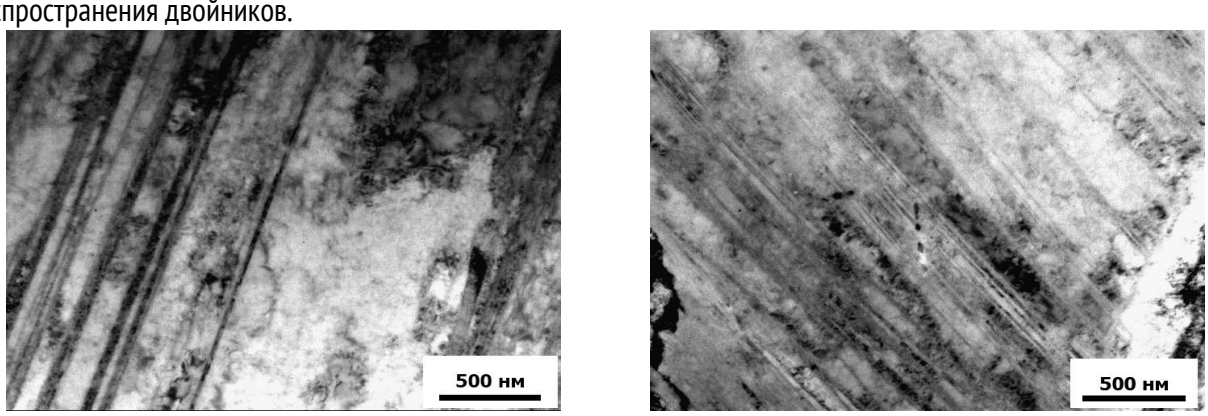


б)

Рис. 1 Микроструктура после РКУП: а) при комнатной температуре, б) при криогенной температуре. Оптическая микроскопия.

ПЭМ фотографии указывают на наличие деформационных двойников после проведения РКУП при обеих температурах (рис. 2 а, б). Количество деформационных двойников увеличивается с уменьшением температуры

обработки, хотя их толщина остается примерно одинаковой. Толщина деформационных двойников после РКУП при комнатной температуре составляет t_1= 34±6 нм, а после РКУП при криогенной температуре - t_2= 35±4нм. Таким образом, с понижением температуры деформации увеличивается возможность образования и распространения двойников.



а) *б)*

Рис. 2 Микроструктура после РКУП: а) при комнатной температуре, б) при криогенной температуре. ПЭМ.

В исходном состоянии микротвердость образцов составляет 120±6 Hv. После проведения РКУП наблюдается изменение микротвердости. На рис. 3 представлена диаграмма изменения твердости в зависимости от температуры обработки. Наблюдается значительное увеличение твердости материала относительно твердости исходного образца после проведения РКУ-прессования. Микротвердость после РКУП при комнатной температуре составляет 223±19 Hv, а после РКУП при криогенной температуре 233±13 Hv.

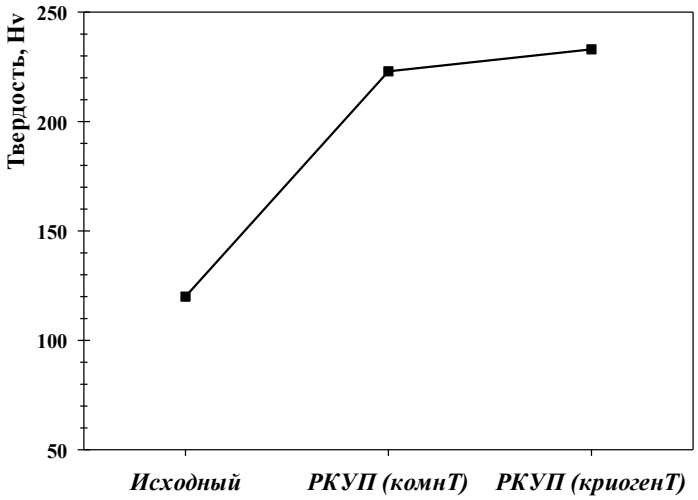


Рис. 3 Изменение твердости в зависимости от температуры РКУП.

Анализ инженерных кривых нагружения показывает существенные различия в механическом поведении образцов после РКУП при различных температурах (рис. 4). Отмечается повышение прочностных характеристик: увеличение предела прочности от 176 МПа в исходном состоянии до 478 МПа после РКУП при комнатной температуре и до 533 МПа после РКУП при криогенной температуре. Однако величина общего относительного удлинения уменьшилась с 44% до 11% при РКУП комнатной температуры, до 8% при РКУП криогенной температуры.

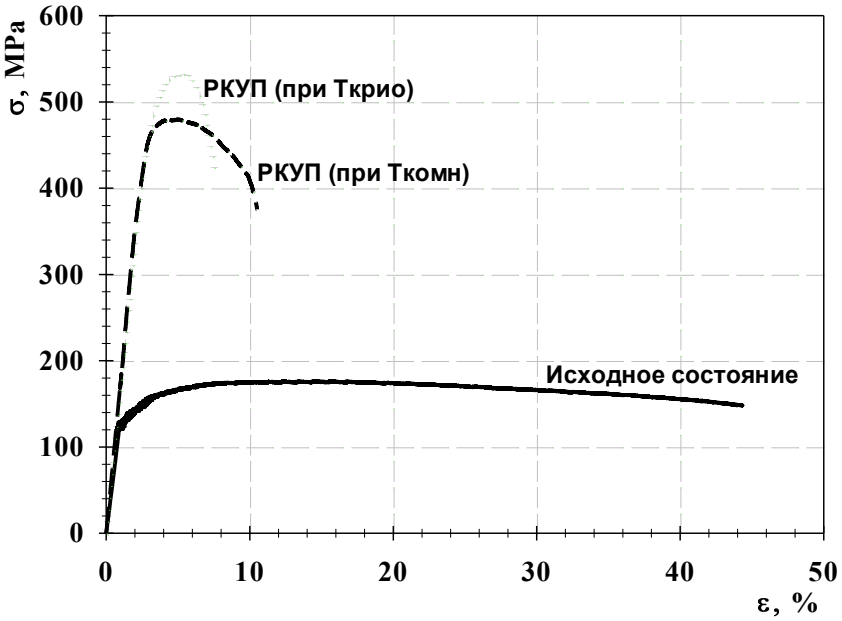


Рис. 4 Инженерная кривая в координатах σ -ε .

Таким образом, РКУП при криогенной температуре приводит к большему повышению прочностных характеристик сплава Cu-4.5%Al, чем РКУП при комнатной температуре. Твердость и предел прочности повышаются в сравнении с исходным состоянием и составляют 233±13 Hv и 533 МПа соответственно.

Проведя исследования можно сделать вывод о том, что понижение температуры РКУП заготовок сплава Cu-4.5%Al способствует образованию и распространению двойников, повышению прочностных свойств. В образцах после РКУП при криогенной температуре наблюдаются полосы сдвига, которые приобретают ступенчатый вид, а также увеличивается количество двойников. Твердость и предел прочности повышаются в сравнении с исходным состоянием и после РКУП при криогенной температуре составляют 233±13 Hv и 533 МПа соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации проекта № 16.1969.2017/4.6

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. An X.H., Wu S.D., Zhang Z.F., Figueiredo R.B., Gao N., Langdon T.G., Enhanced strength–ductility synergy in nanostructured Cu and Cu–Al alloys processed by high-pressure torsionand subsequent annealing//Scr. Mater., 2012, V.66, p. 227.
2. Valiev R.Z., Langdon T.G., Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement//Prog. Mater. Sci., 2006, V.51, p. 881.
3. Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Nanostructured Materials, Obtained by the Severe Plastic Deformation//Logos, Moscow, 2000.
4. Huang C.X., Hu W., Yang G., Zhang Z.F., Wu S.D., Wang Q.Y., Gottstein G., The effect of stacking fault energy on equilibrium grain size and tensile properties of nanostructured copper and copper–aluminum alloys processed by equal channel angular pressing//Mater. Sci. Eng. A, 2012, V.556, p. 638.
5. Wei W., Wang S.L., Wei K.X., Alexandrov I.V., Du Q.B., Hu J., Microstructure and tensile properties of Cu-Al alloys processed by ECAP and rolling at cryogenic temperature//Journal of Alloys and Compounds, 2016, V.678, p. 506.

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ
HIGHLY POROUS MATERIAL WITH A HIERARCHICAL STRUCTURE BASED ON NICKEL NANOPOWDER

Зеленский В.А., Гнедовец А.Г., Анкудинов А.Б., Алымов М.И.
Zelenskii V.A., Gnedovets A.G., Ankudinov A.B., Alymov M.I.
[1] *Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, agg@imet.ac.ru*

В последние годы наблюдается рост интереса к исследованиям в области газофазных гетерогенно-каталитических реакций в пористых мембранных реакторах, в которых по сравнению с традиционными реакторами, имеющими насыпной слой катализатора, значительно улучшен массо- и теплообмен, за счет чего процессы в них интенсифицируются [1]. Для осуществления эндотермических каталитических реакций (например, паровой конверсии метана) необходим перенос тепла от внешнего источника в зону реакции [2]. В связи с этим используемые катализаторы должны обладать высокой теплопроводностью. Поэтому перспективным является применение катализаторов на пористых металлических носителях. Одним из таких металлов является никель.

Особый интерес представляют материалы, имеющие бимодальное распределение пор по размерам, иначе – материалы с иерархической пористостью [3]. Улучшенные транспортные свойства в таких материалах обусловлены наличием соединенных между собой окнами-перешейками пор большого размера (макропор). Поры малых размеров (микро- и нанопоры) совместно с микрорельефом, создаваемым частично спеченными металлическими частицами, обеспечивают большую удельную поверхность, что важно для практического использования в катализе и сенсорных устройствах, так как на поверхности происходят адсорбция, десорбция и химические превращения реагентов. Технология порошковой металлургии позволяет получать макропоры за счет крупных частиц порообразователя, при этом микро- и нанопоры создаются благодаря использованию высокодисперсных металлических порошков.

В данной работе показана возможность получения проницаемых высокопористых материалов на основе нанопорошков никеля с использованием бикарбоната аммония в качестве порообразователя. При изготовлении пористых образцов, показанных на рис. 1, проводился процесс спекания-испарения (ПСИ), в котором термически нестойкий порообразователь разлагался и отгонялся из прессовок при предварительном нагреве перед их спеканием.



Рис. 1 Образцы высокопористого никеля.

Выбор режимов холодного прессования и спекания порошков и предварительные исследования свойств пористого никеля проводились с использованием коммерческого нанопорошка никеля, полученного взрывом проводника. Этот порошок содержит значительное количество частиц субмикронных и микронных размеров.

Поэтому для создания бездефектных пористых образцов был синтезирован также нанопорошок никеля узкого фракционного состава методом термического разложения формиата никеля.

Для получения воспроизводимых результатов измельченный порошок бикарбоната аммония просеивали на ситах и выделяли для последующих экспериментов фракцию 25-40 мкм. Приготовленные порошки металла и порообразователя в заданной пропорции (40/60, 30/70 и 20/80 по объему) тщательно перемешивались и прессовались под давлением 300 МПа в цилиндрических матрицах с внутренними диаметрами 12 и 27 мм. Высота таких прессовок составляла соответственно ~20 и 10 мм. Полученные «зеленые» прессовки помещались в кварцевую реторту и подвергались химико-термической обработке в печи в потоке газов. Стадии разложения и отгонки порообразователя и последующего спекания проводились без выемки из печи путем переключения газового потока (с Ar на H_2) и изменения температуры обработки (от 120 до 700-900 °C). Были изготовлены образцы высокопористого никеля (рис.1) с открытой пористостью до 67 %.

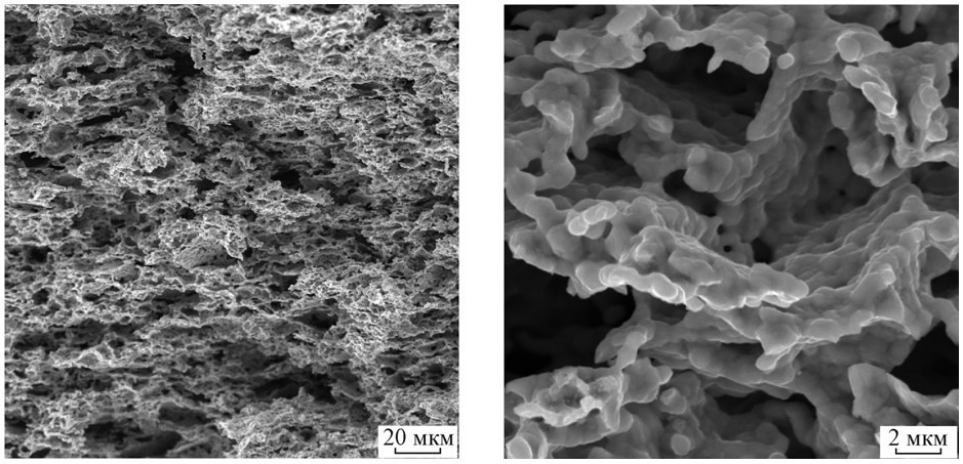


Рис.2 РЭМ-изображения при разных увеличениях пористого никеля с иерархической структурой.

Полученный в экспериментах высокопористый никель обладает ярко выраженной иерархической структурой (рис. 2). Размер макропор, образованных за счет крупных частиц порообразователя, достигает десятков микрон, а стенки пор, состоящие из тонких слоев частично спеченных наночастиц никеля, имеют развитую поверхность и включают поры субмикронных размеров. Проницаемость синтезированного материала (K = $6 \cdot 10^{-13}$ м^2 = 0,6 Дарси) обеспечивается благодаря тому, что макропоры соединены между собой окнами микронных размеров. Прочностные характеристики высокопористого никеля на основе нанопорошков ($\sigma_{0.2}$ = 18 МПа и E = 360 МПа) находятся на уровне соответствующих параметров объемных пористых материалов, полученных спеканием металлических порошков микронных размеров с использованием порообразователей [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00337-а, и Президиума РАН, Программа фундаментальных исследований РАН 34П. Аналитические исследования проведены с привлечением средств государственного задания № 007-00129-18-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Уваров В.И., Лорян В.Э., Уваров С.В., Шустов В.С., Цодиков М.В., Федотов А.С., Антонов Д.О., Алымов М.И. Синтез в режиме горения мембраны для процесса парового риформинга диметилового эфира // Перспективные материалы, 2017, № 9. С.. 55-61.
2. Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Кригер Т.А., Мещеряков В.Д., Рудина Н.А., Бризицкий О.Ф., Хробостов Л.Н. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана // Кинетика и катализ, 2008, т. 49, № 3. С. 449 – 456.
3. Изаак Т.И., Водянкина О.В. Макропористые монолитные материалы: синтез, свойства, применение // Успехи химии, 2009, том 78, № 1. С. 80 – 92.

4. Bekoz N., Oktay E. Mechanical properties of low alloy steel foams: Dependency on porosity and pore size // Materials Science and Engineering: A, 2013, vol. 576. P. 82-90.

ВОЛНЫ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GE:MN С ПЕРКОЛЯЦИОННЫМ МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ
MAGNETIC VAWES IN THIN GE:MN FILMS WITH PERCOLATION MAGNETIC ORDERING

Зиборов Г.Г.
Ziborov G.G.
Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, geziborov@yandex.ru

Интерес к тонким пленкам Ge:Mn обусловлен экзотическим ферромагнитным упорядочением в подсистеме диспергированных ионов марганца, происходящим по перколяционному сценарию при низких температурах ⩽ 13 K. В температурном интервале $T = 2 – 13$ K зависимость магнитного момента образцов $M(T)$ описывается формулой, полученной в рамках теории протекания. В основе перколяционной модели ферромагнитного упорядочения лежит представление об обменном взаимодействии между локализованными дырками с примесными ионами марганца, которое приводит к формированию магнитных поляронов. При понижении температуры радиус магнитных поляронов растет, и при некотором значении температуры волновые функции соседних поляронов начинают перекрываться через примесные ионы, принадлежащие разным поляронам, и спины примесных ионов, принадлежащих разным поляронам, упорядочиваются. В точке перколяционного перехода, когда размер кластера коррелированных поляронов достигнет размеров образца, происходит ферромагнитное упорядочение. Из аппроксимации температурной зависимости магнитного момента тонких пленок Ge:Mn возможно определить значения обменного интеграла и радиуса локализации дырок.

Позже в работе [1] нами были изучены механизмы переноса носителей заряда в перколяционно намагниченных тонких пленок Ge:Mn. Установлено, что при низких температурах имеет место прыжковая проводимость. Значения радиуса локализации дырок, определенные в работе [1] из данных по электропроводности, и полученные других в работах из магнитных данных, оказались близки. Что на наш взгляд является подтверждением перколяционного сценария ферромагнитного упорядочения в тонких пленках Ge:Mn. Еще одним подтверждением экзотического магнитного состояния образцов тонких пленок Ge:Mn могли бы стать данные о возбуждении и распространения спиновых волн в них. В настоящей работе созданы условия для исследования фундаментальных закономерностей возбуждения и распространения спиновых волн в тонких пленках Ge:Mn. Исследование спин-волновых явлений в неупорядоченных тонких пленках разбавленных магнитных полупроводников с перколяционным ферромагнетизмом является новой фундаментальной задачей.

В настоящей работе созданы условия для исследования фундаментальных закономерностей возбуждения и распространения спиновых волн в тонких пленках Ge:Mn. Исследование спин-волновых явлений в неупорядоченных тонких пленках разбавленных магнитных полупроводников с перколяционным ферромагнетизмом является новой фундаментальной задачей.

Цели работы состояли в создании экспериментальных условий для резонансного возбуждения спиновых волн, а также в установлении закономерностей их распространения в тонких пленках Ge:Mn с перколяционным магнитным упорядочением.

Образцы тонких пленок Ge:Mn с различной номинальной концентрацией марганца (2, 4, 8 ат.% Mn) толщиной 120 нм были изготовлены методом ионной имплантации ионов марганца в пластины монокристаллического германия. Подробно методика изготовления образцов тонких пленок описана в работе [5]. Структура пленок и валентное состояние ионов марганца были исследованы ранее методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии [6]. Было установлено, что пленки Ge:Mn содержат кластеры Ge_3Mn_5, а также изолированные ионы Mn^{2+} в узлах кристаллической решетки германия.

Спектры электронного спинового резонанса получены на спектрометре Bruker ESR-500. Спектры были записаны в виде зависимостей первой производной, поглощенной в образце микроволновой мощности *dP/dH* от магнитного поля *H*. Эксперименты проводились при частоте микроволнового поля 9.5 ГГц и частоте модуляции 100 кГц в температурном диапазоне T = 4 – 300 К.

Ферромагнитное упорядочение в тонких пленках GeMn при температурах ⩽ 13 К создает условия для возбуждения в них спин-волнового резонанса. Зависимость резонансного поля H_{res} линий спектра спин-волнового резонанса в тонких пленках Ge:Mn (2, 4, 8 ат.% Mn) от номера спин-волновой моды $k^{2/3}$ задается следующим выражением [2]:

$$H_{res} = H_0 - \frac{D_{ex}\left[3\pi/2\left(k + 1/4\right)\right]^{\frac{2}{3}}}{d^2}, \quad (1)$$

где D – константа обменной жесткости, d = 120 нм – толщина пленки. Выражение (1) справедливо для случая спин-волнового резонанса в неоднородно намагниченной ферромагнитной пленке в направлении, перпендикулярном ее плоскости. Из аппроксимации были определены значения констант обменной жесткости для тонких пленок Ge:Mn с различной номинальной концентрацией марганца: $D = 2.1 \cdot 10^{-8}$ Э·см^2, $3.3 \cdot 10^{-8}$ Э·см^2 и $3.7 \cdot 10^{-8}$ Э·см^2 для случаев 2 ат.% Mn, 4 ат.% Mn и 8 ат.% Mn, соответственно.

Для определения концентрационной зависимости жесткости D в неупорядоченных ферромагнитных системах можно воспользоваться связью между D и проводимостью σ эквивалентной сетки сопротивлений [3, 4]. Как показано в работах [4, 5] справедливо соотношение $D \sim \sigma/n$ (здесь σ – прыжковая проводимость дырок в системе хаотически расположенных примесных центров марганца, n – концентрация примесных атомов марганца). Концентрационная зависимость σ хорошо известна и подробно описана в работах [5, 6]. Запишем окончательное выражение для концентрационной зависимости обменной жесткости [6]:

$$D \sim n^{-(1-\nu)/3} \exp\left(-\frac{0.87}{Rn^{\frac{1}{3}}}\right), \quad (2)$$

ν – критический индекс радиуса корреляции, характеризующего размер конечного кластера при $x < x_c$ или характерный размер неоднородности бесконечного кластера при $x > x_c$ (здесь x = 2, 4, 8 ат.% – номинальная концентрация примесных атомов Mn; x_c – номинальная концентрация, соответствующая порогу протекания); R – радиус потенциала косвенного обменного взаимодействия. Экспоненциальный множитель в формуле (2) соответствует энергии косвенного обменного взаимодействия между спинами примесных центров марганца на расстоянии $r_0 \pm R$ (здесь $r_0 = 0.87 \cdot n^{-1/3}$ – значение среднего расстояние между примесными центрами, при котором возникает бесконечный кластер). Это означает, что в бесконечном кластере, в котором распространяются спиновые волны, в обменную жесткость вносят вклад только те примесные центры марганца, расстояние между которыми не меньшее $r_0 - R$ и не больше $r_0 + R$. В первом случае спины колеблются синфазно, во втором – за счет обрыва обменных связей отклонение спина локализуется на примесном атоме, а не распространяется в виде спиновой волны тонкой пленки.

В рамках теории ферромагнитного упорядочения, происходящего по перколяционному сценарию, была получена формула, устанавливающая связь между константой обменной жесткости D и температурой Кюри T_c. Приведем значения температуры Кюри для тоникх пленок Ge:Mn с различной номинальной концентрацией марганца: T_c = 5 К, 9 К и 13 К для случаев 2 ат.% Mn, 4 ат.% Mn и 8 ат.% Mn, соответственно. Концентрационная зависимость температуры Кюри $T_c(n)$ описывается формулой, полученной в рамках теории протекания:

$$T_C \sim \frac{R}{r_0} \exp\left(-\frac{0.87}{Rn^{\frac{1}{3}}}\right). \quad (3)$$

Из (2) и (3) следует, что следует, что концентрационная зависимость отношения D/T_c не содержит экспоненты и определяется лишь индексом радиуса корреляции ν:

$$\frac{D}{T_C} \sim n^{-(2-\nu)/3}. \quad (4)$$

Формула (4) позволяет экспериментально определить значение индекса ν. Используя значения константы обменной жесткости и температуры Кюри, можно проверить справедливость формулы (3), устанавливающей связь между D и T_c. На рис. 1 приведена концентрационная зависимость отношения D/T_c в двойном логарифмическом масштабе. Сплошной линией показана аппроксимация выражение (4). Угловой коэффициент аппроксимирующей прямой составляет $-(2-\nu)/3 = -0.39$, откуда легко находится значение индекса $\nu = 0.83$, оказавшееся близким к соответствующему значению $\nu = 0.85$, определенному с помощью численных расчетов [5].

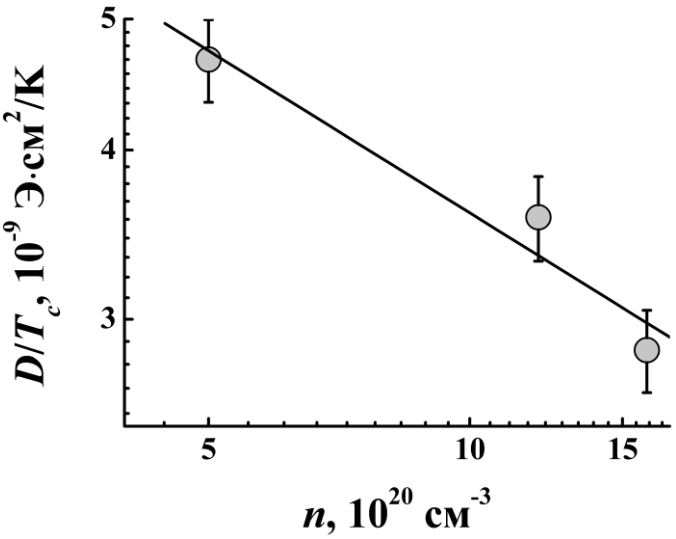


Рис. 1 Концентрационная зависимость отношения D/T_c в двойном логарифмическом масштабе. Сплошной линией показана аппроксимация выражением (4).

В данной работе изучены механизмы резонансного возбуждения и распространения элементарных спиновых возбуждений – спиновых волн в тонких пленках Ge:Mn с различной номинальной концентрацией марганца (2, 4, 8 ат.% Mn) с перколяционным магнитным упорядочением. Показано, что ферромагнитное упорядочение в неупорядоченной подсистеме диспергированных ионов марганца создает предпосылки для возбуждения спиновых волн, аналогичным спиновым волнам в упорядоченных ферромагнетиках. Магнитные возбуждения в неупорядоченных ферромагнитных тонких пленках Ge:Mn не локализованы подобно дыркам в поле хаотического потенциала, а распространяются в бесконечном кластере. Установлено, что концентрационные зависимости жесткости спиновых волн $D(n)$ и отношения $D/T_c(n)$ спрямляются в координатах, даваемых теорией протекания. Что является подтверждением перколяционного сценария ферромагнитного упорядочения в тонких пленках Ge:Mn. Аппроксимация зависимости $D/T_c(n)$ выражением, полученным в теории протекания, позволило найти значение индекса радиуса корреляции.

Выражаю благодарность научному руководителю к.ф.-м.н., с.н.с. ИПХФ РАН А.И. Дмитриеву за внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Дмитриев А.И., Буравов Л.И. Конкуренция зонного и прыжкового механизмов переноса носителей заряда в тонких пленках Ge:Mn // ФТТ, 2017. Т. 59. с. 523-527.
2. Hoekstra B., Stapele R.P., Robertson J.M. The effects of ion implantation on La, Ga:YIG films as observed by spin wave resonance // J. Appl. Phys., 1977. Vol. 48. p. 382.
3. Kirkpatrick S. The nature of percolation 'channels' // Sol. State Comm. 1973, Vol. 12. p. 1279-1283.
4. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Спиновые волны в разбавленных ферромагнитных сплавах типа PdFe // ЖЭТФ, 1976. Т. 71. с. 1564-1571.
5. Коренблит И.Я., Шендер Е.Ф. Ферромагнетизм неупорядоченных сред // УФН, 1978. Т. 126. с. 233-268.
6. Ambegaokar V., Cochran S., Kurkijarvi J. Conduction in random systems // Phys. Rev. B., 1973. Vol. 8. p. 3682-3688.

ПРОЗРАЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ БОРАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ ФЕРРИТОВ

TRANSPARANCE MAGNETIC GLASS CERAMICS BASED ON BORATE AND GERMANATE GLASSES WITH FERRITE NANOPARTICLES

Иванова О.S.[1,2], Эдельман И.С.[1]

Ph.D. Ivanova O.S., Prof. Edelman I.S.

[1] Россия, Институт физики им.Л.В. Киренского СО РАН, osi@iph.krasn.ru

[2] Россия, Сибирский федеральный университет

Работа представляет обзор структур и свойств стекольных систем на основе боратных и боро-германатных стекол, активированных оксидами 3d и 4f элементов. Боратные матрицы обладают уникальными свойствами, обусловленными сильным влиянием модификаторов на окружение ионов бора (например, [1]), что создает предпосылки формирования в них при дополнительных термообработках кристаллических наночастиц из вводимых 3d и 4f элементов даже при незначительном (порядка нескольких процентов) их содержании в основной матрице.

Рассмотрены несколько серий стекол состава K_2O-Al_2O_3-B_2O_3, содержащих одновременно примеси оксидов Fe и Mn (в суммарной концентрации не выше 3.0 масс %), K_2O-Al_2O_3-B_2O_3, содержащих одновременно примеси оксидов Fe и Gd (в суммарной концентрации не выше 2.5 масс %), и серия стекол K_2O-Al_2O_3-GeO_2-B_2O_3, активированных одновременно оксидами Fe и редкоземельных (РЗ) элементов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb).

KNO_3, Al_2O_3 и H_3BO_3 были использованы в качестве исходных материалов для изготовления стекол по обычной стекольной технологии. Перед синтезом оксиды железа Fe_2O_3 и MnO или Fe_2O_3 и РЗ элементов вводились в смесь в соответствующих концентрациях. Стекло сплавляли при 1000 и 1100°C в условиях окисления. Расплав выливали на стальные листы, и стеклянные пластины охлаждали естественным образом на воздухе до 380 °C, а затем выдерживали при этой температуре в течение нескольких часов. Далее стекла подвергались дополнительной термической обработки при различной температуре и времени выдержки. В некоторых случаях исследовались и исходные образцы (без дополнительной термообработки). Концентрации и условия дополнительных термообработок приведены в Таблице 1.

Несмотря на низкие концентрации активирующих элементов, в стеклах при дополнительных термо-обработках формировались магнитные наночастицы различных составов, размеров и морфологии. Для выяснения природы наночастиц и установления корреляций между их структурными характеристиками и магнитными свойствами был использован комплекс измерительных методик: X-ray дифракция, электронный просвечивающий микроскоп (TEM), энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDX), измерение

намагниченности на SQUID магнитометре, магнитный электронный резонанс (ЭМР), оптическое поглощение, эффект Фарадея (ЭФ) и магнитный круговой дихроизм (МКД).

Вследствие формирования магнитных частиц стекла приобретали свойства магнито упорядоченного материала, а из-за достаточно малого количества частиц в общем объеме стекла, они оставались прозрачными в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. При этом стекла характеризовались значительной величиной магнитооптического ЭФ и его нелинейной полевой зависимостью с гистерезисом, что обеспечивало сохранение ЭФ при выключении внешнего магнитного поля. Состав, структура и морфология образовавшихся частиц зависит от компонентов основного стекла, относительных и абсолютных концентраций вводимых добавок, а также температуры и времени дополнительной термической обработки.

Наночастицы феррита марганца различного размера и морфологии в зависимости от режима термообработок формировались в первой системе. Наночастицы редкой фазы оксида железа ε-Fe_2O_3 формировались во втором случае, и γ-Fe_2O_3 (магемита) в третьей системе, независимо от природы со-допирующего элемента.

Феррит марганца $Mn_2Fe_3O_4$. Термообработка приводит к формированию наночастиц феррита марганца различной формы и размеров в зависимости от температуры обработки и концентрации Fe и Mn. Оптимальным с точки зрения формирования наночастиц оказался состав (1.5 масс % обоих допантов), подвергнутый обработке при 560 ºC в течении 2 часов (Рис.1 слева). Увеличение концентрации Fe и Mn вызывает появление неоднородной картины, наряду с малыми неправильной формы частицами формируются очень крупные правильно ограненные нанокристаллы (Рис. 1 справа).

Таблица 1. Состав и условия дополнительных термических обработок образцов.

№	Основные компоненты стекла	Вводимые оксиды 3d и 4f элементов (масс %)		Температура и время доп.обработки, (° С, часы)
		Fe_2O_3	MnO	
1	$22.5K_2O$-$22.5Al_2O_3$-$55B_2O_3$ [2]	3.0	2.0	560 (2 ч.)
				600 (2 ч.)
				560+600 (2+2 ч.)
			2.5	
		1.5	1.5	520 (2 ч.) 560 (2 ч.)
		Fe_2O_3	Gd_2O_3	
2	$22.5K_2O$-$22.5Al_2O_3$-$55B_2O_3$ [3]	1.5	0.1	560 (2 ч)
			0.2	
			0.3	
			0.4	
			0.6	
			1.0	
		Fe_2O_3	РЗ оксиды	
3	K_2O-Al_2O_3-GeO_2-B_2O_3 [4]	3.0		исходный
			1.65 Dy_2O_3	600 (2 ч)
				560 (16 ч)
			1.67Ho_2O_3	520 (18 ч)
				560 (48 ч)
			1.62 Tb_2O_3	560 (16 ч)
			1.69 Er_2O_3 и 0.35 Tb_2O_3	560 (16 ч)
			1.4 Gd_2O_3 и 0.3 Ho_2O_3	560 (16 ч)

Для всех термообработанных образцов ЭФ резко увеличивается в абсолютном значении (Рис. 2 слева). Спектры ЭФ для всех образцов этой серии имеют одинаковую форму, близкую к форме спектра тонкой пленки $MnFe_2O_4$. Кроме того, наблюдается магнитный гистерезис характерный для ферро- или ферримагнитных веществ. Спектры МКД, более информативны с точки зрения установления связи особенностей магнитооптических эффектов с электронными переходами в наночастицах. На Рис. 2 справа показан типичный спектр МКД первой серии термообработанных стекол вместе со спектром тонкой пленки феррита марганца. Все спектры данной серии показывают два перекрывающихся отрицательных пика. Узкий пик вблизи 1.7 эВ и широкий около 1.3 эВ которые можно отнести, соответственно, к $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ электронным переходам. Электронные переходы в ионах, занимающих тетра и октаэдрические позиции, должны демонстрировать МКД противоположного знака из-за противоположных направлений намагниченности двух подрешеток. Энергия перехода зависит от кристаллического поля (КП): чем больше значение КП, тем меньше энергия перехода. Из-за того что в тетраэдрической координации КП приблизительно равно половине поля в октаэдрическом окружении, пики МКД обусловленные ионами в тетраэдрических позициях должны происходить на более коротких длинах волн. Действительно, в различных соединений, содержащих ионы Mn^{2+} в тетраэдрических позициях самый низкий f-f переход $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ наблюдался около 2.5 эВ [5, стр. 183], а для Fe^{3+} в октаэдрических позициях $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$

переход наблюдался в районе 1.4-1.77 эВ [5, стр. 185]. Таким образом, наблюдаемая незначительная разница между кривыми МКД для различных образцов в данном диапазоне может быть связано с различными распределениями ионов между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями.

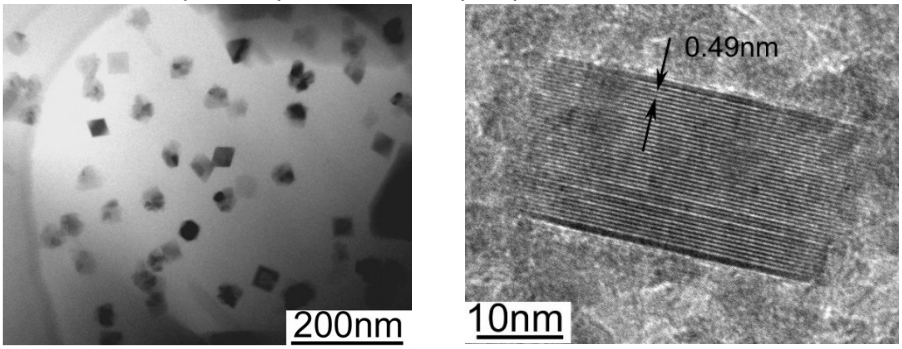


Рис. 1 TEM снимок стекла первой серии, содержащего 1.5 масс. % Fe_2O_3 и 1.5 масс. % MnO, обработанного при 560 °C 2 часа (слева), и HREM изображения одной из частиц - одинаковые зоны решетки $MnFe_2O_4$ (d_{111} = 0.49 нм – вдоль стрелок) (справа).

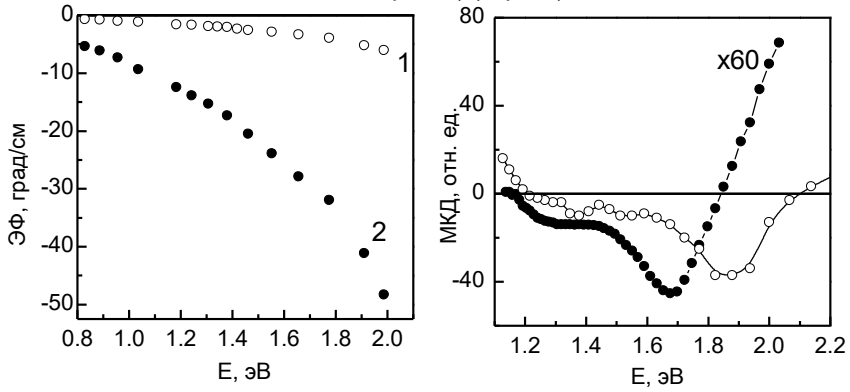


Рис. 2 Спектры ЭФ (B=0.2 Тл) исходного (кривая 1) и термообработанного при 560 °C (кривая 2) образца с 1.5 масс % Fe_2O_3 и 1.5 масс % MnO (слева). Спектры МКД (B=0.25 Тл) этого же образца (полные круги) и тонкой пленки феррита марганца (пустые круги). Значения МКД для стекольного образца, умножены на 60 (справа).

Оксид железа ε-Fe_2O_3. Наночастицы ε-Fe_2O_3 занимают особое место среди других оксидов железа, как материал проявляющий гигантскую коэрцитивность. Эту фазу, как правило, рассматривают как промежуточную между γ- и α-Fe_2O_3, и обычно обнаруживают вместе с двумя последними полиморфами. Температура преобразования ε- в α-Fe_2O_3 находится в диапазоне от 500 до 750°C. Одним из основных факторов, способствующих превращению ε- в α-Fe_2O_3, является агломерация наночастиц. Выделение наночастиц в стекольной матрице предотвращает агломерацию первичных наночастиц и тем самым стабилизирует их фазовое состояние. Структура и свойства ε-Fe_2O_3 заметно отличаются от свойств γ - и α-Fe_2O_3. Если γ-Fe_2O_3 кристаллизуется в структуре шпинели с ионами Fe^{3+}, занимающими октаэдрические и тетраэдрические позиции, а α-Fe_2O_3 имеет ромбоэдрическую структуру с ионами Fe^{3+}, занимающими октаэдрические позиции, то ситуация с ε-Fe_2O_3 более сложная. Данная фаза имеет орторомбическую структуру, где ионы Fe^{3+} занимают четыре различных позиции: неискаженный октаэдр (O1), два искаженных октаэдра (O2 и O3) и искаженный тетраэдр (T). Причем все четыре позиции Fe^{3+} имеют различные степени искажения. Менее искаженную октаэдрическую позицию, обозначаемая как O1, часто называют “неискаженной”. Результирующая намагниченность обусловлена разностью между подрешетками O1 и T, аналогично ферритовым шпинелям. Магнитная структура наночастиц данной фазы оксида железа идентифицирована как коллинеарный ферримагнетик выше 150 K и квадратно-волновая несоизмеримая магнитная структура ниже 80 K.

Во второй системе стекол K_2O-Al_2O_3-B_2O_3, содержащих одновременно примеси оксидов Fe и Gd (в суммарной концентрации не выше 2.5 масс %) ТЕМ изображения четко показывают частицы размером около 30-50 нм, наряду с агрегатами мелких частиц размером 5-10 нм. Элементное картирование показывает пространственные распределения атомов основного стекла одинаковое по всей площади образцов, с видимыми "ямами" в месте расположения частиц, где сконцентрировано железо и значительная часть Gd (Рис.3). Картины рентгеновской дифракции для всех образцов показывают одинаковые слабые рефлексы, положения которых совпадают с положениями рефлексов для ε-Fe_2O_3 наночастиц, полученных другими авторами.

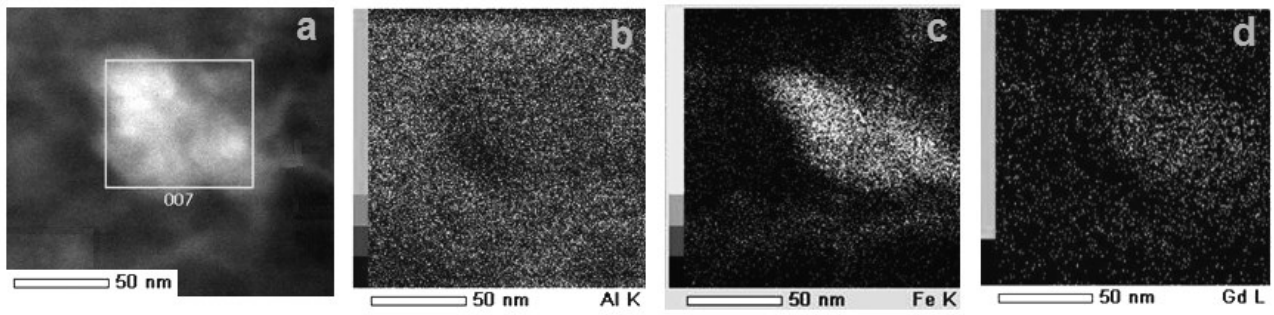


Рис. 3 STEM-HAADF изображение образца с 1.0 масс % Gd_2O_3 (a). EDX картирование этого фрагмента стекла по алюминию, железу и гадолинию (b, c, d), соответственно.

Спектр МКД в диапазоне 1.2-3.0 эВ показан на Рис. 4 для образцов с 0.2. 0.4 и 1.0 масс. % Gd_2O_3. Часть спектра в области 2.0-3.0 эВ характеризуется широким максимумом, состоящим из нескольких перекрывающихся полос. В целом для этой спектральной области рассматриваются два типа переходов для ионов Fe^{3+}: переходы в КП из основного состояния в возбужденные состояния Fe^{3+}, в октаэдрах и тетраэдрах и парные переходы, в которых процессы двойного экситона включают обменно-связанные пары ионов Fe^{3+}. Что касается переходов КП в ионах Gd^{3+}, то основные полосы поглощения, лежат заметно выше исследуемого спектрального интервала. Поэтому наблюдаемое МКД в этой области следует отнести к электронным переходам в ионах Fe^{3+} с электронной конфигурацией $3d^5$ обусловленным переходами в КП, а также парными переходами в октаэдрах.

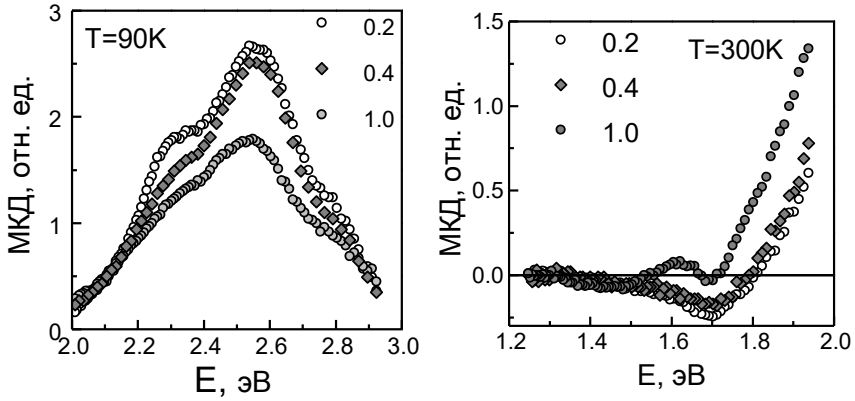


Рис. 4 МКД спектры образцов стекол, с частицами ε -Fe_2O_3, концентрация Gd_2O_3 приведена при обозначении кривых.

Интегральная интенсивность МКД в интервале 2.0-3.0 эВ, определяемая как площадь под кривой, зависит от концентрации Gd. Минимальная интенсивность наблюдается для образца с наименьшим содержанием Gd; для образца с 0.2 масс. % Gd_2O_3 резко увеличивается, а для образцов с более высоким содержанием Gd уменьшается. Наблюдаемые изменения интенсивности МКД спектров от содержания Gd можно объяснить предположением, что часть ионов Gd^{3+} включена в наночастицы, замещая ионы Fe^{3+}. Поскольку ионный радиус Gd^{3+} значительно больше, чем у Fe^{3+}, ионы Gd^{3+}, стремятся занять наиболее просторные позиции железа в решетке ε-Fe_2O_3. Лучшим

кандидатом для размещения Gd^{3+} является позиция O1. При этом магнитные моменты трехвалентных ионов Gd^{3+}, остаются неупорядоченными. Таким образом, замена железа гадолинием, приводит к снижению соответствующей намагниченности подрешетки Fe^{3+}, так что полная намагниченность ε-Fe_2O_3, уменьшается с увеличением концентрации гадолиния. Как следствие, интенсивность пиков МКД за счет электронных переходов в ионах Fe^{3+} в позициях O1 также уменьшается.

Оксид железа γ-Fe_2O_3. В третьей серии стекол вне зависимости от со-допирующего РЗ элемента формировались кристаллические наночастицы маггемита - γ-Fe_2O_3**.**

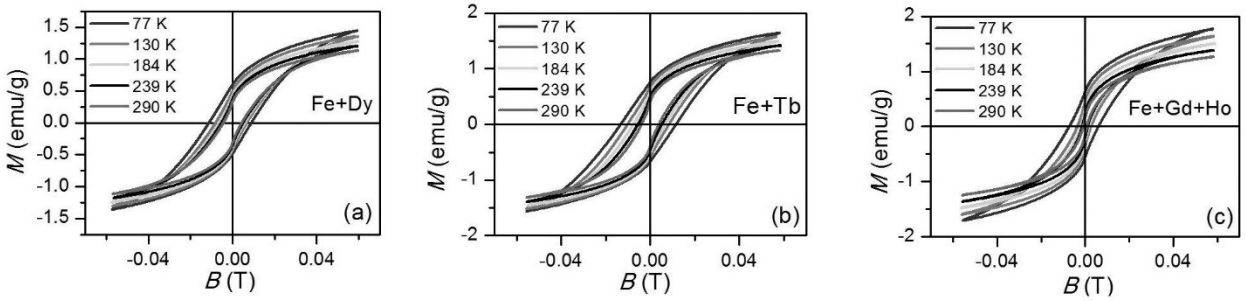


Рис. 5 Петли гистерезиса, образцов третьей серии допированные различными РЗ элементами.

Аналогично предыдущим сериям форма спектров ЭФ и МКД подобны для всех образцов данной серии и различаются только абсолютные значения величины. Как правило, более низкие значения ЭФ и МКД наблюдаются в образцах с меньшими по размеру наночастицами. Для этой серии характерны высокие значения ЭФ и значительный гистерезис намагниченности (Рис. 5). В ряде случаев остаточная намагниченность при комнатной температуре достигает 1/3 величины намагниченности насыщения. Таким образом, эти образцы можно отнести к классу постоянных прозрачных магнитов.

Достаточно высокий ЭФ в сочетании с низким оптическим поглощением и остаточным ЭФ делают исследуемые системы стекол весьма перспективными для магнитооптических применений в ближнем ИК спектральном диапазоне.

Автор выражает благодарность за предоставленные образцы А.С. Степанову.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wright A.C., Dalba G., Rocca F., Vedishcheva N.M., Borate versus silicate glasses: why are they so different? // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, 2010, том 51. №5. С.233–265.
2. Иванова О.С., Великанов Д.А., Диденко О.Н., Зайковский В.И., Магнитные свойства и морфология наночастиц феррита марганца в стекле//Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics 2011, том 4. №4. С.470–478.
3. Ivanova O.S., Ivantsov R.D., Edelman I.S., Petrakovskaj E.A., Velikanov D.A., Zubavichus Y.V., Zaikovskii V.I., Stepanov S.A., Identification of ε-Fe_2O_3 nano-phase in borate glasses doped with Fe and Gd//Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016, Vol.401. P.880–889.
4. Edelman I., Ivanova O., Ivantsov R., Velikanov D., Zabluda V., Zubavichus Y., Veligzhanin A., Zaikovskiy V., Stepanov S., Artemenko A., Curély J., Kliava J., Magnetic nanoparticles formed in glasses co-doped with iron and larger radius elements // J. Appl. Phys. 2012, Vol.112. P. 084331.
5. D. T. Sviridov, R. K. Sviridova and Yu. F. Smirnov, Optical spectra of the transition metal ions in crystals// Nauka, Moscow (1976).

ТЕПЛОНОСИТЕЛИ ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ. НАНОФЛЮИДЫ И НАНОЭМУЛЬСИИ
ENHANCED HEAT TRANSFER FLUIDS. NANOFLUIDS AND NANOEMULSIONS

Иванова Д.Д.
Ivanova D.D.
Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, ivanovad.97@mail.ru

Повышение эффективности процессов теплообмена и транспортировки тепловой энергии – важнейшие задачи современной промышленности и энергетики. Во многих технологических процессах возникает потребность интенсивного отведения тепла. Для данной задачи используется различного рода теплообменное оборудование. При этом возможности рационализации конструкций теплообменников считаются практически исчерпанными. Один из путей повышение эффективности отвода тепла – это использование в качестве теплоносителей наножидкостей (НЖ). Наножидкость или нанофлюид – это жидкость, содержащая частицы и агломераты частиц с характерным размером 0,1–100 нм. Такие жидкости представляют собой коллоидные растворы наночастиц в жидком растворителе. Наличие таких частиц может существенно повышать эффективность теплообмена. Актуальной задачей для энергетики является повышение эффективности переноса тепловой энергии. Добавление в жидкий теплоноситель наночастиц, способных при определенных температурах претерпевать фазовый переход (плавление, кристаллизация), позволяет повысить количество тепловой энергии, переносимой в единице объема жидкости, за счет скрытой теплоты фазового перехода материала наночастиц. Эмульсия парафина в воде является одним из перспективных вариантов такого рода теплоносителя. В данной работе представлен краткий обзор существующих на данный момент теплоносителей, содержащих наночастицы с изменяющимся фазовым состоянием в процессе рабочего цикла. Описана методика получения устойчивых парафиновых эмульсий в воде без добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) с характерным размером дисперсной фазы 100нм. Представлены результаты исследований физико-химических свойств приготовленных эмульсий индивидуальных парафинов. Определены температуры плавления, кристаллизации и ротаторных фаз исследованных парафинов предложенным авторами новым оптическим методом. Исследовано влияние размера капель эмульсии на температуры фазовых переходов [1].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D., Tricosane (C23H48) and Octacosane (C28H58) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, V.347, 2018, doi:10.1088/1757-899X/347/1/012034.
2. Иванова Д.Д., Киенская К.И., Курьяков В.Н., Исследования фазовых переходов в эмульсиях индивидуальных парафинов C19H40 и C23H58 и их смесях // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2017, Т. XXXI, № 4 (185). С. 88 -90.

ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНЦИИ МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ И АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $CUCR_2SE_4$

EFFECT OF COMPETITION OF MAGNETOCRYSTALLINE AND SHAPE ANISOTROPY IN MAGNETIC PROPERTIES OF $CUCR_2SE_4$ FILMS

Иванцов Р.Д.[1], Эдельман И.С.[1], Эстерс М.[2], Джонсон Д.К.[2], Юркин Г.Ю.[1,3],
Тарасов А.С.[1], Раутский М.В.[1], Волочаев М.Н.[1], Петров Д.А.1, Соловьев Л.А.[4]
Ivantsov R.D., Edelman I.S., Esters M., Johnson D.C., Yurkin G.Y., Tarasov A.S.,
Rautsky M.V., Volochaev M.N., Petrov D.A., Solovyov L.A.

[1] Россия, Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, ird@iph.krasn.ru
[2] USA, Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene, OR 97403, davej@uoregon.edu
[3] Россия, Сибирский федеральный университет, Красноярск, 660041, gleby@mail.ru
[4] Россия, Институт химии и химической технологии, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, leosol@icct.ru

Сегодня, такие наноматериалы, как магнитные пленки и наночастицы находят широкое применение в устройствах хранения информации со сверхвысокой плотностью записи, датчиках магнитного поля, в спинтронике, тираностике, солнечной энергетике, катализе. Стабильность свойств материалов, определяет надежность устройств, созданных на их основе. В частности, в спинтронике, одной из наиболее интенсивно развивающихся областей науки, основанной на манипулировании магнитным моментом электрона (спином), требуются материалы, где появляется возможность целенаправленно воздействовать на ориентацию спинов наибольшего количества электронов. Одной из многообещающих групп материалов такого рода являются халькогениды хрома с общей формулой MCr_2X_4 (где M может обозначать кадмий, кобальт, медь, железо, ртуть, цинк, а X — селен, серу, теллур). В свою очередь, из этой группы выделяется соединение $CuCr_2Se_4$ металлическим типом проводимости, высокой величиной температуры Кюри (T_C) 430 K, достаточно высокой степенью спиновой поляризации, обладающее магнитным моментом M_S=5.07 $\mu_Б$/моль при 0 K, что делает его интересным с точки зрения применения при обычных температурных условиях. Этот материал достаточно мало исследовался в тонкопленочном состоянии, в то время как для приложений спинтроники предпочтительней именно пленки материалов. Стоит заметить, что $CuCr_2Se_4$ обладает магнитной кристаллической анизотропией, сильно зависящей от температуры, что при конкуренции с плоскостной анизотропией, характерной для тонких пленок, позволяет ожидать ряд интересных изменений магнитных свойств при изменении температуры. Целью исследования является выявление таких изменений. Пленка $CuCr_2Se_4$ была синтезирована группой технологов Орегонского университета (США) с помощью метода твердофазного синтеза. Многослойный прекурсор Se-Cr-Cu-Cr-Se осаждался на монокристаллическую подложку Si с ориентацией поверхности (1 0 0) в камере высоковакуумного напыления при давлении меньше чем 5·10-7 мбар. Относительная толщина компонентов подбиралась так, чтобы получить стехиометрию близкую к $CuCr_2Se_4$. Прекурсорная пленка отжигалась в герметичной трубке из плавленого кварца при температуре 400 ºC в течении одного дня.

Для идентификации полученной структуры пленки использовались спектры рентгеновской дифракции (PANalytical X'Pert PRO, Cu Ka). Положения максимумов (Рис. 1) полностью совпадают с данными для $CuCr_2Se_4$ шпинельной структуры (X-Ray powder data file No.225, JCPDS 33-0452).

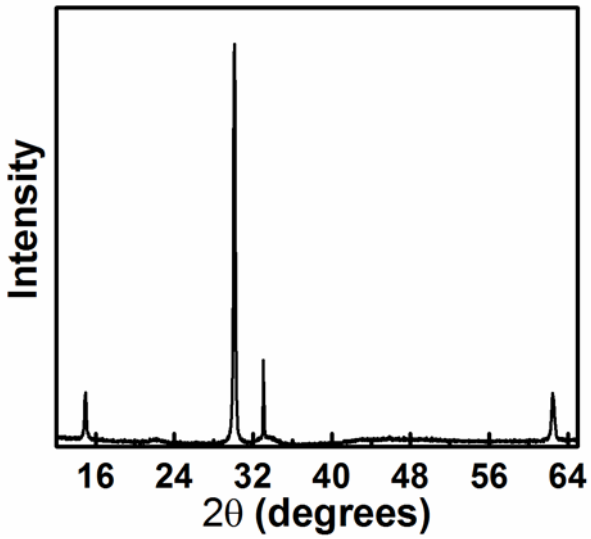


Рис.1 Спектры рентгеновской дифракции для пленки $CuCr_2Se_4$.

На снимках поперечного среза пленки (Рис. 2), полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) (микроскоп Hitachi HT7700 (W-source)) видно, что пленки состоят из хорошо сформированных прямоугольных нанокристаллов с продольными размерами в несколько сотен нанометров и толщиной 50 нм и плоскостями (111), ориентированных параллельно поверхность пленки. Расстояние между двумя смежными плоскостями решетки в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, составляют 2,68 Å, что характерно для межплоскостного (111) расстояния гранецентрированной кубической фазы $CuCr_2Se_4$. Таким образом, структурные данные рентгеновской дифракции и электронной микроскопии согласуются между собой.

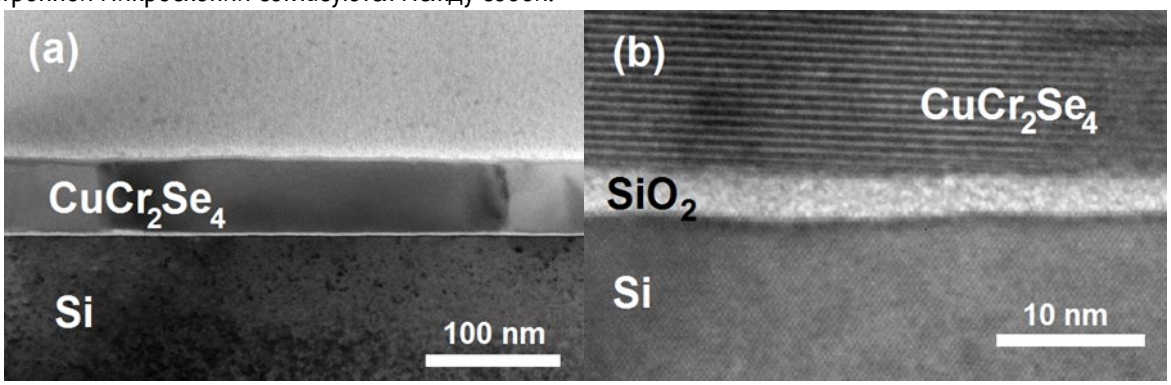


Рис. 2 Снимки (а) ПЭМ и (б) ПЭМВР для пленки $CuCr_2Se_4$.

Для изучения магнитных свойств пленок $CuCr_2Se_4$, применялся магнетометр QUANTUM Design MPMSXL. Наблюдаемая температура Кюри пленки составляет 420 K, что несколько ниже в сравнении с температурой для монокристалла (Tc > 430 K). На Рис. 3 приведены петли гистерезиса, записанные в перпендикулярной и параллельной геометрии.

Наблюдается существенное различие как в форме петель гистерезиса, так и температурном поведении коэрцитивного поля (H_C) для двух геометрий измерения. В параллельной геометрии H_C при охлаждении немного уменьшается и намагниченность не достигает насыщения вплоть до H = 5 кЭ (Рис. 3а), тогда как для перпендикулярной геометрии H_C возрастает примерно на порядок величины от 140 Э до 1,6 кЭ, при охлаждении от 300 до 4,2 K (Рис. 3б). Площадь петли гистерезиса увеличивается в восемь раз для перпендикулярной геометрии и остается почти неизменной в параллельной геометрии. Эти изменения можно объяснить сосуществованием двух типов магнитной анизотропии в пленках $CuCr_2Se_4$: анизотропии формы (H_{Sh}), которая стремится ориентировать магнитный момент внутри плоскости пленки и магнитокристаллической анизотропии

(H_K), которая стремится ориентировать магнитный момент вдоль одной из легких осей магнитокристаллической анизотропии (Рис. 4а). Эти два типа анизотропии имеют разные температурные зависимости и конкурируют друг с другом.

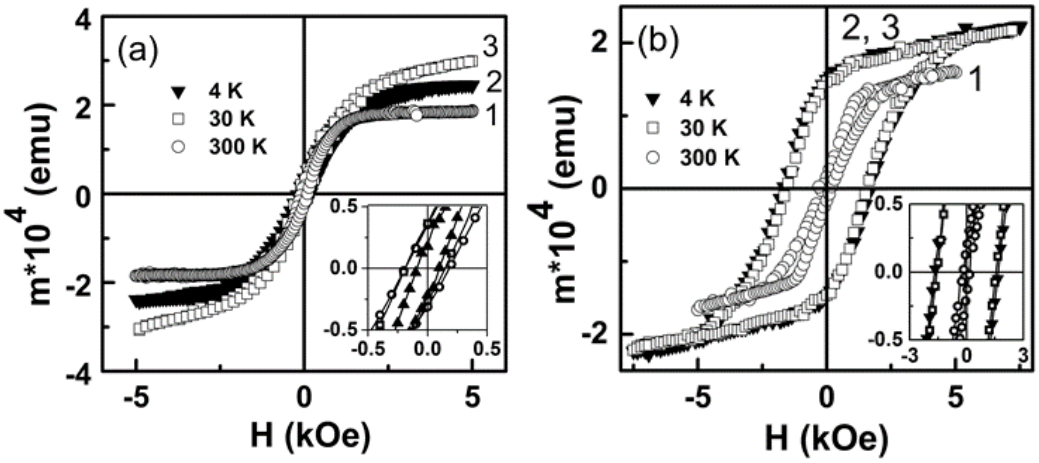


Рис. 3 Петли гистерезиса измеренные при направлении внешнего магнитного поля параллельно (а) и перпендикулярно (б) плоскости пленки при температурах 300, 30, и 4,2 К. Вставки: увеличенная область малых полей.

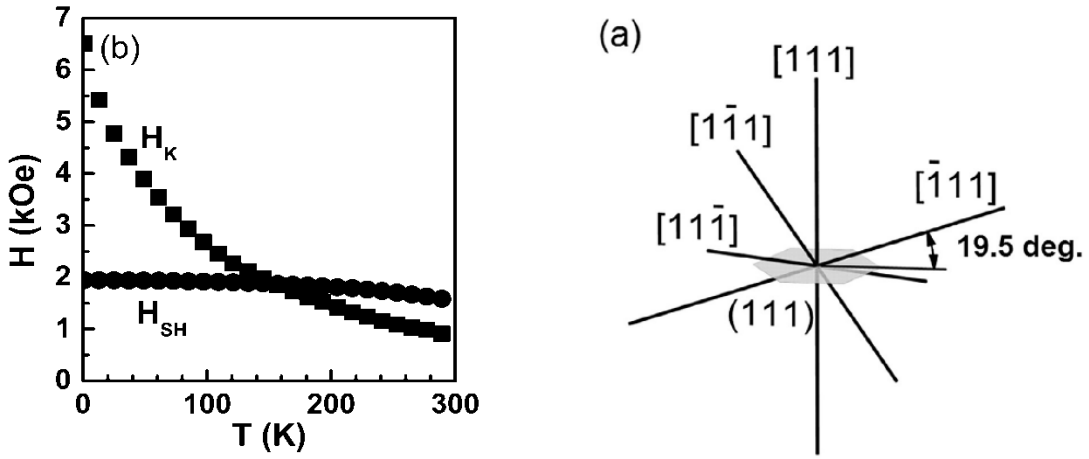


Рис. 4 (а) Схема ориентации осей легкого намагничивания магнитокристаллической анизотропии относительно поверхности образца (б) Расчетная температурная зависимость величин H_{Sh} и H_K.

Поле плоскостной анизотропии описывается выражением

$H_{Sh}=4\pi\cdot M_S$, (1)

где M_S - намагниченность насыщения, поэтому его температура зависимость определяется температурной зависимостью M_S. Как показано в [4], намагниченность пленки возрастает сильно вблизи T_C (420 К) и изменяется незначительно с понижением температуры ниже 300 К. Магнитокристаллическая анизотропия $CuCr_2Se_4$ характеризуется выражением

$H_K=2\cdot K_1/M_S$, (2)

где K_1 первая константа анизотропии. Как M_S, так и K_1 зависят от температуры. Рис. 4б иллюстрирует температурные зависимости H_{Sh} и H_K, рассчитанные для тонких пленок $CuCr_2Se_4$ с использованием температурной зависимости M_S, взятой из работы [4] и температурной зависимости K_1, взятой из работы [3]. Анизотропия формы почти не зависит от температуры, поле магнитокристаллической анизотропии возрастает почти на порядок, когда температура уменьшается от 300 до 4,2 К. При более высоких температурах H_{Sh} заметно превышает H_K и приближается к ней при ~160 К. Ниже этой температуры H_K начинает преобладать и доминирует при более низких

температурах. Это говорит о том, что магнитную анизотропию можно охарактеризовать эффективной осью анизотропии с зависящей от температуры ориентацией.

Эти результаты согласуются с измерениями намагниченности. В параллельной геометрии эксперимента (магнитное поле параллельно плоскости пленки) магнитный момент пленки остается в плоскости или довольно близко к нему, а магнитное насыщение происходит при относительно низком поле (Рис. 3а). При уменьшении температуры эффективная ось анизотропии вращается ближе к оси магнитокристаллической анизотропии, что приводит к увеличению насыщающего магнитного поля.

В случае перпендикулярной геометрии внешнее магнитное поле стремится направить магнитный момент, перпендикулярно плоскости пленки. Однако, при высоких температурах это направление не является энергетически выгодным. Когда магнитокристаллическая анизотропия увеличивается при более низких температурах, ориентация магнитного момента вдоль легкой оси [111], нормальной к плоскости пленки, становится энергетически предпочтительной, и после выключения внешнего поля магнитные моменты стремятся сохранить эту ориентацию. Широкие петли гистерезиса при 4,2 К и 30 К (Рис. 3б) подтверждают это объяснение. Таким образом, перераспределение индивидуальных вкладов каждого типа анизотропии в процессы намагничивания может объяснить наблюдаемые петли гистерезиса.

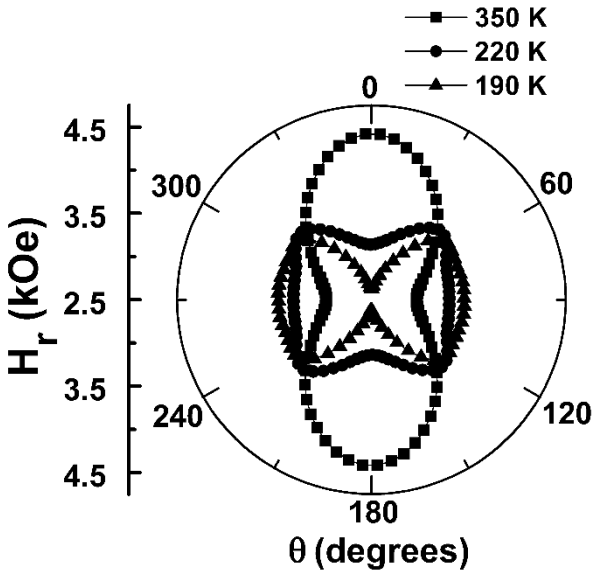


Рис. 5 Зависимость HR от полярного угла ϑ для пленки при разных температурах. ϑ = 0 ° соответствует ориентации оси [111], перпендикулярной плоскости пленки.

Конкуренция двух типов анизотропии отражается и на других свойствах: электрической проводимости, магнитосопротивления, характеристиках магнитного резонанса. Для иллюстрации на Рис. 5 показано изменение поля ферромагнитного резонанса H_r от ориентации внешнего намагничивающего поля при разных температурах. При T = 350 K максимум H_r соответствует оси трудного намагничивания, когда внешнее магнитное поле нормально плоскости пленки (θ = 0 °). Минимум H_r соответствует легкой оси и наблюдается, когда внешнее магнитное поле направлено в плоскости пленки. Такое поведение указывает на то, что при комнатной температуре магнитные свойства пленок определяются анизотропией формы. Когда температура снижается до 190 K, ситуация резко меняется. Минимальное значение H_r наблюдается, когда внешнее магнитное поле направлено нормально к поверхности пленки, т.е. это направление становится легким направлением намагниченности. Эти результаты хорошо согласуются с результатами других методов.

Таким образом, сильная температурная зависимость магнитокристаллической анизотропии наряду с анизотропией формы, почти не зависящей от температуры, приводит к переключению легкой оси из плоскости пленки в перпендикулярное плоскости пленки направление при ~160 K, что отвечает за большое количество

особенностей статических и динамических магнитных свойств, а также низкотемпературных магнитотранспортных свойств пленок.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ZN(CD)S
SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE COMPOSITIONS/ZN(CD)S

Исаева А.А., Смагин В.П.
Isaeva A.A., Smagin V.P.
Россия, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», anastasya_isaeva_1993@mail.ru

Синтез металлсодержащих полимерных композиций, обладающих уникальными оптическими, магнитными, термическими и другими свойствами является актуальной задачей. Необходимость ее решения связана с увеличивающейся потребностью в недорогих многофункциональных материалах. Интенсивно развивающиеся микро- и оптоэлектроника привлекли внимание к оптическим полимерам, модифицированным наночастицами халькогенидов и оксидов металлов, или металлами в элементной форме. Содержание металлов и их соединений в таких композициях может достигать 40–50 масс. %., что позволяет композициям по свойствам приблизиться к монокристаллам неорганических веществ, то есть обеспечивать гетерогенному композиту полупроводниковую однородность и превращать его в фотополупроводниковую среду, сохраняя при этом технологические преимущества полимерной матрицы [1,2].

В качестве основы для оптических композиций используются в основном полимеры акрилового ряда, особенно полиметилметакрилат (ПММА), благодаря комплексу физических, механических свойств, относительной безопасности и экономичности. Однако, такие полимеры как полистирол, поликарбонат, полиэтилен и различные сополимеры также пользуются спросом [3,4].

Для модификации оптических полимеров особо привлекательными являются наночастицы халькогенидов, в частности сульфиды цинка и кадмия, так как они обладают стабильной и яркой фотолюминесценцией, применяются в электролюминесцентных излучателях, различного типа светодиодах, солнечных батареях и т.д. [5].

Целью данной работы являлось получение оптически прозрачных люминесцирующих полимерных композиций состава ПММА/Zn(Cd)S и исследование их спектрально-люминесцентных свойств.

Наночастицы Zn(Cd)S получены методом коллоидного синтеза путем взаимодействия трифторацетатов цинка и кадмия с тиоацетамидом в среде метилметакрилата (ММА). Выбор ММА в качестве растворителя обусловлен тем, что он является мономером оптически прозрачного полиметилметакрилата (ПММА) – наиболее востребованного на данный момент оптического полимера. В качестве солей цинка и кадмия выбраны трифторацетаты, так как они хорошо растворимы в малополярных органических растворителях, в частности в ММА. Как источник сульфид ионов использован тиоацетамид, являющийся более технологичным и безопасным, чем сероводород.

Коллоидные растворы наночастиц Zn(Cd)S получали аналогично [6]. Соотношение Zn:Cd было равным 1:1. Тиоацетамид был взят в количестве эквивалентном количеству трифторацетатов металлов. Для синтеза растворов смешивали трифторацетат цинка и эквивалентное ему количества тиоацетамида, затем нагревали растворы в течение 10 минут. По истечении времени добавляли рассчитанную навеску трифторацетата кадмия и тиоацетамид и продолжали нагревание. Об образовании сульфидов металлов судили по изменению окраски растворов. Коллоидная природа растворов подтверждалась их опалесценцией. Далее коллоидные растворы были переведены в стеклообразное состояние радикальной термической полимеризацией в блоке в присутствии

перекиси бензоила в течение суток. Для дальнейшего исследования спектрально-люминесцентных свойств полимерных композиций вырезали пластины размером 2×2 см. Толщина пластин составляла 0.4 см.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции композиций зарегистрированы на спектрофлуориметре СМ 2203 «Solar», Беларусь. Возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности. Стационарную фотолюминесценцию регистрировали под углом 45 градусов. Спектры люминесценции были зарегистрированы при длине волны возбуждающего излучения 430 нм. Спектры возбуждения люминесценции – в области максимума фотолюминесценции.

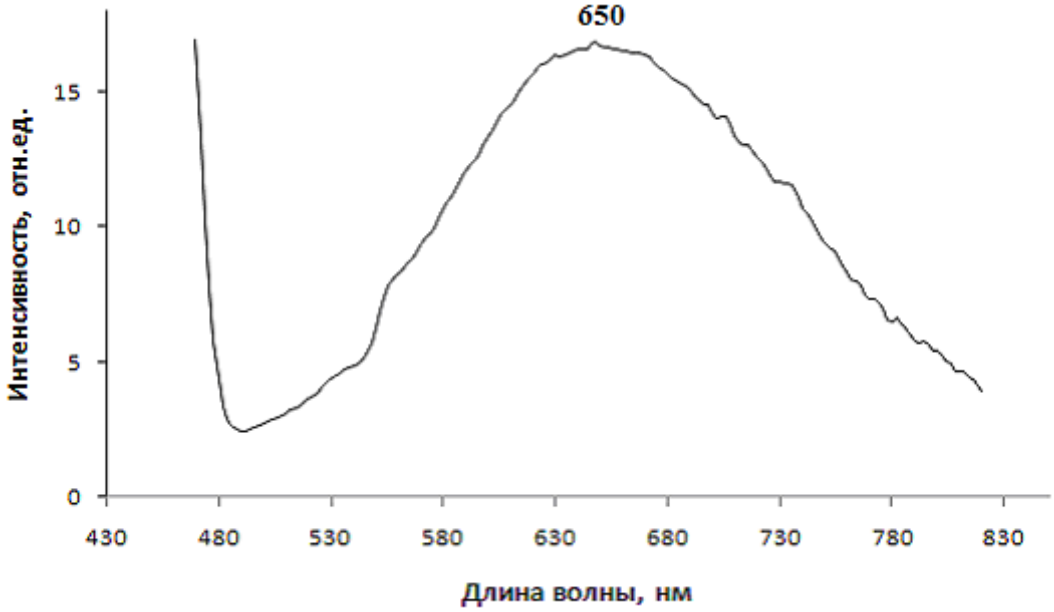


Рис. 1 Спектр люминесценции композиции ПММА/Zn(Cd)S.

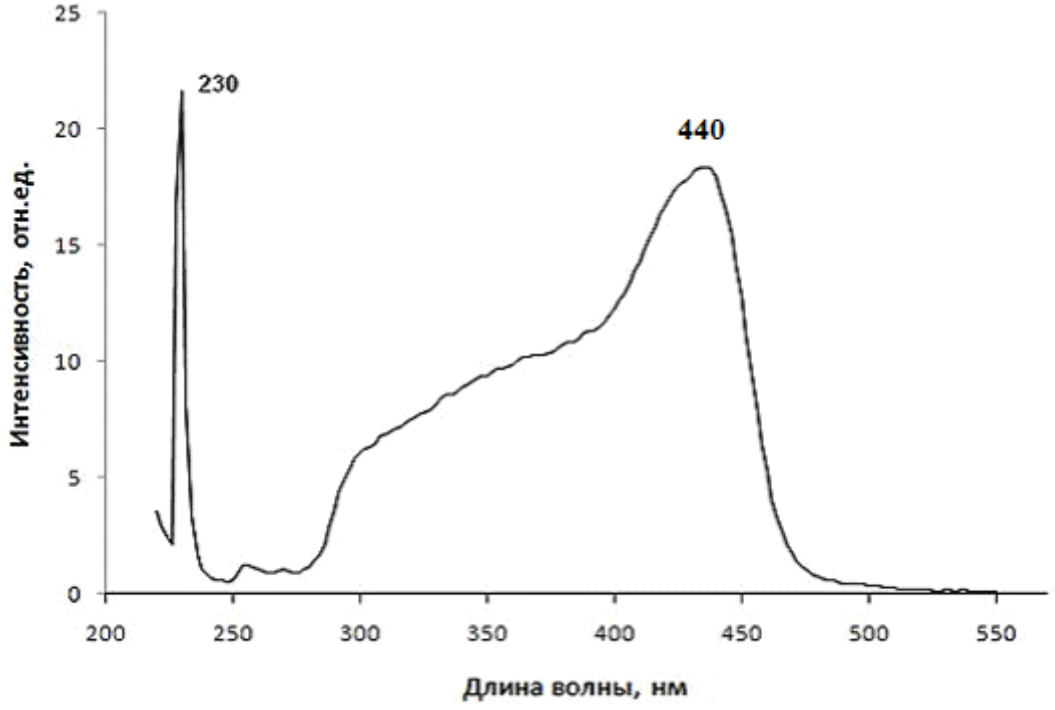


Рис. 2 Спектр возбуждения люминесценции композиции ПММА/Zn(Cd)S.

Примеры спектров приведены на (рис. 1 и 2). В каждом спектре можно выделить как минимум по две полосы. Каждая из полос является широкой сложной. Максимум люминесценции в области 450 нм (рис. 1) может быть связан с дефектами кристаллической структуры (вакансиями и междоузельными атомами серы), рекомбинацией электрон-дырочной пары в объеме кристалла [7, 8].

Широкая полоса люминесценции, обусловленной дефектами на поверхности кристаллов, находятся при длинах волн >500 нм, что свидетельствует о рекомбинационном характере наблюдаемого свечения. По литературным данным для сульфида кадмия эта рекомбинация носит донорно-акцепторный характер и происходит по механизму Вильямса–Пренера (стимулирующее излучение индуцирует переход электрона от удаленного донора к ионизованной дырочной паре). Люминесценция кристаллов ZnS в этой области происходит по механизмам Шена-Класенса (рекомбинацией свободного электрона с дыркой, локализованной на центре свечения) и Ламбе-Клика (излучательная рекомбинации свободных дырок с локализованными электронами, обусловлена освобождением длинноволновым излучением дырок с глубоких центров захвата) [9]. Положение полосы зависит от времени нагревания образцов в процессе полимеризации. Эта зависимость связана с формированием частиц и их поверхности при нагревании.

Таким образом, в результате работы методом коллоидного синтеза и полимеризации в блоке были получены оптически прозрачные акриловые композиции, модифицированные наночастицами Zn(Cd)S. Композиции обладают фотолюминесцентными свойствами. Интенсивность фотолюминесценции зависит от состава, условий синтеза наночастиц и других факторов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Смагин, В. П. Оптически прозрачные металлсодержащие полимерные матрицы // Обзорный журнал по химии. – 2013. – Т. 3. - № 2. - С. 180 – 195.
2. Серова, В.Н. Металлосодержащие сополимеры метилметакрилатата и новые оптические материалы на их основе // Вестник Казанского государственного технолологического университета. – 1999. - № 1. - С. 63–68.
3. Таратанов, Н. А. Получение и свойства наноразмерных металлсодержащих частиц (Mo, Re, Pb, Fe, Cu, Au и Pd), стабилизированных матрицами полиэтилена и политетрафторэтилена: автореф. дис. … канд. хим. наук: 02.00.01 / Таранов Николай Александрович. – Иваново, 2009. - 16 с.
4. Юрков, Г. Ю. Научные основы получения новых композиционных функциональных материалов на основе металлсодержащих наночастиц d-элементов и полимерных матриц (полиэтилена и политетрафторэтилена) и исследование их физических и химических свойств: автореф. дис. … док. техн. наук: 05.17.06 / Юрков Глеб Юрьевич. – Саратов, 2009. - 50 с.
5. Bae, W. K., Nam, M. K., Char, K., Lee, S. Gram-Scale One-Pot Synthesis of Highly Luminescent Blue Emitting $Cd_{1-x}Zn_xS$/ZnS Nanocrystals // Chemistry of Materials. – 2008. - V. 20. - № 16. - P. 5307—5313.
6. Smagin, V.P., Isaeva, A.A., Eremina, N.S., Biryukov, A.A. Synthesis and Absorption and Luminescence Spectra of Poly(methylmethacrylate):Cd(Mn,Pb)S Composites // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. - V. 88. - № 6. - P. 1020–1025.
7. Ремпель, С. В., Разводов, А. А., Небогатиков, М. С., Шишкина, Е. В., Шур, В. Я., Ремпель, А. А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия // Физика твердого тела. – 2013. - Т. 55. - Вып. 3. - С. 567-571.
8. Корсаков, В. Г., Сычев, М. М., Бахметьев, В. В. Синтез и свойства нанодисперсных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и нанолюминофоров. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. - № 1. - С. 41 – 52.
9. Овчинников, О.В., Латышев, А. Н., Смирнов, М. С. Механизмы люминесценции зеленой и оранжевой полос кристаллов сульфида цинка // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2005. – Т. 7. - № 4. - С. 413 – 417.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ
STRUCTURE AND PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING NANOCOMPOSITES

Исаева И.Ю., Остаева Г.Ю., Грушина В.В., Литманович А.А.
Isaeva I. Yu., Ostaeva G.Yu.,Grushina V.V., Litmanovich A.A.
Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ) Москва, e-mail irina-razumova-xim@yandex.ru

Большое внимание к синтезу и исследованию свойств наночастиц меди и ее полимерных нанокомпозитов обусловлено широкими возможностями их практического применения. Основные сферы использования наноматериалов определяются их тремя важными свойствами. Первое и основное свойство - это размер, находящийся в нанодиапозоне. Второе свойство - развитая поверхность. Третье - особенные физико-химические свойства наночастиц, возникающие вследствие их размеров.

Разработан способ, позволяющий зафиксировать размеры частиц меди, оксида меди (I) на наноуровне и получить дисперсии с узким распределением частиц по размерам (3-12 нм). Синтез наночастиц меди осуществляли путем восстановления ионов меди из водных растворов солей ($CuCl_2$; $Cu(NO_3)_2$; $Cu(CH_3COO)_2$; $CuSO_4$) трет-бутиламин-бораном в присутствии полимерной псевдоматрицы (поли-N-винилпирролидон). Состав и размерные характеристики нанокомпозитов были исследованы методами электронной спектроскопии, РФА, ТГА, ПЭМ, СЭМ, ПРЭМ, ВРЭМ. Было выявлено, что полученные золи состоят из сферических не агрегированных наночастиц, экранированных полимерной оболочкой. На рис. 1 и 2 представлены снимки наночастиц золя Cu^0 и Cu_2O соответственно. Гистограммы распределения частиц по размерам для Cu^0 и Cu_2O представлена на рис. 3 и 4.

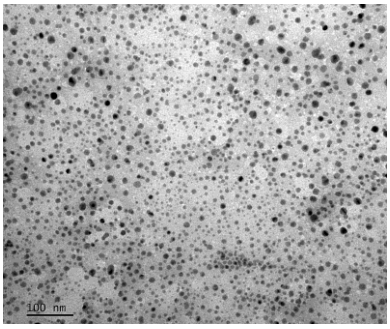


Рис.1 Микрофотография наночастиц Cu^0

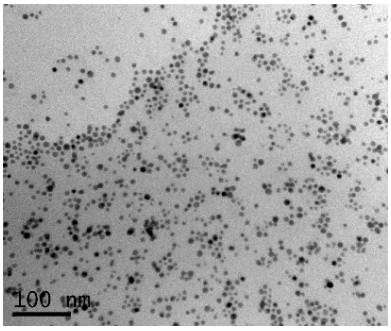


Рис.2 Микрофотография наночастиц Cu_2O.

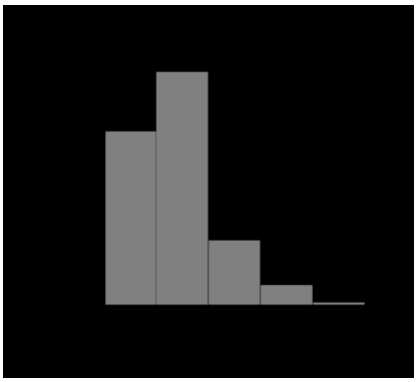


Рис.3 Гистограмма наночастиц Cu^0

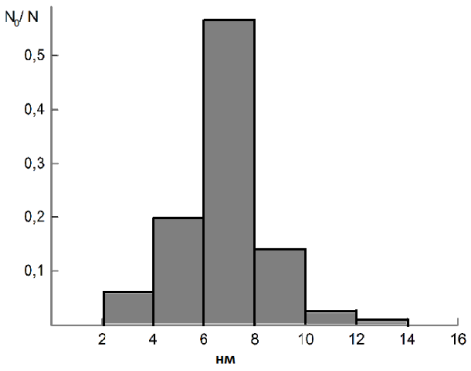


Рис.4 Гистограммах наночастиц Cu_2O.

По расчету межплоскостных расстояний определено наличие Cu^0, Cu_2O в зависимости от условий синтеза.

Медьсодержащие нанокомпозиты исследовали в каталитической системе с CeO_2, используемой для очистки промышленного H_2 от CO. Полученные данные говорят о высокой эффективности и перспективности применения нанокомпозитов меди и ее оксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 16.11777.2018/11.12)

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ

ABOUT SOME OPPORTUNITIES OF MATHEMATICAL MODELING OF HEAT AND MASS TRANSFER PHENOMENA IN A MULTILAYERED MEDIUM

Калманович В.В.[1], Серегина Е.В.[2], Степович М.А.[1]

Kalmanovich V.V., Seregina E.V., Stepovich M.A.

[1] Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, v572264@yandex.ru

[2] Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Калужский филиал, evfs@yandex.ru

Для количественного описания явлений тепломассопереноса: диффузии неравновесных неосновных носителей заряда (ННЗ), генерированных в полупроводниковом материале внешним энергетическим воздействием (заряженными частицами или электромагнитным излучением) или распространения тепла, источник которого может быть как вне, так и в самом материале (проводнике, полупроводнике, диэлектрике) – может быть использована т.н. модель независимых источников, согласно которой на диффузию неравновесных ННЗ или теплопередачу из любого микрообъема материала не оказывают влияния другие электроны или дырки из других микрообластей полупроводника или другие источники тепла. Математически это выражается в том, что сначала решается уравнение тепломассопереноса для каждого из точечных источников, после чего посредством интегрирования по объему, занимаемому источниками, находится распределение искомой величины (ННЗ или температуры) в материале [1]. Эта модель ранее использовалась нами для количественного описания процессов одномерной диффузии ННЗ в неоднородных и многослойных планарных полупроводниковых структурах, для которых распределение электрофизических параметров материалов по глубине имеет точки разрыва первого рода [2-5]. Так, в работе [2, 3] при использовании модели независимых источников было получено аналитическое выражение для расчета распределения ННЗ, генерированных широким электронным пучком в структуре типа “эпитаксиальная пленка-подложка”, созданной на базе одного и того же полупроводникового материала. Расчеты проводились для параметров, характерных для полупроводниковой структуры “эпитаксиальная пленка GaAs-монокристаллическая подложка GaAs” с разным (но одинаковым внутри каждого из материалов) уровнем легирования примесями – в этом случае электрофизические параметры в каждом материале различны, а на границе раздела “пленка-подложка” имеют разрыв первого рода. Аналогичные расчёты проведены в [4, 5] для более сложной трёхслойной структуры. Модель независимых источников также использовалась нами в задачах математического моделирования стохастического явления диффузии ННЗ в однородных полупроводниковых материалах [6, 7]. Однако возможен и иной подход к решению задач тепломассопереноса в многослойных структурах.

В настоящей работе рассматриваются два различных подхода, позволяющие проводить количественные расчёты в многослойных объектах. Для моделирования процесса теплопереноса в объектах, обладающих планарной, цилиндрической или сферической симметрией, предлагается использовать матричный метод, сводящийся к последовательному умножению функциональных матриц, компоненты которых в каждой точке определяются физическими и геометрическими параметрами текущего слоя. Общность использования метода достигается применением аппарата обобщенных степеней Берса. Полученные результаты [8, 9] показали, что

такой подход может позволить сравнительно несложно проводить расчёты в случае объектов, обладающих планарной или цилиндрической симметрией, в т.ч. и при наличии зависимостей параметров материалов от координат. Возможности использования такого подхода для аналитического построения решений для неоднородного стационарного уравнения задачи тепломассопереноса рассмотрены нами для решения задачи Коши и первой краевой задачи. Этот же подход возможно использовать и для построения решений нестационарной задачи тепломассопереноса в многослойной неоднородной среде методом Фурье.

Другой подход к решению задач тепломассопереноса для планарных многослойных структур основан на использовании тригонометрических выражений в виде рекурсивных функций [10, 11]. В настоящей работе проведено обобщение этого метода для случая многослойного полупроводникового материала. Проведено сравнение рассматриваемых двух методов; модельные расчёты выполнены для параметров мишеней, характерных для материалов полупроводниковой микро- и наноэлектроники.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00515), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Белов А.А., Петров В.И., Степович М.А. Использование модели независимых источников для расчета распределения неосновных носителей заряда, генерированных в полупроводниковом материале электронным пучком // Изв. РАН. Сер. физ., 2002, том. 66. № 9. С. 1317-1322.
2. Степович М.А., Снопова М.Г., Хохлов А.Г. Использование модели независимых источников для расчёта распределения неосновных носителей заряда, генерированных в двухслойном полупроводнике электронным пучком // Прикладная физика, 2004, № 3. С. 61-65.
3. Stepovich M.A., Khokhlov A.G., Snopova M.G. Model of independent sources used for calculation of distribution of minority charge carriers generated in two-layer semiconductor by electron beam // Proc. SPIE, 2004, vol. 5398. P. 159-165.
4. Burylova I.V., Petrov V.I., Snopova M.G., Stepovich M.A. Mathematical simulation of distribution of minority charge carriers, generated in multy-layer semiconducting structure by a wide electron beam // Физика и техника полупроводников, 2007, том. 41. Вып. 4. С. 458-461.
5. Снопова М.Г., Бурылова И.В., Петров В.И., Степович М.А. Анализ модели распределений неосновных носителей заряда, генерированных в трёхслойной полупроводниковой структуре широким электронным пучком // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2007, № 7. С.1-6.
6. Серегина Е.В., Макаренков А.М., Степович М.А. Использование проекционного метода для определения статистических характеристик решения дифференциального уравнения диффузии неосновных носителей заряда, генерированных в полупроводниковом материале широким электронным пучком // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, № 6. С.80-95.
7. Серегина Е.В., Макаренков А.М., Степович М.А. О возможности реализации стохастической модели распределения неравновесных неосновных носителей заряда в полупроводниковом материале // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, № 10. С.75-86.
8. Гладышев Ю.А., Калманович В.В., Степович М.А. Приложение методов аппарата Берса к задачам процессов переноса в многослойной среде // Вестник Калужского университета, 2015, № 3. С. 5-10.
9. Гладышев Ю.А., Калманович В.В., Степович М.А. О возможности приложения аппарата Берса к моделированию процессов тепломассопереноса, обусловленного электронами в планарной многослойной среде // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2017, № 10. С. 105-110.

10. Серегина Е.В., Степович М.А., Макаренков А.М., Филиппов М.Н., Платошин Е.В. О возможности использования тригонометрических выражений в виде рекурсивных функций для решения диффузионного уравнения с разрывными коэффициентами // Прикладная физика, 2015, № 1. С. 5-10.
11. Серегина Е.В., Степович М.А., Макаренков А.М., Филиппов М.Н. О возможности использования рекурсивных тригонометрических функций для расчета распределения неравновесных неосновных носителей заряда в двухслойном полупроводниковом материале // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, № 9. С. 70-74.

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТРИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

SUPERAMOLECULAR SILICA MATRICES AS PROMISING OBJECTS TO CREATE NANOCOMPOSITE MATERIALS

Камашев Д.В.
Kamashev D.V
Россия, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, kamashev@geo.komisc.ru

Проблема синтеза надмолекулярных матриц на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема поставленная конце 60-х годов XX века, вначале лишь для решения проблемы получения искусственных аналогов благородного опала, в последние годы представляет все больший интерес в новом качестве, а именно в создании широкого класса новых нанокомпозитных материалов.

Действительно, упорядоченное по принципу плотнейшей упаковки расположение сферических частиц кремнезема (Рис.1) диаметром от 40 до 800 нм в пространстве, создает трехмерную (3D) систему тетраэдрических и октаэдрических пустот. Расположение этих пустот четко структурировано в соответствии с принципом плотнейших упаковок, а размер их определяется размером слагающих надмолекулярную структуру частиц. Таким образом, мы, имея возможность получать частицы заданного размера и формировать на их основе высокосовершенные (с низким содержанием «структурных» дефектов) надмолекулярные структуры в конечном итоге имеем идеальную матрицу для создания широкого класса нанокомпозитных материалов. Потенциально возможные свойства которых, ограничены лишь выбором тех материалов, которые мы собираемся внедрять в имеющуюся трехмерную систему пустот.

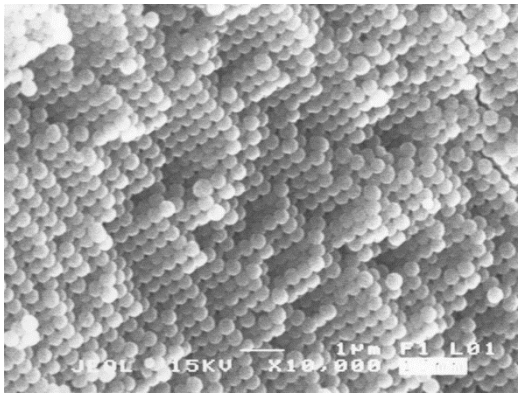


Рис.1 Искусственно полученная нами надмолекулярная матрица из монодисперсных сферических частиц кремнезема.

Методики получения подобных надмолекулярных структур, для синтеза на их основе искусственных аналогов благородного опала, существуют достаточно давно [1] однако создание нанокомпозитных материалов требует высокосовершенных матриц, с низким содержанием дефектов упаковки и в гораздо более широком интервале размеров слагающих их частиц. Эти проблемы остаются открытыми, не в последнюю очередь, по причине отсутствия единой теории образования коллоидных рентгеноаморфных частиц и понимания механизмов формирования самой надмолекулярной структуры.

Нами были предприняты попытки решения обозначенных проблем, в результате которых была предложена идея о кластерном механизме образования аморфных наночастиц [2]. Методом динамического

рассеяния света, в реальном времени, изучены кинетические особенности их формирования [3]. Исследованы особенности фазового перехода отдельных частиц в надмолекулярную структуру [4]. Полученные результаты позволяют нам с уверенностью говорить о возможности получения в ближайшем будущем высокосовершенных надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема, пригодных для создания на их основе широкого класса новых нанокомпозитных материалов.

Исследование выполнено при использовании оборудования ЦКП "Геонаука" и частичной финансовой поддержке программы фундаментальных научных исследований УрО РАН № 18-5-5-44.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62-69.
2. Askhab Askhabov, Dmitry Kamashev Aggregation of prenucleation clusters of "hidden phase" (quatarons) as mechanism for forming of amorphous nano-micro particle // 16th International Clay Conference, 2017. Granada, Spain, Vol. 7, p. 45
3. Камашев Д.В., Асхабов А.М. Кинетика роста и строение монодисперсных сферических частиц кремнезема по данным динамического светорассеяния // Зап. РМО. Ч. CXLVI, 2017. № 2. С. 46-57.
4. Камашев Д.В. Кинетические особенности образования надмолекулярных структур на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2016. № 6. С. 18-23.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ
OBTAINING OF ZIRCONIUM DIOXIDE, DOPED WITH YTTRIUM OXIDE, ON DIFFERENT SUBSTRATES

Карпов К.А., Туленин С.С.
Karpov K.A., Ph.D. Tulenin S.S.
Россия, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, kostyakarp96@gmail.com

К наиболее серьезным проблемам современности, относится экологическая проблема. Большинство таких проблем вызваны вредными выбросами или авариями при переработке ресурсов в процессе преобразования энергии. Стремление развитых стран снизить вредное воздействие на окружающую среду дало толчок развитию альтернативной энергетики.

Известен электрохимический способ преобразования энергии, лишенный вредных выбросов в процессе работы. Данный способ осуществляется в топливных элементах – устройствах, напрямую преобразующих химическую энергию в электрическую. О надежности и перспективности данных устройств свидетельствует их успешное применение в космических программах «Джемини», «Аполлон» и серии полетов космических челноков многоразового использования «Спейс шаттл» и «Буран» [1] .

Основным компонентом данных устройств является мембрана, обладающая избирательной проницаемостью. В настоящее время наиболее перспективными являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), где в качестве мембраны используется твердотельный электролит, обладающий при высокой температуре проводимостью для ионов кислорода O^{2-}. Наиболее часто используется мембрана из оксида циркония, допированного оксидом иттрия в количестве 4 мол. % по причине относительно низкой стоимости материалов [1].

Успешное внедрение ТОТЭ в повседневную жизнь зависит от широты номенклатуры способов получения материалов их компонентов, в частности твердооксидной мембраны. На данный момент большинство исследователей сосредоточено на физических методах получения. При этом отмечается относительно малое

количество статей, посвященных химическим методам. Дешевизна, простота и возможность управлять свойствами готового продукта в процессе синтеза заставляет обратить на них внимание [2, 3].

Целью данной работы являлось получение золь-гель методом пленок ZrO_2–Y_2O_3 на различных подложках и исследование их структуры, морфологии и состава.

Для получения пленок ZrO_2, содержащих 4 мол. % Y_2O_3 использовали следующие реактивы:

– Цирконил азотнокислый $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч.), ТУ 6-09-1406-76;

– Иттрий нитрат $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.), ТУ 6-09-4676-83;

– Изопропиловый спирт C_3H_8O (ос.ч.), ГОСТ 9805-84.

Приготовление геля для осаждения осуществляли с использованием 0,81 М раствора цирконила азотнокислого, 0,1 М раствора нитрата иттрия и изопропилового спирта.

В качестве подложек для осаждения использовали следующие материалы: стекло предметное, монокристаллический кварц, монокристаллический кремний, диски кермета Ni/YSZ.

Сушка образцов проводилась в сушильном шкафу КВС 6/100/250.

Термообработка полученных пленок проводилась в муфельной печи SNOL 6,7/1300 с точностью поддержания температуры ±2 °С.

Измерение толщины пленок производилось при помощи микроинтерферометра Линника МИИ-4М с погрешность измерений до 22%.

Изучение структурно-морфологических характеристик проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA-3-LMV.

Для изучения кристаллической структуры и фазового состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku Dmax 2200 в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения CuKα1,2-дублета (λ = 1.54056 Å) из сплошного спектра в интервале углов от 10 до 75 градусов в режиме пошагового сканирования с Δ(2θ) = 0,01° и временем накопления сигнала в каждой точке 5 сек.

Процесс осаждения начинается с подготовки поверхности подложки. Для каждого материала подложки используется своя методика подготовки.

Все подложки предварительно подвергались механическому обезжириванию гидрокарбонатом натрия под проточной водой с последующей промывкой дистиллированной водой. Критерием чистоты поверхности являлась ее степень смачиваемости: капля воды должна образовывать равномерную пленку на поверхности подложки.

После механической обработки для стекла проводили химическое обезжиривание в горячем растворе (80 °С) двухромовокислого калия, растворенного в концентрированной серной кислоте (хромовой смеси), в течение 20 мин с последующей тщательной промывкой горячей дистиллированной водой.

Подложки из монокристаллического кремния после обработки гидрокарбонатом натрия кипятили в течение 1–2 мин в дистиллированной воде, затем активировали в растворе КОН 30 мас. % нагретом до 90 °С в течение 1–5 мин. После чего повторно кипятили в дистиллированной воде в течение 10 мин и промывали.

Подложки монокристаллического кварца после предварительного обезжиривания помещались на 4 мин в раствор травления: смесь плавиковой и серной кислот в объемном соотношении 1:4. Затем промывались дистиллированной водой.

Между этапами подготовки и после обработанные подложки хранили под слоем дистиллированной воды для предотвращения повторного загрязнения.

После сливания реактивов раствор оставляли на сутки для созревания геля. Нанесение геля на подложки проводили их окунанием в полученный раствор. Гель распределяли равномерно по поверхности подложки и предварительно сушили в печи при 60 °С. Для этой же цели может быть применена инфракрасная лампа, что

предпочтительней, так как это позволяет визуально контролировать процесс сушки. Стеклянная подложка просушивалась в течение 20 мин при температуре 250 °С в сушильном шкафу. Остальные подложки помещались в муфельную печь и подвергались термообработке при 1000 °С в течение 1 ч.

Для оценки склонности к гидролизу нитратов циркония и иттрия была использована методика расчета граничных условий образования гидроксидов металлов, описанная в [4]. Для расчета необходимо учитывать константы нестойкости и произведения растворимости всевозможных комплексных соединений, образующихся в исследуемой системе. Согласно литературным источникам [5, 6] в водной среде образуются гидроксосоединения циркония и иттрия с координационными числами от 1 до 3. Исходные данные для расчета граничных условий образования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Константы нестойкости и произведения растворимости соединений Zr и Y.

Соединение (комплексный ион)	*ПР*	*рПР*	$pK_н$	$K_н$
$Zr(OH)^{3+}$	–	–	$pK_{н1} = 14,32$	$4,79 \cdot 10^{-15}$
$Zr(OH)_2^{2+}$	–	–	$pK_{н2} = 28,26$	$5,50 \cdot 10^{-29}$
$Zr(OH)_3^{+}$	–	–	$pK_{н3} = 41,91$	$1,23 \cdot 10^{-42}$
$Zr(OH)_4$	$1,10 \cdot 10^{-54}$	53,96	$pK_{н4} = 55,27$	$5,37 \cdot 10^{-56}$
$Y(OH)^{2+}$	–	–	$pK_{н5} = 7,81$	$1,55 \cdot 10^{-8}$
$Y(OH)_2^{+}$	–	–	$pK_{н6} = 7,14$	$7,24 \cdot 10^{-8}$
$Y(OH)_3$	$8,96 \cdot 10^{-25}$	24,05	$pK_{н7} = 25,55$	$2,83 \cdot 10^{-26}$

На рис. 1 а представлена диаграмма распределение концентрационных долей комплексов циркония в зависимости от pH. Согласно данной диаграмме, в сильнокислой среде присутствуют все известные комплексы циркония, а также свободные ионы циркония. Гидролиз соли циркония начинается в сильнокислой среде с pH < 1. Так же наблюдается стремительное увеличение доли сольватированного гидроксида циркония $[Zr(OH)_4]$ в сильнокислой среде с выходом его доли до 1,0 при pH = 3. Доля ионов $[Zr^{4+}]$, $[Zr(OH)^{3+}]$ со значений 0,17 и 0,35, соответственно, стремительно снижается до 0,0 при изменении pH с 0 до 1. Доля ионов $[Zr(OH)_2^{2+}]$ так же быстро уменьшается с 0,3, но на минимум (0,0), который достигается при pH = 2, выходит более плавно. $[Zr(OH)_3^{+}]$ так же существуют в растворе только в кислой среде в диапазоне pH = 0 ÷ 3, но имеет максимум 0,28, который наблюдается при pH = 1.

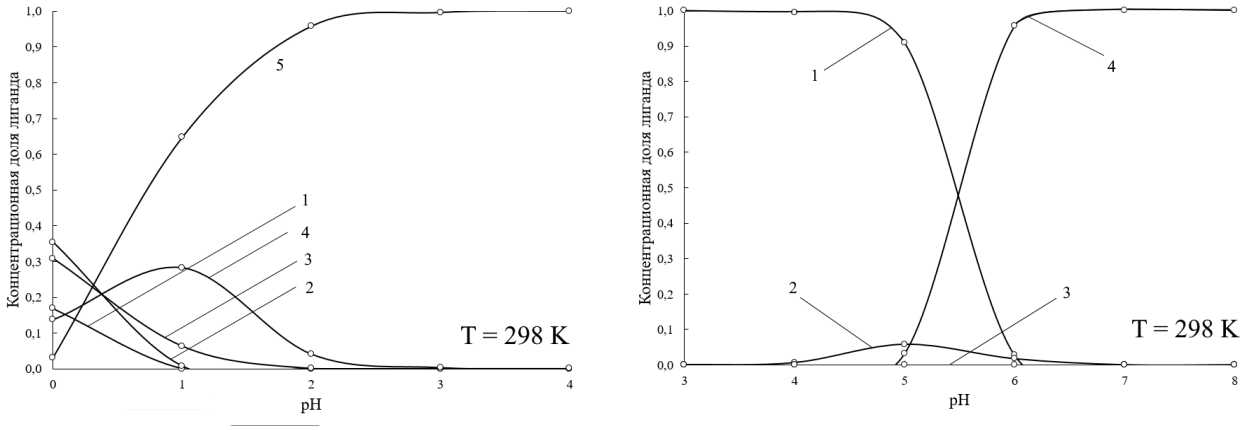


Рис. 1 а: Распределение концентрационных долей комплексов циркония в зависимости от pH. 1 – долевая концентрация $\alpha_{Zr^{4+}}$*; 2 – долевая концентрация ионов* $\alpha_{Zr(OH)^{3+}}$*; 3 – долевая концентрация ионов* $\alpha_{Zr(OH)_2^{2+}}$*; 4 – долевая концентрация ионов* $\alpha_{Zr(OH)_3^{+}}$*; 5 – долевая концентрация сольватированных молекул гидроксида* $\alpha_{Zr(OH)_4}$*; б:* Распределение концентрационных долей комплексов иттрия в зависимости от pH. 1 – долевая концентрация $\alpha_{Y^{3+}}$; 2 – долевая концентрация ионов $\alpha_{Y(OH)^{2+}}$; 3 – долевая концентрация ионов $\alpha_{Y(OH)_2^{+}}$; 4 – долевая концентрация сольватированных молекул $\alpha_{Y(OH)_3}$.

Согласно диаграмме, представленной на рис. 1 б, процесс гидролиза соли иттрия начинается при pH < 5. При этом наблюдается небольшое увеличение доли ионов $[Y(OH)^{2+}]$ до 0,1 в диапазоне pH = 4 ÷ 7 с максимумом при pH = 5. Ионы $[Y(OH)_2^{+}]$ не меняют своей долевой концентрации на всем диапазоне значений pH и остаются на уровне 0,0. Параллельно с уменьшением долевой концентрации $[Y^{3+}]$ идет резкое увеличение долевой концентрации сольватированных молекул $Y(OH)_3$, которая достигает максимума при pH = 6.

Об образовании коллоидного раствора цирконила нитрата также свидетельствует наблюдение эффекта Тиндаля при просвечивании лазером толщи раствора. При повышении pH так же наблюдается образование осадка все также в кислой среде и в системе иттрия нитрата, что соответствует анализу ионных равновесий (Рис. 1).

По данным рентгенофазового анализа (Рис. 2) видно, что пленки, полученные на подложках из кварца, кремния и кермета и подвергшиеся температурной обработке, имеют тетрагональную кристаллическую структуру (пр. гр. $P4_2/nmc$) состава $(ZrO_2)_{0,96}(Y_2O_3)_{0,04}$ (JCPDS 70-4427) [7, 8], что хорошо согласуется с литературными данными [9, 10]. Так же можно заметить, что наиболее выраженную кристаллическую структуру имеют пленки, полученные на кермете и кварце, что позволяет сделать вывод о предпочтительности выбора в качестве подложки кристаллического материала оксидной природы. Преимущественная ориентация кристаллитов в направлении нормали к поверхности проходит по плоскости (101).

На стекле видно образование аморфной структуры оксидов циркония и иттрия, что подтверждает необходимость термообработки для формирования стабилизированной тетрагональной структуры диоксида циркония. На дифрактограмме пленки, полученной на кермете, в диапазоне углов съемки 2Θ = 37÷45° присутствуют два рефлекса нехарактерных ни для оксида иттрия, ни для оксида циркония. Они относятся к оксиду никеля NiO, который входит в структуру материала подложки.

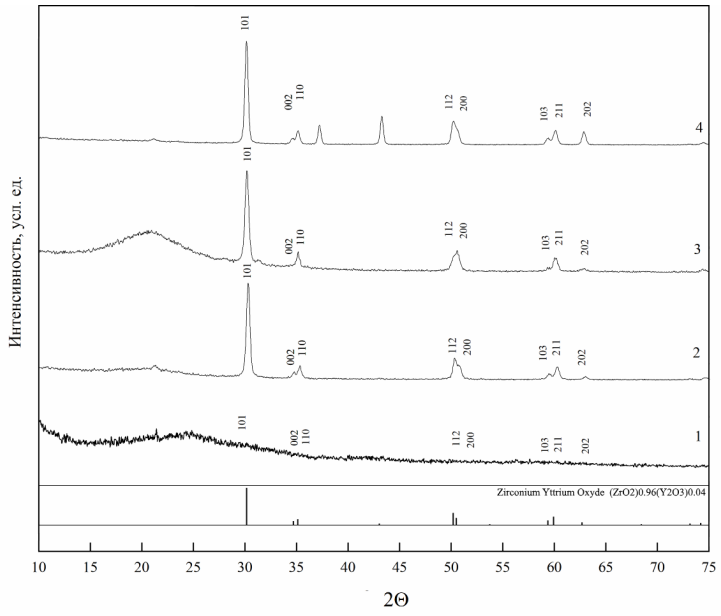


Рис. 2 Дифрактограммы пленок YSZ, полученных на различных подложках: 1 – стекло; 2 – кварц; 3 – кремний; 4 – кермет.

Для полученных на кварце, кремнии и кермете кристаллических фаз рассчитаны параметры кристаллических решеток. Для пленки, полученной на кварце: a = b = 3,5946 Å, c = 5,1759 Å, объем решетки V = 66,8786 Å^3; для пленки, полученной на кремнии: a = b = 3,5853 Å, c = 5,1580 Å, объем решетки V = 66,3029 Å^3; для пленки, полученной на кермете: a = b = 3,5968 Å, c = 5,1648 Å, объем решетки V = 66,8169 Å^3.

Как видно на Рис. 3, на подложке из кремния образовался разрозненный слой, состоящий из образований правильной геометрической формы, размерами 100×40 мкм. На кварце также образования представляют собой фигуры правильной формы, имеющие превосходство по одному из параметров, однако плотность слоя значительно выше. На кермете пленка представляет собой образования почти квадратной формы размерами 5×5 мкм. На стекле морфология поверхности похожа на поверхность, полученную на кварце.

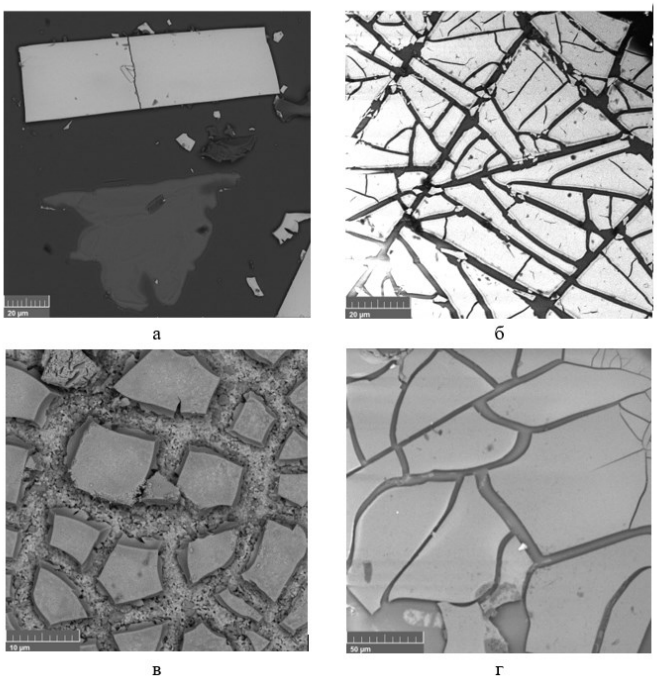


Рис. 3 Электронно-микроскопические изображения пленок YSZ на различных подложках: а – кремний, увеличение 1500 крат; б – кварц, увеличение 2000 крат; в – кермет, увеличение 5000 крат; г – стекло, увеличение 1000 крат.

Исследования поверхности позволяют сделать вывод, что наиболее благоприятными подложками для формирования YSZ слоя являются подложки оксидной природы: кварц, стекло, кермет. Правильная же форма кристаллитов наблюдается на подложках кристаллической структуры: кремний, кварц, кермет.

На всех подложках образовались пленки равномерные по толщине, покрытые трещинами. Данный факт можно объяснить скоростью сушки и толщиной однократно наносимого слоя, которая составила от 1,5 до 2,0 мкм. В работе [11] отмечается, что растрескивания можно избежать, если наносить пленку многократно, используя растворы малых концентраций.

Образование коллоидного раствора циркония и иттрия в водной среде подтверждено расчетом ионных равновесий. Из системы «$Zr(NO_3)_2$–$Y(NO_3)_3$–C_3H_8O» золь-гель методом на различных подложках получены тонкие пленки ZrO_2–Y_2O_3 толщиной 1,5–2,5 мкм. Исследованы морфология и состав полученных пленок. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные на кварце, кремнии и кермете пленки имеют тетрагональную кристаллическую структуру (пр. гр. $P4_2/nmc$) состава $(ZrO_2)_{0,96}(Y_2O_3)_{0,04}$ с преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении (101). Согласно результатам растровой электронной микроскопии, пленки состоят из образований правильной или близкой к правильной геометрической формы. Поверхность пленок, полученных на стекле, имеет аморфную структуру.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Fuel Cell Science and Technology / ed. by Suddhasatwa B. New Delhi: Anamaya Publishers, 2007. 375 p.
2. Власова, К.Ю. Синтез твердых растворов ZrO2:Eu с использованием методов гомогенного осаждения / К.Ю. Власова [и др.] // Доклады Академии Наук, 2011. Т. 436. № 3. С. 339–342.
3. Podzorova, L. I. Effect of Synthesis Conditions on the Phase Composition of ZrO2–CeO2–Al2O3 Sol–Gel Powders / L. I. Podzorova et al. // Inorganic Materials, 2001. Vol. 37. No. 1. P. 60–66.
4. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов : практикум / Л.Н. Маскаева [и др.]; под общ. ред. В.Ф. Маркова; Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 284 с.

5. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии /Ю.Ю. Лурье. 4-е изд., перераб. и доп. М.: «Химия», 1971. 456с.
6. Чиркст, Д.Э. Термодинамические свойства гидроксосоединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия / Д.Э. Чиркст. [и др.] // Журнал физической химии, 2009. Т. 83. № 12. С. 2221–2226.
7. ZrO2, tetragonal (ZrO2 ht1) Crystal Structure – SpringerMaterials [Электронный ресурс]. Режим доступа : https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1641822, свободный. – Загл. с экрана.
8. Сережкин, В.Н. Пространственные группы симметрии : учеб. пособие / В.Н. Сережкин [и др.]; Самара: Изд-во Самарского университета, 2016. 40 с.
9. Melis K. Production and Characterization of Yttria Stabilized Zirconia Ceramic Blocks for Dental Applications / K. Melis et al. // Conference: 18th International Metallurgy and Materials Congress (IMMC 2016). Istanbul Turkey: 2016. P. 324–327.
10. Lamas D.G. X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders / D.G. Lamas, N.E. Walsöe De Reca // Journal of Materials Science, 2000. Vol. 35. P. 5563–5567.
11. Дунюшкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: УрО РАН Институт высокотемпературной электрохимии, 2015.

МОДИФИКАЦИЯ МИШЕНИ МАЛДИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПЛЕНКАМИ СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИООРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

COATING OF MALDI TARGET BY NANOSCALE FILMS OF METAL STEARATES FOR THE PURPOSE OF BIOORGANIC ANALYSIS

Кельциева О.А.[1,2], Селютин А.А.[4], Силявка Е.С.[4], Дубакова П.С.[2], Суходолов Н.Г.[4], Бабаков В.Н.[3], Александрова М.Л.[2], Подольская Е.П.[1,2], Краснов Н.В.[1]

Keltsieva O.A.[1,2], Selutin A.A.[4], Silyavka E.S.[4], Dubakova P.S.[2], Sukhodolov N.G.[4], Babakov V.N.[3], Alexandrova M.L.[2], Podolskaya E.P.[1,2], Krasnov N.V.[1]

[1] Россия, Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург, keltcieva@gmail.com

[2] Россия, Институт токсикологии ФМБА, г. Санкт-Петербург,

[3] Россия, ФГУП "Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека" ФМБА России,

[4] Россия, Санкт Петербургский государственный университет

Модификация поверхности стандартных стальных мишений используемых в МАЛДИ масс-спектрометрическом анализе для аффинного концентрирования аналитов активно используется в последнее десятилетие, в первую очередь, для целей фосфопротеомики и аддуктомики. Чаще всего мишень покрывают тонким слоем оксидов титана или циркония. Способы модификации поверхности весьма разнообразны. Так раствор, содержащий 70% zirconium(IV)–*n*-propoxide наносили на мишень путем электрораспыления [1]. Зачастую поверхность мишени модифицировали частицами оксидов, закрепляя их при помощи полимеров [2]. Также был предложен метод получения одноразовых мишеней из алюминевой фольги, на которую наночастицы диоксида титана наносились с помощью трафаретной печати с последующим запеканием [3]. Предложенные подходы в первую очередь созданы как альтернатива трудоемкой и дорогой пробоподготовке биообразцов, направленной на концентрирование аналита перед анализом и удаление примесей.

Разработчики методов нанесения металл-аффинных сорбентов на мишень неизменно вынуждены решать три основных задачи: получение поверхности устойчивой к внешним и температурным воздействиям; доступность аналита к атомам металла при проведении анализа, и воспроизводимость метода нанесения. Этим

требованиям отвечают стеараты металлов, полученные по технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Технология ЛБ позволяет получать наноразмерные регулярные мультимолекулярные структуры, в которых и ориентация и взаимное расположение молекул строго фиксированы. Недавно монослои стеарата железа (FFe) были успешно использованы в качестве сорбента при экстракции методом batch хроматографии в спиновых колонках для обогащения фосфопептидов из гидролизата клеток линии HeLa [4].

Пленки Ленмюра-Блоджетт (ПЛБ) получают путем последовательного переноса монослоев с поверхности водной субфазы на твердую подложку. Перенос проводят при высоких значениях поверхностного давления в монослое, что позволяет в результате получать мультимолекулярные структуры, толщина которых зависит от числа перенесенных слоев. Особенностью таких структур является регулярность. При наличии в субфазе ионов металлов возможно получить поверхность, состоящую практически из атомов металла. Кроме того, характерной особенностью монослоев стеаратов металлов является наличие сильной боковой когезии между углеводородными хвостами стеариновой кислоты. В связи с этим структуры обладают повышенной устойчивостью и хорошо связываются с твердыми подложками. Однако, такие структуры обладают малой удельной поверхностью, что затрудняет их использование в качестве металл-аффинных сорбентов. Для увеличения удельной поверхности нами был предложен способ переноса коллапсированных монослоев на твердую подложку. При медленном коллапсе монослоя происходит не хаотичное его разрушение, а образование гофрированной структуры из монослоля, что при переносе на твердую подложку значительно увеличивает количество атомов металла, доступных для аналита, а наличие ориентированных углеводородных хвостов обеспечивает, как и в случае классических пленок Ленгмюра-Блоджетт, крепкое связывание полученных коллапсированных структур с поверхностью мишени. Кроме того, было показано что в результате медленного коллапса монослоев происходит образование структур, обладающих такими же электроповерхностными своиствами, что и регулярные ПЛБ [5]. Это свидетельствует об образовании воспроизводимой поверхности.

Перед переносом монослой стеарата металла коллапсированный в одном направлении до «гофрированного» состояния (сжатие 1500 мм до 30-35 мм). После коллапсирования монослоя мишень для МАЛДИ опускали параллельно поверхности раствора через монослой, давали высохнуть и повторяли процедуру несколько раз. Таким образом стальная мишень для МАЛДИ без предварительной подготовки и химической обработки, может быть покрыта несколькими «гофрированными» слоями стеарата металла (рис 1), позволяющими проводить металл-аффинную экстракцию.

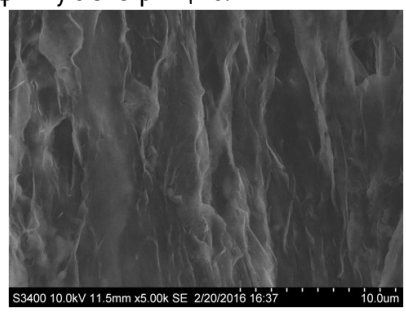


Рис.1 Микрофотография коллапсированного монослоя стеарата лантана (FLa), получена методом СЭМ (Hitachi S-3400N).

На мишени с нанесенными коллапсированными монослоями стеарата лантана (FLa) была проведена металл-аффинная экстракция аддуктов сывороточного альбумина человека с зоманом. Выделение проводили из 1 мкл смеси гидролизатов модифицированной и немодифицированной плазмы крови в соотношении 1:10 с начальной концентрацией белка 1 мг/мл. Для активации поверхности на пятно мишени с сорбентом наносили 10 мкл водного раствора 2% аммиака, выдерживали 10 минут. Затем в каплю наносили раствор образца и выдерживали еще 10 минут для проведения сорбции. После образец с поверхности собирали и переносили на

соседнее, не покрытое сорбентом пятно мишени для дальнейшего контроля проскока. Точки нанесения образца несколько раз промывали водным раствором 2% аммиака и дистиллированной водой для удаления несвязавшегося с покрытием материала, оставляя лишь иммобилизированный. После высушивания на точки наносили стандартный раствор МАЛДИ матрицы, которая при сокристаллизации с образцом обеспечивает дальнейший МАЛДИ масс-спектрометрический анализ. Особенности структуры сорбента (гидрофобность) позволили нам не только нанести на пятно мишени каплю большого объема без растекания по поверхности при проведении сорбции, но и тщательно отмыть образец для снижения неспецифичного связывания. В результате МАЛДИ масс-спектрометрического анализа (Bruker Ultraflextreme) было показано, что из значимых сигналов в МАЛДИ масс-спектрах присутствуют только пики, соответствующие аддуктам, что было подтверждено фрагментным анализом. При этом сигналы, соответствующие аддуктам, полностью отсутсвуют в масс-спектре, полученном с пятна проскока с сорбента. Данный результат был получен, как в режиме Reflectron, так и в режиме Reflectron HR, что еще раз свидетельствует о высокой специфичности и селективности FLa по отношению к аддуктам сывороточного альбумина с зоманом. Предложенная процедура анализа на мишени в сравнении с подобным анализом в спиновых колонках позволяет исключить стадию элюирования аддуктов с сорбента, которая часто вызывает сложности.

Технология получения ПЛБ предполагает перенос монослоя на твердую подложку после его формирования на поверхности водной субфазы. Такой монослой может быть получен в специальной ванне, ограниченной подвижными барьерами. Нами было сделано предположение, что монослой может быть получен на капле, когда геометрия самой капли субфазы на гидрофобной поверхности обуславливает формирование монослоя, а скорость испарения гексана обеспечивает коллапсирование монослоя во время получения. Таким образом возможно модифицировать поверхность мишени, формируя коллапсированные монослои непосредственно на пятне для образца.

В качестве субфазы для формирования монослоя была выбрана капля водного раствора нитрата лантана ($C=10^{-3}$) обьемом 0,7 мкл. На поверхность капли наносили 0,7 мкл насыщенного раствора стеариновой кислоты в гексане. Раствор стеариновой кислоты в гексане скатывался по капле, наслаиваясь на поверхность водной субфазы. После испарения гексана на поверхности мишени вокруг капли субфазы оставался сформированный монослой. Процедуру наслаивания органической фазы повторяли несколько раз. После полного высыхания водной части на пятне мишени формировалась характерная неоднородная поверхность (рис. 2).

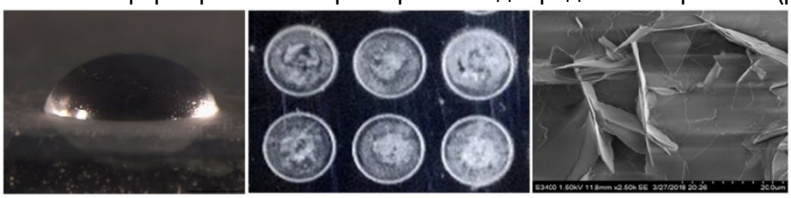


Рис.2 Капля субфазы после высыхания гексана, при добавлении раствора стеариновой кислоты с концентрацией 10^{-3} М (слева), фотография модифицированных пятен мишени МАЛДИ (в центре); микрофотография монослоев Fla, сформированных на капле, получена методом СЭМ (Hitachi S-3400N) (справа).

Способ формирования монослоев на капле позволяет за короткое время провести модификацию поверхности пятен мишени различными сорбентами. Так, в течение 20 минут мишень была модифицирована стеаратами следующих металлов: Al, Cr, La, Ga, Fe,Ce, In, Co, Eu и по предложенной выше процедуре параллельно провели экстракцию аддуктов альбумина человека с зоманом из образца гидролизата. В результате МАЛДИ масс-спектрометрического анализа было показано, что сигналы, соответствующие аддуктам, присутствуют в МАЛДИ масс-спектрах, записаных со всех девяти пятен, а пятне, содержащим стеарат европия удалось детектировать сигнал, соответствующий аддукту при соотношении модифицированной и немодифицированной форм как 1/7500 (рис.3).

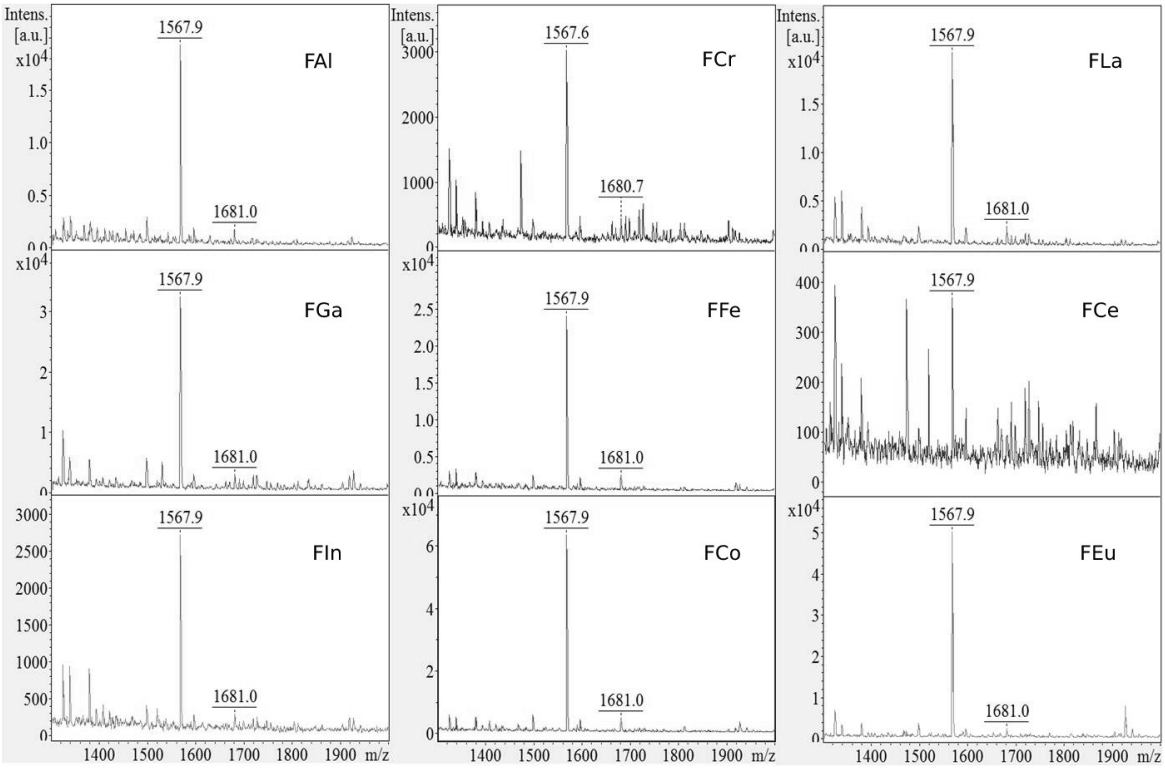


Рис.3 Фрагменты МАЛДИ масс-спектров полученных после проведения металл аффинной экстракции аддуктов альбумина человека с заманом на сормента, содержащих различные металлы.

Таким образом предложен метод модификации поверхности стальной мишени стеаратами металлов для проведения металл-аффинной экстракции. При этом при удалении супернатанта и на стадии отмывки поверхности происходит удаление примесей и нецелевых соединений и достигается эффект концентрирования и повышения чувствительности детекции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Grady R. Blacken, Michael Volný, Tomáš Vaisar, Martin Sadílek, and František Tureček In Situ Enrichment of Phosphopeptides on MALDI Plates Functionalized by Reactive Landing of Zirconium(IV)−n-Propoxide Ions Anal Chem. 2007 Jul 15; 79(14): 5449−5456
2. Chen CJ1, Lai CC2, Tseng MC3, Liu YC4, Liu YH5, Chiou LW4, Tsai FJ6. A novel titanium dioxide-polydimethylsiloxane plate for phosphopeptide enrichment and mass spectrometryanalysis. Anal Chim Acta. 2014 Feb 17;812:105-13. doi: 10.1016/j.aca.2014.01.010. Epub 2014 Jan 15
3. Hongyan Bi, Liang Qiao, Jean-Marc Busnel, Valerie Devaud, Baohong Liu and Hubert H. GiraultTiO2 Printed Aluminum Foil: Single-Use Film for a Laser Desorption/Ionization Target Plate//Anal. Chem., 2009, 81 (3), pp 1177−1183
4. Vladimir Gladilovich, Uta Greifenhagen, Nikolai Sukhodolov, Artem Selyutin,David Singer, Domenika Thieme, Petra Majovsky, Alexey Shirkin,Wolfgang Hoehenwarter, Evgeny Bonitenko, Ekaterina Podolskaya, Andrej Frolov/ Immobilized metal affinity chromatography on collapsedLangmuir-Blodgett iron(III) stearate films and iron(III) oxidenanoparticles for bottom-up phosphoproteomics // Journal of Chromatography A, 1443 (2016) 181−190
5. Н.Г.Суходолов Л.Г.Левашова, А.И.Янклович, С.Ю.Павлов Исследование электроповерхностных свойств лэнгмюровских пленок стеариновой кислоты и ее солей в растворах электролитов. Биологические мембраны, т 7,№ 12 1990, с.52-56

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ
SPECTRAL METHOD OF THE NON-DESTRUCTIVE CONTROL OF THE GOLD NANOPARTICLES GROWTH IN SOLUTIONS

Киричков М.В.[1], Гуда А.А.[1]
Kirichkov M.V., Guda A.A.
Россия, Ростов-на-Дону, международный исследовательский центр "Интеллектуальные материалы", Южный Федеральный Университет, mikhail.kirichkov@gmail.com

Металлические наночастицы (НЧ) играют важную роль в широком спектре современных технологий для биомедицины, катализа, создания топливных ячеек, хранения данных и солнечных батарей. Наиболее активно исследуемыми являются НЧ золота благодаря огромному потенциалу применений в оптоэлектронике, катализе и биотехнологиях. Золотые НЧ обычно выращивают на подложке или в растворе; полученные частицы могут иметь разную форму, размерное распределение и степень агрегации. Под освещением на поверхности золотых НЧ возникает плазмонный резонанс, проявляющийся как характеристическое поглощение в зеленой области оптического спектра НЧ.

Знание механизма образования и роста НЧ в процессе синтеза необходимо для контроля размера и формы получаемых частиц. Многообразие факторов, влияющих на протекание реакции, динамический характер исследуемых систем, экспериментальные сложности в регистрации данных сохраняют дискуссионным характер имеющихся данных по механизмам популярных методов синтеза золотых НЧ.

Целью данной работы является in-situ исследование процесса синтеза золотых НЧ в октадецене с использованием олеиламина в качестве поверхностно-активного вещества, путем их всесторонней характеризации различными методиками, такими как Uv-vis спектроскопия, DLS, XANES спектроскопия, XRD, TEM. Также было проведено компьютерное моделирование структур, находящихся в реакционной смеси на всех этапах синтеза. Для более глубокого понимания процесса восстановления, были проведены синтезы с измененными параметрами.

Был проведен синтез коллоидного раствора золотых наночастиц [1]. В одной емкости смешали: 0.1 г. тетрахлороаурата(III) натрия ($AuCl_4Na$), 20 мл. 1-октадецена ($C_{18}H_{36}$) и 2 мл. олеиламина ($C_{18}H_{37}N$). В течение 120 минут реакционная смесь находилась при температуре 80 °C. После охлаждения смеси до комнатной температуры в емкость было добавлено 20 мл. изопропанола (C_3H_8O) для осаждения золотых НЧ. Далее реакционная смесь была помещена в центрифугу для получения осадка. Полученный осадок был 2 раза промыт в этаноле (C_2H_6O) и разведен в гексане (C_6H_{14}). В течение всего процесса синтеза наблюдалось изменение цвета раствора (от желтого до темно-красного).

In-situ анализ механизма реакции проводился при помощи методов DLS, Uv-vis и XANES. Для одновременного исследования при помощи методов DLS и Uv-vis использовалась самодельная нагревательная ячейка, что позволило добиться максимальной синхронизации получения данных путем анализа одного образца. Для in-situ анализа динамики распределения наночастиц по размерам был использован анализатор размеров частиц NANO-flex 180°.

Для in-situ Uv-vis анализа реакционной смеси был использован спектрофотометр SHIMADZU UV-2600. Во время проведения анализа температура кюветы поддерживалась на отметке 80 °C. Характеризация степени окисления золота осуществлялась методом спектроскопии рентгеновского поглощения XANES на швейцарско-норвежской линии BM01b в европейском синхротронном центре ESRF. Раствор образца помещался в капилляр диаметром 2 мм, который подогревался с помощью воздушного нагревателя (Рис. 1). Размер пучка рентгеновского излучения составлял по ширине 1 мм и 0.3 мм по высоте. Спектры поглощения измерялись в режиме на прохождения с помощью монохроматора Si(111) в режиме непрерывного сканирования. Золотая

фольга располагалась между 2-й и 3-й ионизационными камерами для калибровки положения спектров по энергии. Анализ методом TEM был выполнен на микроскопе Tecnai G2 Spirit BioTWIN с ускоряющим напряжением 120 кВ.

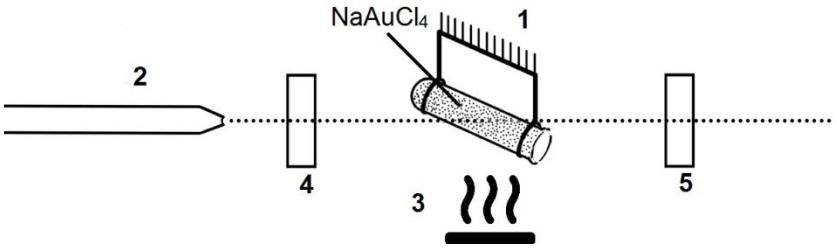


Рис. 1 Схема экспериментальной установки для регистрации XANES спектров. 1 – капилляр с раствором, 2 – источник рентгеновского излучения, 3 – нагреватель, 4 и 5 – входной и выходной детекторы.

На основе полученных данных была составлена схема предполагаемого механизма реакции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wang, M., et al., Cross-linked Heterogeneous Nanoparticles as Bifunctional Probe//Chemistry of Materials, 2012, 24. №13. p. 2423-2425.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ОНКОТЕРАПИИ
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOMATERIALS BASED ON HAFNIA OXIDE FOR ONCOTERAPY

Киселев Г.О.

Kiselev G.O.

Россия, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, kiselev@scamt-itmo.ru

Одним из классических методов лечения онкологических заболеваний наряду с хирургическим методом, химиотерапией и иммунотерапией является лучевая терапия. До 60% больных получают лучевую терапию на различных стадиях лечения. Несмотря на широкое использование, у этого метода есть ограничения, в частности нежелательные реакции перифокальных (неопухолевых) тканей. Разработка агентов, повышающих чувствительность опухолевых тканей к ионизирующему излучению, является одним из методов повышения эффективности лучевой терапии. Поскольку известные радиосенсибилизаторы способны избирательно взаимодействовать с злокачественными клетками или микросредой опухоли, в комбинации с лучевым лечением они могут оказать существенный синергетический эффект [1-3].

В качестве эффективных радиосенсибилизаторов могут быть использованы наночастицы с высокой электронной плотностью, обладающие биосовместимостью и селективным накоплением в раковых клетках, что дает возможность сконцентрировать большое количество энергии в злокачественной опухоли при активации ионизирующим излучением.

В данной работе предлагается использование наночастиц оксида гафния (HfO_2) в качестве радиосенсибилизаторов, которые обладают высокой электронной плотностью, что позволяет повышать взаимодействие с различными типами ионизирующего излучения. Сольвотермальным и золь-гель методом были получены и исследованы водные дисперсии наноразмерных частиц оксида гафния с размером частиц не более 50 нм. Были подобраны условия сушки, в том числе в сверхкритических условиях.

Показано, что полученные порошки оксида гафния обладают высокой удельной поверхностью. Методом динамического рассеяния света были изучены размеры частиц, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией исследованы морфология и характер распределения элементов в ксерозолях, фазовый состав был

проанализирован с помощью рентгенофазового анализа. Проведена оценка цитотоксичности наночастиц на культурах клеток.

Ниже представлены снимки структур исследуемых наночастиц, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

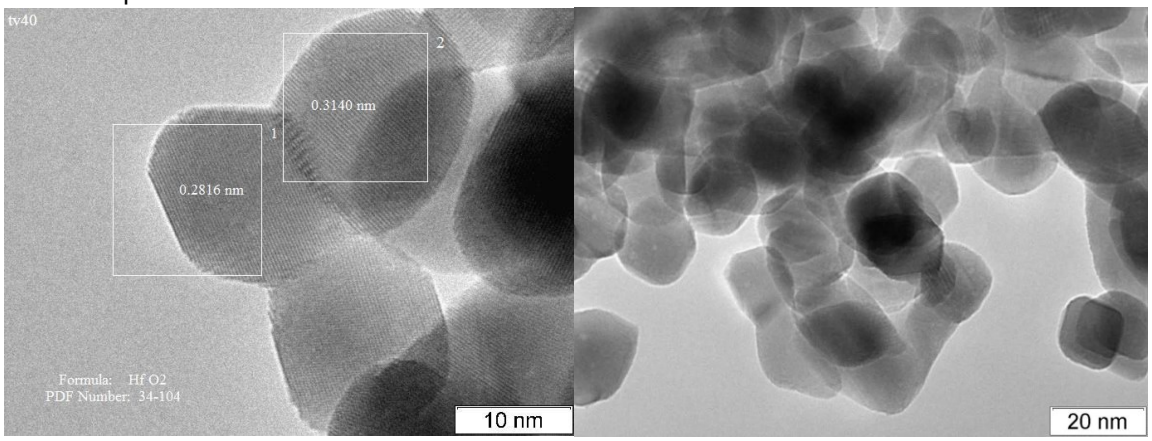


Рис.1 Структура HfO_2:Er,Yb.

В целом, частицы сферические и их размер варьируется от 10 до 30 нм в диаметре.

Автор выражает благодарность доценту, к.х.н. Кривошапкину П.В. и к.х.н. Кривошапкиной Е.Ф. за руководство при проведении работы и помощь в обсуждении результатов исследования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Bernier J., Hall E. J., Giaccia A. Radiation oncology: a century of achievements //Nature Reviews Cancer. – 2004. – Т. 4. – №. 9. – С. 737.
2. Palma D. A. et al. New developments in arc radiation therapy: a review //Cancer treatment reviews. – 2010. – Т. 36. – №. 5. – С. 393-399.
3. Maggiorella L. et al. Nanoscale radiotherapy with hafnium oxide nanoparticles //Future oncology. – 2012. – Т. 8. – №. 9. – С. 1167-1181.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРАЗЕОДИМА
OBTAINING OF OXYGEN-CONTAINING PRASEODYMIUM COMPOUNDS HYDROSOLS

Клёнова А.О., Белова И.А., Семакина А.И., Макулова В.С., Щепкина М.М., Шулин С.С.
Klyonova A.O., Belova I.A., Semakina A.I., Makulova V.S., Shchepkina M.M., Shulin S.S.
Россия, РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail:irinabelova@yandex.ru

В настоящее время проявляется повышенный интерес к синтезу высокодисперсных материалов на основе редкоземельных элементов и изучению их свойств.

Данная работа посвящена получению и изучению некоторых свойств гидрозолей кислородсодержащих соединений празеодима. В качестве исходных реактивов в работе использовались: нитрат празеодима $Pr(NO_3)_3$, полученный методом экстракции (содержание основного соединения не менее 99%) и нитрат празеодима шестиводный $Pr(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ (марки х.ч.).

За основу получения гидрозолей была взята методика, описанная в работе [1]. Раствор соли металла вливался в сильноразбавленный раствор аммиака при постоянном перемешивании и комнатной температуре. После перемешивания в течение 1 часа образовался осадок, который далее промывался с помощью центрифуги. Промывка осуществлялась дистиллированной водой при скорости вращения ротора 3000 оборотов в минуту до

тех пор, пока удельная электропроводность промывных вод не достигала постоянного минимального значения. Промытый осадок переносили в фиксированный объем дистиллированной воды и диспергировали в ультразвуковом поле при частоте 25 кГц. В результате был получен слабо опалесцирующий золь зеленого цвета. Далее полученный таким образом гидрозоль будет именоваться как золь 1.

В ходе синтеза золя по описанной методике в процессе промывки суспензии наблюдалось неполное осаждение нерастворимых частиц во время центрифугирования. Если не заменять надосадочную жидкость новой порцией дистиллированной воды, а повторно центрифугировать несколько раз, то осадок начинает самопроизвольно диспергироваться. В результате образовывался сильно опалесцирующий золь бело-зеленого цвета (далее будет называться золь 2).

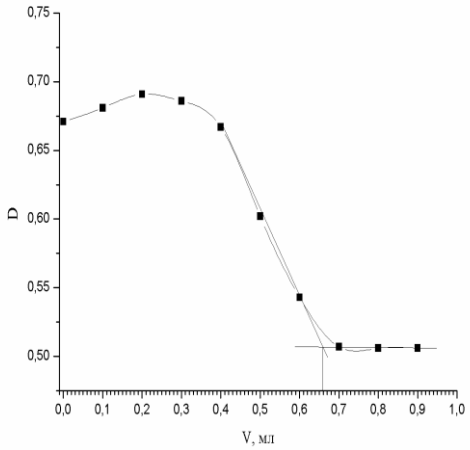


Рис. 1 Кривая комплексонометрического титрования золя 1.

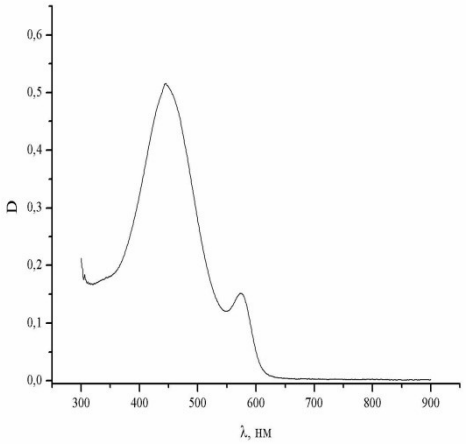


Рис. 2 Спектр поглощения комплекса ксиленолового оранжевого с Pr^{3+}.

Концентрация дисперсной фазы в полученных системах определялась методом комплексонометрического титрования, предложенным в работе [2]. Для определения концентрации в полученных золях отбирали 1 мл золя, помещали в 5 мл аммиачно – ацетатного буферного раствора с pH = 4.00, далее добавляли1 мл 0.1% водного раствора ксиленолового оранжевого (в качестве индикатора) и доводили дистиллированной водой до 25 мл. В качестве титранта использовался водный раствор трилона Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты). Точка эквивалентности определялась как пересечение двух линейных участков на зависимости изменения оптической плотности титруемого раствора от объема титранта. На рис. 1 в качестве примера представлена кривая титрования для золя 1.

При оптических измерениях очень важен выбор длины волны. Для этого были зарегистрирован спектр поглощения титруемого комплекса (рис. 2). Измерения оптической плотности проводились при длине волны λ = 440 нм, соответствующей максимальному пику поглощения.

Исследования показали, что концентрация соединений празеодима в золях в расчете на его оксид составила 16.5 г/л для золя 1 и 10.2 г/л для золя 2.

Методом электронной микроскопии были получены микрофотографии частиц дисперсной фазы (см. рис.3 и 4). Гистограммы и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам были получены путем анализа микрофотографий с помощью программы ImageToolV.3.

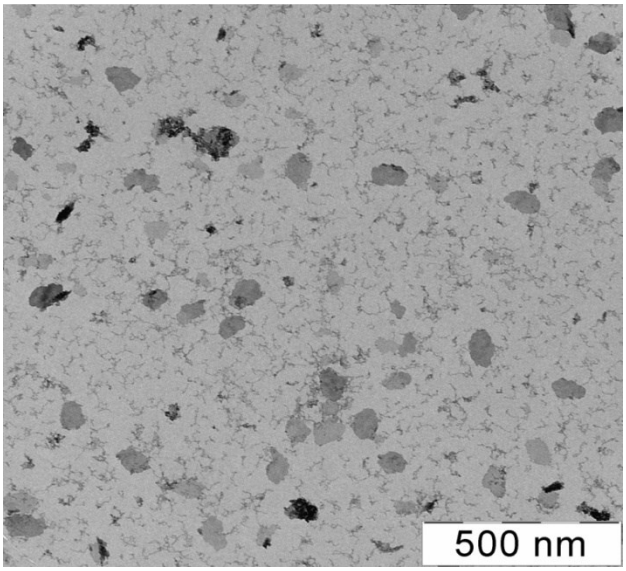


Рис. 3 Микрофотография частиц золя 1.

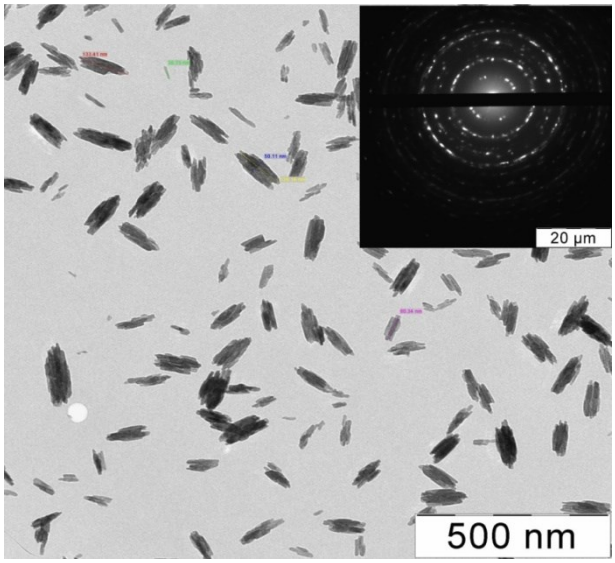


Рис. 4 Микрофотография частиц золя 2.

Как видно из представленных рисунков, частицы дисперсной фазы отличаются. В золе 1 частицы ближе к сферическим, тогда как в золе 2 частицы представлены в виде стержней.

В результате обработок микрофотографий были получены гистограммы и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для всех исследуемых золей (рис. 5-10). Ввиду анизометричности частиц для золя 2 были рассчитаны распределения частиц как по длине, так и по поперечному размеру (рис.7-10).

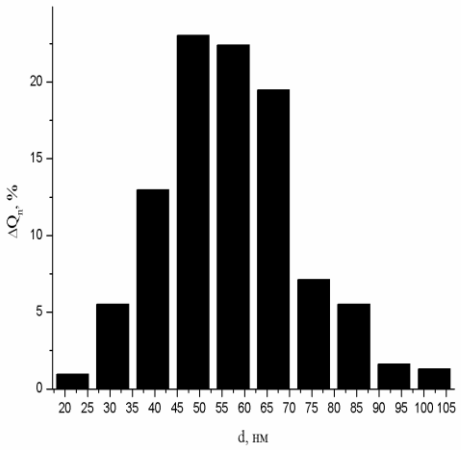


Рис. 5 Гистограмма распределения частиц золя 1.

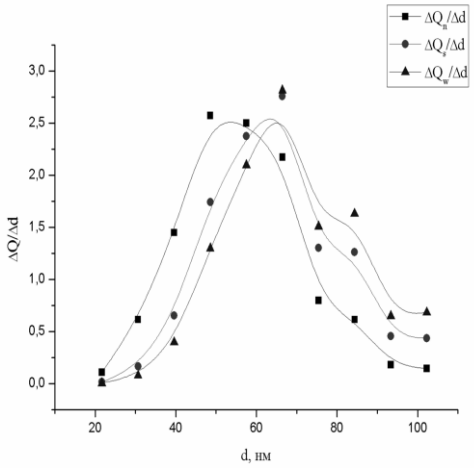


Рис. 6 Дифференциальная кривая распределения частиц золя 1.

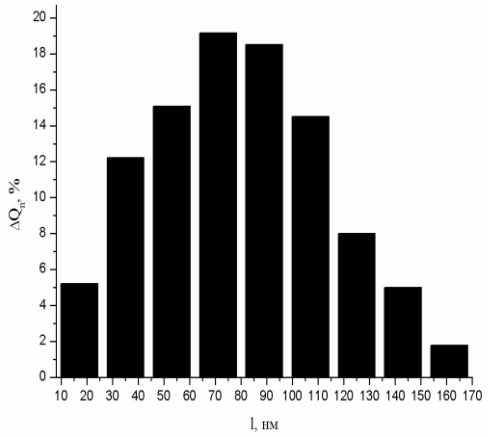


Рис. 7 Гистограмма распределения частиц по длине золя 2.

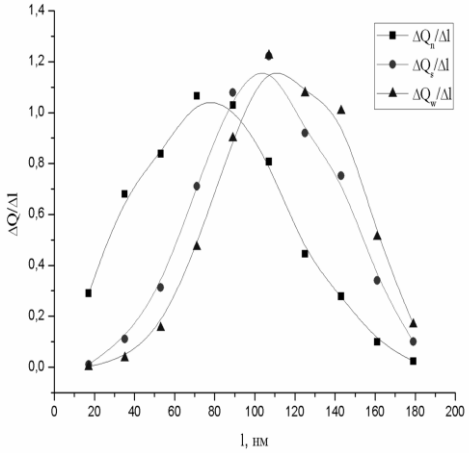


Рис. 8.Дифференциальная кривая распределения частиц по длине золя 2.

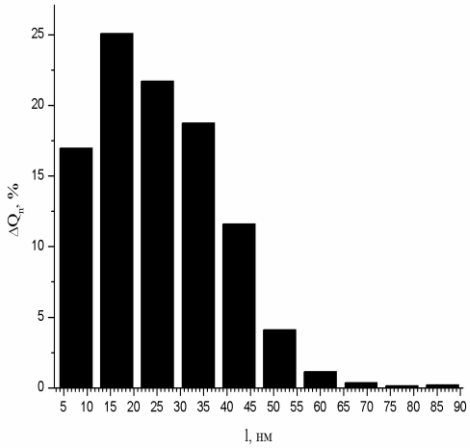


Рис. 9 Дифференциальная кривая распределения частиц по длине золя 2.

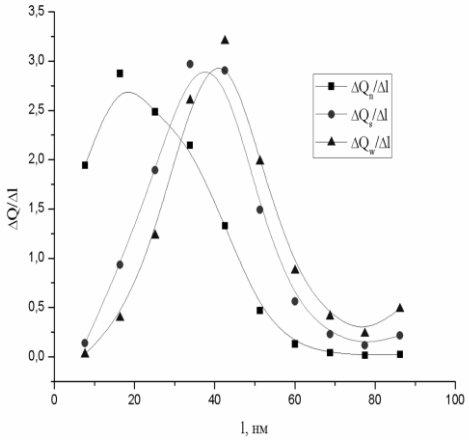


Рис. 10 Дифференциальная кривая распределения частиц по ширине золя 2.

Согласно гистограммам, размер частиц для золя 1 лежит в диапазоне от 50-55 нм. Для золя 2 преобладающее количество частиц имеют длину от 35 до 110 нм, а ширину от 15 до 45 нм.

Таким образом, в результате работы были разработаны методики синтеза получения агрегативно устойчивых золей с различными формами частиц. Полученные дисперсные системы имеют хорошую перспективу использования в различных направлениях науки и технологии.

Авторы выражают глубокую благодарность студенту Васину А.Г. за помощь в проведении экспериментальной части.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксогидроксида иттрия // Коллоид. Журн. 2008. Т.70. №5. С.601-606.
2. Нипрук О.В., Кирьянов К.В., Пыхова Ю.П., Святкина С.В., Кулешова Н.В. Фотометрическое определение лантаноидов в насыщенных водных растворах труднорастворимых соединений состава $Ln(AsUO_6)_3 \cdot nH_2O$ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия химия. Нижний Новгород. 2008. Вып. 2. С. 54–61.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ В FIN-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДЕЛЬТА-ЛЕГИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ЯМ INGAAS/INALAS
ELECTRON DENSITY IN FIN-STRUCTURES BASED ON DELTA-DOPED INGAAS/INALAS QUANTUM WELLS

Клочков А.Н.
Klochkov A.N., Ph.D.
Россия, Институт сверхвысокочастотной полупроводниковой электроники имени В.Г. Мокерова Российской академии наук, klochkov_alexey@mail.ru

Дельта-легированные наногетероструктуры с квантовой ямой (КЯ) InGaAs/InAlAs на подложках фосфида индия (InP) используются в качестве материала для полевых транзисторов HEMT (high electron mobility transistor) в СВЧ электронике субмиллиметрового диапазона длин волн. В последнее время продемонстрирована работа HEMT (high electron mobility transistor) транзисторов и СВЧ монолитных интегральных схем на частотах порядка 1 ТГц [1]. Рекордное быстродействие было достигнуто за счет уменьшения времени пролета электронов в подзатворной области путем уменьшения длины затвора до 25 нм, а также снижения паразитных параметров. Одновременно с улучшением конструкции транзисторов проводилась оптимизация наногетероструктур. Так, для предотвращения короткоканальных эффектов в планарных HEMT аспектное отношение длины затвора к глубине залегания КЯ должно составлять более 5 при сохранении высокой подвижности и концентрации электронов. Оптимальная конструкция HEMT наногетроструктуры включает канал InGaAs/InAs/InGaAs с псевдоморфно-напряженной вставкой InAs, необходимой для повышения скорости и концентрации электронов [2]. Для снижения расстояния канал – затвор верхний спейсер и барьерный слои из InAlAs имеют толщины по 2 нм. Можно утверждать, что предел масштабирования технологии HEMT достигнут. При снижении толщины барьерного слоя InAlAs менее 5 нм увеличивается туннельная прозрачность барьера, что приводит к затворным токам утечки и снижает напряжение пробоя [3].

В цифровой электронике проблема короткоканальных эффектов решается использованием транзисторов с трехмерной архитектурой затвора и канала [4]. Канал в виде параллельных полос высотой и шириной порядка десяти нанометров получают методами сухого травления полупроводниковой пластины. В отличие от планарной геометрии, затвор в таких транзисторах с нескольких сторон окружает проводящий канал. Это приводит к повышению управляемости проводимости канала затворным напряжением и предотвращению короткоканальных эффектов. Такие квазиодномерные структуры, называемые FIN-структурами, уже применяются в 14 нм технологии кремниевых процессорных транзисторов. В последнее время актуальны исследования FIN цифровых полевых транзисторов на основе пленок InGaAs [5-7].

В данной работе проводится моделирование влияния вертикальных стенок FIN-наноструктур на распределение заряда в КЯ InGaAs/InAlAs дельта-легированных HEMT гетероструктур. Известно, что на поверхности полупроводников InGaAs и InAlAs присутствуют поверхностные состояния с высокой плотностью, которые захватывают свободные электроны из приповерхностной области. Поэтому при образовании FIN-структур из КЯ с двумерным электронным газом, должно происходить снижение плотности электронов, наиболее существенное вблизи вертикальных стенок FIN-структур, где формируются обедненные области. Концентрация и распределение электронов в полосе зависят от её ширины, что связано как с эффектами обеднения канала вертикальными стенками FIN-структуры, так и эффектами размерного квантования в плоскости КЯ из-за ограничения движения носителей в направлении, перпендикулярном стенками FIN-полос.

В работе методами численного моделирования (самосогласованное решение системы уравнений Шредингера и Пуассона) исследовано распределение электронов в квазиодномерных FIN-структурах InGaAs/InAlAs в зависимости от ширины, а также при приложении к структурам отрицательного затворного напряжения. Схематически исследованная структура приведена на рис. 1. В качестве модельной гетероструктуры была выбрана дельта-легированная (плотность примесей $5 \cdot 10^{12}$ см$^{-2}$, положение плоскости отмечено пунктиром)

КЯ $In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ толщиной 12 нм. Благодаря легированию FIN-нанополоса, полученная из такой гетероструктуры, содержит электронный газ, концентрация которого и распределение в поперечном направлении зависят от ширины W.

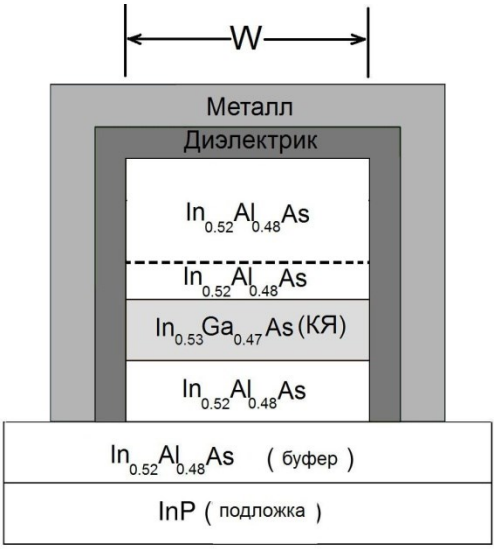


Рис.1 FIN-струкутра на основе КЯ InGaAs/InAlAs с дельта-легированием.

Электроны пространственно локализованы в двух направлениях FIN-структур: в вертикальном (потенциалом гетеропереходов InGaAs/InAlAs) и в горизонтальном (стенками полосы). На рис. 2 приведено распределение электронов в плоскости сечения FIN при ширине W = 40 нм. При размерах FIN-структуры W менее 50 нм происходит существенное обеднение канала вертикальными стенками. Так, максимальная объемная плотность электронов в FIN-структуре при W = 40 нм составляет $0.6 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$, тогда как в двумерной HEMT InGaAs/InAlAs наногетероструктуре амплитуда плотности более $3 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$. Также из рис. 2 видно, что электроны локализованы в центре FIN, на ~ 10 нм вдали от вертикальных стенок. Таким образом, эффективная ширина FIN-структуры, в которой локализован электронный газ, немного меньше геометрической ширины W.

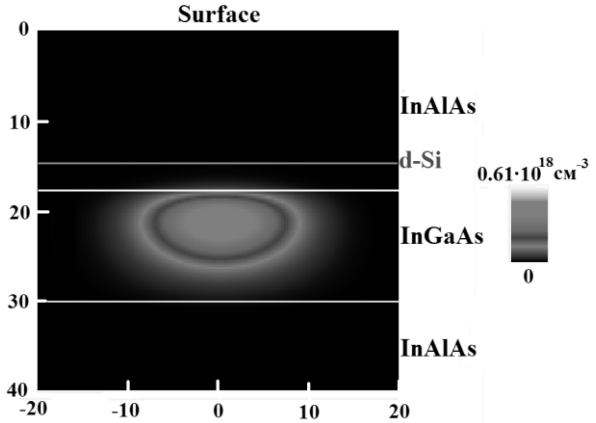


Рис.2 Распределение электронов в нанополосе шириной 15 нм

Влияние ширины FIN-структуры на плотность электронов и спектр квазиодномерных электронных состояний проиллюстрированы на рис. 3 и 4. Линейная плотность электронов n_L монотонно снижается с уменьшением W. Построив эффективную "двумерную" плотность электронов n_L/W можно оценить, насколько плотность электронов снижается по сравнению с двумерными HEMT при формировании вертикальных стенок. Так, расчетная двумерная плотность в исходной плананой HEMT наногетероструктуре составила $2.1 \cdot 10^{12}$ $см^{-2}$. Из рис. 3 видно, что плотность электронов в FIN структурах снижается на порядок при W = 45 нм. На рис. 4 изображен спектр квазиодномерных электронных состояний. При W < 45 нм все электронные подзоны расположены выше уровня Ферми и заполняются только за счет теплового заброса. Видно, что эффекты размерного квантования

проявляются в легированных FIN-структурах при ширинах W заметно более высоких, чем можно было бы ожидать из простых оценок для прямоугольной потенциальной ямы. Это связано с потенциальным барьерами Шоттки на вертикальных стенках FIN-структуры, которые "отодвигают" электроны от границ FIN, как это видно на рис. 2.

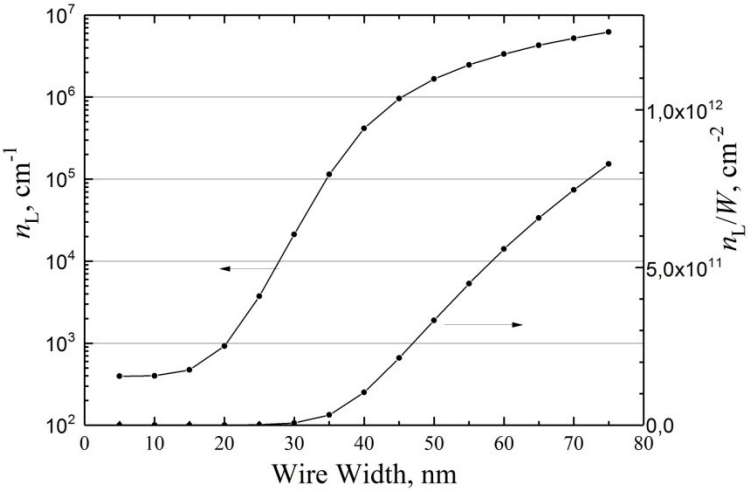


Рис.3 Влияние ширины FIN-полосы на концентрацию электронов в КЯ InGaAs/InAlAs: левая шкала – линейная плотность электронов, правая шкала – эффективная "двумерная" плотность электронов.

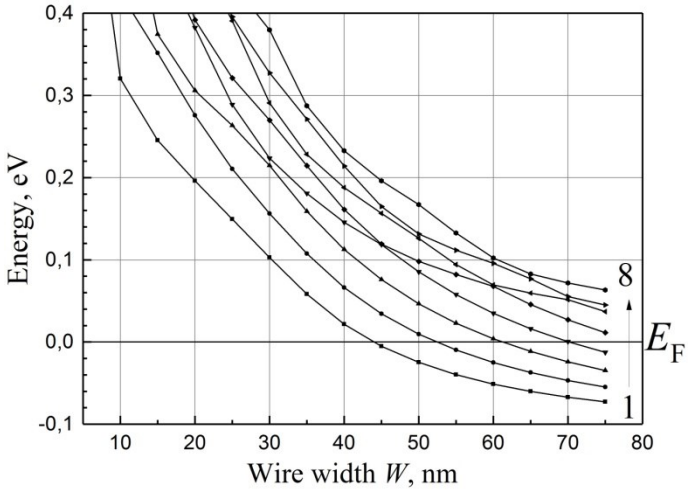


Рис.4 Зависимость положения квазиодномерных подзон в FIN-структурах от ширины W относительно уровня Ферми E_F .

Также проводился анализ распределения электронов в FIN-нанополосах при приложении отрицательного и положительно напряжения к металлическому затвору, окружающему наноструктуры с трех сторон. Пороговое напряжение, при котором концентрация электронов в КЯ близка к нулю, для случая FIN-структур существенно меньше, чем для планарных гетероструктур InGaAs/InAlAs. Пороговое напряжение является функцией ширины нанополосы. Для узких нанополос (менее 45 нм) в канале отсутствуют свободные электроны и необходимо прикладывать положительное смещение для формирования квазиодномерного электронного канала.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ (проект МК-2342.2017.2).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Leong K. M. K. H. et al. 850 GHz Receiver and Transmitter Front-Ends Using InP HEMT //IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. – 2017. – Т. 7. – №. 4. – С. 466-475.
2. Kim D. H., Del Alamo J. A. 30-nm InAs pseudomorphic HEMTs on an InP substrate with a current-gain cutoff frequency of 628 GHz //IEEE Electron Device Letters. – 2008. – Т. 29. – №. 8. – С. 830-833.

3. Ferry D. K. et al. Full-band CMC simulations of terahertz HEMTs //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2008. – Т. 109. – №. 1. – С. 012001.
4. Riel H. et al. III–V compound semiconductor transistors—From planar to nanowire structures //Mrs Bulletin. – 2014. – Т. 39. – №. 8. – С. 668-677.
5. Vardi A., del Alamo J. A. Sub-10-nm fin-width self-aligned InGaAs FinFETs //IEEE Electron Device Letters. – 2016. – Т. 37. – №. 9. – С. 1104-1107.
6. Oxland R. et al. InAs FinFETs With H_{fin} = 20 нм Fabricated Using a Top–Down Etch Process //IEEE Electron Device Letters. – 2016. – Т. 37. – №. 3. – С. 261-264.
7. Djara V. et al. Tri-gate InGaAs-OI junctionless fets with PE-ALD Al2O3 gate dielectric and H2/Ar anneal //Solid-State Electronics. – 2016. – Т. 115. – С. 103-108.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

THE OBSERVATIONS OF AL AND CU-BASED ALLOYS WITH THE AID OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Когтенкова О.А.[1], Страумал Б.Б.[1]
Kogtenkova O.A., Straumal B.B.
[1] *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, koololga@issp.ac.ru*

В результате исследований зернограничных (ЗГ) фазовых переходов на традиционных объемных фазовых диаграммах появляются новые линии, описывающие свойства поликристалла с границами раздела. Такие ЗГ линии на фазовых диаграммах необходимо принимать во внимание – особенно при исследовании свойств материалов с ультра- и нанокристаллическим размером зерен, поскольку традиционные фазовые диаграммы часто не годятся для объяснения формирующейся структуры и особенностей физических свойств поликристаллов. Это связано с существованием ЗГ фазовых переходов, которые оказывают слабое влияние на свойства крупнокристаллических материалов, но критически важны для нанокристаллических, где объемная доля границ зерен и тройных стыков существенно возрастает. Поэтому расположение линий ЗГ фазовых переходов на объемных фазовых диаграммах, необходимо учитывать при разработке режимов термической обработки материалов с ультра- и нанокристаллическим размером зерен, целенаправленно изменяя и задавая их свойства. Это позволит создавать новые материалы, соответствующие требованиям современных технологий.

Целью работы является изучение ЗГ фазовых превращений с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в металлических сплавах на основе алюминия и меди в однофазных областях объемных фазовых диаграмм систем Al–Zn, Al–Mg, Cu–Co, Cu–Ag и Cu–Ni с крупным размером зерен и с ультрамелкозернистой структурой, полученной одним из методов интенсивной пластической деформации – кручением под высоким давлением.

Были проведены калориметрические измерения сплавов до и после кручения под высоким давлением с различной скоростью нагрева 10 и 20 К/мин с помощью дифференциальных сканирующих калориметров TA Instruments Q910 и Q1000.

Во всех изучаемых сплавах на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии в однофазной области (α-раствор) фазовых диаграмм наблюдались небольшие эндотермические пики, свидетельствующие о ЗГ фазовых превращениях и образовании метастабильных фаз. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано, что метастабильные фазы в виде тонких прослоек образуются не только на границах зерен, которых много в ультрамелкозернистых образцах, но также и в объеме в случае крупнокристаллических

образцов. Однако такие фазы трудно идентифицировать из-за их небольшой доли. Наличие дополнительных пиков на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии не только в ультрамелкозернистых образцах, но и в крупнокристаллических образцах, также является косвенным подтверждением существования метастабильных фаз в однофазной области объемных фазовых диаграмм.

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ ОСВЕЩЕННОСТИ И ПРИ ИСКУССТВЕННОМ ОСВЕЩЕНИИ

OPTIMIZATION OF PEROVSKITE SOLAR CELLS STRUCTURE FOR EFFICIENT LIGHT HARVESTING UNDER LOW-LIGHT AND ARTIFICIAL LIGHTING CONDITIONS

Козлов С.С., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Алексеева О.В., Шевалеевский О.И.
Kozlov S.S., Nikolskaia A.B., Vildanova M.F., Alexeeva O.V., Shevaleevskiy O.I.
Россия, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, sergeykozlov1@gmail.com

В последние годы в мире ведется активная разработка и исследование новых типов солнечных элементов (СЭ), которые могли бы конкурировать по своим параметрам с традиционными фотопреобразователями на основе кристаллического кремния (c-Si). Одним из перспективных направлений является разработка перовскитных солнечных элементов (PSC, perovskite solar cells), в которых слой нанокристаллического диоксида титана покрыт слоем светопоглощающих металло-органических галогенидов $CH_3NH_3PbX_3$ (где X = I, Br, Cl). Высокие значения КПД (>20%), полученные для перовскитных СЭ [1], связаны с эффективным поглощением света, а также большой длиной диффузии носителей заряда, что обеспечивает хорошие транспортные характеристики в объеме светопоглощающего материала солнечного элемента.

Известно, что существенным преимуществом PSC (по сравнению с СЭ на основе кристаллического кремния) является возможность работы в условиях низкой освещенности и при рассеянном свете без уменьшения эффективности преобразования. Было показано, что перовскитные солнечные элементы демонстрируют эффективность более 20% в условиях искусственного освещения [2]. Однако, в литературе отсутствуют данные, описывающие возможные варианты увеличения эффективности перовскитных солнечных элементов при работе в условиях низкой освещенности.

В настоящей работе была проведена оптимизация структуры перовскитных солнечных элементов для улучшения их работы в условиях низкой освещенности и при искусственном освещении. В частности, были исследованы как PSC на основе мезоскопических слоев диоксида титана (meso-PSC), так и планарные перовскитные СЭ (planar PSC), в которых мезоскопический слой диоксида титана отсутствовал. Также было исследовано влияние введения дополнительного анти-рекомбинационного слоя сульфида кадмия (CdS) на работу перовскитных СЭ двух указанных выше типов (meso-PSC, planar PSC) в условиях низкой освещенности.

Полученные образцы перовскитных солнечных элементов обладали достаточной высокой стабильность и характеризовались КПД преобразования в стандартных условиях AM1.5 (25 ^{o}C, 1000 Вт/м^2) в пределах 10 – 14%. Были проведены исследования работы СЭ PSC в условиях изменяемой освещенности в диапазоне 10 – 1000 Вт/м^2. Были получены значения фотоэлектрических параметров перовскитных СЭ (I_{SC}, V_{OC}, FF, КПД) в указанных условиях. Было показано, что для планарных перовскитных СЭ в условиях низкой освещенности наблюдаются более высокие значения КПД по сравнению с meso-PSC. Также было показано, что введение дополнительного анти-рекомбинационного слоя CdS толщиной 20-30 нм позволяет увеличить эффективность работы перовскитных СЭ в условиях низкой освещенности.

Применение методов импедансной спектроскопии (EIS) и спада напряжения холостого хода (OCVD) позволило определить времена жизни носителей заряда в исследованных перовскитных солнечных элементах.

Показано, что основным фактором, приводящим к увеличению КПД солнечных элементов типа PSC в условиях низкой освещенности, является увеличение времени жизни носителей заряда.

Исследование работы перовскитных СЭ на основе диоксида титана при искусственном светодиодном освещении (LED 5500K) показало, что в таких условиях КПД планарных перовскитных СЭ может превышать 20%. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования перовскитных СЭ в качестве источников питания для различных маломощных беспроводных устройств внутри помещения (датчики, сенсоры и т.д.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. //Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2015, vol. 23(1), 1-9.
2. Chen C.-Y., Chang J.-H., Chiang K.-M., Lin H.-L., Hsiao S.-Y., Lin H.-W., Perovskite Photovoltaics for Dim-Light Applications //Adv. Funct. Mater., 2015, vol. 25, pp. 7064–7070.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ

PRODUCING NEW MATERIALS FOR X-RAY OPTICS BASED ON COMPOSITES CONTAINING NANOPARTICLES

Козлова Е.В.[1], Шевердяев М.С.[1], Горлевский В.В.[1], Семенов А.А.[1], Волков В.В[2], Лятун И.И.[3], Ершов П.А.[3], Снигирев А.А.[3]

Kozlova E.V., Sheverdyaev M.S., Gorlevsky V.V., Semenov A.A., Волков V.V., Lyatun I.I.[3], Ershov P.A.[3], Snigirev A.A.[3]

[1] *Россия, АО «ВНИИНМ»,* keleva@mail.ru

[2] *Россия, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,* volkicras@mail.ru

[3] *Россия, БФУ имени И. Канта ,* ivan.lyatun@gmail.com

Бериллий (Be) – один из уникальных материалов, широко используемый в различных областях науки и техники, таких как авиа- и ракетостроение, космическая техника и атомная энергетика. Он нашел широкое применение в качестве материала для производства рентгеновской оптики для лабораторных и синхротронных источников: преломляющих рентгеновских линз [1], а также рентгеновских окон и фильтров.

Успешным примером применения бериллия в качестве фильтров рентгеновского излучения может служить разработанный в АО «ВНИИНМ» пористый бериллий, технология получения которого основана на процессе пиролиза гидрида бериллия (BeH_2) протекающим в соответствии с уравнением: $BeH_2 \longrightarrow Be+H_2$ (ΔH= - (18,86±0.05) кДж/моль) [2]. Образующийся в результате пиролиза бериллий имеет пористую металлическую структуру (рисунок 1). Стоит отметить, что внутренняя структура пористого бериллия полидисперсна и размеры пор варьируются от 0.01 мкм до 1 мкм, что подтверждается данными ртутной порометрии (рисунок 2), причем средний размер пор соответствует значению 0.2 мкм.

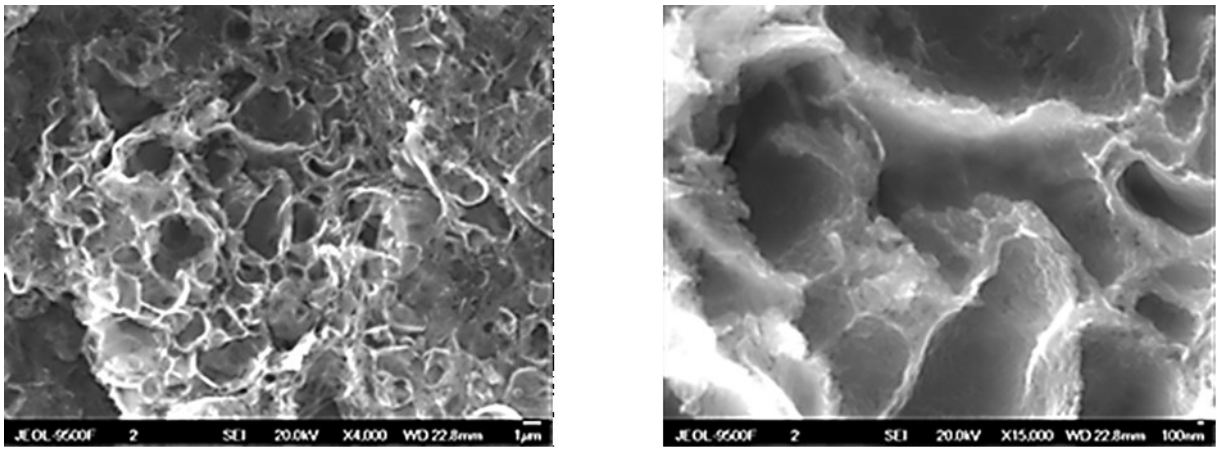


Рис. 1 РЭМ изображения структуры пористого бериллия.

Особенная морфология пористого бериллия, а также его малая величина поглощения рентгеновского излучения, определяют перспективность использования высокопористого бериллия в качестве материала для спекл-суппрессора – устройства, позволяющего устранять спеклы (артефакты, полученные в результате интерференции излучения) при проведении экспериментов на современных когерентных синхротронных источниках.

Возможность использования высокопористого бериллия в качестве материала для спекл-суппресора была исследована ранее. Эта работа проводились группой БФУ им. Канта на синхротронной станции ID06 ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). На рисунке 3 представлены изображения тест-объекта звезды Сименса до и после применения спекл-суппрессора, изготовленного из высокопористого бериллия [3]. В результате многократного рассеивания рентгеновского излучения на пористой структуре такого изделия, удается выравнивать фон изображения, полученного в схеме полнополевой рентгеновской микроскопии.

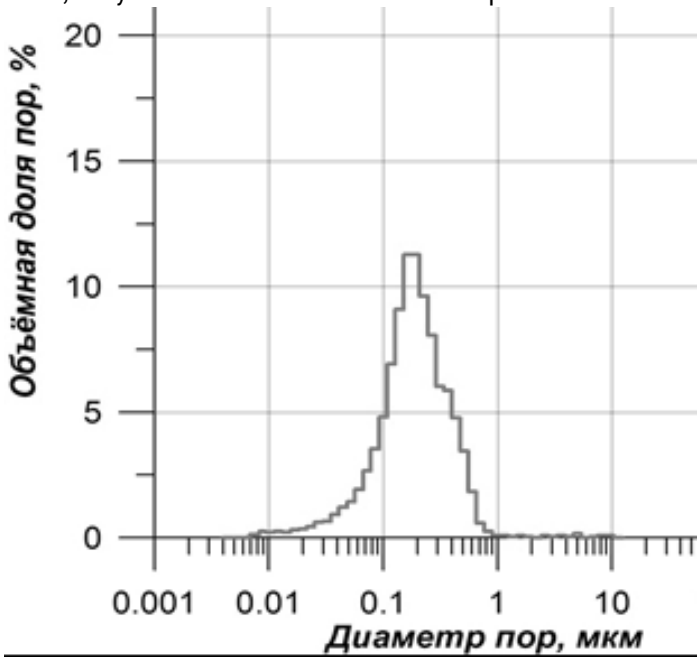


Рис.2 Данные по размеру и распределению пор пористого бериллия, полученные методом ртутной порометрии.

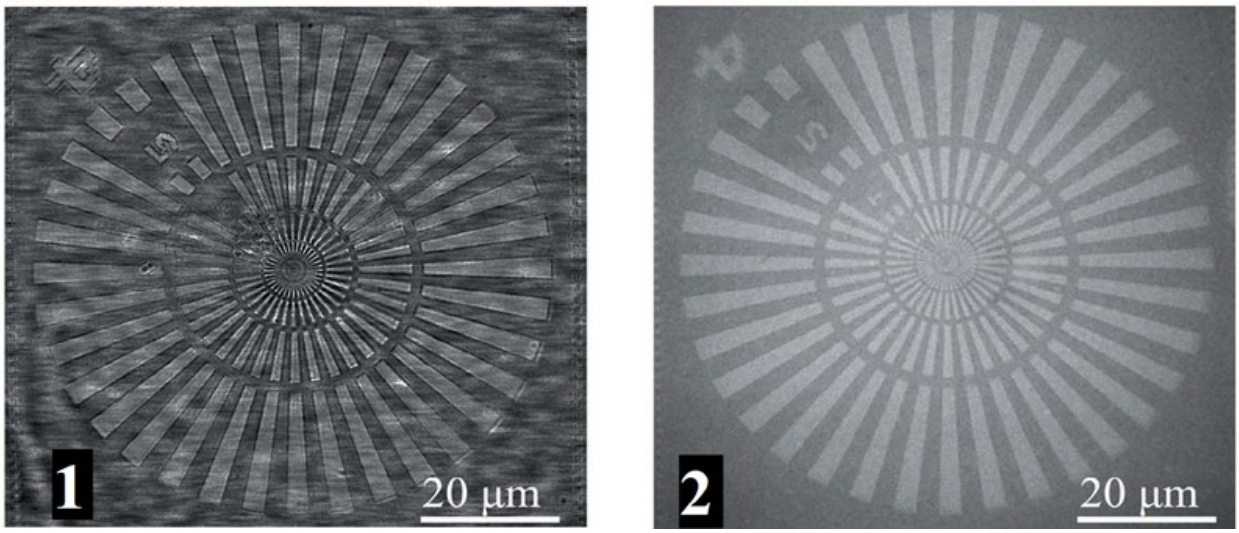


Рис.3 Изображения тест-объекта звезды Сименса до (1) и после (2) применения спекл-суппрессора на основе пористого бериллия [3].

Введение в структуру пористого бериллия наноразмерных частиц позволяет управлять рассеивающей способностью материала за счет увеличения количества неоднородностей, на которых происходит рассеивание. Однако для сохранения эффективности работы устройства необходимо, чтобы вводимые частицы не повышали поглощение рентгеновского излучения материалом. Согласно результатам исследований, в качестве наполнителя пористой бериллиевой матрицы были выбраны наноалмазы, имеющие средний размер частиц около 5 нм [4].

В работе были получены и исследованы композитные материалы на основе бериллия с различным содержанием наноалмазов [5]. На рисунке 4 представлены кривые рассеяния рентгеновского излучения от композитных образцов с различным содержанием наноалмазной фазы, образца пористого бериллия без включения наноалмазов и чистого алмазного порошка.

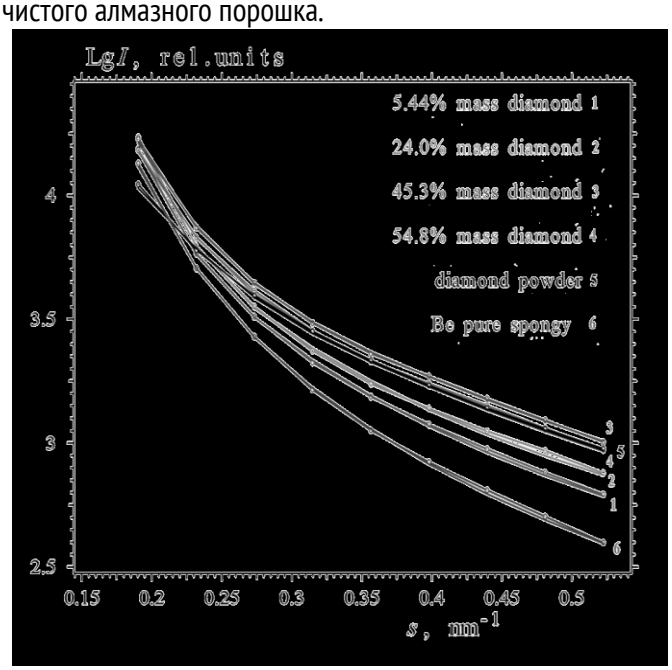


Рис.4 Интенсивность рассеяния излучения от композитных образцов (1-4), наноалмазного порошка (5) и пористого бериллия без добавления наноалмаов (6).

На основании полученных данных установлено, что композиционный материал на основе пористого бериллия с наноалмазным напоненнием дает большую интенсивность рассеяния, чем эти же материалы по отдельности, при этом наибольший рассеивающий эффект показывают образцы с содержанием наноалмазов от

45 до 55 % масс. По итогам исследования можно предположить, что применение композита на основе пористого бериллия и наноалмазного порошка позволит создать более эффективный материал для спекл-суппрессора и других рентгенооптических приложений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lengeler, B., Schroer, C. G., Kuhlmann, M., Benner, B., Günzler, T. F., Kurapova, O., ... & Snigireva, I. (2004, May). Beryllium parabolic refractive x-ray lenses. In AIP conference proceedings (Vol. 705, No. 1, pp. 748-751). AIP.
2. Маркушкин Ю.Е., Солонин М.И., Горлевский В.В., Горохов В.А., Давыдов Д.А., Николаев Г.Н. Способ получения изделий из пористого бериллия. // Патент России № 2106931, 1998, МКИ В 22 F 3/14, Заявка № 96124796/2 от 31.12.96.
3. Goikhman, A., Lyatun, I., Ershov, P., Snigireva, I., Wojda, P., Gorlevsky, V., ... & Snigirev, A. (2015). Highly porous nanoberyllium for X-ray beam speckle suppression. Journal of synchrotron radiation, 22(3), 796-800. doi.org/10.1107/S1600577515003628
4. Сакович Г.В. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение [Текст] / Г.В. Сакович, А.С. Жарков, Е.А. Петров // Наука и технологии в промышленности. – 2011. – № 4. – С. 53-61.
5. E. V. Kozlova, V. V. Gorlevsky, A. A. Semenov, V. V. Volkov, A. S. Kozlova, I. I. Lyatun, P. A. Ershov, and A. A. Snigirev, (2017), "The small-angle X-ray scattering investigation of advanced beryllium materials" in 15th International School-Conference "New materials – Materials of innovative energy: development, characterization methods and application", KnE Materials Science, pages 44–50. DOI 10.18502/kms.v4i1.2126

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON THE CHANGE OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF NANOTUBES BASED ON NICKEL

Козловский А.Л.

Kozlovskiy A.L.

Астанинский филиал Института ядерной физики Министерства Энергетики Республики Казахстан, Астана, Казахстан

Важным требованием к наноструктурным материалам и устройствам на их основе является увеличение эксплуатационных характеристик, химическая и термическая стабильность и устойчивость к внешним воздействия, что оказывает большую роль на срок эксплуатации наноструктурных материалов. В связи с чем, одной из важных задач при изучении наноструктурных материалов является исследование эволюции физико-химических свойств, коррозионной устойчивости и процессов деградации структуры наноматериалов в результате направленной модификации путем термической обработки, облучения ионизирующим излучением и т.д. [1-5].

Синтез Ni нанотрубок проводился методом электрохимического осаждения в порах шаблонных матриц на основе полиэтилентерефталата типа Hostaphan® производства фирмы «Mitsubishi Polyester Film» (Германия) толщиной 12 мкм с плотностью пор 4×10^7 $см^{-2}$ при диаметрах 400 нм. Электрохимическое осаждение проводилось в потенциостатическом режиме при разности потенциалов в интервале от 1.25В до 2.0В с шагос 0.25 В с использованием электролита: $NiSO_4\times6H_2O$ (100 г/л), H_3BO_3 (45 г/л), $C_6H_8O_6$ (1.5 г/л) при температуре электролита 25°С. Катодом при осаждении служил слой золота толщиной 10 нм, нанесенный на одну из сторон полимерного шаблона методом магнетронного напыления в вакууме. При такой толщине слоя Au поры

оставались открытыми и рост наноструктур начинался в местах контакта золота с электролитом. Процесс осаждения контролировался хроноамперометрически с использованием мультиметра Agilent 34410A.

Исследование структурных характеристик и элементного состава, полученных наноструктур до и после облучения проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения CuKα. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение BrukerAXSDIFFRAC.EVAv.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Облучение нанотрубок, проводилось на ускорителе тяжелых ионов «ДЦ-60» Астанинского филиала Института Ядерной Физики. В качестве бомбардирующих пучков использовались ионы Fe^{7+} с энергий 90 МэВ с флюенсом в интервале от 1×10^{9} до 5×10^{11} $см^{-2}$. Для определения длины пробега ионов, а также энергетических потерь на электронах и ядрах исследуемых НС поводилось моделирование с использованием программного комплекса «SRIM 2013 Pro».

Природа взаимодействия налетающих ионов с материалом мишени связана с нарушением атомной структуры, которое вызвано потерей энергии ионами в результате упругих и неупругих соударений с атомами мишени. При этом степень радиационных повреждений напрямую зависит от условий облучения (флюенс, температура облучения) и типа налетающих ионов. При облучении в кристаллической структуре материала мишени могут образоваться неравновесные дефекты и аморфные включения которые могут оказать существенное влияние на свойства материала. На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов облученных ионами Fe^{7+} с энергией 1.6 МэВ/нукл.

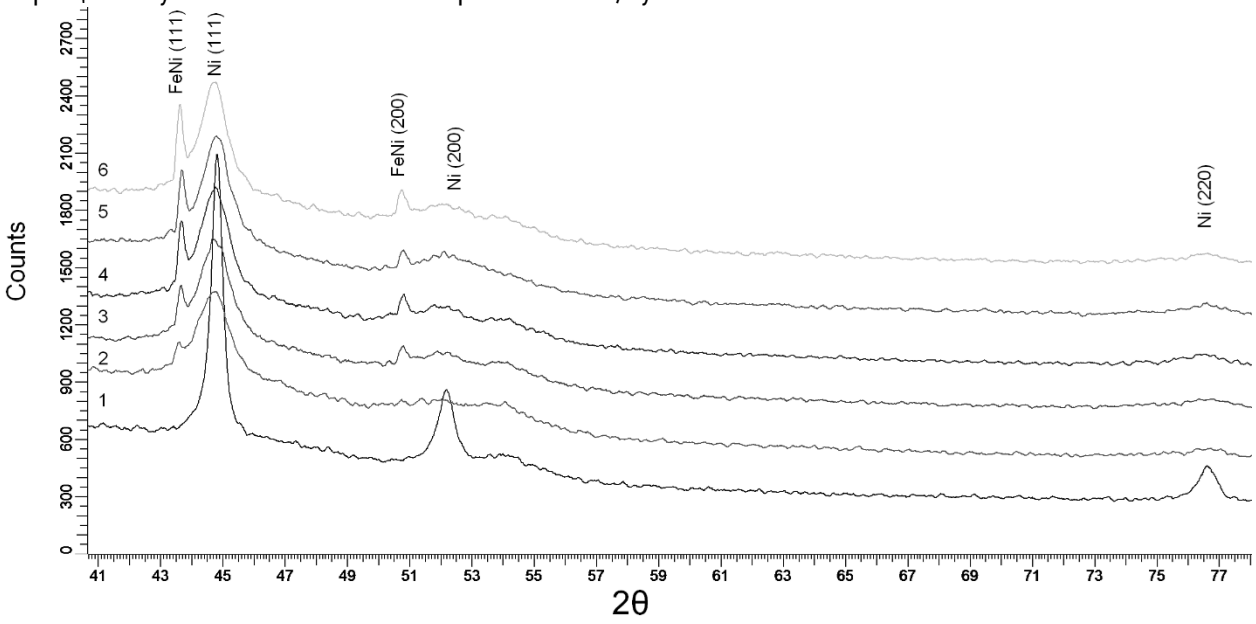


Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов до и после облучения: 1) исходный; 2) 10^{9} $см^{-2}$; 3) 10^{10} $см^{-2}$; 4) 5×10^{10} $см^{-2}$; 5) 10^{11} $см^{-2}$; 6) 5×10^{11} $см^{-2}$.

Анализ представленных данных на дифрактограммах позволил определить, что исследуемые образцы представляют собой поликристаллические структуры с кубического типа решеткой пространственной сингонии Fm-3m(225). В процессе облучения наблюдается изменение интенсивности пиков и небольшое смещение дифракционных максимумов, что обусловлено изменением концентрации дефектов и вакансий в кристаллической структуре. При этом увеличение дозы выше 10^{10} $см^{-2}$ приводит к формированию в структуре дополнительных пиков характерных для фазы сплава FeNi моноклинного типа, пространственной группы

P1m1(6). На рисунке 2 представлен график зависимости изменения фазового состава определенного методом рентгенофазового анализа, путем сравнения площадей пиков и их сравнению.

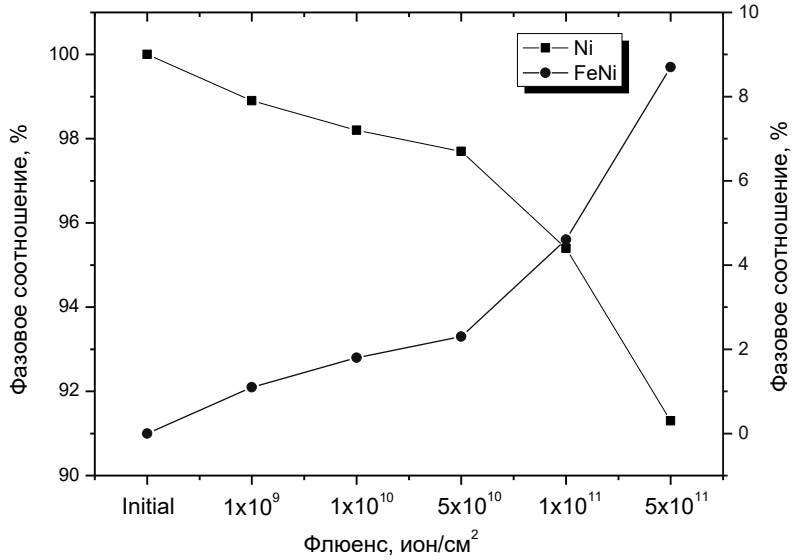


Рис. 2 График зависимости изменения фазового состава от дозы облучения.

Как видно из представленных данных, формирование фазы FeNi в малом содержании не превышающим 2 процента начинается при флюенсе 10^9 $см^{-2}$, при этом увеличение дозы облучения выше 10^{11} $см^{-2}$ приводит к резкому возрастанию содержания фазы FeNi, что может быть обусловлено имплантацией ионов железа в кристаллическую структуру нанотрубок.

Аппроксимация линий на рентгеновских дифрактограммах необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта позволила определить ширину зарегистрированных линий FWHM, необходимую для характеризации совершенства кристаллической структуры и оценки влияния облучения на степень кристалличности. Результаты представлены на рисунке 3.

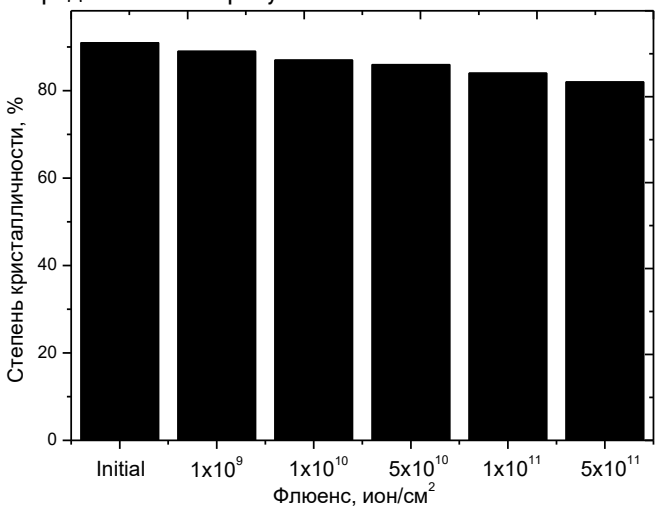


Рис. 3 Диаграмма зависимости изменения степени кристалличности от дозы облучения.

Незначительное снижение степени кристалличности образцов в результате облучения может быть обусловлено увеличением концентрации дефектов в структуре и последующему образованию каскадов дефектов, способных привести к формированию областей разупорядоченности в кристаллической структуре.

Таким образом, в ходе исследования установлено влияние облучения ионами Fe^{7+} с энергией 1.6 МэВ/нукл на структурные свойства Ni нанотрубок. Изменение основных кристаллографических характеристик, а также

снижение величины критерия Гриффитса в результате облучения тяжелыми ионами Fe^{7+} обусловлено появлением в структуре новой фазы FeNi, характерной для имплантации ионов железа в кристаллическую структуру нанотрубок. Снижение подвижности зерен в процессе облучения обусловлено формированием дополнительных дефектов в структуре, которые образуют дополнительные препятствия миграции, а большая концентрация вакансий приводит к образованию дивакансий и областей разупорядоченности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Andrievski R. A. Review of thermal stability of nanomaterials //Journal of materials science. – 2014. – Vol. 49. – №. 4. – P. 1449-1460.
2. Darling K. A. et al. Mitigating grain growth in binary nanocrystalline alloys through solute selection based on thermodynamic stability maps //Computational Materials Science. – 2014. – Vol. 84. – P. 255-266.
3. Murdoch H. A., Schuh C. A. Stability of binary nanocrystalline alloys against grain growth and phase separation //Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – №. 6. – P. 2121-2132.
4. Андриевский Р. А. Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов //Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – №. 4. – С. 365-375.
5. Koch C. C. et al. High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: thermodynamic versus kinetic strategies //Journal of Materials Research. – 2013. – Vol. 28. – №. 13. – P. 1785-1791.

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Комяк А.И., Зажогин А.П., Вилейшикова Н.П.

Komyak A.I., Zajogin A.P., Vileishikova E.V.

Белорусский государственный университет, Минск, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Ураноксидные катализаторы сохраняют высокую активность в присутствии примесей сернистых соединений и паров воды, при этом обладают повышенной термической стабильностью. Анализ литературных источников позволяет заключить, что большое число химических процессов эффективно протекает с участием катализаторов на основе оксидов урана. Благодаря возможности синтезировать смешанные многокомпонентные ураноксидные катализаторы, их успешно применяют в промышленных процессах окисления. При этом известно, что внедрение лучших по характеристикам катализаторов на порядок, а то и более, эффективнее других технических усовершенствований. Так, в работе [1] показано, что с повышением температуры термообработки до 1000 ^{0}C активный компонент катализатора U/Al_2O_3 переходит в нанодисперсное состояние, что приводит к значительному увеличению его каталитической активности в реакциях окисления. Поэтому получение урановых катализаторов в виде пленок оксидов урана на твердом носителе весьма перспективно.

Целью настоящей работы является изучение возможности получения оксидов урана переменной валентности на поверхности оксидированного алюминия. Для получения высокореакционных оксидов урана на поверхности оксида алюминия использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляли излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd^{3+} (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Фокусное расстояние объектива 104 мм. Для уменьшения плотности энергии мишень располагали на расстоянии 109 мм, временной интервал между сдвоенными импульсами 8 мкс.

Изображения поверхности оксидированного алюминия с нанесенной пленкой пероксида урана (а) и обработанные сдвоенными лазерными импульсами участки поверхности, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4, приведены на рис. 1 (увеличение в 300 раз).

а  *б*  *в* 

Рис.1 Изображение поверхности оксидированного алюминия: а – с осажденным пероксидом урана; б –10 импульсов по 10 мДж; в – 10 импульсов по 24 мДж.

Поскольку получаемые продукты адсорбированы на поверхности пор оксидированного алюминия, не удается применить прямые оптические методы определения оксидов урана. Используемый нами при проведении исследований лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр позволяет дать полуколичественную оценку содержания урана в порах.

К достоинствам импульсного лазерного образования развитой поверхности сдвоенными импульсами как метода получения катализаторов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста нанокристаллических структур.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

6. Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В. и др. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана // Кинет. катал. 2007.Т.48, № 4 С. 544-553

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОГИБРИДОВ BN/AG
FABRICATION AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF BN/AG NANOHYBRIDS

Конопацкий А.С., Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Штанский Д.В.

Konopatsky A.S., Kovalskii A.M., Matveev A.T., Shtansky D.V.

Россия, НИТУ «МИСиС», konopatskiy@misis.ru

Наногибридные материалы открывают новые возможности для решения многих современных научно-технических задач. Одним из наиболее перспективных материалов в качестве основы новых гибридных наноматериалов является гексагональный нитрид бора (h-BN). Это связано с уникальной комбинацией его химических и механический свойств: высокой прочности, химической инертности, устойчивости к окислению при повышенных температурах, а также высокой термической стабильности [1-3]. Область применения наногибридных материалов на основе h-BN довольно широка и включает в себя такие направления как: разработка новых видов катализаторов, фотокатализаторов, фотодетекторов, носителей антибактериальных агентов и лекарственных препаратов, элементов микроэлектроники, авиационной и космической техники. Возможность применения h-BN в той или иной области во многом зависит от остальных компонентов, входящих в состав гетерогенных наногибридных материалов [4-7].

Целью данной работы является изучение особенностей структуры наногибридных материалов BN/Ag, полученных в ходе химического разложения солей под воздействием ультрафиолетового облучения.

Порошок h-BN подвергался предварительному высокотемпературному отжигу в вакууме и последующему низкотемпературному кратковременному отжиг на воздухе с целью формирования определенного количества оксида на поверхности нитрида бора (режим 1). В качестве образца сравнения использовался порошок h-BN без дополнительной обработки (режим 2). Порошок наноразмерного h-BN диспергировали в среде низкомолекулярного полиэтиленгликоля путем ультразвуковой обработки. Далее

добавляли порошок $AgNO_3$ и суспензию оставляли под воздействием ультрафиолетового облучения (длина волны λ = 185 нм) в течение 30 мин в условиях постоянного перемешивания. Полученную суспензию центрифугировали, а осадок промывали несколько раз в дистиллированной воде и просушивали. Полученные таким образом наногибридные материалы, далее обозначенные как Ag/BN_1 и Ag/BN_2 (в зависимости от режима обработки порошка BN), изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФС).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии приведены на рисунке 1.

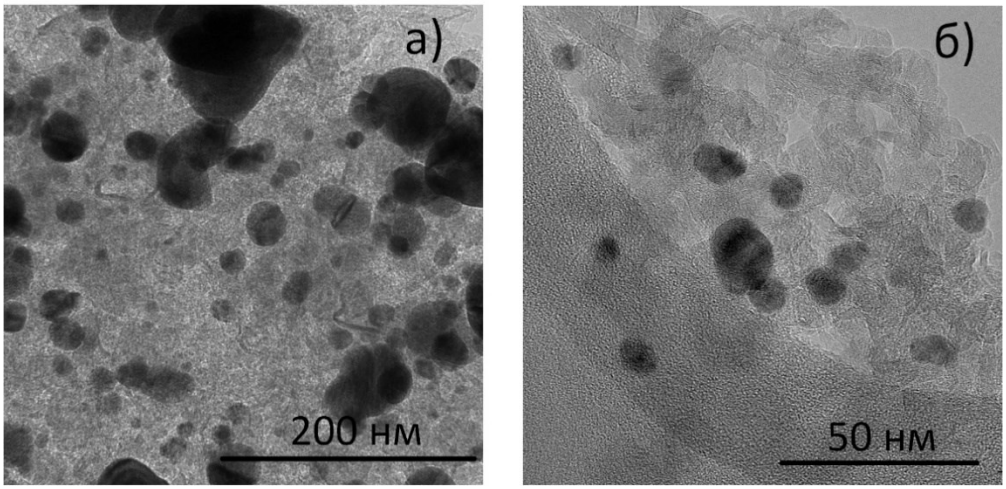


Рис. 1 Электронно-микроскопические изображения структуры наногибридов: а) Ag/BN_2 и б) Ag/BN_1.

Размер частиц серебра на поверхности наногибридов Ag/BN сильно зависел от предварительной термообработки частиц BN. В случае режима 2, в образце Ag/BN_2 наблюдался сильный разброс наночастиц серебра по размерам (рис. 1а). Размер отдельных частиц превышал 100 нм. В то же время, распределение наночастиц серебра по размерам в образце Ag/BN_1 было более однородным и размер частиц, как правило, не превышал 10 нм (рис. 1б).

На рисунке 2 приведено электронно-микроскопическое изображение и соответствующие ему карты распределения элементов для образца BN/Ag_1.

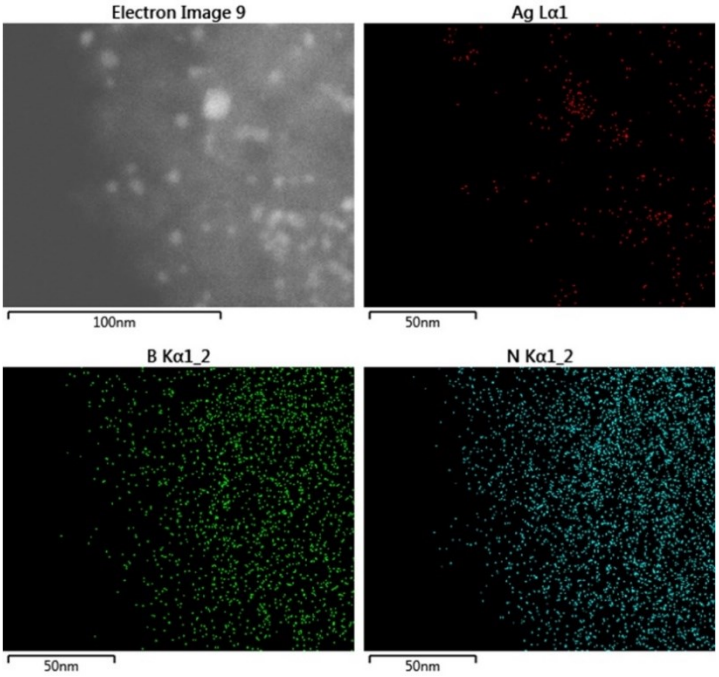


Рис. 2 Электронно-микроскопическое изображение структуры образца Ag/BN_1 и соответствующие ему карты распределения элементов.

Полученные карты распределения элементов свидетельствуют о том, что наночастицы серебра распределены достаточно однородно по поверхности частиц BN.

Химическое состояние наночастиц Ag на поверхности частиц BN было изучено методом РФС. Полученные спектры приведены на рисунке 3.

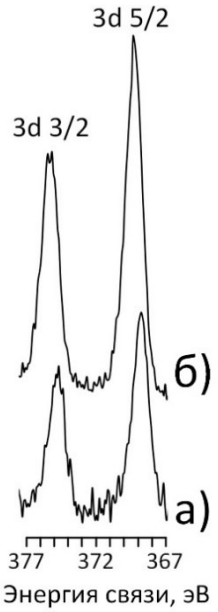


Рис. 3 РФС спектры наногибридов а) Ag/BN_1 и б) Ag/BN_2.

Наблюдаемые пики при энергиях связи 369,2 и 368,8 эВ свидетельствуют о наличии металлического серебра на поверхности частиц BN без следов окисления. Заметный сдвиг в сторону больших значений энергии связи у образца Ag/BN_1 связан с малым размером частиц Ag. Известно, что при уменьшении размера

металлических частицах ниже некоторого критического размера наблюдается нарушение координации атомной структуры, что проявляется в смещении положений максимумов энергии связи [8].

Таким образом, методом химического разложения солей под воздействием ультрафиолетового облучения получены наногибридные материалы Ag/BN. Изучено влияние предварительной термической обработки частиц BN на размер и распределение наночастиц Ag, а также проанализировано химическое состояние наночастиц Ag на поверхности гетерогенных наноструктур Ag/BN.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-58-53034 ГФЕН_а «Фотодетекторы дальнего УФ излучения на основе BN наногетероструктур типа ядро-оболочка и квантовых точек»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. F. F. Xu, Y. Bando, D. Golberg, M. Hasegawa, and M. Mitome, “Phases and crystallization of encapsulated cobalt nanorods inside BN nanotubes,” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 3, pp. 601–606, 2004.
2. A. Pakdel, Y. Bando, and D. Golberg, “Nano boron nitride flatland,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 3, pp. 934–959, 2014.
3. Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, and D. Golberg, “Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 14, pp. 3989–4012, 2016.
4. Harley-Trochimczyk *et al.*, “Platinum Nanoparticle Loading of Boron Nitride Aerogel and Its Use as a Novel Material for Low-Power Catalytic Gas Sensing,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 3, pp. 433–439, 2016.
5. D. Fan *et al.*, “Cobalt nickel nanoparticles encapsulated within hexagonal boron nitride as stable, catalytic dehydrogenation nanoreactor,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11312–11320, 2017.
6. G. Elumalai, H. Noguchi, H. C. Dinh, and K. Uosaki, “An efficient electrocatalyst for oxygen reduction to water - boron nitride nanosheets decorated with small gold nanoparticles (~5nm) of narrow size distribution on gold substrate,” *J. Electroanal. Chem.*, no. June, pp. 1–7, 2017.
7. C. Huang, Q. Liu, W. Fan, and X. Qiu, “Boron nitride encapsulated copper nanoparticles: A facile one-step synthesis and their effect on thermal decomposition of ammonium perchlorate,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. July, pp. 1–11, 2015.
8. P. Luches, F. Pagliuca, S. Valeri, F. Illas, G. Preda, and G. Pacchioni, “Nature of Ag islands and nanoparticles on the CeO 2(111) surface,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 1122–1132, 2012.

ОЦЕНКА СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «АНТИГЕН–АНТИТЕЛО» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИСТИРОЛОВЫХ МИКРОСФЕР МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЛОВУШКИ

EVALUATION OF THE INTERACTION FORCE IN THE SYSTEM “ANTIGEN–ANTIBODY” WITH USE OF POLYSTYRENE BEADS BY THE OPTICAL TRAP

Конышев И.В. [1,2], Ананченко, Б.А. [1], Бывалов А.А. [1,2]

PhD Konyshev I.V., [1,2], Ananchenko B.A. [1], Doctor of Sciences, Prof. Byvalov. A.A. [1,2]

[1]Россия, Вятский государственный университет, konyshevil@yandex.ru, forestgu@rambler.ru

[2]Россия, Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, byvalov@nextmail.ru

Взаимодействие в системе «антиген – антитело» является ключевым во многих биологических процессах, сопряжённых с развитием активного иммунного ответа в ответ на проникновение в организм возбудителя. Учитывая, что сила такого взаимодействия крайне мала и лежит в диапазоне от единиц до нескольких тысяч пиконьютон, для её характеристики требуется применение высокоточных микромеханических устройств. В настоящее время с этой целью широко применяются атомно-силовая микроскопия и оптический пинцет.

По данным литературы, принцип оптической ловушки был использован для оценки сил взаимодействия между HBs-антигеном вируса гепатита В и антителами к нему [1], антигеном Льюиса и поверхностным белком Helicobacter pylori [2], белком А Staphylococcus aureus и IgG [3]; в ряде других подобных исследований вместо оптической ловушки использовали атомно-силовую микроскопию [4–7].

Целью настоящего исследования было определение силы взаимодействия полистироловых микросфер, сенсибилизированных препаратом липополисахарида (ЛПС) наружной мембраны патогенного для человека вида бактерий - Yersinia pseudotuberculosis, с моноклональными антителами (МКАт) к ЛПС, связанными с поверхностью горизонтальной стеклянной подложки.

Функционализация стеклянной подложки антителами. Препараты иммуноглобулинов выделяли из асцитных жидкостей, содержащих МКАт к О-боковым цепям ЛПС бактерий Yersinia pseudotuberculosis 1b (далее обозначены «МКАт2») и к белковому эпитопу наружной мембраны данного микроорганизма (далее обозначены «МКАт7» – отрицательный контроль) [8].

Поверхность дна чашек «Fluorodish» функционализировали препаратами антител на основе метода аминомодификации [9] с незначительными изменениями. Препараты антител МКАт2 и МКАт7 (отрицательный контроль) в концентрации ~3 мг/ мл предварительно центрифугировали при 15000 g в течение 30 мин, после чего супернатанты переносили в чистые пробирки. Чашки «Fluorodish» (Tokio Boecke, Япония) диаметром 35 мм со стеклянным дном выдерживали в течение 1.5 ч в атмосфере чистого аргона в парах триэтиламина (Реахим, Россия) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES, Sigma Aldrich, США) (объёмное соотношение двух последних компонентов 1:3). По окончании инкубации на поверхность стекла чашек наносили последовательно 30 мкл 0.46%-ного раствора N-гидроксисукцинимида (Sigma Aldrich, США) в фосфатном буферном растворе (ФБР, pH = 7.2–7.5), затем 900 мкл ФБР, 0.6 мкл неразведённого N-(3-диметиламинопропил)–N'–этилкарбодиимида (Sigma Aldrich, США) и 100 мкл цельных и разведённых (1:1000 и 1:1000000) препаратов МКАт2 или МКАт7.

В качестве дополнительных контролей использовали чашки с нанесённым препаратом бычьего сывороточного альбумина (БСА), а также чашки, обработанные только APTES. Степень сорбции антител на поверхности стекла чашек контролировали с помощью твердофазного иммуноферментного анализа (ИФА) [10].

Функционализация микросфер препаратом ЛПС. ЛПС выделяли из биомассы клеток бактерий Y. pseudotuberculosis, выращенных при + 10 °С (далее – «ЛПС-10») водно-фенольным методом по Вестфалю [11]. Перед функционализацией полистироловых микросфер препарат ЛПС центрифугировали при 13000 g в течение 20 мин для освобождения от крупномолекулярных комплексов. Отбирали супернатант, содержащий ~1 мг/ мл ЛПС, переносили его в чистую пробирку, смешивали с суспензией полистироловых микросфер (d = 1 мкм) (Polysciences Inc., США) в концентрации 2.5% (w/v) в объёмном соотношении 2:1 и инкубировали 1 ч на термошейкере (+37 ºС, 290 об./мин). После центрифугирования (13000 g, 20 мин) осадок ресуспендировали в 1%-ном растворе БСА в ФБР с добавлением 0.05% твина-20 и вновь инкубировали на термошейкере в течение 1 ч (+37 ºС, 290 об./мин). Осадок, полученный после повторного центрифугирования, однократно отмывали в ФБР и ресуспендировали в ФБР с 0.01% натрия азида до конечной концентрации микросфер ~ 0.25% (вес/объём).

Условия проведения всех экспериментов с использованием лазерного пинцета были одинаковы [12]:

а) первоначальное расстояние между микросферой и поверхностью стеклянной подложки определялось визуально и составляло 2–3 мкм;

б) направление подведения и отведения – вертикальное;

в) шаг подведения пьезостолика при ручном режиме – 50 нм;

г) скорость подведения – 2–3 шага в секунду;

д) время задержки пьезостолика после контакта объектов– 1 секунда;

е) скорость отведения пьезостолика – 3 шага пьезостолика по 50 нм в секунду;

ж) частота оцифровки сигнала квадрантного фотодетектора – 1000 Гц.

По данным ИФА был подтверждён факт функционализации поверхности стекла чашек соответствующими антителами. Так, в паре «МКАт2» – «МКАт7» величина OD_{492} составила: для цельных препаратов – 1.379 ± 0.382 и 1.358 ± 0.490 ед. опт. плотн., для препаратов в разведении 1:1000 – 0.564 ± 0.081 и 0.568 ± 0.041, в разведении 1:1000000 – 0.436 ± 0.216 и 0.372 ± 0.115, соответственно. Значения OD_{492} для чашки, обработанной APTES, и для чашки с сорбированным БСА лежали в пределах фоновых значений.

Выявлены достоверные различия в средних силах отрыва микросфер от поверхностей, функционализированных «МКАт2» и «МКАт7», для цельных препаратов и препаратов в разведении 1:1000. Средние силы отрыва микросфер от поверхностей «БСА» и «APTES» практически не различались и лежали в узком диапазоне значений – от 27.5 до 32.0 пН. При использовании различных концентраций МКАт7 значительных изменений сил не выявлено (Таблица 1).

Таблица 1. Средние силы отрыва микросфер от поверхности функционализированных стёкол

Сенситин чашек	*Сила разрыва связи (пН) для сенситина …*		
	неразведённого	*в разведении 1:1000*	*в разведении 1:1000000*
МКАт2	*50.12 ± 30.22 (n = 673)**	*54.48 ± 31.80 (n = 687)**	*34.22 ± 23.03 (n = 520)*
МКАт7	*30.10 ± 20.47 (n = 820)*	*31.77 ± 20.80 (n = 478)*	*28.75 ± 18.80 (n = 514)*
БСА	*31.85 ± 19.06 (n = 422)*		
APTES	*27.51 ± 20.13 (n = 320)*		

Примечания: * – различия между МКАт2 и МКАт7 в соответствующем разведении достоверны для p = 0.99

Помимо определения средней силы отрыва, первичные данные анализировали также с использованием пакета MatLab2014 путём построения кривых, аппроксимирующих гистограммы распределения силы отрыва с использованием функции kernel density estimation (*kde*). На рис. 1 приведены указанные аппроксимирующие кривые для МКАт2, из которых видно, что, несмотря на различия в средних силах отрыва, кривые для цельного препарата антител и разведённого в 1000 раз, в целом, близки, за исключением высокоамплитудного участка (95-120 пН). В разведении 1:1000000 отрывы силой более 100 пН практически не встречаются (Рис. 1).

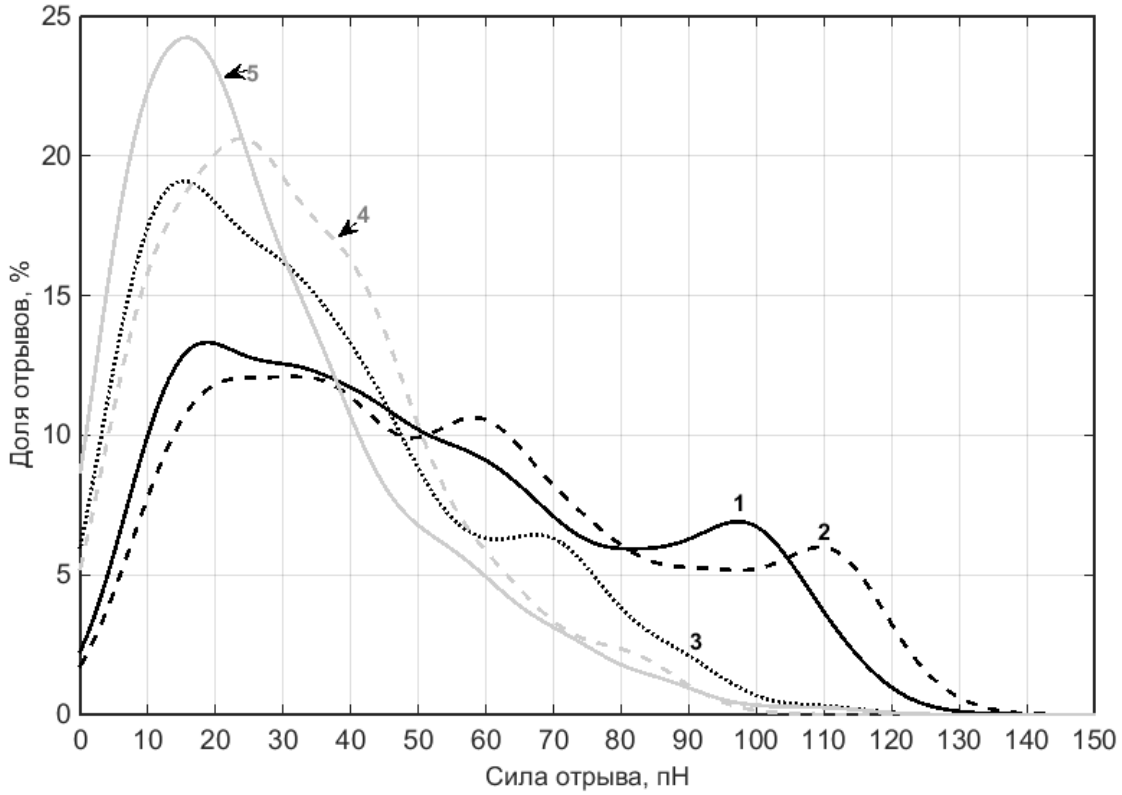


Рис. 1 Аппроксимация гистограмм распределения сил отрыва микросфер, покрытых ЛПС-10, от поверхностей, функционализированных МКАт2 (1 – цельный препарат, 2 – 1:1000, 3 – 1:1000000), 4 – БСА, 5 – APTES.

Для антител МКАт7 характер кривых для трёх разведений практически не изменялся и был сопоставим с аппроксимирующими кривыми, описывающими контрольные группы «БСА» и «APTES» (Рис. 2).

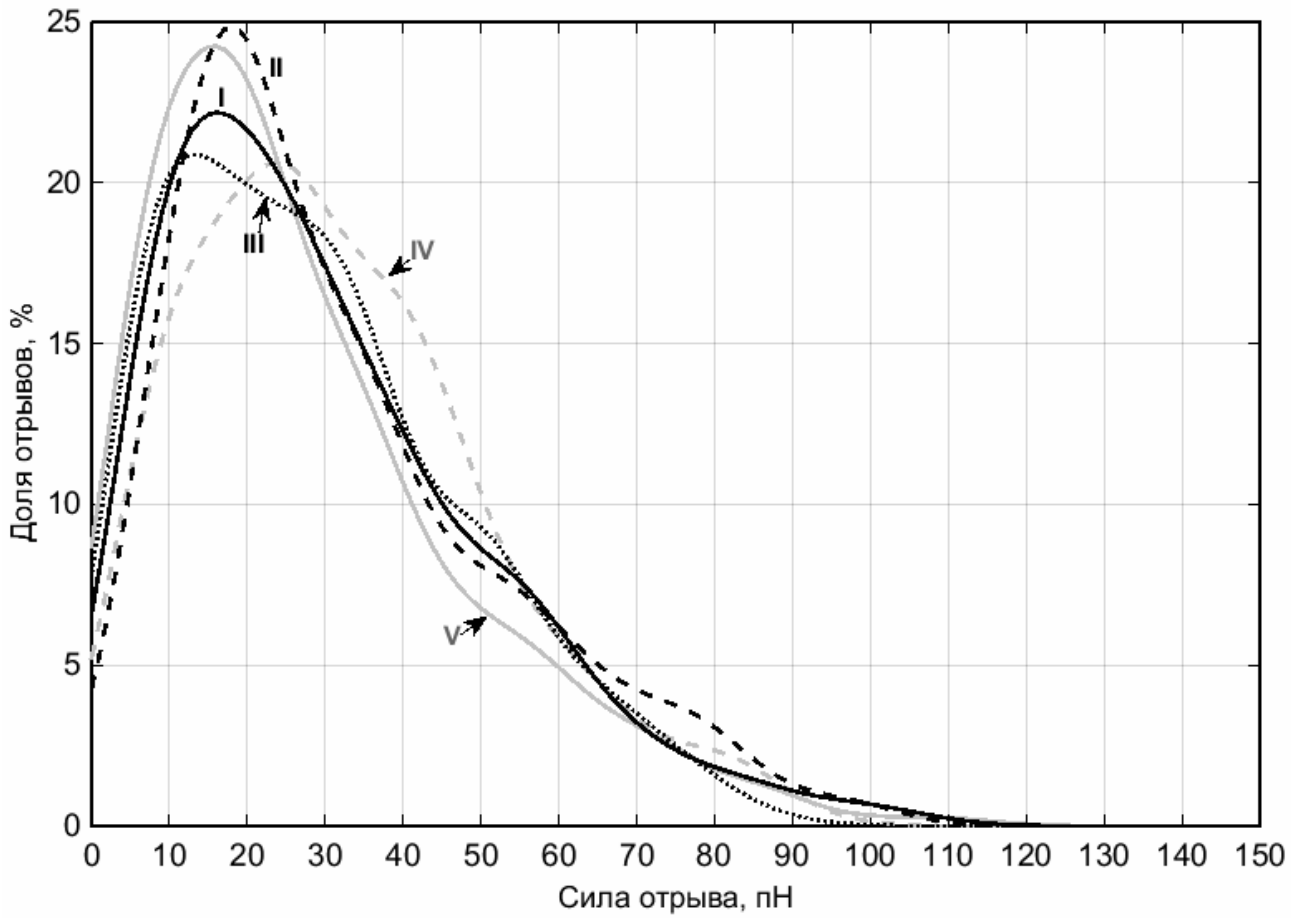


Рис. 2 Аппроксимация гистограмм распределения сил отрыва микросфер, покрытых ЛПС-10, от поверхностей, функционализированных МКАт2 (I – цельный препарат, II – 1:1000, III – 1:1000000), IV – БСА, V – APTES.

Сравнение кривых для цельных препаратов двух иммуноглобулинов позволяет выявить принципиально различный характер взаимодействия сенсибилизированных ЛПС-10 микросфер со специфическими (МКАт2) и гетерологичными (МКАт7) антителами. Так, на кривой «МКАт2» выявляются два характерных участка – относительно малопологий (диапазон 20 – 70 пН) и пик в диапазоне 95–100 пН». Последний сохраняется, смещаясь вправо с пиком в районе 110 пН, при разведении целевого препарата в 1000 раз, но исчезает в разведении 1:1000000. В случае использования МКАт7 (во всех трёх разведениях) наличие высокоамплитудного пика не фиксировали. Указанное обстоятельство позволяет утверждать, что появление данного пика может быть связано с индикацией специфических взаимодействий в системе «ЛПС-10 – МКАт2».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhou Z.L., Tang, Ngan A.H., Dong Z.N., Wu Y.S.. Hepatitis B surface antigen-antibody interactions studied by optical tweezers // IET Nanobiotechnol, 2012, V. 6. P. 9–15.
2. Björnham O., Fällman E., Axner O., Ohlsson J., Nilsson U.J., Borén T., Schedin S. Measurements of the binding force between the Helicobacter pylori adhesin BabA and the Lewis b blood group antigen using optical tweezers // J Biomed Opt, 2005, V. 10. e44024.
3. Salomo M., Keyser U.F., Struhalla M., Kremer F. Optical tweezers to study single protein A/immunoglobulin G interactions at varying conditions // Eur Biophys J, 2008, V. 37. P. 927–934.
4. Ros R., Schwesinger F., Anselmetti D., Kubon M., Schäfer R., Plückthun A., Tiefenauer L. Antigen binding forces of individually addressed single-chain Fv antibody molecules // Proc Natl Acad Sci U S A, 1998, V. 95. P. 7402–7405.

5. Hinterdorfer P., Baumgartner W., Gruber H.J., Schilcher K., Schindler H. Detection and localization of individual antibody-antigen recognition events by atomic force microscopy // Proc Natl Acad Sci U S A, 1996, V. 93. P. 3477–3481.
6. Allen S., Chen X., Davies J., Davies M.C., Dawkes A.C., Edwards J.C., Roberts C.J., Tendler S.J., Williams P.M. Detection of antigen-antibody binding events with the atomic force microscope // Biochemistry, 1997, V. 36. P. 7457–7463.
7. Dammer U., Hegner M., Anselmetti D., Wagner P., Dreier M., Huber W., Güntherodt H.J. Specific antigen/antibody interactions measured by force microscopy // Biophys J, 1996, V. 70. P. 2437–2441.
8. Кеннет Р.Г. Моноклональные антитела / Р.Г. Кеннет, Т. Дж. Мак-Керн, К.Б. Бехтол. – М.: Медицина, 1983. – 416 с.
9. Лиманская Л.А., Лиманский А.П. Компактизация единичных молекул суперспиральной ДНК, адсорбированных на аминослюде // Биоорганическая химия, 2006, том 32. № 5. С. 1–17.
10. Byvalov A.A., Dudina L.G., Litvinets S.G., Novikova O.D., Khomenko V.A., Portnyagina O.Yu., Ovodov Yu. S. Study of Yersinia pseudotuberculosis surface antigen epitopes using monoclonal antibodies // Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya, 2014, V. 50. № 2. P. 203 – 210.
11. Westphal O., Jann K. Bacterial lipopolysaccharides extraction with phenol-water and further applications of the procedure // Methods Carbohydr. Chem, 1965, V. 5. P. 83–91.
12. Бывалов А.А., Кононенко В.Л., Конышев И.В. Влияние О-боковых цепей липополисахарида на адгезивность Yersinia pseudotuberculosis к макрофагам J774, установленное методом оптической ловушки // Прикладная биохимия и микробиология, 2017, том 53. № 2. – С. 234–243.

СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ВОЛОКНА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

ULTRA-HIGTH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHELENE FIBERS WITH NANOCRYSTALLINE STRUCTURE FOR CREATING NEW COMPOSITE MATERIALS

Корнеева Н.В.[1,2], Кудинов[2] В.В., Мамонов[2] В.И., Крылов[2] И.К.
Korneeva N.V.[1,2], Kudinov[2] V.V., Mamonov[2] V.I., Krylov[2] I.K.
[1] Россия, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, e-mail: natakorneeva@mail.ru
[2] Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, e-mail: kudinov@imet.ac.ru

Чем меньше размеры материала, тем его свойства ближе к теоретической прочности. Теоретическая прочность рассматривается, исходя из энергии связи в молекулах материала при температуре близкой к абсолютному нулю Т ~ 0°К. Предельно достижимая - рассчитывается для температуры 293 0°К и техническая учитывает реальные технологические возможности получения необходимой структуры материалов (рис. 1).



Рис.1 Зависимость прочности от размера материалов.

Результаты такого расчёта для нанокристаллических волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) даны в табл. 1 [1]. Комбинация высокой прочности и низкой плотности СВМПЭ-волокон (табл. 2) сделала их перспективными для создания ультралёгких и прочных КМ с плотностью ~ 1,1 кг/мм^2.

Таблица 1.Теоретическая, предельно достижимая и техническая прочность СВМПЭ-волокон.

Название волокна	*Теоретический модуль упругости, σ, ГПА*	*Прочность, ГПа*		
		Теоретическая	*Предельно достижимая*	*Техническая*
СВМПЭ-волокно	*200-250*	*22-28*	*16-23*	*5-7,5*

В лабораторных условиях по технологии гель-формования [2] с помощью высокоориентационной многократной вытяжки из СВМПЭ с молекулярной массой 10×10^6 получено непрерывное СВМПЭ-волокно с прочностью 5-6 ГПа [3], состоящее из нескольких тысяч отдельных нитей (филаментов). Филаменты, собранные вместе в один пучок, придают волокну высокую прочность. Чем больше филаментов в пучке, тем выше прочность. Диаметр филаментов составляет ~ 3-15 мкм. Свойства многофиламентных промышленных СВМПЭ-волокон зависят от их нанокристалличности. Благодаря нанокристаллической структуре и малым размерам филаментов, СВМПЭ-волокна обладают высокими механическими свойствами. Наиболее высокая прочность у СВМПЭ-волокна марки Dyneema®SK-75 при кристалличности 95-98% (табл.2). Высокие свойства СВМПЭ-волокон объясняются большой молекулярной массой от 2 до 10 млн. (и более), благодаря которой длина макромолекул в выпрямленном состоянии достигает нескольких микрометров [4].

Таблица 2. Свойства СВМПЭ-волокон в зависимости от нанокристалличности.

Марка волокна	*ρ, г/см^3*	*$\sigma_{раст}$, ГПа*	*Производитель, страна*	*E, ГПА*	*Относит. удл. при разрыве, %*	*Кристал-личность, %*	*Размеры кристал-литов, нм*
SK-60	*0,97*	*2,7*	*DSM, Голландия*	*89*	*3,5*	*70-80*	*10-50*
SK-75	*0,97*	*3,4-3,5*	*DSM, Голландия*	*110*	*3,8*	*95-98*	*10-50*
D800	*0,97*	*2,48*	*Pegasus, Китай*	*85*	*4*	*70*	*10-50*
ПЭ-1	*0,97*	*2,8*	*ФГУП ВНИИСВ, РФ*	*93*	*3,5*	*70-80*	*10-50*

Низкая поверхностная энергия молекулы СВМПЭ (≈33 мДж/м^2) является причиной инертности волокон к взаимодействию с полимерными матрицами (ПМ). При создании КМ применяют активацию СВМПЭ-волокон плазмой для усиления межфазного взаимодействия между волокном и матрицей. Активация волокон позволяет

прочно соединить их с различными ПМ в результате ионной бомбардировки низкоэнергетическими ионами, а также за счёт энергии, выделяющейся при рекомбинации ионов плазмообразующего газа в межфиламентном пространстве. Применение различных плазмообразующих газов и их смесей, позволяет регулировать энергию рекомбинации ионов от 12,1 до 20,2 эВ [4,5].

Благодаря малому диаметру филаментов, СВМПЭ-волокно имеет большую поверхность. Основная часть этой поверхности находится внутри многофиламентного волокна. Плазма проникает в межфиламентное пространство и активирует поверхность волокна по всему объёму. Этой способностью обладает высокочастотная (ВЧ) плазма при пониженном давлении [6,7].

При помещении СВМПЭ-волокна в неравновесную ВЧ-плазму, в межфиламентном пространстве с высокой частотой создаётся переменное электромагнитное поле и возникают пробои. В результате чего, в межфиламентном пространстве образуются несамостоятельные микроразряды, и происходит ионизация плазмообразующего газа. При рекомбинации ионов на внутренней поверхности филаментов выделяется энергия ионизации, которая достаточна для регулирования уровня активации волокна [8,9].

По всей большой поверхности активированного волокна возникают центры с повышенной химической активностью, на которых при соединении волокна с матрицей начинается взаимодействие. В результате которого, на межфазной поверхности образуются точки прочного соединения волокна с матрицей, которые наблюдали (рис.2) при разрушении КМ в виде белых полос, направленных в сторону противоположную действию нагрузки на волокно [10,11].

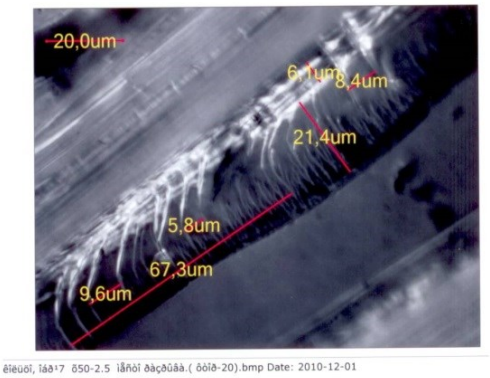


Рис. 2 Микрофотография активных центров на поверхности филамента в матрице, после её отслоения при растяжении КМ, упрочнённого активированным ВЧ-плазмой СВМПЭ-волокном.

Активация СВМПЭ-волокна проходит на уровне конформационных изменений в молекулах на поверхности волокна. Успешное применение активации СВМПЭ-волокна ВЧ-плазмой без снижения прочности волокна основано на разработке режимов, которые не изменяют механических свойств волокна, а только увеличивают его поверхностную энергию за счёт конформационных изменений в молекулярной структуре [12].

Таким образом, ВЧ-плазма повышает поверхностную энергию СВМПЭ-волокон, что даёт возможность получать лёгкие высокопрочные КМ полиэтиленпластики и управлять их свойствами. Экспериментально установлен переход от физического взаимодействия к химическому, и его влияние на свойства КМ [4,10]. Активация повышает прочность соединения волокна с матрицей в 2-3 раза, что улучшает смачивание и пропитку межфиламентного пространства. Достоинства полиэтиленпластика состоят в лёгкости, прочности и, особенно, в удельной прочности. По удельной прочности он превосходит в разы известные конструкционные материалы: сталь в ~ 5, титан в ~ 4, алюминий в ~ 5, стеклопластик в ~ 2,3 раза (табл. 3) Полиэтиленпластик снижает вес конструкций и повышает их тактико-технические характеристики [4].

Углепластики имеют существенный недостаток: хрупко-осколочное разрушение с отделением фрагментов конструкции. Перспективно создание гибридных КМ (ГКМ) из жёсткого и хрупкого углепластика и эластичного и

прочного полиэтиленпластика [13,14]. Области применения таких ГКМ: лёгкие и прочные конструкции широкого назначения, гражданская и военная авиация, беспилотная авиация, высокопрочные лёгкие суда, автомобили, горное оборудование [15], ветрогенераторы [16] и др.

Таблица 3. Физико-механические свойства материалов.

Материал	*ρ, г/см^3*	*$\sigma_{раст}$, кг/мм^2*	*$\sigma_{раст}/\rho$, км*	*E, ГПа*
Полиэтиленпластик	*1,1*	*154*	*140*	*50*
Углепластик	*1,55*	*180*	*116*	*150*
Стеклопластик	*2,5*	*155*	*62*	*51*
Алюминий	*2,8*	*80*	*29*	*73*
Титановые сплавы	*4,5*	*160*	*36*	*120*
Сталь	*7,8*	*220*	*28*	*210*

Для рационального использования свойств волокон различной химической природы их располагают максимально близко друг к другу при совмещении разных волокон в одном гибридном волокне. Свойствами гибридного волокна можно управлять, регулируя содержание входящих в него волокон.

Для исследования свойств ГКМ разработан метод “Разрыв ударом” (РУ) или Impact break (IB) [14,17,18], который учитывает анизотропную структуру композита. В экспериментах использовали углеродное волокно (УВ) Tenax®–J HTA40E13 3K 200 tex (Toho Tenax, Япония) с прочностью 4,18 ГПа, модулем упругости 236 ГПа, удлинением при разрыве 1,77%, плотностью 1,77 г/см^3 и СВМПЭ-волокно SK-75 (см. свойства, табл.2). Матрицей служила эпоксидная смола марки НТ2 с отвердителем НТ2 (PoxySystems, Германия) и пластификатором ЭДОС.

Эксперименты проводили на гибридных волокнах, которые получали следующим образом: в состав УВ вводили СВМПЭ-волокно в количестве: 20, 50 и 80% (по объёму). Для сближения УВ и СВМПЭ-волокон в гибридном волокне его скручивали (33 об/м) и затем из кручёного волокна изготавливали образцы ГКМ, которые содержали 50% матрицы и 50% упрочняющего гибридного волокна, содержащего несколько тысяч филаментов. Образец ГКМ для испытаний методом РУ (IB) представлял собой однонаправленный композитный материал с концевыми закреплениями, жёстко зафиксированными в копре. Он имел вид стержня со следующими размерами: *L* (длина рабочей части) = 68 мм; *l* (длина законцовок в копре) = 24 мм; *d* (диаметр) = 1,7 мм. Удар наносили по центру образца поперёк волокон на маятниковом копре Roell Amsler RKP-450 с компьютерным управлением и записью динамической кривой “нагрузка – прогиб”. Методика испытаний образца-РУ (IB) разработана и подробно описана в работах [14,17,18].

По сравнению со статикой, скорость нагружения методом РУ (IB) увеличивается в ~10^4 раз с 5 мм/мин до 5,25 м/с, что ведёт к изменению, как механизмов, так и характера разрушения ГКМ. При испытаниях измеряют силу и энергию удара, деформацию образца и длительность процесса его разрушения, что позволяет рассчитать работу разрушения образца *W,* удельную работу разрушения α, предел прочности при разрушении σ, относительную деформацию ε и др. свойства материала, например, сдвиговую прочность τ соединения волокна с матрицей. Данные о полученных свойствах ГКМ приведены в табл. 5.

Таблица 5. Свойства ГКМ с разным соотношением УВ Tenax® –J HTA40E13 3K 200 tex и СВМПЭ-волокна Dyneema® SK-75 в гибридном волокне при ударном нагружении со скоростью 5,25 м/с.

Свойство гибрида	*Соотношение УВ и СВМПЭ-волокна в гибриде (%)*				
	УВ: 100	*УВ: СВМПЭ 80:20*	*УВ: СВМПЭ 50:50*	*УВ: СВМПЭ 20:80*	*СВМПЭ: 100*
α, Дж/см^2	*81*	*96*	*161*	*129+43=172*	*172*
σ, МПа	*950*	*1189*	*1416*	*1752*	*2035*
ε, %	*1,54*	*1,44*	*1,98*	*1,75 и 2,9*	*3,0*

Методом РУ (IB) установлено, что при соотношении УВ: СВМПЭ-волокно = 50:50, удельная работа разрушения ГКМ α увеличивается в ~ 2 раза с 81 до 161 Дж/см^2, а прочность σ в 1,5 раза с 950 до 1416 МПа. При этом несколько увеличивается деформационная способность материала до 1,98 %. Волокна, составляющие гибрид, в этом случае деформируются и разрушаются совместно.

При соотношении УВ: СВМПЭ-волокно = 20:80, гибридное волокно в ГКМ перестаёт деформироваться и разрушаться совместно и одновременно. Первым разрушается УВ, затем СВМПЭ-волокно. При деформации, составляющей ε = 1,75 %, исчерпывается деформационная способность УВ (ε = 1,77 %). УВ разрывается, и вся нагрузка от удара переходит на СВМПЭ-волокно. Продолжающееся действие нагрузки вызывает дальнейшую деформацию СВМПЭ-волокна и рост его прочности, происходит задержка разрушения.

Изменяя состав гибридного волокна можно управлять свойствами ГКМ: работой разрушения, прочностью, деформацией и характером его разрушения. При создании самолётных и других ударопрочных конструкций можно применять эффект задержки разрушения ГКМ из УВ и СВМПЭ-волокон.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ФАНО России (Тема 0082-2014-0009, № государственной регистрации АААА-А17-117040610309-0) и № 007-00129-18-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Перепёлкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые композиты. [Электронный ресурс]: монография / Перепелкин К.Е.— Электрон. текстовые данные. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. - 380c. — Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/13210.html.— ЭБС «IPRbooks»
2. Пат. 7904990 Нидерланды, *МКИЗ D 01 D 5/12*
3. Зеленский, Э.С., Куперман, А.М., Горбаткина, Ю.А., Иванова-Мумжиева, В.Г., Берлин, А.А. Армированные пластики – современные конструкционные материалы / Э.С. Зеленский, А.М. Куперман, Ю.А. Горбаткина, В.Г. Иванова-Мумжиева, А.А. Берлин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, том. XLV. № 2. С.56-74.
4. Корнеева, Н.В. Разработка волокнистых полимерных композиционных материалов, армированных СВМПЭ-волокнами, тканями и неткаными материалами, обработанными неравновесной низкотемпературной плазмой: автореф. дис. на соискание учёной степени доктора тех. наук: 05.19.01, 05.17.06 / Корнеева Наталья Витальевна. - Казань, 2011. – 36с.
5. Кудинов, В.В., Крылов, И.К., Мамонов, В.И., Корнеева, Н.В. Нанокристаллические СВМПЭ-волокна, активированные плазмой для композиционных материалов: В сб. материалов: VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодёжи / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, Н.В. Корнеева. – М.: ИМЕТ РАН, 2016. С.374-375.
6. Сергеева, Е.А., Желтухин, В.С., Абдуллин, И.Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Ч. 1. Теория, модели, методы: монография / Е.А. Сергеева, В.С. Желтухин, И.Ш. Абдуллин. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2011. - 252с.
7. Абдуллин, И.Ш., Желтухин, В.С., Кудинов, В.В. Физическая модель взаимодействия высокочастотной плазмы с твёрдыми телами в динамическом вакууме / И.Ш. Абдуллин, В.С. Желтухин, В.В. Кудинов // Физика и химия обработки материалов, 2003, № 3. С.40-46.
8. Кудинов, В.В., Корнеева, Н.В., Крылов, И.К., Мамонов, В.И., Геров, М.В. Получение полимерных композиционных материалов, упрочнённых активированными плазмой волокнами: В сб. научных трудов под ред. академика К.А. Солнцева: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет. / В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, М.В. Геров. – М.: Интерконтакт Наука, 2013. С.675-693.

9. Кудинов, В.В., Корнеева, Н.В. Применение плазмы при создании композиционных материалов: В сб. материалов в 2-х т.: Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2014). / В.В. Кудинов, Н.В. Корнеева. – Казань: КНИТУ, 2014. Т.2. С.21-24.
10. Кудинов, В.В., Крылов, И.К., Абдуллин, И.Ш., Корнеева, Н.В., Мамонов, В.И., Геров, М.В. Образование прочного соединения между волокном и матрицей в композиционном материале полиэтиленпластике / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, М.В. Геров // Физика и химия обработки материалов, 2010, № 5. С.57-60.
11. Корнеева, Н.В., Кудинов, В.В., Крылов, И.К. Новые материалы, армированные СВМПЭ-волокнами: В сб. материалов юбилейной научной конференции, посвящённой 80-летию ИХФ РАН под общей ред. академика А.А. Берлина: Химическая физика вчера, сегодня, завтра / Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, И.К. Крылов. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011. С.68-69.
12. Сергеева, Е.А., Корнеева, Н.В., Зенитова, Л.А., Абдуллин, И.Ш. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Ч. 2. Свойства, структура, технологии: монография / Е.А. Сергеева, Н.В. Корнеева, Л.А. Зенитова, И.Ш. Абдуллин. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2011. - 254с.
13. Гарифуллин А.Р., Абдуллин И.Ш., Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Скидченко Е.А. Исследование адгезионных свойств гибридных волокон после плазменной обработки / А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин, Н.В. Корнеева, В.В Кудинов., Е.А. Скидченко // Вестник Казанского Технологического Университета, 2015, № 12. С.64-66.
14. Кудинов, В.В., Крылов, И.К., Мамонов, В.И., Корнеева, Н.В. Увеличение ударной вязкости углепластиков гибридизацией упрочняющих волокон / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, В.И. Мамонов, Н.В. Корнеева // Физика и химия обработки материалов, 2016, № 1. С.64-67.
15. Карпунькин, Б.А., Кудинов, В.В. Полиэтилен или износостойкая сталь: чему отдать предпочтение? / Б.А. Карпунькин, В.В. Кудинов // Горная промышленность, 2013, № 4 (110). С.106-110.
16. Корнеева, Н.В., Кудинов, В.В., Абдуллин, И.Ш. Плазменная технология для производства композиционных материалов альтернативной энергетики: В сб. материалов в 2-х т.: Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (ФНТП-2014). / Н.В. Корнеева, В.В. Кудинов, И.Ш. Абдуллин. – Казань: КНИТУ, 2014. Т.2. С.25-28.
17. Кудинов, В.В., Крылов, И.К., Корнеева, Н.В. Мамонов, В.И., Оценка динамических свойств армированных пластиков / В.В. Кудинов, И.К. Крылов, Н.В. Корнеева, В.И. Мамонов, // Физика и химия обработки материалов, 2014, № 6. С.63-67.
18. Korneeva N.V., Kudinov V.V., Krylov I.K., Mamonov V.I. Properties of fiber reinforced plastics about static and dynamic loading conditions. POLYM. ENG. SCI., 57: 693-696, 2017 © Society of Plastics Engineers. DOI 10.1002/pen.24607

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ SC-IN ЗАМЕЩЁННЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ПОСЛЕ ИХ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ

INVESTIGATION OF PERSPECTIVE MULTIFERROICS BASED ON SC-IN SUBSTITUTED HEXAGONAL FERRITES AFTER THEIR MAGNETIC PULSE TREATMENT

Коровушкин В.В.[1], Труханов А.В.[1], Шипко М.Н.[2], Степович М.А.[3], Костишин В.Г.[1]

Korovushkin V.V., Trukhanov A.V., Shipko M.N., Stepovich M.A., Kostishin V.G.

[1] Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», krvsch@mail.ru

[2] Россия, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, michael-1946@mail.ru

[3] Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, m.stepovich@rambler.ru

Материалы, обладающие комплексом взаимосвязанных электрических и магнитных свойств, используются при производстве различных устройств спиновой электроники и СВЧ. К таким материалам последние годы относят гексагональные ферриты, которые характеризуются высокими значениями магнитоэлектрических коэффициентов и в которых отчётливо проявляются мультиферроидные свойства. Реализация таких свойств возможна только при наличии специфической магнитной, кристаллической структур, а также субструктурой материала, что возможно при использовании новых технологических приёмов их синтеза. В частности, для получения гексаферритов с мультиферроидными свойствами необходимо сформировать на границе кристаллических зёрен немагнитную диэлектрическую прослойку, а внутри зёрен – доменную структуру со специфической конфигурацией доменных стенок.

В настоящей работе исследованы возможности использования магнитоимпульсной обработки (МИО) для формирования мультиферроидных свойств в скандий- и индийзамещённых гексагональных ферритах бария. Такие возможности связаны с тем, что в ферритах $BaFe_{12-x}Sc_xO_{19}$ и $BaFe_{12-x}In_xO_{19}$ при x>1 наблюдается коническая или угловая магнитная структура. Наличие такой структуры представляет возможность формирования специфических доменных стенок материала при МИО. Такое воздействие обеспечивает дополнительное упорядочение ионов и дефектов и обеспечивает изменение состояния зёрен и специфическую доменную структуру внутри зерна. Исследования локальной микроструктуры ферритов после обработки 30 магнитными импульсами показывает, что наиболее заметные изменения параметров мёссбауэровских спектров исследованных ферритов наблюдаются для ионов Fe^{3+}, расположенных в нецентрированных октаэдрах (подрешётка 12k) и тригональных бипирамидах (подрешётка 2b), которые расположены либо на границе шпинельного и гексагонального блоков, либо в гексагональном блоке. После МИО скандийзамещённого гексаферрита бария $BaFe_{11,4}Sc_{0,6}O_{19}$ наблюдается уменьшение квадрупольного сдвига для подрешётки 2b на 12% и его увеличение для подрешётки 12k’ на 20%. При этом наблюдается уменьшение вероятности эффекта Мёссбауэра для позиции 12k. Высокая чувствительность ионов Fe^{3+}, расположенных в этих позициях, к МИО, наблюдается и для феррита $BaFe_{11,4}In_{0,6}O_{19}$. Это можно связать с высокой чувствительностью к такой обработке основных обменных связей Fe_{2b}-O-Fe_{12k}, а также наличия угловой магнитной структуры. Уменьшение квадрупольного сдвига для ионов Fe^{3+}, расположенных в тригональных бипирамидах, после МИО свидетельствует об изменении частоты электронного перескока ионов Fe^{3+} между двумя магнитоэквивалентными положениями тригональной бипирамиды. В результате ион Fe^{3+} локализуется в тетраэдрической координации гексагонального блока. В свою очередь, увеличение квадрупольного сдвига для ионов Fe^{3+}, расположенных в позициях 12k’, свидетельствует о дополнительных искажениях кислородных октаэдров, имеющих соседями во второй координационной сфере ионы Sc^{3+} или In^{3+} и, как следствие, ослабленные обменные связи. Оба эти фактора являются лимитирующими для проявления мультиферроидных свойств гексагональных ферритов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

ИММОБИЛИЗАЦИЯ КАРБОРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ НАНОТРУБКИ
IMMOBILIZATION OF CARBORANE COMPOUNDS ON MAGNETIC NANOTUBES

Корольков И.В.[1], Козловский А.Л.[1,2], Горин Е.Г. [1,2], Лисовская Л.И.[1], Мухан О.[2],
Здоровец М.В.[1,2]

PhD Korolkov I.V.[1], PhD Kozlovskiy A.L.[1,2],Gorin Y.G. [1,2], Lisovskaya L.I.[1], Mukhan O.[2], PhD Zdorovets M.V.[1,2]

[1] Казахстан, Институт ядерной физики, korolkovelf@mail.ru

[2] Казахстан, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, gorineg@mail.ru

В связи с ростом числа онкологических заболеваний, приоритетной задачей сегодняшнего дня является поиск и создание новых и эффективных лекарственных средств, и методов лечения рака. В настоящий момент в мире на стадии клинических исследований находится перспективный метод БНЗТ [1]. БНЗТ представляет собой бинарный способ лечения рака, при котором взаимодействие двух практически безвредных для организма компонентов приводит к образованию высокотоксичных продуктов, поражающих раковую клетку. В результате реакции, происходящей между атомным ядром и нейтроном, возникает так называемое вторичное излучение, носителем которой являются α – частицы с определенной энергией. Метод основан на селективном накоплении атомов нерадиоактивного изотопа ^{10}B в раковых клетках и последующим их облучении потоком эпитепловых нейтронов.

Важнейшей проблемой для БНЗТ злокачественных новообразований является создание борорганических соединений, способных к селективному накоплению в опухолевых тканях. В данной работе в качестве транспартной составляющей, были использованы магнитные нанотрубки на основе Ni/Fe, полученные электрохимическим осаждением в матрицу и последующего химического травления [2]. Иммобилизация карборана была произведена согласно рисунку 1. Эффективность привязки была подтверждена методами ИК-спектроскопии и СЭМ-ЭДС анализа.

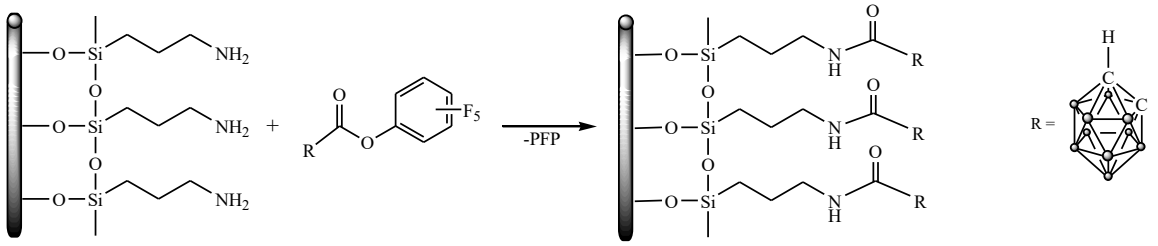


Рис.1 Схема иммобилизации карборана на Ni/Fe нанотрубки

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Barth R.F., Soloway A.H., Brugger R.M. Boron neutron capture therapy of brain tumors: past history, current status, and future potential // Cancer investigation, 1996, Vol.14, P. 534–50.
2. Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V., Kalkabay G., Ibragimova M.A., Ibrayeva A.D., Zdorovets M.V., Mikulich V.S., Yakimchuk D.V., Shumskaya A.E., Kaniukov E.Y. Comprehensive Study of Ni Nanotubes for Bioapplications: From Synthesis to Payloads Attaching // Journal of Nanomaterials, 2017, Vol.2017, P.1-6

ИММОБИЛИЗАЦИЯ КАРБОРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ НАНОТРУБКИ
IMMOBILIZATION OF CARBORANE COMPOUNDS ON MAGNETIC NANOTUBES

Корольков И.В.[1], Козловский А.Л.[1,2], Горин Е.Г. [1,2], Лисовская Л.И.[1], Мухан О.[2],
Здоровец М.В.[1,2]
PhD Korolkov I.V.[1], PhD Kozlovskiy A.L.[1,2],Gorin Y.G. [1,2], Lisovskaya L.I.[1], Mukhan O.[2], PhD Zdorovets M.V.[1,2]
[1] Казахстан, Институт ядерной физики, korolkovelf@mail.ru
[2] Казахстан, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, gorineg@mail.ru

В связи с ростом числа онкологических заболеваний, приоритетной задачей сегодняшнего дня является поиск и создание новых и эффективных лекарственных средств, и методов лечения рака. В настоящий момент в мире на стадии клинических исследований находится перспективный метод БНЗТ [1]. БНЗТ представляет собой бинарный способ лечения рака, при котором взаимодействие двух практически безвредных для организма компонентов приводит к образованию высокотоксичных продуктов, поражающих раковую клетку. В результате реакции, происходящей между атомным ядром и нейтроном, возникает так называемое вторичное излучение, носителем которой являются α – частицы с определенной энергией. Метод основан на селективном накоплении атомов нерадиоактивного изотопа ^{10}B в раковых клетках и последующим их облучении потоком эпитепловых нейтронов.

Важнейшей проблемой для БНЗТ злокачественных новообразований является создание борорганических соединений, способных к селективному накоплению в опухолевых тканях. В данной работе в качестве транспартной составляющей, были использованы магнитные нанотрубки на основе Ni/Fe, полученные электрохимическим осаждением в матрицу и последующего химического травления [2]. Иммобилизация карборана была произведена согласно рисунку 1. Эффективность привязки была подтверждена методами ИК-спектроскопии и СЭМ-ЭДС анализа.

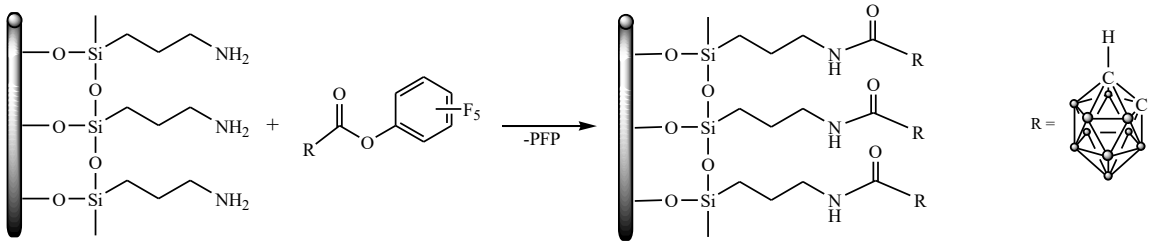


Рис.1 Схема иммобилизации карборана на Ni/Fe нанотрубки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Barth R.F., Soloway A.H., Brugger R.M. Boron neutron capture therapy of brain tumors: past history, current status, and future potential // Cancer investigation, 1996, Vol.14, P. 534–50.
2. Kozlovskiy A.L., Korolkov I.V., Kalkabay G., Ibragimova M.A., Ibrayeva A.D., Zdorovets M.V., Mikulich V.S., Yakimchuk D.V., Shumskaya A.E., Kaniukov E.Y. Comprehensive Study of Ni Nanotubes for Bioapplications: From Synthesis to Payloads Attaching // Journal of Nanomaterials, 2017, Vol.2017, P.1-6

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС
STABILIZATION OF BISMUT NANOPARTICLES BY POLYVINYLPIRROLIDONE OF DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT

Коротких Е.М. [1], Боровикова Л.Н.[2], Полякова И.В. [2], Писарев О.А. [1,2]
Korotkith E.M., Borovikova L.N., Polyakova I.V., Pisarev O.A.
[1] Россия, кафедра медицинской физики ИФНиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, e-mail: kkorotkith@ mail.ru
[2] Россия, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, e-mail: pol_irina_val@list.ru

В настоящее время проводятся интенсивные научные исследования, направленные на получение наночастиц ряда металлов, в частности меди, серебра, золота, висмута и др. Наночастицы металлов используются как субстанции для создания полифункциональных лекарственных препаратов, получаемых путем комплексообразования известных лечебных средств с наночастицами, обладающими собственной биологической активностью. Кроме того, наночастицы способны осуществлять и целевую доставку лекарственных средств [1]. Применение наноразмерных материалов в медицине и биотехнологии [2] способствует разработке методов управляемого формирования нанокомпозитов определенного строения с заданными физико–химическими свойствами. Наличие функциональных групп на поверхности наночастиц усиливает их свойства и позволяет рассматривать их как высокоэффективные сорбенты по отношению к микроорганизмам, ферментам, белкам и другим биологическим объектам [3]. В результате появляется возможность иммобилизации на поверхности наночастиц различных биомолекул или лекарственных препаратов, изменение активности которых, играет важную роль в моделировании клеточных процессов и метаболизме организма [4,5].

Висмут относится к категории тяжелых металлов, является умеренно токсичным элементом, в организме индуцирует синтез низкомолекулярных белков, принимает участие в процессах оссификации, образует внутриклеточные включения в эпителии почечных канальцев. Соединения висмута используют в медицине в качестве обеззараживающего средства. Соли висмута – практически единственное активное средство, способное уничтожать бактерии *Helicobacter Pylori*, провоцирующие язвенную болезнь [6].

Цель работы являлась разработка синтеза наночастиц висмута и изучение их стабилизации поливинилпирролидоном (ПВП) различной молекулярной массы.

Наночастицы висмута с нулевой валентностью были синтезированы восстановлением висмута из пентагидрата нитрата висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ борогидридом натрия $NaBH_4$. В водных растворах борогидрид натрия гидролизуется до Na_3BO_3 и H_2, при этом гидролиз ускоряется в кислых и замедляется в щелочных средах.

В настоящей работе синтез наночастиц висмута проводился при использовании реакции (1) между пентагидратом нитрата висмута и борогидридом натрия в присутствии ПВП различных молекулярных масс при атмосферном давлении:

$$2Bi(NO_3)_3 + 6NaBH_4 + 18H_2O = 2Bi + 6NaNO_3 + 6B(OH)_3 + 21H_2\uparrow \qquad (1)$$

Синтез проводился по следующей методике: в раствор ПВП (M_w 10000, 29000, 55000 и $C_{ПВП}$ = 1 масс.%) объемом 10 мл был добавлялся сухой пентагидрат нитрата висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (m = 0.0023; 0.0012; 0.0003 г). Растворы интенсивно перемешивались на магнитной мешалке в течение 30 мин. до полного растворения $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Затем раствор продувался инертным газом (аргон) в течение 10 мин. Эта процедура позволяла вытеснить кислород из реакционной среды и избежать окисления образовывающегося висмута. В качестве восстановителя был добавлен борогидрид натрия $NaBH_4$ (C_{NaBH4} = 0.8 масс. %) 1, 0.5, 0.1 мл соответственно. Конечные концентрации висмута равны $0.4 \cdot 10^{-3}$ М, $0.2 \cdot 10^{-3}$М и $0.04 \cdot 10^{-3}$М.

Наночастицы висмута являются типичным лиофобным коллоидом с избытком поверхностной энергии и низкой агрегативной устойчивостью. В результате полной стабилизации, они будут окружены предохраняющим барьером, представляющим собой сплошной слой сольватированных молекул достаточных размеров, в

результате чего коллоидная система становится неограниченно устойчивой до тех пор, пока защитный слой остается неповрежденным. Одна из основных причин изменения свойств наноразмерных частиц с уменьшением их размера – это рост относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), нежели атомы внутри объемной фазы, что отражается на спектрах и эффективных размерах наночастиц и нанокомпозитов. Поэтому для всех синтезированных систем были сняты спектры поглощения и методом динамического светорассеяния измерены их гидродинамические радиусы.

ПВП является амфифильным полимером широко используемым в качестве стабилизатора металлических наночастиц [7-9]. Следует отметить, что в случае использования ПВП в качестве стабилизатора наночастиц висмута частичный осадок появлялся уже на следующие сутки после синтеза, для концентраций висмута, равных $0.4 \cdot 10^{-3}$ М и $0.2 \cdot 10^{-3}$ М, независимо от концентрации и молекулярного веса ПВП. Наиболее стабильны оказались растворы наночастиц висмута $0.04 \cdot 10^{-3}$ М, стабильность растворов сохранялась в течение 2 недель.

На рис.1 представлены спектры поглощения наночастиц висмута (C_{Bi} = $0.04 \cdot 10^{-3}$ М), стабилизированных ПВП в водном растворе. Следует отметить, что небольшая площадка наблюдалась от 270 до 280 нм при стабилизации ПВП (M_w = 55000). В случае M_w полимерного стабилизатора, равных 10000 или 29000 площадки не наблюдалось, спектры поглощения имели небольшие максимумы при 253 и 272 нм, соответственно. Появление пиков и площадки на спектрах поглощения, согласующихся с литературными данными, свидетельствовали о наличии в растворе наночастиц висмута [10,11].

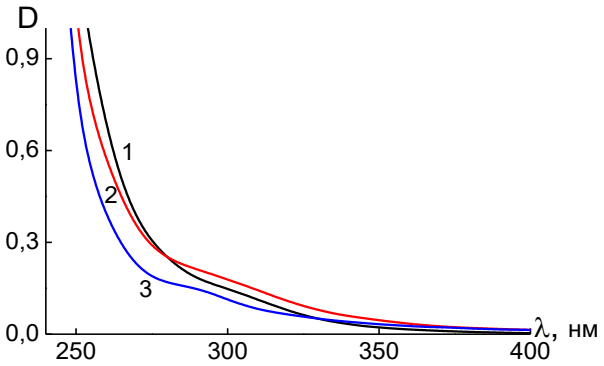


Рис.1 Спектры поглощения наночастиц висмута стабилизированные ПВП различной M_w (C_{Bi} = $0.04 \cdot 10^{-3}$М): 1 – M_w 10000; 2 – M_w 29000; 3 – M_w 55000.

На рис.2 представлены спектры поглощения C_{Bi} =$0{,}2 \times 10^{-3}$М в ПВП. Следует отметить, что небольшая площадка наблюдается от 270 до 280 нм при стабилизации ПВП (Mw 55000), а если Mw полимерного стабилизатора 10 000 или 30 000, площадки не наблюдалось, и оптические плотности растворов практически одинаковы. Такая же картина наблюдается и на рис. 3 при C_{Bi} =$0{,}04 \times 10^{-3}$М.

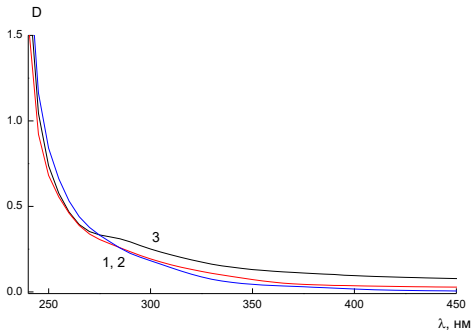


Рис.2 Спектры поглощения наночастиц висмута стабилизированные ПВП различной Mw (C_{Bi} = $0{,}2 \times 10^{-3}$М):

1 – M_w 10000; 2 – M_w 29000; 3 – M_w 55000.

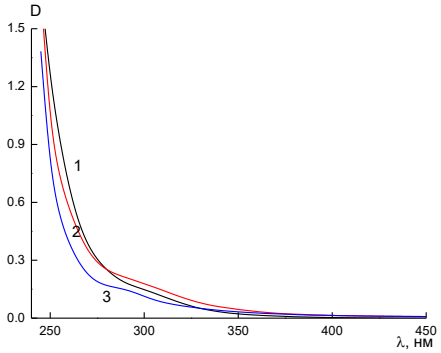


Рис.3 Спектры поглощения наночастиц висмута стабилизированные ПВП различной M_w C_{Bi}=0,04×10^{-3}М: 1 – M_w 10000; 2 – M_w 29000; 3 – M_w 55000.

Величины оптических плотностей растворов были очень близки по величине, что свидетельствовало об отсутствии влияния молекулярной массы стабилизатора на выход висмута в реакции (1).

Измерение эффективных гидродинамических радиуса показало, что во всех исследуемых системах присутствовала фракция с радиусом 122 нм, однако, не наблюдалось унимодального распределения по размерам и гистограммы имеют вид как на рис. 4, из которой следует, что наряду с частицами радиусом 122 нм, в растворе присутствовали частицы микронного размера и более мелкие.

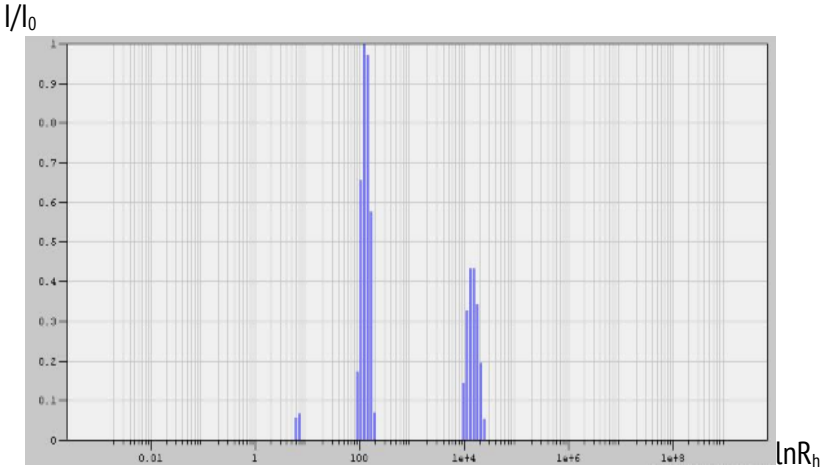


Рис.4 Гистограмма распределения частиц по размерам для системы C_{Bi} = 0.04·10^{-3}М – ПВП (M_w 29 000).

Для исследования влияния концентрации ПВП на размерные характеристики наночастиц Bi, стабилизированных ПВП была проведена серия экспериментов на примере ПВП (55000) для C_{Bi}=0,04×10^{-3}М. Данные приведены в табл.1. Варьирование концентрации ПВП позволяет получать наночастицы Bi различных размеров в зависимости от его концентрации, однако помимо фракции, приведенной в таблице во всех случаях наблюдаются крупные частицы радиусом порядка микрометра.

Таблица 1. Гидродинамический радиус наночастиц C_{Bi}=0,04×10^{-3}М, стабилизированных ПВП M_w 55 000 различной концентрации.

$C_{ПВП}$, масс. %	R_h, нм
0,1	77,5±3,0
0,25	104,0±5,0
0,5	142,0±7,0
0,75	122,0±6,5
1,0	122,0±6,5

Разработан метод синтеза наночастиц висмута. Показано, что использование амфифильного ПВП в качестве стабилизатора не приводит к полной стабилизации наночастиц в растворе. Варьирование молекулярного веса ПВП также не влияет на агрегативную стабильность наночастиц висмута.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Зайцев С.Ю. Супрамолекулярные наноразмерные системы на границе раздела фаз: концепции и перспективы для бионанотехнологий. М.: Ленанд, 2010, 208 с.
2. Shim S.-Y., Lim D.-K., Nam J.-M. Ultrasensitive Optical Biodiagnostic Methods Using Metallic Nanoparticles // Nanomedicine, 2008, vol. 3, p. 215.
3. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. Получение и поверхностные свойства ультрадисперсных оксидно-гидроксидных фаз алюминия // Химия в интересах устойчивого развития, 2000, т. 8. № 5, с. 705–710.
4. Gadek T.R., Nicholas J.B. Small molecule antagonists of proteins // Biochemical Pharmacology, 2003, vol. 65, p. 1-8.
5. Toogood P.L. Inhibition of protein-protein association by small molecules: Approaches and progress // Journal of Medical Chemistry, 2002, vol. 45, p. 1543-1558.
6. Carotenuto G., Hison C.L., Capezzuto F., Palomba M., Perlo P., Conte P. Synthesis and thermoelectric characterization of bismuth nanoparticles // Journal of Nanoparticle Research, 2009, vol. 11, № 7, p. 1729-1738.
7. Помогайло А.Д., А.С. Розенберг, И.Е Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000, с. 269-319.
8. Finch C.A. Industrial Water Soluble Polymers. Royal Society of Chemistry; Cambridge; 2006, 734 p.
9. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252с.
10. Hagemann H.-J., Gudat W., Kunz C. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and A12O3 // JOSA, 1975, vol. 65, № 6, p. 742-744.
11. Gutierrez M., Henglein A. J. Nanometer-sized bi particles in aqueous solution: absorption spectrum and some chemical properties// Physical Chemistry, 1996, vol. 100, № 18, p. 7656-7661.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТ–ОКСИД МАРГАНЦА НА ИХ СТРУКТУРУ И МАГНИНЫЕ СВОЙСТВА

AN EFFECT OF THE COMPOSITION OF MAGNETITE–MANGANESE OXIDE NANOSIZED SOLID SOLUTIONS ON THEIR STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

Корсакова А.С., Котиков Д.А., Паньков В.В.

Korsakova A.S., Ph.D. Kotsikau D.A., D.Sc. Pankov V.V.

Беларусь, Белорусский государственный университет, e-mail a.korsakova96@mail.ru

В последние десятилетия магнитные наночастицы (МНЧ) на основе оксида железа Fe_3O_4 со структурой шпинели являются предметом обширных исследований [1]. Появление супермагнитных свойств у данных соединений при переходе в наноразмерное состояние позволяет использовать их не только в электронике, но и в биотехнологиях [2], например, как контрастные агенты в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Одно из определяющих параметров в возможности применения МНЧ в методе МРТ – это высокое значение удельной намагниченности частиц [3]. Известно, что на величину намагниченности магнетита можно повлиять, вводя в его кристаллическую решетку двухзарядные катионы других металлов (Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}) [4]. В результате образуются твердые растворы замещения с общей формулой $Me_xFe_{3-x}O_4$. Цель данной работы – синтезировать наночастицы твердых растворов магнетит-оксид марганца, исследовать влияние состава на изменение их структуры, морфологии и магнитных свойств, для поиска твердого раствора с наибольшим значением намагниченности насыщения.

Для установления влияния степени замещения марганца *x* методом соосаждения при комнатной температуре из неорганических прекурсоров были получены наночастицы твердых растворов оксида железа и оксида марганца, $Mn_xFe_{3-x}O_4$ (x = 0; 0.3; 0.6; 0.8; 1.0; 1.2; 1.4; 1.8). В качестве осадителя использовали гидроксид натрия. Исходное соотношение катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в реакционной смеси было стехиометрическое (Fe^{3+}:Fe^{2+} = 2:1 мол.). Структура наночастиц изучалась методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и инфракрасной спектроскопии (ИК). Магнитные характеристики оценивались по величинам намагниченности насыщения при индукции магнитного поля 8 Тл и температурах 5 и 300 К.

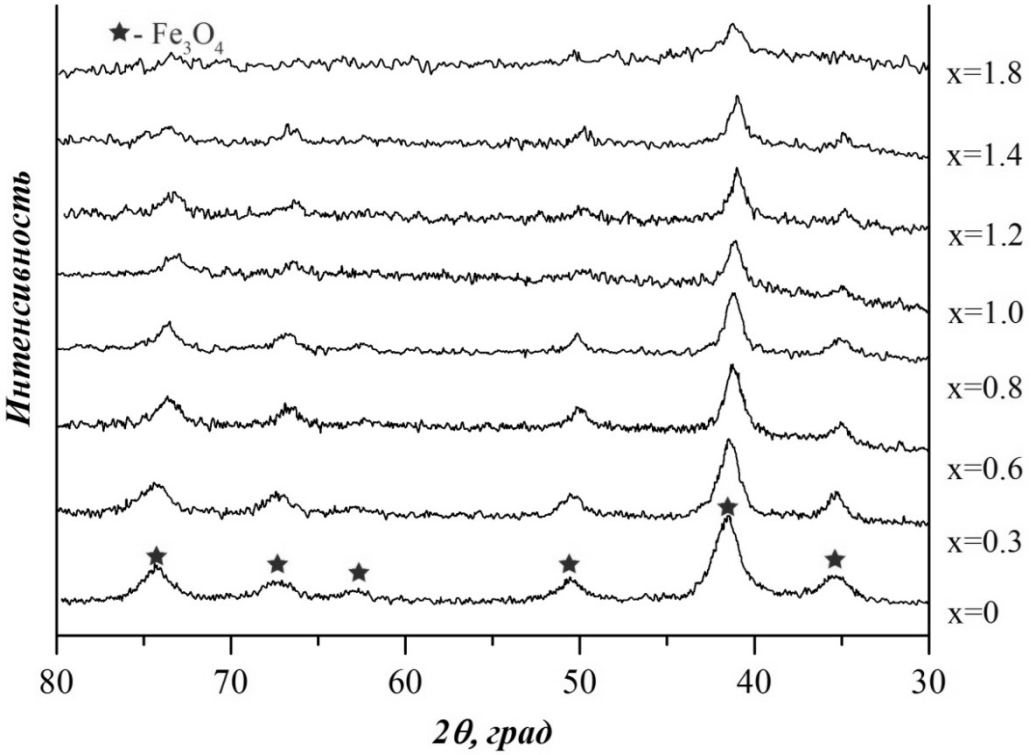


Рис. 1 Эволюция рентгенограмм твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в зависимости от степени замещения x.

На рентгенограммах составов в диапазоне 0<x<1.4 (рис. 1) были обнаружены рефлексы, относящиеся к фазе магнетита со структурой кубической шпинели. Фазы индивидуальных оксидов γ-Fe_2O_3, MnO, Mn_3O_4 и гидроксидов $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и $Mn(OH)_2$ отсутствовали. Наличие широких рефлексов дифракционных отражений может быть обусловлено наноразмерным состоянием частиц. Для состава $Mn_{1.8}Fe_{1.2}O_4$ был обнаружен лишь один рефлекс, предположительно соответствующий дифракционному отражению магнетита (311) максимальной интенсивности. При высоких степенях замещения, вероятно, наблюдается сильное искажение кристаллической решетки шпинели. Кроме того, в работе [5] отмечают, что в диапазоне 1.8<x<1.9 происходит структурный переход (кубическая шпинель ⟶ тетрагональная шпинель).

Значения параметров элементарной ячейки и среднего размера кристаллитов (по формуле Шеррера) были рассчитаны по рефлексам (220), (311), (400), (511) и (440) и представлены на рис.2.

Параметр элементарной ячейки й монотонно возрастает с повышением количества марганца в твердых растворах. Данную закономерность легко объяснить, взглянув на радиусы ионов образующих $Mn_xFe_{3-x}O_4$. Ионный радиус Mn^{2+} превышает радиус ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, располагаясь как в тетраэдрических, так и в октаэдрических пустотах: для КЧ=4 радиус для иона Mn^{2+} (0,86 Å), для Fe^{2+} (0,78 Å) и для Fe^{3+} (0,63 Å), а при КЧ=6 радиус для иона Mn^{2+} (0,91 Å), для Fe^{2+} (0,83 Å) и для Fe^{3+} (0,67 Å). Таким образом, замещение иона Fe^{2+} ионом Mn^{2+} неизбежно приводит к увеличению параметра *a*.

Средний размер кристаллитов возрастает немонотонно, что вероятно может быть связано с различием в скоростях гидролиза $Mn(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$. Прогиб в области x=1.0 может быть обусловлен образованием стехиометрического феррита марганца, а не твердого раствора оксида железа-оксида марганца. Рентгенографически их различить невозможно, так как они имеют одинаковую структуру.

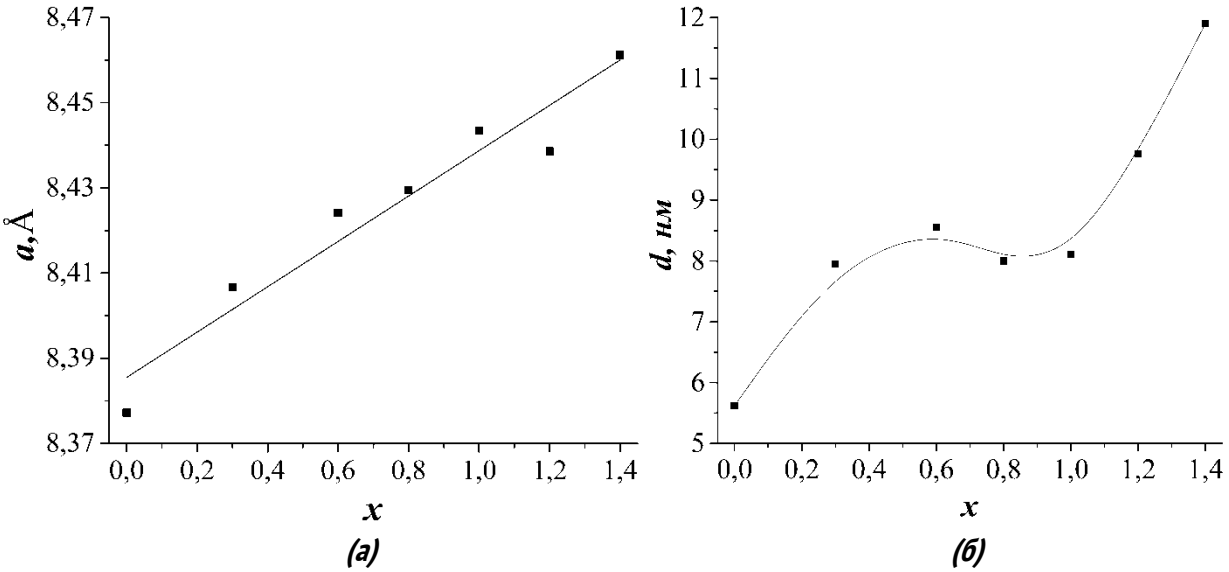


Рис. 2 Зависимость параметра элементарной ячейки (а) и среднего размера частиц (б)твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ от степени замещения x.

По результатам ИК (рис. 2), смещение характеристических частот ν_1 (564 см$^{-1}$ → 549 см$^{-1}$) и ν_2 (430 см$^{-1}$ → 429 см$^{-1}$) в область меньших значений, свидетельствует о формировании твердых растворов замещения $Mn_xFe_{3-x}O_4$ со структурой шпинели. Полосы поглощения ν_2 не могут быть полностью показаны из-за ограниченности измерительного диапазона. Именно наличие ионов Mn^{2+} в кристаллической решетке является причиной сдвига полос поглощения. Появление комбинированных колебаний валентных связей Fe–O в октаэдрических позициях с ионами Mn^{2+} в ближайшем координационном окружении Fe–O–Mn, приводит к увеличению длины связи ($l_{Mn-O} > l_{Fe-O}$). Для образцов с высокой степенью замещения x>1.2 обнаружена полоса при 848 см$^{-1}$ низкой интенсивности, характерная для индивидуального оксида γ-Fe_2O_3, фаза которого не была идентифицирована методом РФА.

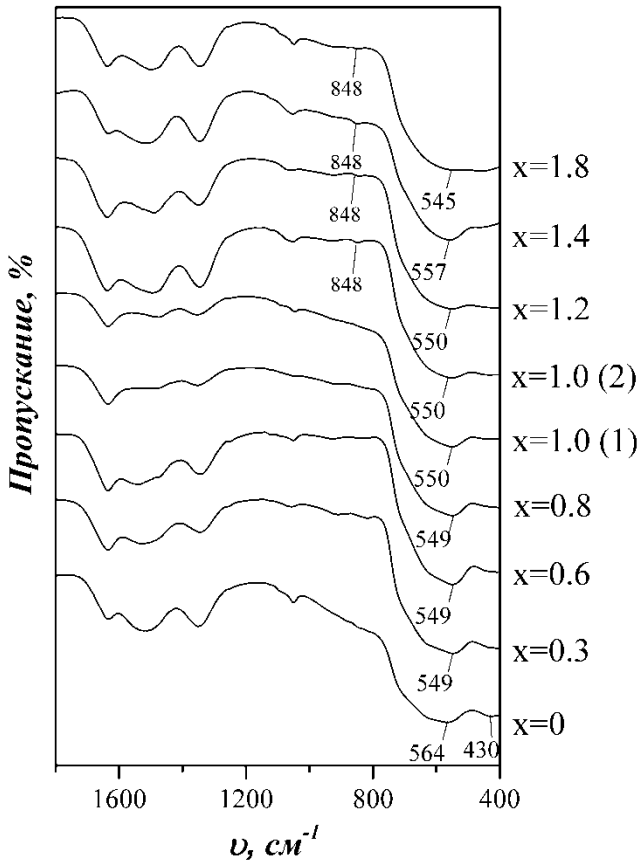
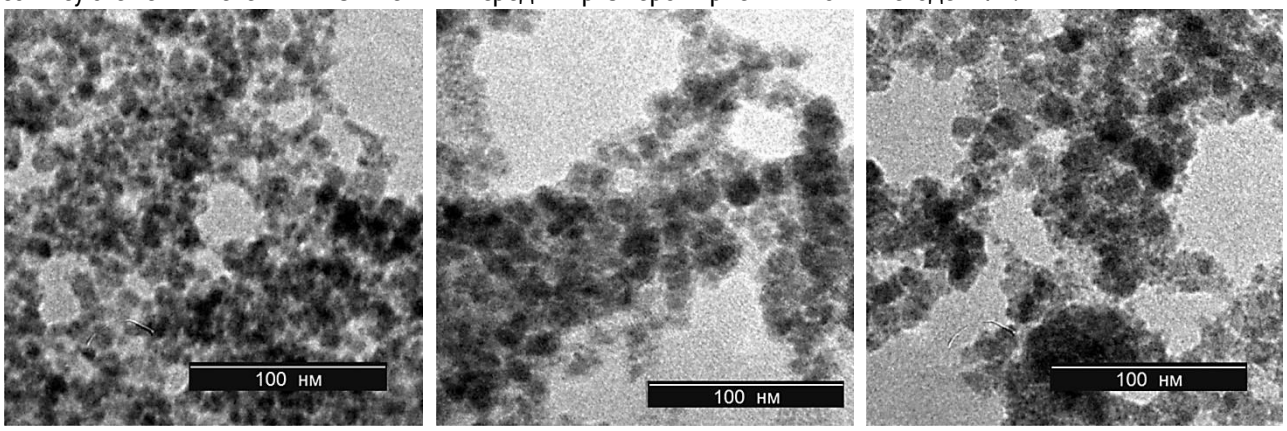


Рис. 3 Эволюция ИК-спектров твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в зависимости от степени замещения x.

На рис. 3 представлены ПЭМ изображения составов различной степени замещения.С увеличением степени замещения *x* средний размер полученных частиц увеличивается немонотонно: средний размер кристаллитов для состава $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ составил 9 нм, для $Mn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ – 11 нм, для $MnFe_2O_4$ – 15 нм. Данные результаты хорошо согласуются с вычисленными значениями средних размеров кристаллитов в методе РФА.



(а) ***(б)*** ***(в)***

Рис.4 ПЭМ-снимки составов $Mn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ (а), и $Mn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ (б) и $Mn_{1,0}Fe_{2,0}O_4$ (в).

При исследовании концентрационной зависимости намагниченности насыщения твердых растворов магнетита-оксида марганца (рис. 5) установлено, что удельная намагниченность насыщения как при 300 К, так и при 5 К возрастает с максимумом при x=0.3. Таким образом, наибольшее значение намагниченности соответствует составу $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ (M_s=68 А·м^2·кг$^{-1}$ при 300 К и M_s=85 А·м^2·кг$^{-1}$ при 5 К). Увеличение намагниченность насыщения в твердых растворах $Mn_xFe_{3-x}O_4$ относительно нелегированного магнетита главным

образом связано с заменой иона Fe^{2+} (4 μ_B), ионами Mn^{2+} (5 μ_B) с большим магнитным моментом, увеличением среднего размера кристаллитов, а также с изменением катионного распределения.

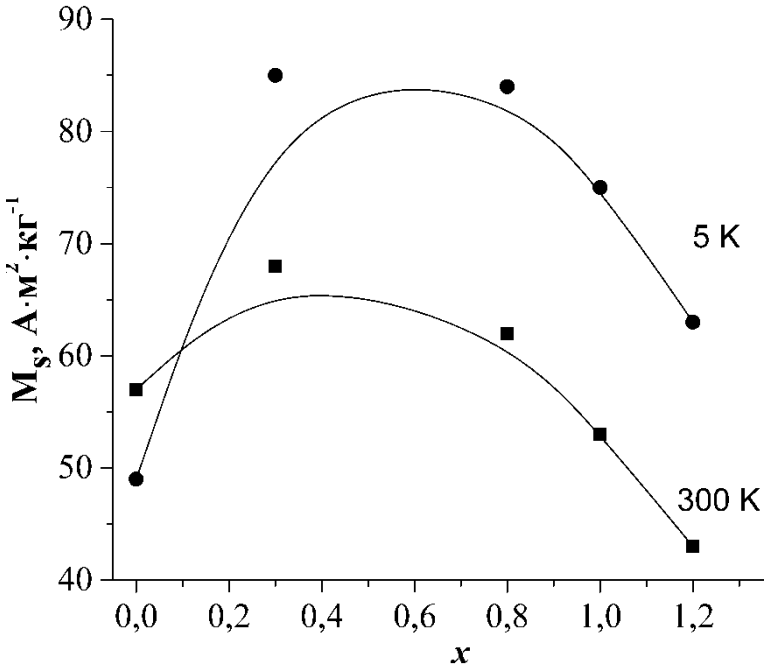


Рис. 5 Зависимость намагниченности насыщения (при индукции магнитного поля 8 Тл) твердых растворов $Mn_xFe_{3-x}O_4$ от степени замещения x при 300 и 5 К.

Таким образом, в ходе проведенного исследования разработаны условия синтеза, позволяющие получать однофазные наночастицы магнетита, легированного марганцем при комнатной температуре и атмосферном давлении, со структурой кубической шпинели в диапазоне x от 0 до 1.0.

Установлено, что с увеличением степени легирования параметр кристаллической решетки изменяется по практически линейному закону от 8,38 для нелегированного магнетита и 8,46 для состава с максимальной степенью замещения (x=1.4), что связано с замещением иона железа (II) с размером 0,80 Å ионом марганца (II) с размером 0,91 Å.

Зависимость размера частиц от x немонотонно увеличивается, и определяется скоростью гидролиза $Mn(OH)_2$ и $Fe(OH)_2$. Установлено, что изменение намагниченности насыщения с увеличением содержания оксида марганца в твердом растворе носит нелинейный характер и предположительно связано с перераспределением катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам.

Минимальный размер наночастиц (9 нм) характерен для состава $Mn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$ с максимальным значением намагниченности насыщения (68 А·м²·кг⁻¹ при 300 К и 85 А·м²·кг⁻¹ при 5 К).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Губин, С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии – 2005. – № 6. – С. 539–574.
2. Першина А. Г. Использование магнитных наночастиц в биомедицине / А. Г. Першина, А. Э. Сазонов, И. В. Мильто // Бюллетень сибирской медицины – 2008. – № 2. – С. 70–78.
3. Issa B. Magnetic Nanoparticles:Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications / B. Issa et al. // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol. 14, № 11. – P. 21266–21305.
4. Willard M. A. Chemically prepared magnetic nanoparticles / M. A. Willard et al. // Int. Mater. Rev. – 2004. – Vol. 49, № 3-4. – P. 125–170.
5. Guillemet-Fritsch S. Thermochemistry of iron manganese oxide spinels / S. Guillemet-Fritsch [et al.] // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P.106–113

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SIO2 NANOPARTICLES OBTAINED BY PLASMA-ARC METHOD

Космачев П.В., Семеновых М.А.

Kosmachev P.V., Semenovykh M.A.

Россия, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003, e-mail: pvkosm@gmail.com

Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634000, e-mail: pvkosm@gmail.com

Получение наноматериалов функционального назначения является актуальной задачей современной науки [1-6]. Нанопорошок диоксида кремния востребован в различных областях промышленности и целесообразно разрабатывать новые методики его получения. В работе исследуются структурно-морфологические свойства наночастиц диоксида кремния, полученных плазменно-дуговым методом [7-8], позволяющим использовать в качестве сырья доступные и экологичные природные высококремнеземистые материалы, который основан на физических процессах плавления [9] и испарения под действием энергии низкотемпературной плазмы электродугового разряда с последующей конденсацией частиц.

Целью работы являлось исследование структурно-морфологических особенностей наноразмерного порошка диоксида кремния полученного плазменно-дуговым методом из высококремнеземистого природного сырья.

В качестве сырья для получения нанопорошков диоксида кремния были использованы материалы природного происхождения из российских месторождений: кварцит Чупинского месторождения в республике Карелия, обогащенный кварцевый песок Туганского месторождения в Томской области, диатомит Камышловского месторождения в Свердловской области.

Образцы полученных нанопорошков исследовали на просвечивающем электронном микроскопе СМ 12 (Philips, Нидерланды), 120 кВ. Образец порошка предварительно диспергировался в спирте с использованием ультразвуковой ванны. Полученная дисперсия наносилась на медную сетку для микроскопии с аморфной пленкой углерода на поверхности и затем высушивалась. На основании полученных микрофотографий проводилось построение диаграммы распределения наночастиц по размерам по данным не менее чем для 1000 частиц с использованием программного обеспечения iTEM (Olympus, Japan). Анализ удельной поверхности проводился согласно методу БЭТ на установке NOVA 2000 (Quantachrome instruments, США).

По результатам микроскопии установлено, что полученные частиц имеют сферическую форму, полидисперсны, а их диаметр лежит в диапазоне 10-300 нм. Также наблюдалась сильная агломерированность частиц.

Проведенный анализ удельной поверхности полученных наночастиц показал значения

37–71 м2/г, что весьма характерно для приведенных выше распределений частиц по размеру.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что полученные плазменно-дуговым методом наночастицы подвержены сильной агломерации, имеют сферическую форму, с диаметрами в диапазоне от 10 до 300 нм. Полидисперсность получаемого нанопорошка является конкурентным преимуществом, например, в случае его применения в качестве упрочняющей модифицирующей добавки для изготовления строительных материалов [10].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hong, Franklin Chau-Nan; Yan, Cyun-Jhe Synthesis and characterization of silicon oxide nanoparticles using an atmospheric DC plasma torch // Advanced powder technology. – 2018. – Vol. 29 – N.2. – P. 220–229.
2. Gaihre, Bipin; Lecka-Czernik, Beata; Jayasuriya, Ambalangodage C. Injectable nanosilica-chitosan microparticles for bone regeneration applications // Journal of biomaterials applications. – 2018. – Vol. 32. – N. 6. – P.813–825.
3. Alvarez-Toral, Aitor; Fernandez, Beatriz; Malherbe, Julien at al Synthesis of amino-functionalized silica nanoparticles for preparation of new laboratory standards // Spectrochimica acta part B-atomic spectroscopy. – 2017. – Vol. 138. – P 1–7.
4. Ab Rahman, Ismail; Ghazali, Nor Ainon Maziah; Bakar, Wan Zaripah Wan at al Modification of glass ionomer cement by incorporating nanozirconia-hydroxyapatite-silica nano-powder composite by the one-pot technique for hardness and aesthetics improvement // Ceramics international. – 2017. – Vol. 43. – N. 16. – P. 13247–13253.
5. Cho, Y. -S.; Moon, J. -W. Collection of industrial oil using nanoparticles and porous powders of silica // Archives of metallurgy and materials. – 2017. – Vol. 62. – N. 2. – P. 1371-1375.
6. Колмыков В.И., Родионова И.Н., Воробьёва О.В., Фомичёва Л.М. Исследование железных электрохимических композиционных покрытий с наполнителем из нанодисперсного диоксида кремния // В сборнике: Физика и технология наноматериалов и структур Сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции. – 2017. – С. 127–132.
7. Kosmachev P., Vlasov V., Skripnikova N., Technological aspects of obtaining SiO2 nanoparticles // AIP Conf. Proc. – 2017.– V. 1800.– P.020016-1–020016-5
8. 8. Космачев П.В., Власов В.А., Скрипникова Н.К. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO2, полученного плазменным методом из природных высококремнеземистых сырьевых материалов // Изв. вузов. Физика. – 2017. – Т. 60. № 2. – С. 46-50.
9. Abzaev Y.A., Volokitin G.G., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Shekhovtsov V.V. Investigation of the melting of quartz sand by low-temperature plasma // Glass and Ceramics. – 2015. – Т. 72. № 5-6. – С. 225-227.
10. Космачев П.В., Демьяненко О.В., Власов В.А. и др. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. - № 4 (63). – С. 139-146.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ
SYNTHESIS OF VANADIUM DIOXIDE NANOPARTICLES USING INCLUSION COMPOUNDS

Кочеткова Е.М.

Kochetkova E.M. Россия, Московский Государственный университет имени М.В.Ломоносова, студентка 4 курса, геологического факультета, *kochetkova.katharine@yandex.ru*

Частицы диоксида ванадия (VO_2) наноразмерности представляют интерес для изготовления терморезисторов, визуализаторов инфракрасного излучения, переключателей элементов памяти, дисплеев, для стеклянных покрытий и тд., - это связано с уникальным фазовым переходом изолятор-проводник при 68 ^oC [1].

Пространственно упорядоченные частицы VO_2 можно синтезировать в канальных клатратах - нанореакторах. По данным [2] известны клатратные соединения амилозы и амилопектина с катионами переходных металлов Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} и Ni^{2+}, поэтому было интересно посмотреть смогут ли образоваться комплексные соединения ванадил-ионов с выбранными полимерами. Об экспериментах, где в качестве нанореакторов используется поливинилпирролидон, данные отсутствуют, но ввиду того, что он обладает спиралевидным строением, его выбрали в качестве потенциального нанореактора.

В представленной работе в качестве нанореакторов использовались амилоза, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП).

Этапы работы :

1) Синтез соединения включения, путем добавления сухого нанореактора (амилоза, поливинилпирролидон) или раствора нанореактора (поливиниловый спирт) к раствору сульфата ванадила ($VOSO_4$)

2) Мягкое нагревание при температуре 350 ^oC в течение двух часов на воздухе для получения одномерных наночастиц VO_2. Диагностика полученных образцов велась методом рентгенофазового анализа (РФА), методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), методом инфракрасной спектроскопии (ИК), а также методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Методом РФА было выявлено, что соединения включения являются аморфными. Методы ЭПР и ИК-спектроскопии показывают, что в канальных клатратах ванадий стабилизирован в состоянии с одним неспаренным электроном (VO_2). Характер взаимодействия сульфата ванадила ($VOSO_4$) с молекулами полимерной матрицы для всех трёх молекул-хозяев одинаков, что следует из сходства спектров ЭПР. Так как химическая природа полимеров – нанореакторов различна, можно предположить, что соединения включения образуются преимущественно за счет нековалентных взаимодействий.

Рентгенограмма нагретого при температуре 350 ^oC образца, где в качестве исходного была амилоза, содержит рефлексы, характерные для диоксида ванадия VO_2. РФА образца выделенного из соединения включения с ПВС оказалась аморфной. Кристаллический материал, где клатратом был выбран ПВП, содержит рентгенодифрактограмме рефлексы близкие к рефлексам пентаоксида ванадия V_2O_5. По-видимому, полимеры-хозяева оказывают воздействие на конечный продукт.

С помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния [3] и электронной микроскопии высокого разрешения удалось получить сведения о размере наночастиц, которые были получены после термической обработки: большинство частиц имеют размер около 5 нм, при этом наблюдается наличие небольшого количества крупных частиц, размер которых составляет около 40 нм.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Jongsun Maeng et al. Fabrication, structural and electrical characterization of VO_2 nanowires. Materials Research Bulletin, 2008, V. 43, P. 1649 – 1656.
2. Wojciech Ciesielski, Piotr Tomasik. Complexes of amylose and amylopectins with multivalent metal salts. Journal of inorganic biochemistry, 98 (2004), P. 2039–2051
3. Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. –280с.

ЭВОЛЮЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР A-SI / ZRO2 И A-SIOX / ZRO2 ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОТЖИГАХ

EVOLUTION OF MULTILAYERED NANOPERIODICAL STRUCTURES A-SI / ZRO2 AND A-SIOX / ZRO2 DURING THERMAL ANNEALING

Коюда Д.А.[1], Терехов В.А.[1], Паринова Е.В.[1], Куликова Т.В.[1], Гречкина М.В.[1],
Ершов А.В.[2], Зинченко Е.Н.[1], Овсянников Р.[3], Турищев С.Ю.[1]
Koyuda D.A.[1], Terekhov V.A.[1], Parinova E.V.[1], Kulikova T.V.[1], Grechkina M.V.[1],
Ershov A.V.[2], Zinchenko E.N.[1], Ovsyannikov R.[3], Turishchev S.Yu.[1]
[1]Россия, Воронежский государственный университет, koyuda@phys.vsu.ru
[2] Россия, Нижегородский государственный университет, ershov@phys.unn.ru
[3] Германия, Helmholtz-Zentrum Berlin, ovsyannikov@helmholtz-berlin.de

В работе представлены результаты исследований формирования наночастиц кремния как в приповерхностных, так и в более глубоких слоях двух типов многослойных нанопериодических структур (МНС): a-SiO_x/ZrO_2 и a-Si/ZrO_2. МНС типа a-Si/диэлектрик или a-SiO_x/диэлектрик представляют собой класс объектов, перспективных с точки зрения контролируемого формирования наноразмерного кремния. Такие системы обладают множеством технологических преимуществ. Размеры формирующихся наночастиц, возможно упорядоченных (нанокристаллы, nc-Si), в направлении роста определяются толщиной слоев a-Si или a-SiO_x и лимитированы ограничивающими нанослоями диэлектрика. Регулирование размера формирующихся кремниевых наночастиц, а также дополнительная возможность задания полной толщины МНС путем вариации количества слоев, содержащих наночастицы кремния, позволяют управлять спектральным положением и интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ) системы. В настоящей работе исследованы структуры, в которых в качестве диэлектрика, разделяющего кремнийсодержащие слои, выступает ZrO_2, признанный весьма перспективным в качестве подзатворного диэлектрика в КМОП-нанотранзисторах в силу того, что он является high k-диэлектриком (k=25), обладает высокой электрической прочностью (15−20 МВ/см) и широкой запрещенной зоной (5−7 эВ).

Для исследования особенностей процесса формирования многослойных наноструктур и влияния высокотемпературного отжига на проявляемые ими свойства принципиально важно использование неразрушающих методов, чувствительных к составу и структуре исследуемых систем, поверхности и границам раздела. К таковым можно отнести методы рентгеновской спектроскопии, в том числе с применением высокоинтенсивного синхротронного излучения, позволяющие изучать системы с отсутствием дальнего порядка в структурной сетке атомов (в отличие от метода рентгеновской дифракции). В работе представлены синхротронные исследования методом спектроскопии ближней тонкой структуры Si $L_{2,3}$ и Si K края рентгеновского поглощения (XANES – X-ray absorption near edge structure), чувствительным к локальному окружению атомов заданного сорта (в данном случае кремния) в многослойных нанопериодических структурах a-Si/ZrO_2 или a-SiO_x/ZrO_2, а также методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy), чувствительным к самым поверхностным слоям изучаемых структур и их физико-химическому состоянию.

Толщины слоев a-SiO_x и a-Si в МНС обоих типов составляли 8 нм, толщина слоя ZrO_2 также была постоянной ~ 2 нм. Общее количество нанослоев было различным в разных типах МНС: 34 для системы со слоями a-Si и 43 для МНС, содержавшей нанослои a-SiO_x. Для повышения вероятности формирования ограниченных по размеру наночастиц кремния все структуры были подвергнуты высокотемпературному отжигу в диапазоне от 500 до 1100 ºС. Экспериментальные спектры были зарегистрированы в центрах синхротронного излучения SRC (США) и BESSY II (Германия). Глубина информативного слоя при регистрации Si $L_{2,3}$ спектров XANES составляла ~ 5 нм. В случае

Si K спектров XANES ~ 65 нм. В случае регистрации XPS данных ~ 2 нм. С использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ были проведены исследования морфологии, состава и структуры МНС методами атомно-силовой микроскопии (АСМ, NT-MDT SOLVER P47), растровой электронной микроскопии (РЭМ, JEOL JSM-6380LV) и рентгеновской дифракции (Empyrean PANalytical B.V.).

Методом спектроскопии рентгеновского поглощения показано, что уже исходные неотожженные многослойные нанопериодические структуры содержат элементарный кремний. В более глубоких слоях этих структур установлено наличие субоксида кремния, природа которого связана с присутствием кислорода в остаточной атмосфере на этапе формирования. Последовательное повышение температуры отжига МНС от 500 до 900 °С показывает, что элементарный кремний сохраняется в промежуточных нанослоях субоксида кремния, однако находится в разупорядоченном состоянии, и формирования нанокристаллов не происходит. Анализ Si $L_{2,3}$ спектров XANES для обоих типов МНС не позволил констатировать образование нанокристаллов Si в приповерхностных слоях исследованных структур. Однако для систем a-SiO_x/ZrO_2 при высоких температурах отжига обнаружено формирование кремниевых нанокластеров. Анализ Si K спектров XANES, зарегистрированных для большей глубины информативного слоя, а значит захватывающих большее количество кремниевых нанослоев (около 7 бислоев), позволил сделать вывод об упорядочении во взаимном расположении атомов кремния в обоих типах МНС вследствие термической обработки, т.е. возможном образовании nc-Si. Более детальный анализ рентгеноспектральных данных показал, что упорядочение атомов кремния в изученных МНС более эффективно происходит в системах, промежуточными слоями которых является a-SiO_x.

В поверхностных слоях изученных МНС не наблюдается заметного взаимодействия между кремнийсодержащими (a-Si и a-SiO_x) и ограничивающими (ZrO_2) нанослоями до достижения максимальной температуры отжига. Методом XPS показано исчезновение верхнего закрывающего слоя ZrO_2 для МНС a-SiO_x/ZrO_2 под действием максимальной температуры отжига. При этом по данным методов РЭМ и АСМ структура МНС этого типа не разрушается. По данным тех же методов достижение максимальной температуры отжига структур a-Si/ZrO_2 приводит к существенному разрушению структуры нанослоев с образованием субмикронного рельефа и вероятному формированию силицида циркония по данным метода рентгеновской дифракции.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9.

СОЗДАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КОНТАКТА НА ОСНОВЕ ВТСП ЛЕНТ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ

DEVELOPMENT OF SUPERCONDUCTING JOINT ON THE BASIS OF HTS 2G TAPES FOR MAGNETIC SYSTEMS

Куликов И.В., Черных М.Я., Крылова Т.С., Яшкин Д.С., Коротков В.С.,
Черных И.А., Занавескин М.Л.
Kulikov I.V., Chernykh M.Y., Krylova T.S., Yashkin D.S., Ph.D. Korotkov V.S.,
Ph.D. Chernykh I.A., Ph.D. Zanaveskin M.L.
Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Kulikov_iv@nrcki.ru

Существующие на сегодняшний день магниты на основе ВТСП, функционирующие при температуре жидкого азота, либо требуют постоянной запитки от внешнего источника тока, в отличие от магнитов на НТСП, работающих в режиме замороженного потока, либо используют монодоменные массивные сверхпроводники, размер которых ограничен технологическими особенностями синтеза. При создании контактов на основе ВТСП лент методом пайки получают резистивные контакты с удельным сопротивлением ρ(77 K)<100 нОм•см^2. Их

использование приводит к неизбежному затуханию тока в обмотках на соединениях [1]. Существуют единичные научные работы, описывающие лабораторные эксперименты по созданию сверхпроводящего контакта, однако разработки далеки до этапа создания магнита с замороженным потоком [2]. Данная работа посвящена разработке метода создания сверхпроводящего контакта ВТСП лент, исследованию его электрофизических и структурных характеристик, а также созданию замкнутых контуров на основе ВТСП лент.

В работе использованы ленты с IBAD-буферными слоями на подложках Hastelloy. Сверхпроводящий слой $GdBa_2Cu_3O_x$ толщиной 600 нм сформирован авторами работы в НИЦ «Курчатовский институт» методом импульсного лазерного осаждения, защитный слой серебра - методом термического напыления. Критический ток ленты, определенный четырехконтактным методом по критерию 1 мкВ/см, составил 80 А/см ширины ленты. Защитный слой серебра был локально удален с ВТСП лент в области последующего соединения. Контакт между лентами создавался за счет механического давления и высоких температур, обеспечивающих твердофазную диффузию ВТСП материала и эпитаксиальное сращивание сверхпроводящих пленок двух лент. Критический ток ВТСП контакта составил 30 А/см (≈40% от исходного тока используемой ленты).

С использованием разработанной методики был сформирован замкнутый контур из ВТСП ленты и измерена релаксация захваченного им магнитного потока (рис. 1). Измерения подтверждают наличие сверхпроводящего тока через контакт. ВАХ контакта, определенная релаксационным методом, согласуется с ВАХ, полученной в прямых измерениях.

Таким образом, показана принципиальная возможность создания контакта из ВТСП лент второго поколения, являющегося сверхпроводящим, то есть обеспечивающим протекание тока без сопротивления. Следовательно, успешное формирование замкнутых контуров по предложенной методике позволит создавать магнитные системы на основе ВТСП лент второго поколения, работающие в режиме замороженного потока. Необходимо проведение дальнейших исследований для поиска оптимальных условий (давление, температура, время выдержки при высокой температуре) для создания соединения из ВТСП лент и путей повышения значения критического тока области ВТСП контакта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-29-10023«офи_м».

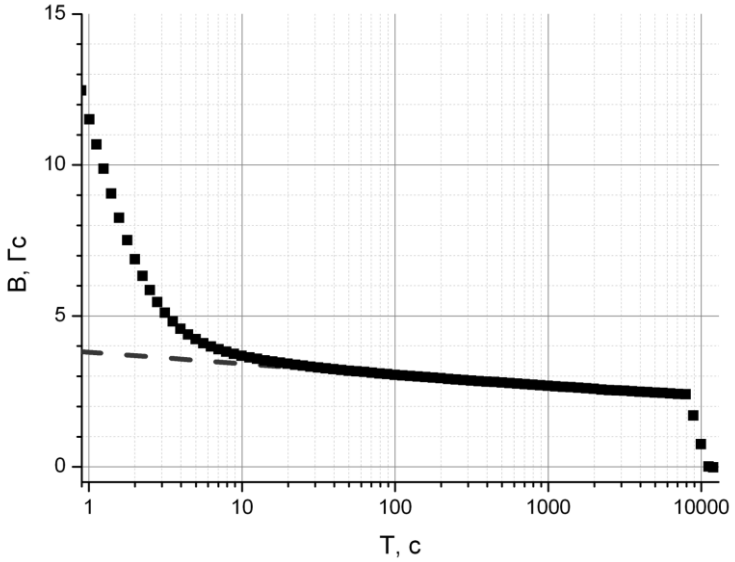


Рис.1 Значение захваченного магнитного потока (Гс) от времени (с).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Tsui Y., Surrey E., Hampshire D., Soldered joints—an essential component of demountable high temperature superconducting fusion magnets//Superconductor Science and Technology, 2016, Т. 29. №. 7. С. 075005(16 с.).

2. Park Y. et al., A superconducting joint for $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$-coated conductors//NPG Asia Materials, 2014, Т. 6. № 5. С. e98(5 с.).

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ БУТАДИЕННИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА (СКН-26) С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ (ПВХ)

THE INFLUENCE OF THE FILLER ON THE INTERFACIAL PHENOMENA OF A BINARY MIXTURE OF BUTADIENE NITRILE RUBBER (SKN-26) WITH POLYVINYL CHLORIDE (PVC)

Кумыков Т.С.

Kumykov T.S., Ph.D.

Россия, Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр «Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук», macist20@mail.ru

Наполнители играют важную роль в производстве полимерных композиций [1-3]. Они по разному изменяют свойства материалов. Наполнение позволяет значительно уменьшить объем используемых полимеров, улучшить свойства материалов на их основе и снизить стоимость композиции. Наибольшего эффекта в улучшении физико-химических свойств ПК можно добиться применяя наполнители нанометровых размеров. Особенностью таких частиц является резкое увеличение площади контакта полимер- наполнитель по сравнению с обычными наполнителями микрометровых размеров. Отсюда следует важность и необходимость изучения межфазных явлений на границе полимерная матрица- наполнитель.

В данной работе методом нейтральной капли изучено влияние концентрации нанодобавок сажи и оксида алюминия на полимерный композит СКН-26 и ПВХ.

Выбор СКН-26 и его композиций с ПВХ в качестве объекта исследования обусловлен его широким применением в производстве конструкционных материалов, с одной стороны, и достаточно хорошей изученностью их физических свойств в качестве модельных смесей – с другой.

Экспериментальная часть

Для выполнения эксперимента из калиброванных пластин вырезали образцы. Закладывали в прессформы и прессовали 10 минут на гидравлическом прессе при температуре 145^0C, давлении 100 атм. Из прессованных пластин толщиной 1±0,1 мм вырубались образцы в виде лопаток для физико-механических испытаний.

В эксперименте использовалось 33 образца СКН-26 + ПВХ, наполненные наноразмерными частицами сажи и алюминия различной концентрации: 0,1%; 0,27%; 0,73; 1,994; 5,73% и 0%, выполненные в виде круглой пластинки толщиной 2мм и диаметром 15мм, расположила на подложке в строго горизонтальном положении, предварительно обработав спиртом.

Все образцы смешивались на лабораторном валковом оборудовании. Вальцы нагревали до температуры 145^0C. Впервую очередь на валки накручиваем каучук (СКН 26) затем добавляем ПВХ и наполнитель Al. Пресс-форму кладем под вулканизационный пресс нагретый до температуры 140^0C и термостатируем в течении 15-20 мин. Затем даем давление 100 атмосфер и держим под давлением 15-20 мин. Охлаждаем пресс до комнатной температуры 10-15 мин. Из спрессованной полимерной композиции вырезаем образцы в виде круглой пластинки толщиной 2мм и диаметром 15мм.

Результаты и их обсуждение

По полученным данным были построены графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации нанодобавок на границах раздела твердое тело – жидкость и твердое тело – пар.

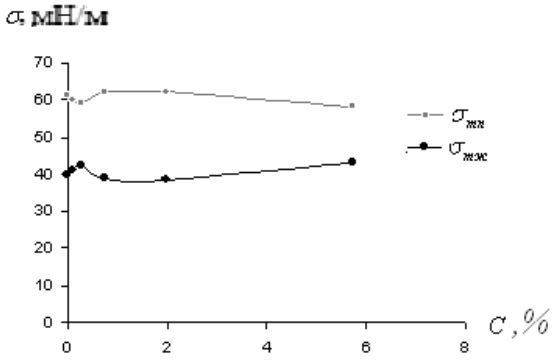


Рис.1 Зависимость поверхностного натяжения (σ) СКН-26 от концентрации сажи.

а) б)

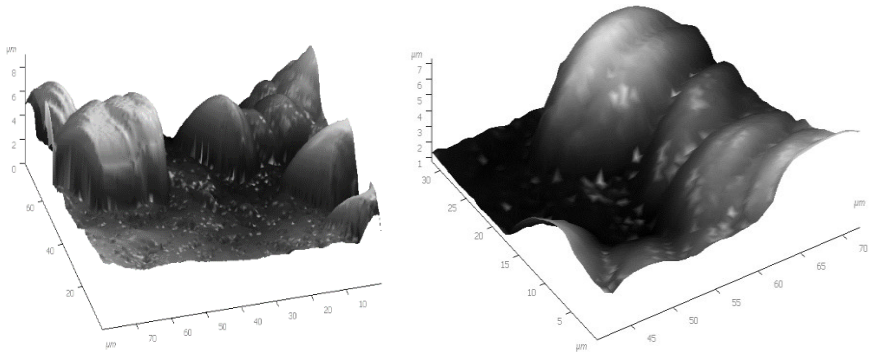


Рис. 2 Данные АСМ для поверхности смеси полимеров СКН – 26 с ПВХ при соотношении компонентов 100%скн-26+0,271 сажа по массе а) полностью отсканированная поверхность и б) отсканированная поверхность размером 30х30мкм: Видны крупные пики. Высота от 5 до 6,6 мкм. Диаметр от 12 до 29 мкм.

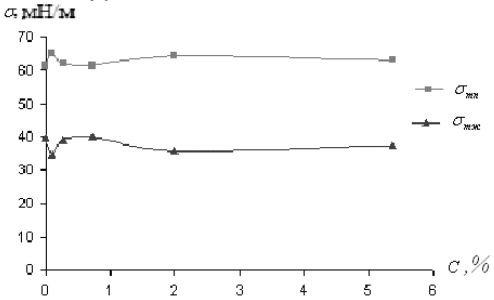


Рис.3 Зависимость поверхностного натяжения (σ) СКН-26 от концентрации Al.

а) б)

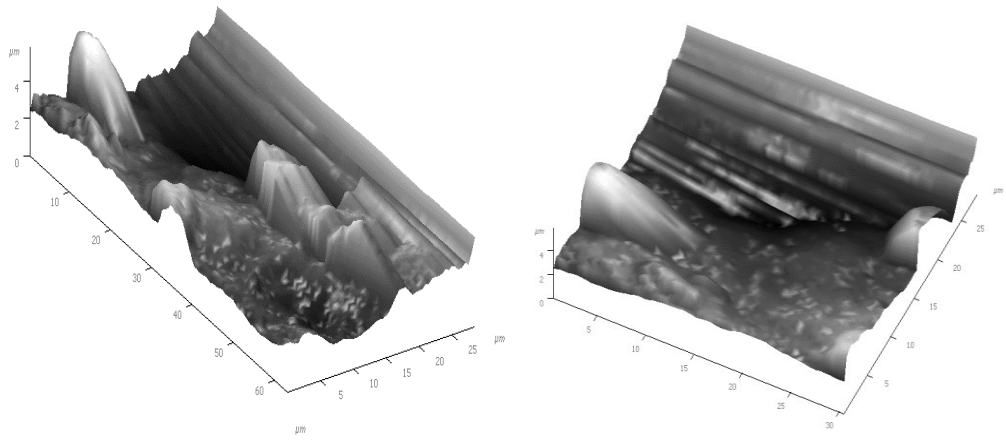


Рис. 4 Данные АСМ для поверхности смеси полимеров СКН – 26 при соотношении компонентов 100% +0,271 Al по массе а) полностью отсканированная поверхность и б) отсканированная поверхность размером 30х30мкм: Высота от 1,7 до 4 мкм. Диаметр от 5,5 до 8,7 мкм.

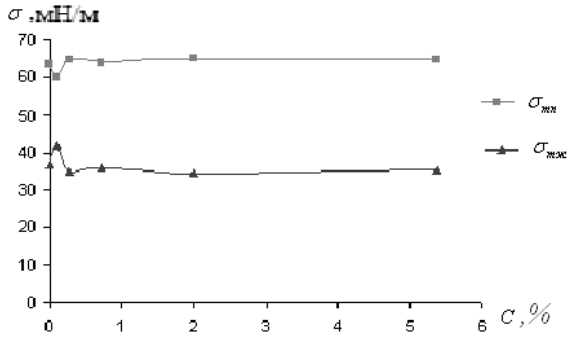


Рис.5 Зависимость поверхностного натяжения (σ) СКН-26 (95%)+ПВХ(5%)от концентрации Al.

а) б)

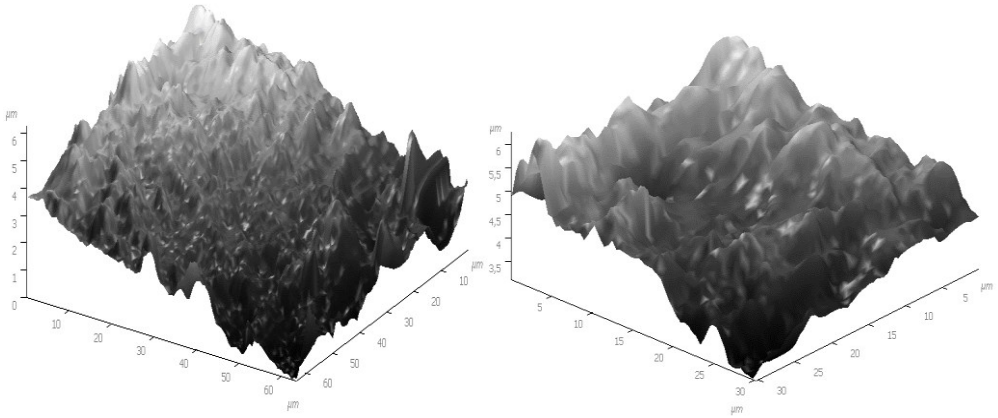


Рис. 6 Данные АСМ для поверхности смеси полимеров СКН – 26 с ПВХ при соотношении компонентов 95%+5%+ 0,271 сажа по массе а) полностью отсканированная поверхность и б) отсканированная поверхность размером 30х30мкм:Высота от 0,7 до 1,4 мкм. Диаметр от 2 до 4,5 мкм.

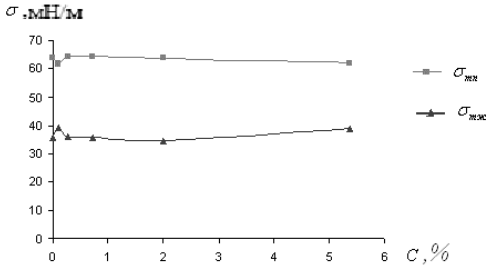


Рис.7 Зависимость поверхностного натяжения (σ) СКН-26 (95%)+ПВХ(5%)от концентрации сажи.

а) б)

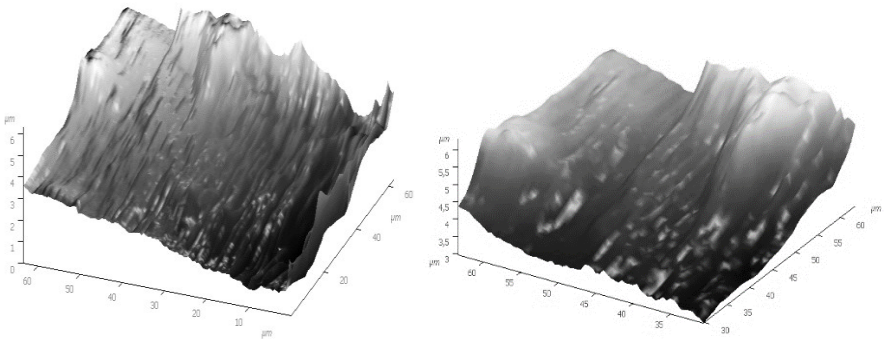


Рис. 8 Данные АСМ для поверхности смеси полимеров СКН – 26 с ПВХ при соотношении компонентов 95%+5%+ 0,1 сажа по массе а) полностью отсканированная поверхность и б) отсканированная поверхность размером 30х30мкм: Высота от 1,5 до 2 мкм. Диаметр от 8 до 11 мкм.

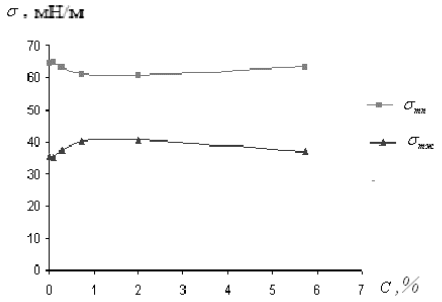


Рис.9 Зависимость поверхностного натяжения (σ) СКН-26 (80%)+ПВХ(20%)от концентрации Al.

а) б)

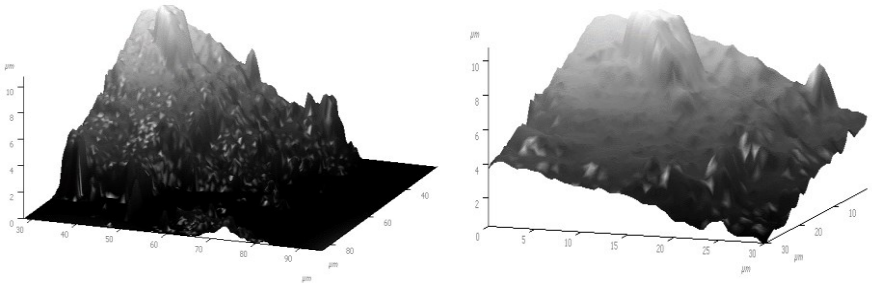


Рис. 10 Данные АСМ для поверхности смеси полимеров СКН – 26 с ПВХ при соотношении компонентов 80%+20% +0,73 Al по массе а) полностью отсканированная поверхность и б) отсканированная поверхность размером 30х30мкм: Высота 3,1 мкм. Диаметр от 5,8 до 10,27 мкм.

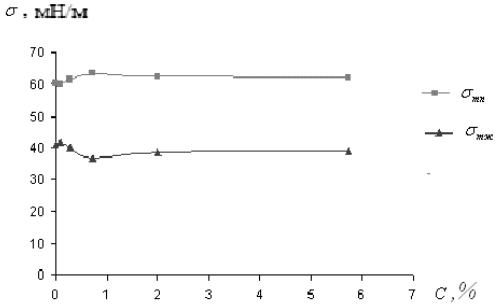


Рис.11 Зависимость поверхностного натяжения (σ) СКН-26 (80%)+ПВХ(20%)от концентрации сажи.

а) б)

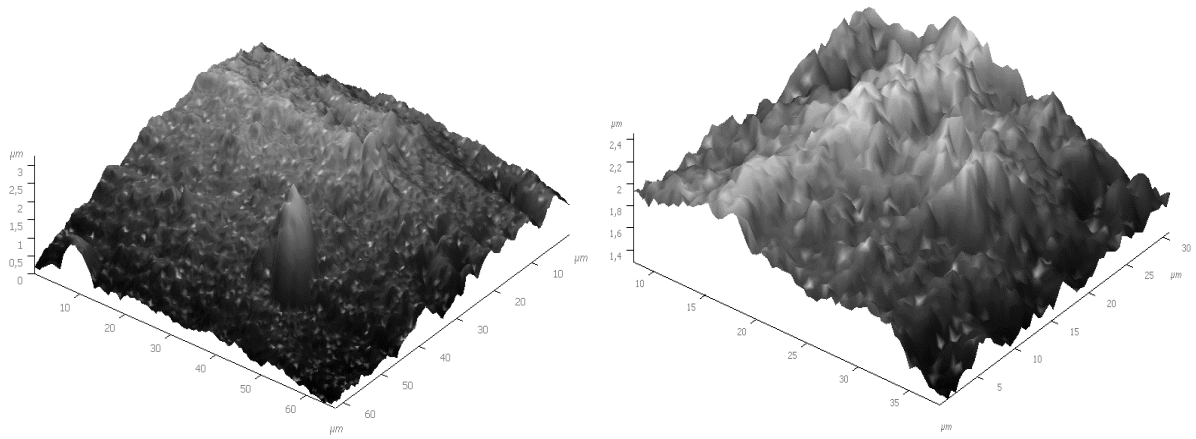


Рис. 12 Данные АСМ для поверхности смеси полимеров СКН – 26 с ПВХ при соотношении компонентов 80%+20%+0,1 сажи по массе а) полностью отсканированная поверхность и б) отсканированная поверхность размером 30х30мкм:: видны частицы размерами 2,3х2,2мкм и высотой 0,2-0,4 мкм.

На рисунках (1-12) приведена зависимость поверхностного натяжения σ смеси от состава и сканы поверхности смеси полимеров. Видно, что зависимость поверхностного натяжения от концентрации сажи и алюминия на границе раздела твердое тело – жидкость и твердое тело-пар, как и для большинства других полимерных композиций, не является линейной.

Из рис.1 видно, что увеличение концентрации поверхностно-активных веществ приводит к увеличению поверхностного натяжения до некоторой критической точки. То есть при 0,27% наблюдается максимум поверхностного натяжения. Дальнейшее увеличение концентрации сажи до 0,73% приводит к падению межфазного натяжения. С 0,73% до 5% вновь наблюдается увеличение межфазного натяжения.

Сравнивая кривую приведенную на рис.1 с кривой на рис.3 видим, что ПН при добавлении Al изменяется совсем иначе, чем в случае с сажей. В области концентраций до 0,1% ПН уменьшается, а при увеличении Al до 0.73% наблюдается максимум ПН. На концентрационном промежутке от 0,73%-1,99% мы вновь наблюдаем падение ПН. Дальнейшее изменение концентрации не оказывает существенного влияния на поверхностное натяжение.

Рассматривая рис. 5 и 7 мы видим, что зависимости поверхностного натяжения от концентрации сажи и Al для композиций СКН-26(95%)+ПВХ(5%) практически одинаковы. Отличие лишь в том, что при добавлении сажи, начиная с 1,99% поверхностное натяжение повышается, и при 5,37% наблюдается максимум поверхностного натяжения. В случае же с Al, на концентрационном промежутке 1,99%- 5,37% поверхностное натяжение неизменно.

Введение наполнителей в систему СКН-26(80%)+ПВХ(20%) также существенно изменяют зависимость σ от состава. Можно сказать, что рисунки 9 и 11 являются совершенно противоположными. То есть, если на рис.9 при концентрации 0,73% наблюдается максимум поверхностного натяжения, и далее убывание последнего, то на рис.11 при этой же концентрации сажи наблюдается минимум поверхностного натяжения, а затем его увеличение.

Полученные нами данные подверглись многократной проверке: каждая точка на каждом из рисунков представляет собой усреднение трех экспериментальных данных. Расчет показал, что разброс величин подчиняется нормальному закону распределения, а погрешность среднего значения не превышает 3%-5%.

Характерной особенностью зависимости σ от концентрации является резкое изменение ПН при малых добавках одного из компонента (0% - 2%), и незначительные изменения в области средних составов (2% - 5%). Эти данные показывают, что в исследованной области составов происходит обогащение поверхностного слоя композиций поверхностно-активным компонентом.

Таким образом, на основании исследованных данных смесей полимеров с наполнителем обнаружены экстремальные изменения свойств смеси в зависимости от состава, которые объясняются эффектами перераспределения высоко- и низкомолекулярных фракций на поверхности наполнителя и коллоидно-химических явлений в бинарной полимерной смеси. Полученные результаты не зависят от способа получения смеси. То есть, можно считать, что при образовании смеси происходит миграция низкомолекулярных полимергомологов и поверхностно – активных примесей в межфазной области дисперсной системы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2002. том 71, № 1. С. 5.
2. Пучков А.Ф., Огрель А.М. // Каучук и резина. 1991. № 6. С. 20.
3. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л.: Химия, 1981. 88 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ/ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

ELECTROCHEMICAL DISPERSION/OXIDATION OF METALS AS METHOD FOR PREPARATION OF METAL AND METAL OXIDE NANOPARTICLES

Куриганова А.Б., Ульянкина А.А., Фаддеев Н.А., Пудова Л.С., Молодцова Т.А., Гаджив С.Р., Смирнова Н.В.

Kuriganova A.B., Ph.D., Ul'yankina A.A., Faddeev N.A., Pudova L..S., Molodtsova T.A., Gadzhiev S.R., Smirnova N.V.

Россия, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, e-mail kuriganova_@mail.ru

Применение различных электрохимических процессов является перспективным направлением в области синтеза наночастиц металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе с точки зрения чистоты получаемых продуктов, их дисперсности. Понимание механизма электрохимической реакции позволяет эффективно управлять этим процессом и получать продукты с заданными структурными характеристиками.

Одним из направлений в области электрохимических методов получения наноструктур является использование переменного тока. Действие переменного тока, в зависимости от природы металла и условий может приводить к разрыхлению, окислению поверхности металлических электродов и образованию высокодисперсных структур в объеме электролита.

Метод электрохимического окисления и диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока применяется для получения дисперсных оксидов металлов [1-3] платиносодержащих катализаторов как на углеродных носителях различной морфологии [4-6], так и на оксидных [7] или гибридных (оксид металла+углерод) [8] носителях.

Электрохимическое диспергирование благородных металлов (Pt, Rh, Pd) в растворах содержащих катионы щелочных металлов приводит к образованию наноразмерных частиц Pt, Pd, Rh размером 5-10 нм. Композиционные материалы на основе перечисленных наночастиц металлов осажденных на углеродную сажу или оксид алюминия находят широкое применение в электрокатализе, в частности в качестве анодных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов и в качестве катализаторов дожига газовых выбросов.

В условиях нестационарного электролиза медные электроды окисляются и диспергируются до дисперсного оксида меди (I), морфология и размер частиц которого может легко регулироваться таким параметром как соотношение плотностей токов анодного и катодного импульсов. Никелевые электроды диспергируются с образованием оксида никеля, кристаллиты (9 нм) которого объединены в хлопьевидные структуры макрометровых размеров. Электрохимическое окисление титановых электродов приводит к образованию

диоксида титана в анатазной форме с размером частиц порядка 5 нм. Оловянные электроды в условия нестационарного электролиза окисляются и диспергируются до оксида олова (II) и оксида олова (IV). В зависимости от типа применяемого электролита удается получать оксиды олова с различной морфологией – от сферических частиц размером 10 нм до сложных иерархических структур макрометрового размера. Все перечисленные оксиды нашли применение в качестве сокатализаторов платины в анодных процессах окисления монооксида углерода, одно- и двухатомных алифатических спиртов, фотокатализаторов, электродной массы суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов.

Важной особенностью получения перечисленных оксидных материалов путем окисления и диспергирования металлических электродов под действием переменного импульсного тока является отсутствие необходимости термической обработки свежеприготовленного материала. Все перечисленные оксиды металлов представляют собой практически негидратированные кристаллические продукты.

Помимо получения дисперсных металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе, метод нестационарного электролиза позволяет получать углеродные структуры графенового типа. Установлено, что продукт, полученных в результате диспергирования электродов, выполненных из терморасширенного графита (ТРГ) в водных растворах, содержащих катионы щелочных металлов представляет собой многослойные графеновые структуры, количество слоев в которых 3-50 зависело от длительности катодных и анодных импульсов и пауз. Латеральные размеры образовавшихся структур, оцененные с помощью ПЭМ составили 0,5 – 2 мкм. Кроме того, одновременное электрохимическое диспергирования ТРГ и платины приводит к образованию Pt/графен композиционного материала с узким распределение частиц платины по размерам и хорошими электрокаталитическими свойствами в реакции окисления метанола.

В докладе будут рассмотрены основные параметры синтеза всех вышеперечисленных материалов, механизмы их образования, возможности регулирования микроструктурных характеристик этих материалов, путем изменения параметров электролиза и связь микроструктурных характеристик с фото- и электрокаталитическими свойствами полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00078).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kuriganova A.B., Vlaic C.A., Ivanov S., Leontyeva D.V., Bund A. and Smirnova N.V., Electrochemical dispersion method for the synthesis of SnO2 as anode material for lithium ion batteries // J. Appl. Electrochem, 2016, V. 46. P.527-538.
2. Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzyuk Y.I., Kukushkina Y.A. and Smirnova N.V., lectrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application // Electrochim. Acta., 2013, V.114, P.356-362.
3. Kuriganova A.B., Alexandrin A. and Smirnova N.V., Electrochemical dispersion method for TiO2 nanoparticles preparation // Key Engineering Materials, 2016, V.683. P.419-423.
4. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B. and Smirnova N., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells // Appl. Catal., A., 2012, V.431–432. P.120-125.
5. Smirnova N.V., Kuriganova A.B., Leont'eva D.V., Leont'ev I.N. and Mikheikin A.S., Structural and electrocatalytic properties of Pt/C and Pt-Ni/C catalysts prepared by electrochemical dispersion // Kinet. Catal., 2013, V.54. P.255-259.
6. Smirnova N.V., Kuriganova A.B., Novikova K.S. and Gerasimova E.V., The role of carbon support morphology in the formation of catalytic layer of solid-polymer fuel cell // Russ. J. Electrochem., 2014, V. 50, P.899-902.
7. Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V. and Grunwaldt J.-D., Electrochemically Synthesized Pt/Al2O3 Oxidation Catalysts // Catal. Lett., 2016, V. 146, P.452-463.

8. Kuriganova A.B. and Smirnova N.V., Pt/SnOx/C composite material for electrocatalysis // Mendeleev Commun., 2014, V. 24. P.351-352.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АГРЕГАТОВ КЛАСТЕРНОЙ ОСТРОВКОВОЙ НАНОПЛЕНИКИ МЕТОДОМ DLA
ISLAND NANOFILM CLUSTER AGREGATE MODELING BY DLA METHOD

Кучерик А.О.[1], Бухаров Д.Н.[1], Истратов А.В.[1]
Kucherik A.O [1]., Ph.D. Bukharov D.N. [1], Istratov A.V.[1]
[1] Россия, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, buharovdn@gmail.com
[1] Russia, A.G., N.G. Stiletov Vladimir State University, buharovdn@gmail.com

В настоящее время в связи с развитием наноэлектроники и фотоники возникла необходимость разработки технологий нанесения прозрачных проводящих контактов на диэлектрические подложки без применения масок, шаблонов и т.д., который могут быть реализованы через механизм применения островковых пленок [4].

Поэтому создание новых способов лазерного синтеза на поверхности подложки металлических нано-микроструктурированных островковых пленок с заданными морфологическими свойствами являются актуальными. Один из таких способов – метод лазерного осаждения металлов из растворов, основанный на химических реакциях восстановления или разложения солей металлов. Главной его особенностью является то что, процесс восстановления или разложения происходит только в области непосредственного воздействия лазерного излучения, что позволяет локализовать химические реакции и синтезировать пространственно протяженные массивы металлических наноструктур.[1]

В данной работе представлен метод получения биметаллических покрытий на основе наночастиц золота и серебра путем термодиффузионного осаждения металлических наночастиц на поверхность стеклянной подложки и моделирование получившихся покрытий.

Для формирования биметаллических островковых пленок методом лазерного осаждения металлов из растворов, подготовленный раствор из наночастиц серебра, золота и их смеси наносился на подложку из капилляра с диаметром 50 мкм (стекло шлифованное К-8), предварительно нагретую до 60°С, тонким слоем с высотой не более 1 мм. После лазерного воздействия и образования на поверхности подложек кластеров они исследовались с использованием зондовой нанолаборатории Интегра-Аура (рис. 1).

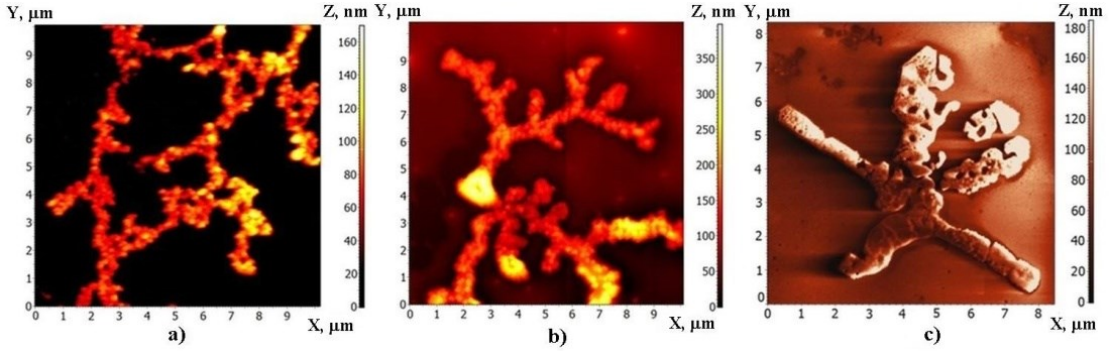


Рис. 1 АСМ изображения осажденных кластерных структур Ag (a), Au (b), Ag/Au (c).

Образец Ag–Au был также подвержен исследованию на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D с приставкой EDAX, что позволило провести рентген-элементный анализ осажденной области.

Во всех случаях в процессе осаждения на поверхности стеклянной подложки формируются кластерные структуры. При осаждении коллоидов из золота и серебра образуются кластерные структуры типа дендритов. Причем в структуре кластеров хорошо выделяются отдельные частицы размерами 30–100 нм, размеры которых,

впрочем, превышают диаметры частиц в исходном коллоиде, что позволяет говорить об агрегации частиц до осаждения. При осаждении частиц из смешанного коллоида Au–Ag образуются более разреженные в пространстве кластерные структуры, которые уже имеют более явную общую поверхность, что позволяет говорить о плавлении частиц в процессе образования кластера. [1]

Модель DLA [2] была выбрана для описания формирования агрегатов островковой пленки по ряду причин: результаты экспериментальных исследований показывают, что имеет место термодиффузия, которая достаточно хорошо моделируется в DLA приближении, а так же а так же элементы экспериментальной пленки визуально похожи на фрактальные кластеры, получаемые по алгоритму DLA (рис. 1) с присущими фрактальными свойствами.

Для моделирования различных видов остроковых пленок были рассмотрены различные конфигурации начальных условий для метода DLA в зависимости от затравочных частиц: при наличии одной затравочной частицы и нескольких затравочных частиц. Так как в модели взаимодействие между частицами отсутствует, рассматривается только взаимодействие свободной частицы и неподвижного кластера. Центры роста агрегатов вбрасываются в пространство случайным образом. Можно считать, что каждая частица единственна в пространстве.

При моделировании варьировалась начальная концентрация и вероятности слипания частиц и центров агрегации в рамках двумерной окрестности фон Неймана порядка 1.[3]

Влияние величины вероятности слипания на форму островка пленки можно оценить из рис 2. При уменьшении значения вероятности прилипания гененрируемый фрактал становится практически равномерно распределёным по краям.

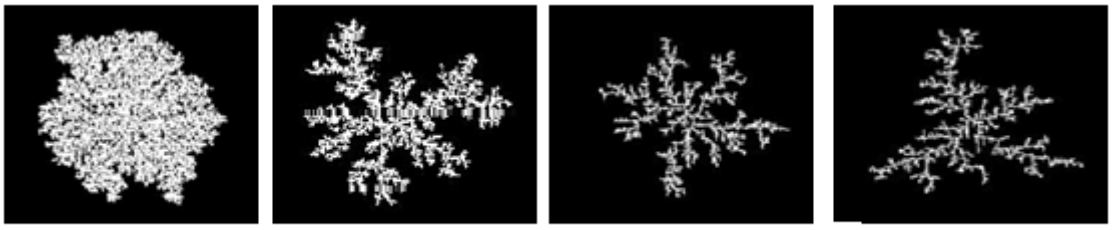


Рис.2 Модельные изображения фрактальных структур островка пленки при величине вероятности прилипания: а) 0.01 б) 0.1 в) 0.5 г) 1.

Так же была смоделирована ситуация, когда агрегаты растут на поверхности, когда в качестве затравочной частицы используется линия.

Влияние величины вероятности слипания на профиль пленки можно оценить из рис. 3

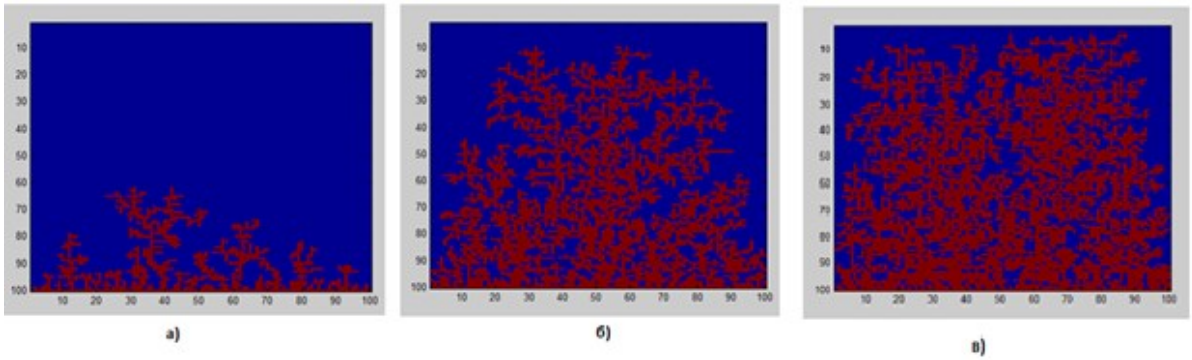


Рис. 3 Центр агрегации – линия на нижней границе расчетной области. Размер расчетной области - квадрат 100 отн.ед. Вероятность прилипания а)0.1 б)0.5 в)0.8.

При таком осаждении частиц образовавшаяся структура напоминает «вязкие пальцы» – наблюдается рост кластеров от поверхности подложки в объем коллоидной системы. Искажение структуры связано с тем, что на высоте, отвечающей области вбрасывания частиц, образуются «лакуны».

Действительно, в области лазерного пучка температура максимальна, следовательно, частицы в ней двигаются быстрее. Поэтому они уходят из этой области в соседние области с более низкой температурой и там соединяются с менее подвижными частицами. При этом на регулярной поверхности (рис.3.) осаждение частиц и образование кластеров происходит преимущественным образом на «вершинах» поверхности.

Так же был рассмотрен случай роста агрегатов из первоначально однородной системы в котром, скорее всего, следует ожидать одновременного возникновения нескольких кластеров и их роста за счёт поглощения мелких частиц, а также слипания друг с другом.

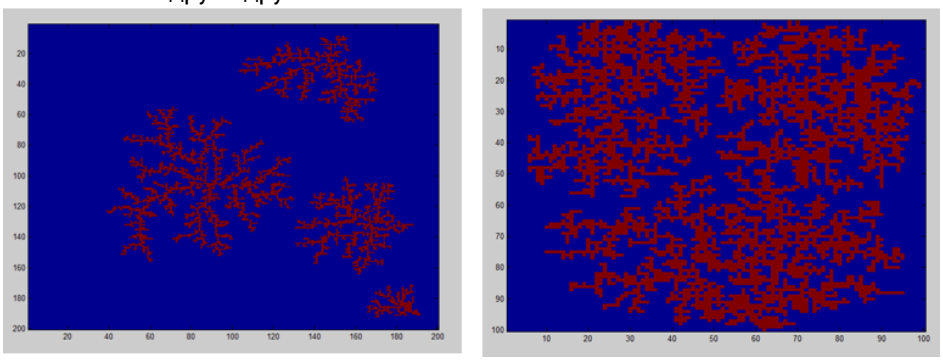


Рис.4 Пленка с тремя центрами агрегации. Вероятность слипания а) 0.1 б) 0.5.

Таким образом, структура смоделированных фрактальных островков и пленок существенно зависит от величины вероятности прилипания. Чем выше вероятность прилипания, тем более разветвленной образуется фрактальная структура и пленка становится так же более неоднородной с дендритообразным профилем , что подтверждается величинами фрактальной размерности (рис 5).

Фрактальная размерность вычислялась как d=log(n)/log(r), где n – количество частиц, из которых состоит фрактальная структура, r – ее радиус. Так для отдельных островков средний радиус смоделированной фрактальной структуры составлял 83.8276 отн. ед , а средняя фрактальная размерность 1.8286.

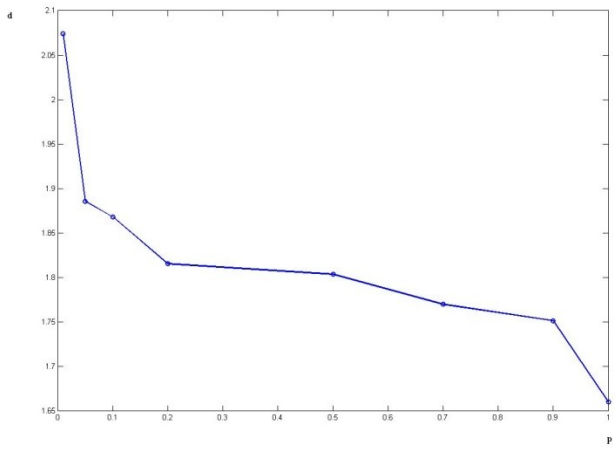


Рис 5 Зависимость фрактальной размерности от величины вероятности прилипания.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Антипов А.А., Аракелян С.М., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Вартанян Т.А., Осаждение биметаллических кластеров Au/Ag с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из коллоидных систем//Оптика и спектроскопия,2014,том 116. № 2. С.349-352.

2. Безносюк С.А., Лерх Я.В., Жуковская Т.М., Компьютерное моделирование самоорганизации фрактальных кластерных нанодендритов// Ползуновский вестник, 2005,№4-1.С. 143-151.
3. Калмыков Л.В., Калмыков В.Л., Исследование индивидуально-ориентированных механизмов динамики одновидовой популяции с помощью логических детерминированных клеточных автоматов// Компьютерные исследования и моделирование, 2015, том 7. № 6. С. 1279-1293.
4. A.O.Kucherik, S.M.Arakelyan, S.V.Kutrovskaya, A.V.Osipov, A.V.Istratov, T.A.Vartanyan, T.E. Itina, Structure and morphology effects on the optical properties of bimetallic nanoparticle films laser deposited on a glass substrate // Journal of Nanomaterials, 2017, vol.2017. Article ID 8068560 (9pp).

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ АМФИФИЛЬНОЙ H-*GRAFT*-P МАКРОМОЛЕКУЛЫ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

MORPHOLOGICAL DIAGRAM OF AMPHIPHILIC H-*GRAFT*-P MACROMOLECULE: THEORY AND COMPUTER EXPERIMENT

Ларин Д.Е.[1,2], Глаголева А.А.[1], Говорун Е.Н.[2], Василевская В.В.[1]
Larin D.E., Glagoleva A.A., Govorun E.N., Vasilevskaya V.V.
[1] *Россия, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова*
[2] *Россия, Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, larin@polly.phys.msu.ru*

Мономерные звенья многих биологических и водорастворимых синтетических полимеров состоят из гидрофильной и гидрофобной групп и имеют, таким образом, амфифильную природу. Аналогично с низкомолекулярным амфифильным веществом (молекулы ПАВ), амфифильные звенья предпочитают концентрироваться и ориентироваться на межфазной границе. Вследствие поверхностной активности конформационные свойства амфифильной полимерной цепи сильно отличаются от конформаций гомополимерных макромолекул [1, 2].

В рамках теории среднего поля и методами молекулярной динамики была получена диаграмма состояний в координатах “степень полимеризации макромолекулы - второй вириальный коэффициент, описывающий взаимодействие полярной и гидрофобной групп” [3]. Также с помощью аналитической теории построена диаграмма в координатах “степень полимеризации макромолекулы - доля амфифильных мономерных звеньев в полимерной цепи”. Диаграммы содержат области сферической, дискообразной, цилиндрической, тороидальной глобул, везикулы, структуры типа ожерелье и клубка.

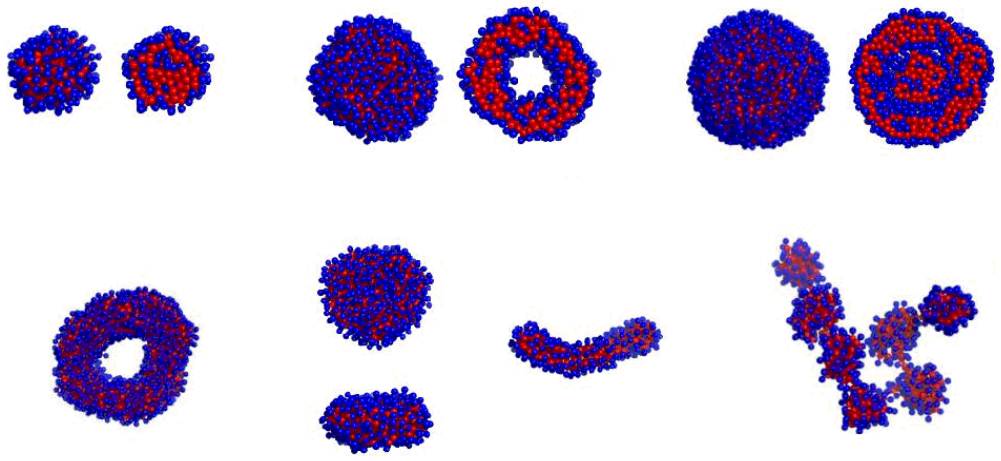


Рис.1 Типы структур, предсказанные теоретически и наблюдаемые эксперементально в комьютерном моделировании.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Conformational polymorphism of amphiphilic polymers in a poor solvent//Macromolecules, 2003, Vol. 36, №26, P. 10103-10111.
2. Wang LH., Wu T., Zhang Z., You YZ., Unconventional transition of Poly(*N*-isopropylacrylamide) upon heating in the presence of multiple noncovalent interactions//Macromolecules, 2015, Vol. 49, №1, P. 362-366.
3. Larin D.E, Glagoleva A.A., Govorun E.N., Morphological diagram of amphiphilic H-*graft*-P macromolecule: theory and computer experiment//Polymer, 2018, Vol.146, P. 230-241.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ФУЛЛЕРИТА И ГРАФИТА НА КИНЕТИКУ МЕХАНОСИНТЕЗА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ
INFLUENCE OF THE DEFORMATION STABILITY OF FULLERITE AND GRAPHITE ON KINETICS OF METHANOSYNTHESIS OF METALMATRIX COMPOSITES

Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И.

Larionova N.S., Nikonova R.M., Ladyanov V.I.

Россия, Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, larionova_n@udman.ru

С использованием методов рентгеноструктурного и термического анализов, растровой электронной микроскопии, ИК-, УФ-, КР- и Мессбауэровской спектроскопии исследованы деформационно-индуцированные изменения структуры фуллерита $C_{60/70}$ и графита при их механоактивации и закономерности формирования структурно-фазового состава композитов Fe-$C_{60/70}$ и Fe-C_g, Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g при механосинтезе (МС).

Механосинтез и механоактивацию осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2С в инертной среде (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно, P_{Ar} = 0.1 МПа, t_{MC} = 0.25-8 ч). В качестве исходных материалов использовались порошки железа (99.7%), меди (99.5%), фуллерита $C_{60/70}$ (C_{60} – 82.2 wt/%, C_{70} – 14.1 wt%) и графита марки ОСЧ 7-2.

Показано, что интенсивные деформационные воздействия, реализуемые при механоактивации, приводят к разрушению кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$ с образованием аморфной фуллеритоподобной фазы на начальном этапе и аморфной графитоподобной фазы при длительных временах размола, зависящих от энергонапряженности процесса. Установлено, что разупорядочение кристаллической структуры фуллеритов сопровождается постепенной деформационно-индуцированной деструкцией молекул фуллеренов. При сохранении 100% молекул фуллеренов кристаллическая структура $C_{60/70}$ характеризуется высокой дефектностью, но при этом остается стабильной. Частичная деструкция молекул приводит к формированию аморфной фуллеритоподобной фазы. В результате полного разрушения молекул фуллеренов образуется аморфная графитоподобная фаза. Установлено, что кристаллическая структура графита C_g имеет существенно меньшую деформационную стабильность при высокоэнергетическом измельчении, чем кристаллическая структура фуллерита $C_{60/70}$, что обусловлено различиями в прочности связей между атомами углерода в структуре сравниваемых аллотропных форм углерода.

Деформационная стабильность фуллерита $C_{60/70}$ и графита и их окислительно-восстановительные свойства определяют кинетику твердофазных реакций при механосинтезе систем Fe-$C_{60/70}$ и Fe-C_g, Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g. Фуллерит/фуллерен, оставаясь стабильным, не выступает в роли элемента-раскислителя в отличие от графита, а также не участвует в карбидообразовании.

Для механокомпозитов Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g предложен механизм и изложены стадии формирования структурно-фазового состава. Показано, что в порошках Cu-$C_{60/70}$ в отличие от Cu-C_g твердофазные реакции протекают в две стадии. На первой (1-2 ч) при частичной деструкции молекул фуллеренов образуются аморфная фуллеритоподобная фаза, пересыщенный твердый раствор Cu(C,O) и оксид меди Cu_2O. На второй в результате полной деструкции молекул фуллеренов – пересыщенный твердый раствор Cu(C) и аморфный углерод. Установлено, что одновременно происходит восстановление оксида меди Cu_2O углеродом. При длительных временах размола (8 ч) углерод в сравниваемых системах Cu-$C_{60/70}$ и Cu-C_g находится в одинаковом структурном состоянии в виде аморфного углерода. При полном разрушении фуллерита и деструкции молекул фуллеренов во время МС композит Cu-$C_{60/70}$ ведет себя аналогично Cu-C_g.

Варьирование параметров механического сплавления (соотношения массы шаров к массе порошка, частоты вращения водила, длительность размола) и использование различных концентраций углерода в исходных образцах (25 и 75 ат.%) позволило выявить различия в кинетике формирования структурно-фазового состава композитов Fe-$C_{60/70}$ и Fe-C_g. В смеси Fe-C_g карбидообразование начинается уже на начальном этапе МС (0.5 ч), в системе Fe-$C_{60/70}$ – только при частичной деструкции $C_{60/70}$ (1-4 ч). Механизм деструкции $C_{60/70}$ в составе механокомпозитов Fe-$C_{60/70}$ носит деформационно-индуцированный характер, при этом железо является катализатором процесса. Установлено, что фазовый состав механокомпозитов определяется исходным содержанием фуллерита $C_{60/70}$ и графита. При содержании 25 ат.%C механизм фазообразования в системе Fe-$C_{60/70}$ аналогичен Fe-C_g и связан с образованием при деструкции молекул фуллеренов аморфной фазы Fe-C с последующей кристаллизацией из нее карбида Fe_3C. При 75 ат.%C конечными продуктами твердофазных реакций являются карбиды Fe_3C и Fe_7C_3, аморфный углерод и парамагнитная фаза.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований А.Л. Ульянову, В.В.Аксеновой, К.Г. Михееву, В.В. Мухгалину, М.И. Мокрушиной, С.А. Терешкиной, Л.В. Камаевой, Б.Е. Пушкареву.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С СУЛЬФОНАТОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КУКУРБИТУРИЛОВ ИЛИ КАТИОНОВ БАРИЯ

PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF STYRYL DYES WITH SULFONATOALKYL SUBSTITUENTS IN THE PRESENCE OF CUCURBITURIL OR BARIUM CATIONS

Лач Е.А.[1,2], Александрова Н.А.[2], Лобова Н.А.[1,2], Ведерников А.И.[2], Громов С.П.[1,2]

Latch L., Aleksandrova N.A., Lobova N.A., Vedernikov A.I., Gromov S.P.

[1] Россия, Московский физико-технический институт

[2] Россия, Центр фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

В данной работе исследуются супрамолекулярные комплексы стириловых красителей с кукурбитурилами или катионами Ba^{2+}, а именно их устойчивость и спектральные свойства.

Нами были синтезированы сульфонатоалкильные производные стириловых красителей 1-4 (рис. 1) бетаиновой структуры, обладающие высокой растворимостью в воде.

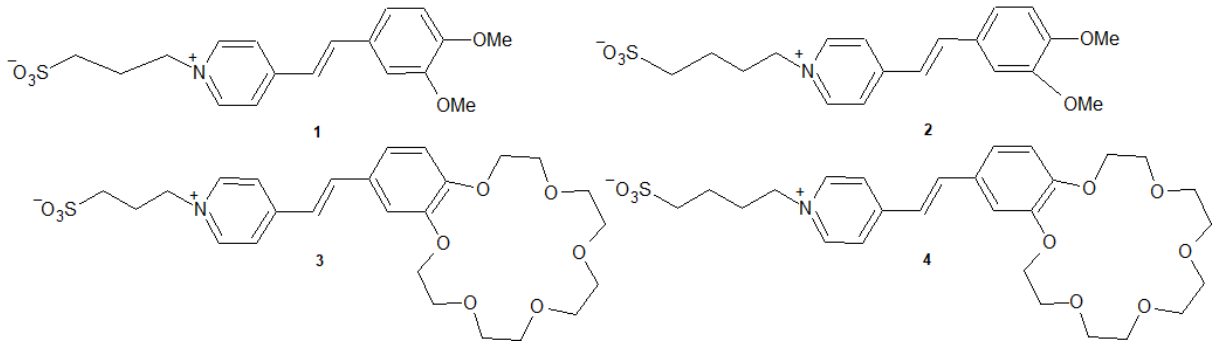


Рис.1 . Структурные формулы красителей 1-4.

Кукурбит[n]урилы (CB[n]) – макроциклические кавитанды, состоящие из n гликольурильных фрагментов.

Полученные нами соединения могут образовывать в растворах комплексы включения с кукурбит[7,8]урилами составов 1:1 и 2:1 (рис. 2). Ранее показано, что комплексы диметоксизамещённых бетаиновых красителей как с CB[7], так и с CB[8] менее устойчивы по сравнению с их катионными аналогами: $\Delta \lg K_{1:1} = 0{,}9$; $\Delta \lg K_{2:1} = 1{,}5$. Также, внутри полости кукурбит[8]урила они способны вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения при облучении видимым светом [1].

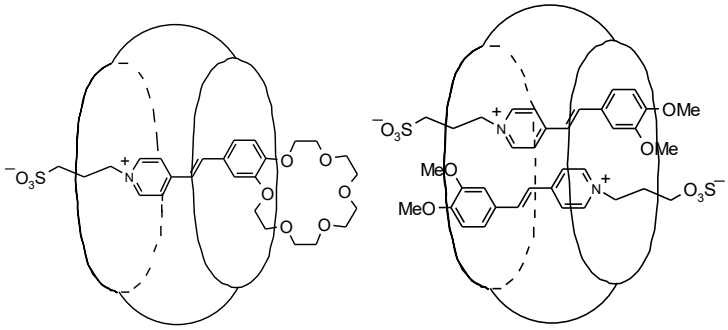


*Рис.2 Комплексы **3**@CB[7] и **1**$_2$@CB[8].*

Краунсодержащие вещества **3** и **4** перспективны в качестве ионофоров в водной среде. Комплексообразующие свойства краунсодержащих соединений были изучены в ацетонитриле (MeCN) и воде (H_2O) в присутствии перхлората бария ($Ba(ClO_4)_2$). Установлено, что с катионами Ba^{2+} получаются достаточно прочные комплексы: константы устойчивости достигают значений до lgK = 4,8 в MeCN и до lgK = 2 в H_2O.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gromov S.P, Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., Strelenko Y.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K., Photocontrolled Molecular Assembler Based on Cucurbit[8]uril: [2+2]-Autophotocycloaddition of Styryl Dyes in the Solid State and in Water//Eur. J. Org. Chem., 2010, C.2587-2599.

СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ДВУХ ПРОВОЛОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ

SYNTHESIS OF BIMETALLIC NANOPARTICLES BY THE ELECTRICAL EXPLOSION OF TWO WIRE METHOD AND INVESTIGATION OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS

Ложкомоев А.С., Первиков А.В., Бакина О.В.

Lozhkomoev A.S., Pervikov A.V., Bakina O.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), asl@ispms.tsc.ru

В настоящее время направление исследований, связанное с разработкой новых антимикробных наноматериалов в качестве альтернативы антибиотикам, безусловно, является актуальным. Это связано с тем, что к антимикробным материалам предъявляются все более жесткие требования, включающие повышение эффективности, снижение стоимости и токсичности. В данном направлении широко исследуются наночастицы металлов, которые, обладая выраженным антимикробным эффектом, не вызывают образование резистентных штаммов микроорганизмов [1-3]. Современные методы, такие как электрический взрыв проводников, позволяют получать наночастицы содержащие два металла на уровне одной частицы. Применение бикомпонентных наночастиц в качестве антимикробных агентов позволяет достичь аддитивного, а иногда и синергетического эффекта [4-6].

В настоящей работе методом электрического взрыва двух проволочек получены бикомпонентные наночастицы Cu/Zn, Zn/Ag и Cu/Ag с различным соотношением металлов. Проведено исследование формо-размерных и структурных характеристик. Антимикробную активность синтезированных бикомпонентных наночастиц с определяли в отношении стандартных и клинических штаммов микроорганизмов: S. aureus ATCC 6538P, E. coli ATCC 25922, P. aeruginosa ATCC 9027, C. albicans ATCC 10232, а также метициллин-устойчивого S. aureus (MRSA).

Синтез биметаллических наночастиц Cu/Zn, Zn/Ag и Cu/Ag с различным соотношением металлов осуществляли совместным электрическим взрывом двух свитых металлических проволок как описано в работе [7]. Содержание металлов в бикомпонентных наночастицах варьировали диаметром взрываемых металлических проволок одинаковой длины. В результате были получены следующие бикомпонентные наночастицы (в нижнем регистре указано массовое содержание металла в скрутке из двух проволочек): Cu_{26}/Zn_{74}, Cu_{53}/Zn_{47}, Cu_{81}/Zn_{19}, Cu_{78}/Ag_{22}, Cu_{35}/Ag_{65}, Cu_{6}/Ag_{94}, Zn_{58}/Ag_{42}, Zn_{39}/Ag_{61}, Zn_{16}/Ag_{84}.

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения синтезированных бикомпонентных наночастиц Cu/Zn, с различным соотношением металлов (электронный микроскоп JEM-2100). Как видно, все частицы имеют сферическую форму. На рисунках 2 приведены функции распределения частиц по размерам. Полученные образцы имеют нормально-логарифмическое распределение. Средний размер частиц Cu26/Zn74 составил 105 нм, Cu53/Zn47 – 106 нм, Cu81/Zn19 – 82 нм, Zn58/Ag42 – 103 нм, Zn39/Ag61 – 101 нм, Zn16/Ag84 – 86 нм, Cu78/Ag22 -81 нм, Cu35/Ag65 – 75 нм, Cu6/Ag94 -80 нм.

По данным рентгено-структурного анализа (РСА) фазовый состав образцов Cu/Zn близок к фазовому составу, характерному для выбранного соотношения компонент в равновесном состоянии (рис. 3. а). В образцах присутствуют фазы, соответствующие твердому раствору на основе меди, интерметаллидам и оксиду цинка. Параметр решетки для твердых растворов на основе меди различен, что свидетельствует о различном количестве растворенного цинка. Фазовый состав образцов Zn/Ag также близок к фазовому составу, характерному для выбранного соотношения компонент в равновесном состоянии и представлен интерметаллическими соединениями цинка и серебра (рис. 3 б).

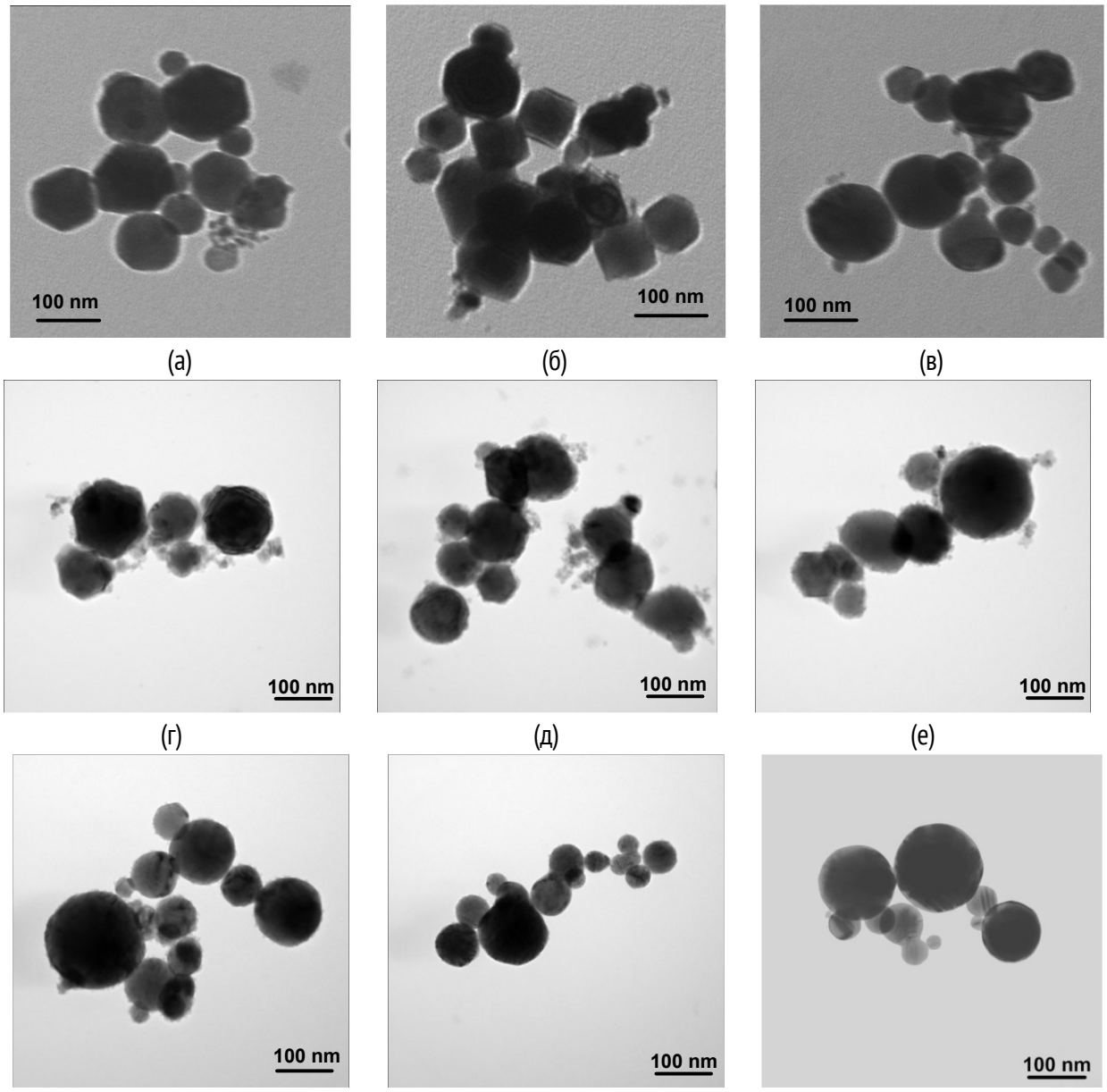
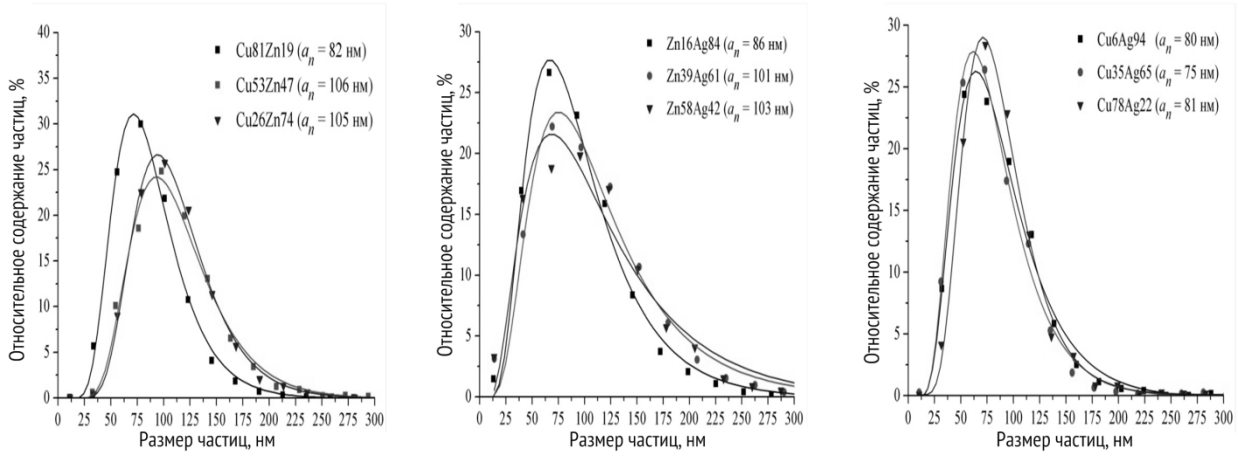


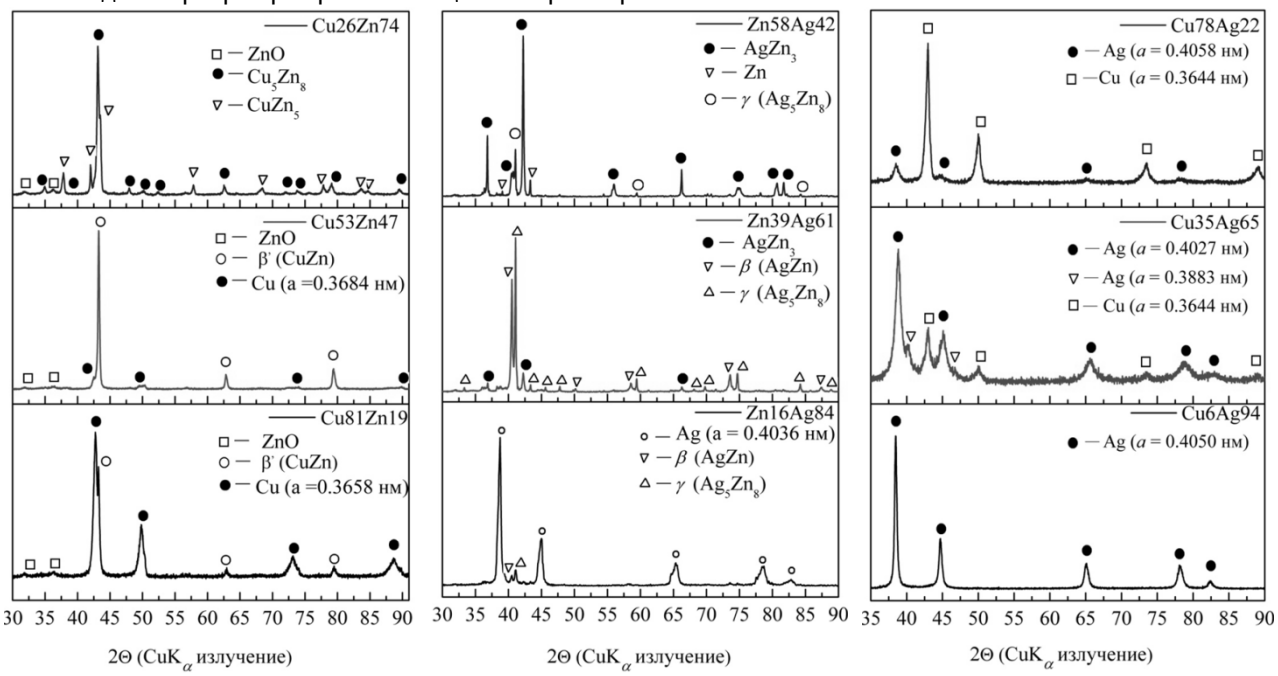
Рис. 1 ПЭМ изображение наночастиц Cu/Zn с массовым соотношением металлов: а) Cu26/Zn74; б) Cu53/Zn47; в) Cu81/Zn19, г) Zn58/Ag42; д) Zn39/Ag61; е) Zn16/Ag84, ж) Cu78/Ag22; з) Cu35/Ag65; и) Cu6/Ag94.



(а) (б) (в)

Рис. 2 Функции распределения наночастиц по размерам: (а) Cu/Zn, (б) Zn/Ag, (в) Cu/Ag.

Фазовый состав образцов Cu/Ag идентичен. В образцах присутствуют фазы, соответствующие твердым растворам на основе меди и серебра. Параметр решеток для твердых растворов в образцах различны, что свидетельствует о различном количестве растворенного компонента. Для твердого раствора на основе серебра с параметром решетки a = 0.3883 нм содержание растворенной меди в соответствии с законом Вегарда составляет порядка 43 ат. %. Высокое содержание растворенного компонента, по нашему мнению, обусловлено близостью состава Cu35/Ag65 к эвтектическому (≈ Cu30/Ag70), что способствует «синхронному» формированию фаз на основе меди и серебра при кристаллизации бинарного расплава.



(а) (б) (в)

Рис. 2 Дифрактограммы образцов: (а) Cu/Zn, (б) Zn/Ag, (в) Cu/Ag.

Методом серийных разведений были определены минимальная подавляющая концентрация (МПК) и минимальная бактерицидная концентрация (МБК) бикомпонентных наночастиц по отношению к тестовым бактериальным штаммам S. aureus и E.coli. S. aureus проявил высокую чувствительность к водным суспензиям всех наночастиц. Максимальной антимикробной активностью обладают бикомпонентные медьсодержащие

наночастицы Cu/Zn (МПК от 5 до 10 мг/л, МБК от 7 до 50 мг/л) и Cu/Ag (МПК 10 мг/л, МБК 10 мг/л). В диапазоне концентраций до 100 мг/л синтезированные наночастицы не оказывали бактерицидного действия на культуру E.coli. Это может быть связано с особенностями строения бактериальной клеточной стенки бактерии, в которой присутствует дополнительная липосахаридная оболочка, которая затрудняет проникновение наночастиц в периплазматическое пространство. При оценке кинетики роста E.coli, S. aureus, MRSA, P. aeruginosa в питательной среде по изменению оптической плотности суспензии для бикомпонентных систем Cu/Zn и Cu/Ag уже при концентрации 50 мг/л наблюдалась остановка роста всех исследованных бактериальных культур. Для остальных нанопорошков такой эффект достигался в концентрации 150-200 мг/л. Таким образом, можно говорить о выраженном бактериостатическом эффекте бикомпонентных наночастиц Cu/Zn и Cu/Ag в отношении широкого спектра микроорганизмов.

В таблице 1 приведен размер зон задержки роста микроорганизмов на плотной питательной среде с дисками, пропитанными водной суспензией бикомпонентных наночастиц и механических смесей эквивалентного состава (концентрация наночастиц 200 мг/л). Если антимикробный агент в виде ионов способен к диффузии в плотный слой агара, то наблюдается зона задержки роста микроорганизмов (IZ).

При анализе данных, полученных при сравнении IZ для бикомпонентных наночастиц наблюдалась более выраженная задержка роста при воздействии наночастиц на грамположительные клетки, чем на грамотрицательные и грибы. Наибольшее ингибирование роста микроорганизмов продемонстрировали нанопорошки Cu/Zn и Cu/Ag. Для бикомпонентных наночастиц Cu/Zn. Размер зон хорошо коррелировал с содержанием меди в образцах. В случае антимикробного действия наночастиц меди, основной механизм основан на взаимодействии Cu^{2+} с белками мембраны, приводящий к ее повреждению. Цинк, в качестве компонента, по-видимому, может оказывать влияние только на скорость выделения ионов меди в культуральную среду.

Таблица 1. Зоны задержки роста микроорганизмов

	Зона задержки роста, мм		
Cu/Zn	*26/74*	*53/47*	*81/19*
E. coli	*5.0±0.15*	*5.0±0.09*	*6.42±0.16*
P. aeruginosa	*5.0±0.11*	*6.46±0.13*	*10.22±0.29*
MRSA	*5.46±0.24*	*6.28±0.20*	*10.06±0.26*
S. aureus	*5,22±0.08*	*6.48±0.21*	*14.24±0.32*
C. albicans	*5.06±0.12*	*6.06±0.18*	*10.84±0.18*
Cu/Ag	*35/65*	*78/22*	*6/94*
E. coli	*6.5±0.19*	*10.12±0.28*	*4.19±0.10*
P. aeruginosa	*5.22±0.18*	*9.0±0.17*	*7.62±0.17*
MRSA	*6.88±0.11*	*13.88±0.32*	*6.89±0.15*
S. aureus	*9.26±0.20*	*11.26±0.29*	*10.88±0.24*
C. albicans	*6.00±0.14*	*8.44±0.13*	*7.98±0.16*
Zn/Ag	*61/39*	*58/42*	*84/16*
E. coli	*5.0±0.10*	*6.26±0.17*	*6.88±0.19*
P. aeruginosa	*5.0±0.08*	*5.0±0.12*	*5.0±0.13*
MRSA	*5.68±0.11*	*5.0±0.11*	*6.26±0.18*
S. aureus	*5.84±0.14*	*5.0±0.11*	*5.0±0.09*
C. albicans	*5.24±0.13*	*5.54±0.14*	*5.0±0.11*

Бикомпонентные наночастицы Cu/Ag проявляли более выраженный антимикробный эффект по сравнению с Cu/Zn. Антимикробная активность убывала в ряду Cu78/Ag22→Cu6/Ag94→Cu35/Ag65, то есть не зависела от содержания меди в образце. Вероятно, для данной пары за высокую антибактериальную активность наночастиц Cu/Ag ответственны не только ионы меди, но и ионы серебра.

Бикомпонентные наночастицы Zn/Ag проявляли слабую антимикробную активность против всех тестируемых микроорганизмов..

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о выраженной антимикробной активности бикомпонентных наночастиц Cu/Zn и Cu/Ag и являются предпосылкой для разработки высокоэффективных антимикробных агентов для борьбы с микроорганизмами.

Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-79-20382).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zabrieski Z. et al. Pesticidal activity of metal oxide nanoparticles on plant pathogenic isolates of Pythium //Ecotoxicology. – 2015. – Т. 24. – №. 6. – С. 1305-1314.
2. Kaweeteerawat C. et al. Cu nanoparticles have different impacts in Escherichia coli and Lactobacillus brevis than their microsized and ionic analogues //ACS nano. – 2015. – Т. 9. – №. 7. – С. 7215-7225..
3. Swain, P., Nayak, S. K., Sasmal, A., Behera, T., Barik, S. K., Swain, S. K., ... & Jayasankar, P. (2014). Antimicrobial activity of metal based nanoparticles against microbes associated with diseases in aquaculture. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, *30*(9), 2491-2502.
4. Rodríguez-Fernández D., Liz-Marzán L. M. Metallic Janus and patchy particles //Particle & Particle Systems Characterization. – 2013. – Т. 30. – №. 1. – С. 46-60.
5. Jin G. et al. Zn/Ag micro-galvanic couples formed on titanium and osseointegration effects in the presence of S. aureus //Biomaterials. – 2015. – Т. 65. – С. 22-31.
6. Ferreira L. et al. Preparation and assessment of antimicrobial properties of bimetallic materials based on NaY zeolite //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 47. – С. 37188-37195.
7. Lerner M. I. et al. Structures of binary metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements //Powder Technology. – 2016. – Т. 288. – С. 371-378.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НАНОСИСТЕМЫ FE-CO
SYNTHESIS AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF THE NANOSIZED FE-CO SYSTEMS

Локтионов Ю.В.
Loktionov Yu.V.
Россия, Кемеровский государственный университет, yura.loktionov.1993@mail.ru

Магнитные наночастицы (НЧ) и их широкий спектр приложений имеют большие перспективы в различных областях катализа, биомедицины, магнитно-резонансной томографии, хранения данных и восстановления окружающей среды [1-8]. Такие частицы обычно состоят из магнитных элементов, таких как железо, никель и кобальт и их сплавы [9-11]. Известен широкий спектр методов получения наночастиц системы Fe-Co: термическое разложение, химические процессы в растворах (восстановление гидразингидратом, боргидридом и другими восстановителями), химическое осаждение из паровой фазы и другие [12-19].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Наночастицы Fe-Co, содержащие 50 мас. % железа и 50 мас. % кобальта, были получены путем прямого восстановления ионов Fe^{2+} и Co^{2+} гидразингидратом ($N_2H_4*H_2O$), в качестве восстановителя, в присутствии гидроксида натрия (NaOH) для создания сильнощелочной среды [20]. Синтез наноразмерной системы Fe-Co проводился по методике, описанной в работах [21-24]. Семиводный кристаллогидрат сульфата железа ($FeSO_4*7H_2O$) и шестиводный кристаллогидрат хлорида кобальта ($CoCl_2*6H_2O$) растворяли в дистиллированной воде и нагревали смесь до температуры 70-80° С. В процессе перемешивания добавляли раствор гидразина в

щелочи (N_2H_4 + NaOH). В результате реакции выделяется газ (N_2) и в реакционной смеси наблюдается образование частиц. Полученные образцы отделяются методом седиментации и промываются дистиллированной водой.

Суммарный процесс реакции представлен следующим уравнением:

$Fe^{2+} + Co^{2+} + N_2H_4 + 4OH^- \longrightarrow Fe\text{-}Co + N_2\uparrow + 4H_2O$ (1)

Образцы исследовались методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа на порошковом рентгеновском дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE с медной трубкой в качестве источника излучения (λ = 1,5406 Å). Используются плоская геометрия по Брэггу-Брентано, с отфильтрованным первичным пучком (никелевый фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования рентгенофазового состава показали, что в порошкообразном образце идентифицированы не только металлические наночастицы, но и оксиды железа и кобальта: Fe_3O_4, Fe_2O_3, FeO, CoO, $CoO*Fe_2O_3$) [25-27].

Обнаруженные рефлексы (110, 200, 211, 220, 310, 222) указывают на ОЦК – решетку, что и решетку железа, но их положение смещено относительно рефлексов чистого железа. Таким образом, можно предположить, что это твердый раствор замещения, при этом известно, что железо и кобальт могут формировать НТР (неограниченные твердые растворы) [28-30].

Далее производили оценку параметров кристаллической решетки системы Fe-Co, являющейся кубической сингонией, с помощью формулы:

$a = (\sqrt{d^2}(h^2 + k^2 + l^2))$ (2)

где d – межплоскостное расстояние, Å,

h, k, l – индексы Миллера,

a – параметр решетки, Å.

Для нахождения межплоскостного расстояния используется уравнение Вульфа-Брэгга:

$2d \sin\theta = n\lambda$ (3),

где d – межплоскостное расстояние, Å,

θ – дифракционный угол, рад.,

λ – длина волны, Å

n – порядок отражения.

Таблица 1. Нахождение параметров кристаллической решетки системы Fe-Co.

h	*K*	*l*	*2ϑ, град*	*d, Å*	*a, Å*
1	*1*	*0*	*44,9206*	*2,022*	*2,860*
2	*0*	*0*	*65,4082*	*1,430*	*2,859*
2	*1*	*1*	*82,9331*	*1,166*	*2,857*
2	*2*	*0*	*99,6797*	*1,010*	*2,857*
3	*1*	*0*	*117,4310*	*0,903*	*2,856*
2	*2*	*2*	*138,4700*	*0,825*	*2,858*
			$a_{среднее}$ *(Fe-Co)=*		*2,858 Å*

В таблице приведены результаты расчета параметров решетки (a), с применением уравнения для кубической сингонии системы Fe-Co.

Для расчета размеров нанокристаллитов использовали уравнение Шеррера:

$D = K\lambda / \beta \cos\theta_{max}$ (4)

где D – размер нанокристаллитов, Å,

K – константа Шеррера, K = 0,89 для сферических частиц,

θ – угол максимума, рад.,

β – ширина на полувысоте, рад.

λ – длина волны, Å.

Таблица 2. Определение размеров нанокристаллитов системы Fe-Co.

№	*hkl*	*D, нм*
1	*110*	*24.2*
2	*200*	*15.5*
3	*211*	*13.9*
4	*220*	*12.1*
5	*310*	*27.3*
6	*222*	*54.8*

$D_{ср}$*(Fe-Co) = 27.2 нм*

В таблице 2 рассчитаны величины D для каждых рентгенографических рефлексов наноструктурированной системы Fe-Co.

ВЫВОДЫ

Твердые растворы наночастиц Fe-Co получаются путем прямого восстановления гидразингидратом солей железа и кобальта в сильнощелочной среде с образованием ОЦК – решетки. Для металлической наночастицы рассчитаны средний параметр кристаллической решетки и размеры нанокристаллитов полученного НТР системы Fe-Co.

Автор выражает благодарность за помощь научному руководителю к.х.н. Поповой А.Н..

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pradyumnan, P. Superparamagnetism in FeCo nanoparticles // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 2016. – 7 (4). – P. 675–677.
2. Zamanpour, M. Large-scale synthesis of high moment Fe-Co nanoparticles using modified polyol synthesis // Journal of Applied Physics, 2012. – 111, 07B528.
3. Колмыков, Р.П., и др. Наноразмерные твердые растворы на основе металлов группы железа // Роснанотех 09 / Rusnanotech 09 Сборник тезисов докладов участников II Международного форума по нанотехнологиям, 2009. – С. 364–367.
4. Czugala, M., et al. Efficient and safe gene delivery to human corneal endothelium using magnetic nanoparticles. // Nanomedicine (Lond.), 2016. – 11(14). – Pp.1787–800.
5. Пугачев, В.М., и др. Наноразмерные порошки системы железо-кобальт // Сборник: Свиридовские чтения Сборник статей V конференции по химии и химическому образованию, 2010. – С. 24–32.
6. Черкасова, О.Г., и др. Использование мелкодисперсных железосодержащих композитов в лечении и диагностике: достижения и проблемы // Соврем. технол. мед., 2012. – №3. – С. 20–27.
7. Захаров, Ю.А., и др. Структурные и магнитные свойства наноразмерной системы Fe-Co // Вестник Кемеровского государственного университета, 2013. – № 3-3 (55). – С. 80–82.
8. Wang, Y., et al. A review on magnetophoretic immunoseparation. // J. Nanosci. Nanotechnol., 2016. – 16(3) . – Pp. 2152–63.
9. Захаров, Ю.А., и др. Особенности свойств наноразмерных порошков многокомпонентных систем переходных металлов // Сборник: Функциональные материалы и высокочистые вещества Труды IV Международной конференции, 2012. – С. 44–46.

10. Попова, А.Н. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных систем Fe-Co и Fe-Ni: дисс. … канд. хим. наук. – КемГУ, Кемерово, 2011.
11. Vasiljeva, O.V., et al. Nanosize powders of transition metals binary systems // Journal of Physics: Conference Series, 2012. – V. 345. – № 1. – P. 012024.
12. Зюзюкина, Е.Н., и др. Исследование продуктов синтеза наноразмерных систем Fe-Co // Вестник Кемеровского государственного университета, 2012. –№ 4–2 (52). – С. 174–180.
13. Баранов, Д.А., и др. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза // РЭНСИТ, 2009. – №1(1-2). – С. 129–147.
14. Лапсина, П.В., и др. Получение наноструктурированных оксидов никеля и кобальта // Бутлеровские сообщения, 2015. – Т.44. – №11. – С. 55–59.
15. Li, L., et al. Effect of synthesis conditions on the properties of citric-acid coated iron oxide nanoparticles // Microelectron. Eng., 2013. – V. 110. – P. 329–340.
16. Карпушкина, Ю.В., и др. Структура наноразмерных биметаллов Fe-Co и Fe-Ni // Известия Российской академии наук. Серия физическая, 2013. – Т. 77. – № 2. – С. 164–167.
17. Nene, A.G. et al., Size Controlled Synthesis Nanoparticles by Ascorbic Acid Mediated Reduction of Fe(AcAc)3 without Using Capping Agent // Journal of Nano Research, 2016. – V. 40. – P. 8–19.
18. Popova, A.N. Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series, 2012. – V. 345. – № 1. – P. 012030.
19. Vladimirov, A., et al. Effect of synthesis Conditions on Size Characteristics of Nickel and Cobalt Nanostructured Powders // Key Engineering Materials, 2016. – V. 683. – P. 181–186.
20. Qing-ming, LIU, et al., Preparation of Cu nanoparticles with NaBH4 by aqueous reduction method, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22 (1), 2012. – P. 117–123.
21. Колмыков, Р.П., и др. Наноразмерные металлы группы железа и их взаимные двухкомпонентные системы // Роснанотех 08. I Международный форум по нанотехнологиям. Сборник тезисов докладов научно-технологических секций, 2008. – С. 759–761.
22. Попова, А.Н. Наноразмерные порошки систем железо-кобальт и железо-никель: получение и некоторые свойства // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2008. – Т. 5. – № 2. – С. 109–114.
23. Захаров, Ю.А., и др. Способ получения наноразмерных порошков твердого раствора железо-кобальт // Патент на изобретение RUS 2432232 05.04.2010.
24. Pugachev, V.M., et al. Structure of nanosize bimetals Fe-Co and Fe-Ni // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2013. – V. 77. – № 2. – P. 142-145.
25. Зюзюкина, Е.Н., и др. Влияние температуры на фазовый состав наноструктурированной системы Fe-Co-Ni // Вестник Кемеровского государственного университета, 2014. – № 4–3 (60). – С. 130–134.
26. Датий, К.А., и др. Наноразмерные порошки смешанных гидроксидов металлов подгруппы железа // Письма о материалах, 2015. – Т. 5. – № 1 (17). – С. 105–109.
27. Лапсина, П.В., и др. Влияние условий получения на форморазмерные характеристики наноструктурированных порошков никеля и кобальта // Письма о материалах, 2015. – Т.5. – №4. – С. 394–398.
28. Захаров, Ю.А., и др. Фазовый состав наноразмерных порошков системы железо-кобальт // Ползуновский вестник, 2009. – № 3. – С. 60–62.
29. Захаров, Ю.А., и др. Образование твёрдых растворов железо-кобальт // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2010. – Т. 7. – № 3. – С. 32–35.
30. Пугачёв, В.М., и др. Плотность наноразмерных порошков систем железо - никель и железо – кобальт // Перспективные материалы, 2011. – № 13. – С. 699–704.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} ПОД ДАВЛЕНИЕМ

EFFECT OF THERMOBARIC TREATMENT TEMPERATURE ON THE STRUCTURE OF CARBON PHASES DERIVED FROM C60 FULLERENES UNDER PRESSURE

Лукина И.Н., Черногорова О.П., Дроздова Е.И.
Лукина I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, lukina.i.n@yandex.ru

Структура фуллерита С60 при нагреве до 800°С представляет собой наноразмерную смесь одно- и двумерных полимеров, а также образующейся атомарной сверхупругой твердой фазы. Завершение превращения, то есть, приобретение материалом сверхпластичности и высокой твердости происходит при полном исчезновении пиков полимеризованных фуллеритов.

The structure of fullerite C60 upon heating to 800°C is a nanoscale mixture of 1D and 2D polymers and the newly forming atomic superelastic hard phase. Completion of the transformation, i.e., the attainment of superplasticity and high hardness by the carbon phase occurs with the complete disappearance of the peaks of polymerized fullerites.

Изучение превращения фуллеренов под давлением необходимо в связи с тем, что оно дает возможность получения объемных сверхупругих сверхтвердых углеродных материалов – нового класса материалов, которые известны лишь в тонких покрытиях. В настоящее время установлено, что при нагреве под давлением не более 8 ГПа в диапазоне 200-800 С ГЦК фуллериты С60 претерпевают двумерную полимеризацию [1]. При температурах выше ~800 С молекулы С60 распадаются до атомарного состояния как под давлением, так и без приложенного давления [2,3]. На спектрах XRD и КРС исчезают фуллереновые пики и появляются линии, характерные для аморфного углерода или разупорядоченного графита. Такая фаза, полученная под давлением, характеризуется сверхупругостью и высокой твердостью [4]. Применение новейших методов исследования структуры этой фазы, таких как высокоразрешающий рамановский спектроскоп CRM 200, позволяет получить новые данные о структуре и механизме образования нового углеродного материала. Такой материал является весьма перспективным с точки зрения износостойкости и трибологических свойств, поэтому частицы сверхупругой твердой фазы, полученной из фуллеренов под давлением, могут быть использованы для армирования металломатричных композиционных материалов. Работа посвящена изучению формирования структуры сверхупругой твердой углеродной фазы под давлением 5 ГПа.

Для исследования эволюции образования сверхупругой твердой углеродной фазы непосредственно на образце был зафиксирован градиент температур 20 К/мм или 0.02 К/мкм по сечению образца диаметром 10 мм из смеси порошков железа и 10 вес. % фуллерита С60 путем обработки под давлением 5 ГПа при температуре 700-800 С в течение 30 сек. При этом частицы в центре образца остались непревращенными, а ближе к краю образовалась сверхупругая твердая углеродная фаза. Цветовой контраст между превращенными и непревращенными частицами позволил установить фронт превращения в температурном поле на шлифе композиционного материала: непревращенные частицы выглядят на шлифе темнее (рис. 1).

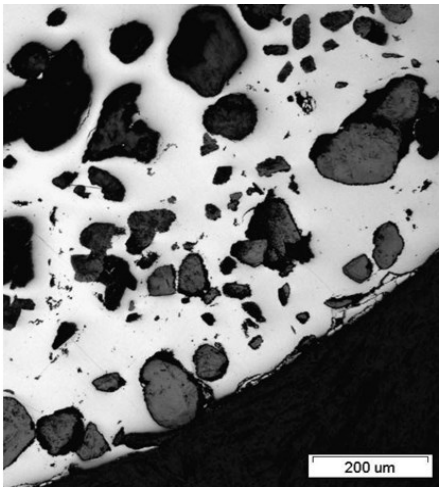


Рис. 1 Микроструктура КМ, полученного из Fe и C_{60} при давлении 5ГПа с градиентом температуры от 700°С (в центре образца) до 800°С (ближе к краю образца).

Спектр КРС, снятый с мягкой черной частицы, дающей при индентировании глубокий провал отпечатка и отстоящей от фронта превращения на 4000 мкм, показывает, что она состоит из смеси димеров C_{60} и полимеризованных фаз C_{60}: одномерной орторомбической и двумерных – ромбоэдрической и тетрагональной.

По мере смещения к краю образца КМ, то есть, по мере приближения к фронту окончательного превращения, интенсивность пиков полимеризованных фуллеритов снижается на фоне подъема линии спектра в диапазоне 1000-1700 см-1 (рис.2, линии 1-8).

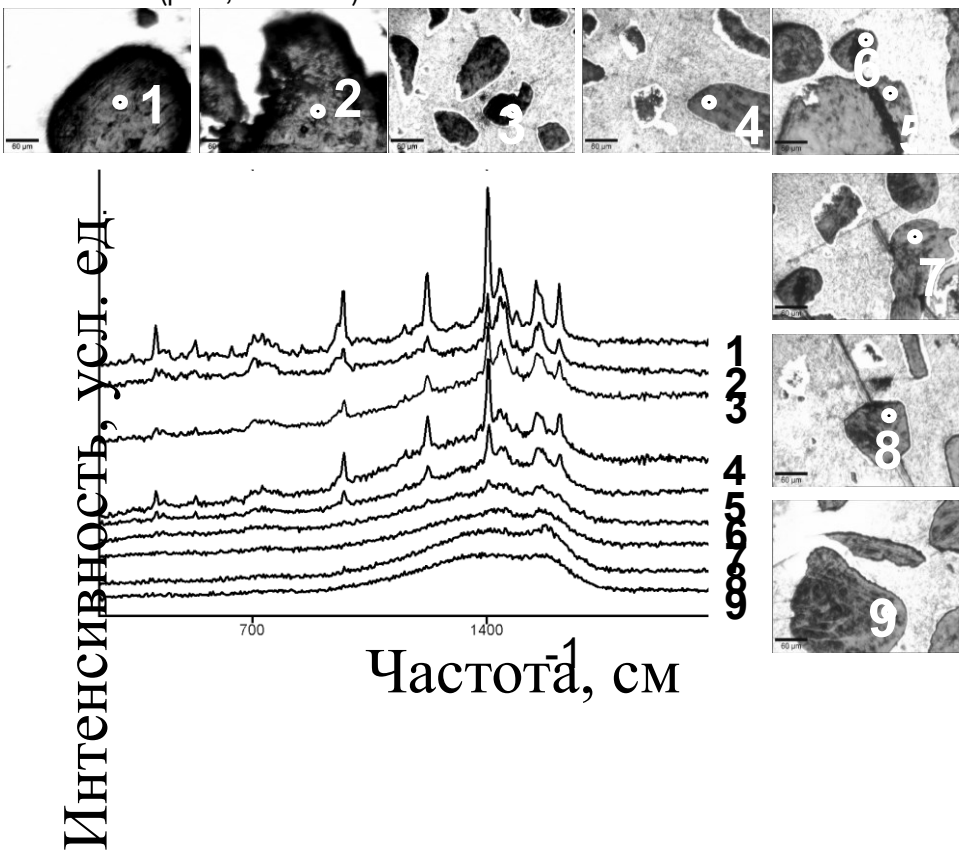


Рис. 2 Изменение микроструктуры углеродных частиц по мере перемещения от центра к краю образца и соответствующие им спектры КРС.

На рис. 2 линия 9 характерна для сверхупругой твердой углеродной фазы, на которой отсутствует след от алмазной пирамиды после индентирования. Тот факт, что запись спектра КРС ведется с пятна диаметром порядка

1 мкм, показывает, что зарождение сверхупругой твердой углеродной фазы происходит в недрах полимеризованного фуллерита на субмикронном уровне. При этом разные типы полимеров и сверхупругая твердая углеродная фаза сосуществуют в микронном объеме материала. Более детальное рассмотрение этих спектров показывает, что наиболее «стойкими» оказываются ромбоэдрические полимеры С60.

Таким образом, исследование влияния нагрева до температур выше порога стабильности фуллереновой молекулы под давлением 5 ГПа на структуру и свойства фуллеритов C_{60} показало, что структура фуллерита при нагреве до ~800°С представляет собой наноразмерную смесь одно- и двумерных полимеров, а также образующейся атомарной сверхупругой твердой фазы. Завершение превращения, то есть, приобретение углеродным материалом сверхупругости и высокой твердости происходит при полном исчезновении пиков полимеризованных фуллеритов.

Работа выполнялась по государственному заданию № 007-00129-18-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., Дзябченко А. В., Сенявин В. М., Агафонов В. Н., Полимерные фазы высокого давления фуллерена С60: синтез, идентификация, исследование свойств, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. XLV, № 4, стр. 25-34.
2. Mochida I., Egashira, M. Korai Y. and Yokogawa K., Structural changes of fullerene by heat-treatment up to graphitization temperature, Carbon, vol. 35 (1997) no. 12, pp. 1707-1712.
3. Никонова Р.М., Поздеева М.А., Ладьянов В.И., Аксенова В.В., О влиянии температуры на устойчивость фуллеренов/фуллеритов, Вестник Удмуртского Университета, Физика 2007, №4, Стр. 58-66.
4. Cheng F.T., On the indeterminacy in hardness of shape memory alloys, J. Mater. Sci. Technol, vol. 20, No. 6 (2004), pp. 700-702.

НОВЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ
NOVEL STABLE DONOR-ACCEPTOR MOLECULES FOR ORGANIC PHOTOVOLTAICS

Лупоносов Ю.Н.[1,2], Солодухин А.Н.[1], Балакирев Д.О.[1], Пономаренко С.А.[1,2]
Luponosov Y.N., Solodukhin A.N., Balakirev D.O., Ponomarenko S.A.[1,3]
[1] Россия, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, luponosov@ispm.ru
[2] Россия, Химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова

В настоящее время донорно-акцепторные (D-A) органические полупроводники различной молекулярной архитектуры активно исследуются с целью их использования в качестве функциональных материалов в устройствах органической электроники, например, органических и гибридных солнечных батареях. Основными недостатками подобных соединений являются недостаточно высокая стабильность и сложный синтез. В данной работе разработаны основные принципы дизайна и синтетические подходы к получению нового класса донорно-акцепторных олигомеров линейной, звездообразной, симметричной и несимметричной архитектуры с повышенной стабильностью, содержащих алкил- и фенилдициановинильные группы в качестве электроноакцепторных [1-10]. Для выявления взаимосвязи структура-свойства в подобном типе олигомеров термические, оптические, электрохимические и фотовольтаические свойства были исследованы в зависимости от разных параметров химической структуры. Сравнение свойств полученной библиотеки соединений с аналогами, имеющими обычные дициановинильные группы (с активным протоном в качестве заместителя) позволило вывить ряд важных преимуществ первых, включая повышенную стабильность, более высокую растворимость и большую фотовольтаическую эффективность в органических солнечных батареях.

Синтез и исследование звездообразных олигомеров выполнены при финансовой поддержке РНФ (проект 14-13-01380), дизайн синтез и характеризация несимметричных молекул выполнены при финансовой поддержке РНФ (17-73-10485).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Luponosov Y. N., Min J., Ameri T., Brabec C., Ponomarenko S. , A new dithienosilole-based oligothiophene with methyldicyanovinyl groups for high performance solution-processed organic solar cells//Organic Electronics, 2014, vol. 15, P.3800-3804.
2. Min J., Luponosov Y.N., Gerl A., Polinskaya M.S., Peregudova S.M., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Shcherbina M.A., Chvalun S.N., Grigorian S., Kausch-Busies N., Ponomarenko S.A., Ameri T., Brabec C.J., Alkyl chain engineering of solution-processable star-shaped molecules for high-performance organic solar cells//Advanced Energy Materials, 2014, 4, 1301234.
3. Luponosov Yu. N., Solodukhin A. N., Ponomarenko S. A., Branched triphenylamine based oligomers for organic electronics//Polymer Science Ser. C, 2014, vol. 56, 105.
4. Luponosov Y. N., Min J., Khanin D. A., Baran D., Peregudova S. M., Dmitryakov P.V., Chvalun S. N., Cherkaev G. V., Svidchenko E. A., Ameri T., Brabec C.J., Ponomarenko S. A., Synthesis and photovoltaic effect in red/near-IR absorbing A-D-A-D-A-type oligothiophenes containing benzothiadiazole and thienothiadiazole central units//Journal of Photonics for Energy, 2015, 5, 057213
5. Kozlov O. V., Luponosov Y. N., Ponomarenko S. A., Kausch-Busies N., Paraschuk D. Yu., Olivier Y., Beljonne D., Cornil J., Pshenichnikov M. S., Ultrafast charge generation pathways in photovoltaic blends based on novel star-shaped conjugated molecules//Advanced Energy Materials, 2015, 5, 14016575.
6. Luponosov Yu. N., Min J., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Chvalun S. N., Peregudova S. M., Ameri T., Brabec C. J., Ponomarenko S. A., Effects of bridging atom and π-bridge length on physical and photovoltaic properties of A–π-D–π-A oligomers for solution-processed organic solar cells//Dyes and Pigments, 2015, 122, 213
7. Luponosov Y.N. , Min J., Solodukhin A.N., Bakirov A.V., Dmitryakov P.V., Shcherbina M.A., Peregudova S.M., Cherkaev G.V., Chvalun S.N., Brabec C.J., Ponomarenko S.A., Star-shaped D–π–A oligothiophenes with a tris(2-methoxyphenyl)amine core and alkyldicyanovinyl groups: synthesis and physical and photovoltaic properties//J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 7061
8. Luponosov Y. N., Solodukhin A. N., Mannanov A. L., Trukhanov V.A., Peregudova S. M., Pisarev S. A., Bakirov A. V., Shcherbina M. A., Chvalun S. N., Paraschuk D. Yu., Ponomarenko S. A., Highly soluble and thermally stable alkyl-free star-shaped D-p-A oligomer with electron-withdrawing phenyldicyanovinyl groups for organic photovoltaics, Organic Electronics, 2017, 51, 180.
9. Kozlov O. V., Luponosov Y. N., Solodukhin A. N., Flament B., Douhéret O., Vivilled P., Beljonne D., Lazzaroni R., Cornil J., Ponomarenko S. A., Pshenichnikov M.S., Simple donor-acceptor molecule with long exciton diffusion length for organic photovoltaics//Organic Electronics, 2018, 53, 185–190.
10. Solodukhin A. N., Luponosov Y. N., Buzin M. I., Peregudova S. M., Svidchenko E. A., Ponomarenko S. A., Unsymmetrical donor-acceptor oligothiophenes end-capped with triphenylamine and phenyldicyanovinyl units, Mendeleev Communications 2018, Vol.28, №4, DOI 10.1016/j.mencom.2018.07.025,

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ПРОЦЕСС ПОРООБРАЗОВАНИЯ В AL-6101
INFLUENCE OF GRAIN SIZE ON THE PROCESS OF VOID INITIATION IN AL-6101

Магомедова Д.К.[1]
Magomedova D.K.
[1] *Россия, Санкт-Петербургский Государственный Университет, magmedva.dasha@mail.ru*

Сплавы системы Al-Mg-Si (серии 6101) широко применяются в качестве проводников для воздушных линий передач благодаря хорошему сочетанию низкой плотности, высокой коррозионной стойкости, технологичности, а также повышенной прочности и электропроводности по сравнению с другими алюминиевыми сплавами электротехнического назначения. Недавно было установлено, что наряду с традиционными методами улучшения свойств сплавов системы Al-Mg-Si, большим коммерческим потенциалом обладает новый подход Он основан на достижении в проводниковых материалах повышенной прочности (предел прочности (UTS) более 350 МПа) и электропроводности (более 56 % IACS) за счет формирования регламентированной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры с помощью обработки, включающей интенсивной пластической деформации (ИПД).

Однако, в научной литературе, до сих пор отсутствует информация о влиянии микроструктурных характеристик (размера зерна, наноразмерных частиц упрочняющих фаз) полуфабрикатов выполненных из УМЗ алюминиевых сплавов, на процессы порообразования при технологических операциях, сопровождающихся пластической деформацией материала, которые используются для производства проводов линий электропередач. Информация о силовых критериях зарождении и развитии пор в таких материалах очень важна, так как наличие данных несплошностей в проводниках может отрицательно сказаться на их электропроводности, а также способности противостоять как статическим, так и циклическим нагрузкам.

В этой связи целью данной работы являлось разработка методики позволяющей фиксировать поры при деформации растяжением образцов электротехнического алюминиевого сплава 6101 системы Al-Mg-Si с различными параметрами микроструктуры и дальнейшим сравнением полученных данных для крупнозернистого (КЗ) и УМЗ сплава..

Механические испытания образцов на одноосное растяжение проводили на испытательной машине ShimadzuAG-50kNX. Растяжение образцов проводили при комнатной температуре с постоянной скоростью деформации $1{,}4 \cdot 10^{-4} c^{-1}$. Деформация рабочей части образцов регистрировалась с помощью видеоэкстензометра Shimadzu TRViewX. Для каждого микроструктурного состояние и геометрии было испытано не менее 3 образцов. Растяжение проводилось до разрушения образцов.

Для исследования структуры на наличие пор после механических испытаний образцы разрезались вдоль оси на электро-эрозионном станке ARTA 123-PRO с прецизионной точностью 1-2 мкм. Далее поверхность среза шлифовалась и полировалась до шероховатости поверхности в 50 нм.

Анализ микроструктуры образцов после РКУП-К проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 в светлопольном режиме изображения.

Сопоставительный анализ инженерных кривых растяжения показал, что КЗ образцы демонстрируют значительно большую прочность после искуственного старения. Такое изменение прочностных характеристик является типичным для термоупрочняемых алюминиевых сплавов после естественного (ЕС) и искусственного старений (ИС), в том числе и для сплавов системы Al-Mg-Si [9].

Образцы сплава 6101 с УМЗ структурой после растяжения демонстрируют большую прочность чем в КЗ состоянии

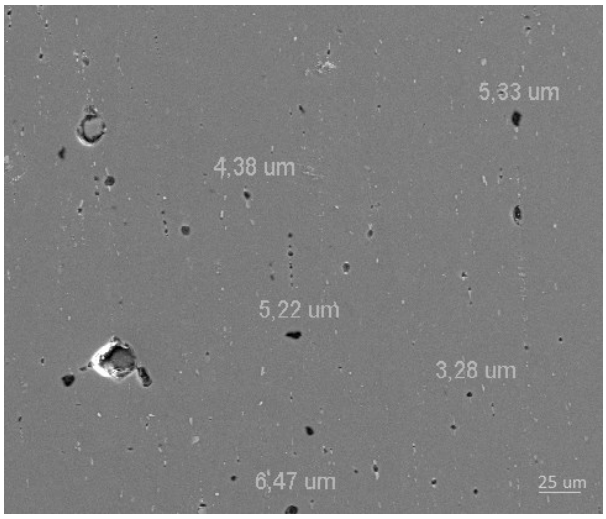


Рис. 6 Изображение поверхности образца с КЗ структурой после ЕС (участок у зоны разрушения) при 10-кратном увеличении.

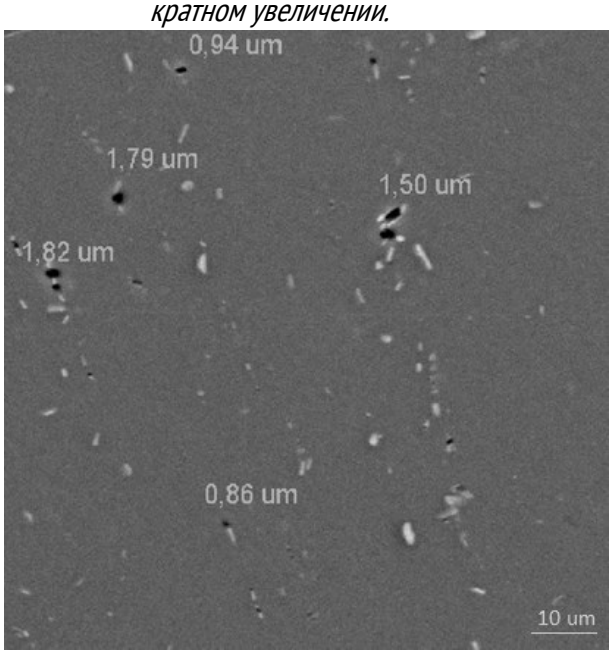


Рис. 7 Изображение поверхности образца с УМЗ структурой (участок у зоны разрушения) при 10-кратном увеличении.

Результаты количественного анализа размера пор образовавшихся у зоны разрушения растянутых образцов представлен в таблице 1. Из полученных данных можно сделать вывод, что ИС и ЕС не влияют на размер пор, образовавшихся в материале исследования в КЗ состоянии. Однако изменение зерна от крупнозернистого до ультрамелкого диапазона размеров приводит к уменьшению размера пор более чем в 3 раза.

Таблица 1. Средний размер пор для материала с КЗ и УМЗ структурой.

Тип структуры		*Размер зерна, мкм*	*Размер пор, мкм*
КЗ	*ИС*	*более 100*	*От 3до 7*
	ЕС		*От 3до 7*
УМЗ		*0.5…1.5*	*От 1до 2*

В работе представлены результаты исследования процессов порообразования в образцах алюминиевого сплава 6101, представленного в различных структурных состояниях. На основании результатов экспериментов по растяжению определён режим нагружения, реализуемый при одноосном растяжении, при котором отмечается

образование пор в материале исследования с УМЗ и КЗ структурой. Приведены размеры пор для каждого структурного состояния.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. F. Kiessling, P. Nefzger, J.F. Nolasco, U. Kaintzyk, Overhead Power Lines: Planning, Design, Construction, Springer, Berlin, 2003.
2. EN 50183 (2002), Overhead Power Line Conductors – Bare Conductors of Aluminium Alloy with Magnesium and Silicon Content. European Standard.
3. Karabay Sedat. Modification of AA-6201 alloy for manufacturing of high conductivity and extra high conductivity wires with property of high tensile stress after artificial aging heat treatment for all-aluminum alloy conductors // Mater. Design (2006) 27, 821–832
4. G. Lin, Z. Zhang, H. Wang, K. Zhou, Y. Wie Enhanced strength and electrical conductivity of Al–Mg–Si alloy by thermo-mechanical treatment // Mater. Sci. Eng. A (2016) 650, 210–217
5. I. Sabirov, M. Murashkin, R.Z. Valiev Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development // Mater. Sci. Eng. A (2013) 560, 1-24
6. M.Yu. Murashkin, I. Sabirov, X. Sauvage, R.Z. Valiev Nanostructured Al and Cu alloys with superior strength and electrical conductivity // J. Mater. Sci. (2016) 51, 33–49
7. M. Murashkin, A. Medvedev, V. Kazykhanov, A. Krokhin, G. Raab, N. Enikeev and R.Z. Valiev Enhanced Mechanical Properties and Electrical Conductivity in Ultrafine-Grained Al 6101 Alloy Processed via ECAP-Conform // Metals (2015) 5, 2148-2164
8. V.Kh. Mann, A.Yu. Krokhin, I.A. Matveeva, G.I. Raab, M.Yu. Murashkin, and R.Z. Valiev Nanostructured Wire Rod Research and Development in Russia // Light Metal Age (December 2014) 26-29
9. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. 1979 - 639 с.

РАСЧЕТ ПОСТОЯННОЙ МАДЕЛУНГА ДЛЯ ОКСИДОВ С КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ

CALCULATION OF CONSTANT MADELUNG FOR OXIDES WITH CUBIC CRYSTAL SYSTEM CONTAINED IN NATURAL ALUMOSILICATES

Макаров В.Н., Каныгина О.Н.

Makarov V.N., Kanygina O. N.

Россия, Оренбургский государственный университет, makarsvet13@mail.com

Для большинства оксидов характерен полиморфизм [1,2]. Одним из наиболее распространённых способов перехода от одних полиморфных модификаций к другим является изменение температуры и давления. Полиморфные превращения в простых оксидах возможны под воздействием электромагнитных полей, но их изучение далеко от завершения. Однако эта задача актуальна, поскольку из оксида кремния и оксидов металлов состоят природные алюмосиликаты, представляющих собой перспективное сырье для керамических технологий [3]. Воздействие электромагнитных полей на керамические материалы, состоящие преимущественно из оксидов, были описаны в работах [4,5].

В элементарных ячейках оксидов алюминия, железа, и кремния существуют ионное, ковалентное и незначительная доля металлического взаимодействия [6]. Расчёт энергии ионной связи необходим для дальнейшего определения ее изменения в процессе полиморфного превращения оксидов при воздействии микроволновых электромагнитных полей.

Для определения энергии ионной связи в оксидах Al, Fe, и Si необходимо рассчитать постоянную Маделунга. Существует множество методов расчета величины ионной связи в элементарной ячейке (метод прямого суммирования, методы Эвьена, Эвальда, и Харрисона). Метод Харрисона является одним из наиболее простых способов вычисления кулоновской энергии в кристаллических решетках (по сравнению с методом Эвальда) и точных (по сравнению с методом прямого суммирования). В работе [7] метод Харрисона дополнен матричной моделью кристаллических решеток, которая будет использована в наших расчетах.

Метод Харрисона можно применять лишь для кубических сингоний. Для расчета выбраны оксиды железа, алюминия и кремния кубической сингонии, параметры элементарных ячеек которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток для оксидов.

Оксид	*Кубическая сингония*
SiO_2	*a = 7,13930 Å [8]*
Al_2O_3	*a = 7,952 Å [9]*
FeO	*a = 4,357 Å [10]*
γ-Fe_2O_3	*a = 8,339 Å [10]*
Fe_3O_4	*a = 8,390 Å [10]*

Результаты расчета, будут использованы для оценок энергии ионной связи в ромбической и тетрагональной сингониях оксидов кремния, алюминия и железа, образующихся при воздействии микроволновых электромагнитных полей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бернштейн, Д. Полиморфизм молекулярных кристаллов / Д. Бернштейн. – Москва: Наука, 2007. – 511 с.
2. Разницкий, Л.А. Химическая связь и превращение оксидов. – М.: Изд-во МГУ, 1999, С. 168.
3. Каныгина, О.Н. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета. – Оренбург, 2010. – С. 113-118.
4. Красников, А.С. Структура, свойства и лазерное разрушение стеклокристаллических материалов и керамики / А.С. Красников, Л.И. Миркин. – Москва: Светоч Плюс, 2009. – 138 с.
5. Анненков, Ю.М. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях / Анненков Ю.М., Ивашутенко // Известия Томского политехнического университета. Т. 308, № 7, 2005. – С. 30-35.
6. Сироткин, О.С. Эволюция теории химического строения вещества А.М. Бутлерова в унитарную теорию строения химических соединений / О.С. Сироткин. – НИЦ ИНФА-М, 2013.
7. Сычев, М.С. Моделирование структурных параметров кубических кристаллических решеток: Дис. … кандидат технических наук. Благовещенск. 2014.
8. Berger C., Eyraud L., Richard M., Rivière R.: Etude radiocristallographique de variation de volume pour quelques matériaux subissant des transformations de phase solide-solide. Bulletin de la Societe Chimique de France (1966) 628-633 (in French)
9. Paglia G., Buckley C.E., Rohl A.L., Hunter B.A., Hart R.D., Hanna J.V., Byrne L.T.: Tetragonal structure model for boehmite-derived γ-alumina. Physical Review B: Condensed Matter 68:144110 (2003) 1-11
10. Химическая технология неорганических веществ: В 2 кн. Кн. 2. Учебное пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 533.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ SR-GD-CO-O

CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX OXIDES OBTAINED IN THE SR-GD-CO-O SYSTEM

Маклакова А. В.,Батенькова А.С. Волкова Н.Е.

Maklakova A. V., Batenkov A.S., Volkova N.E.

Россия, Уральский федеральный университет, anastasia_maklakova@mail.ru

Физико-химические свойства оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, -Me – щелочноземельный металл, Me/ - 3-d металл) зависят от их кристаллической структуры, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода. В связи с этим информация о методах получения, физико-химических свойствах и стабильности оксидов при варьировании химического состава на сегодняшний день является актуальной.

Поэтому целью настоящей работы явились определение фазовых равновесий в системах Gd-Sr-Co-O , а так же оптимизация условий синтеза, определение кристаллической структуры и физико-химических свойств соединений, образующихся в данных системах.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА установлено, что в системе Gd-Sr-Co-O образуется три ряда твёрдых растворов: $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$ $Sr_{3-z}Gd_zCo_2O_{7-\delta}$. Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm*.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Gd наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Кислородную нестехиометрию определяли с помощью термогравиметрического анализа и дихроматометрического титрования. По результатам термогравиметрического анализа (ТГА) были построены температурные зависимости содержание кислорода для образцов $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Gd_yCoO_{4-\delta}$.

Монотонный характер дилатометрических кривых для $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ подтверждает отсутствие фазовых переходов. Линейные участки кривых были статистически обработаны линейными уравнениями. Статистическая обработка зависимостей линейными уравнениями была проведена для участков, находящихся в температурном интервале $580 \leq T,°C \leq 920$.

При увеличении температуры наблюдается уменьшение общей электропроводности образца, что обусловлено увеличением числа кислородных вакансий с ростом температуры, что приводит к понижению средней степени окисления кобальта, а, следовательно, понижению концентрации основных носителей заряда (локализованных на атоме кобальта электронных дырок).

Положительные значения коэффициента Зеебека во всем изученном интервале температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

Показано, что твердые растворы состава $Sr_{0.7}Gd_{0.3}CoO_{3-\delta}$, $Sr_{0.9}Gd_{1.1}CoO_{4+\delta}$ нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает

стабилизированный оксид церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, то использование электродов из твёрдых растворов указанных составов возможно при температурах, не превышающих 1100°С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ GD-SR-CO-O

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOUNTIOXIDE PHASES OBTAINED IN THE GD-SR-CO-O SYSTEM

Маклакова А.В., Батенькова А.С., Волкова Н.Е.
Maklakova A. V., Batenkova A. S., Volkova N. E.
Россия, УрФУ, anastasia_maklakova@mail.ru

Исследование фазовых равновесий и кристаллической структуры оксидов, образующихся в системах Ln-Me-Me/-O (где Ln – лантанид, Me – щелочноземельный металл, Me/ – 3-d металл) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Это является актуальным, так как сложные оксиды обладают высоким магнитосопротивлением, сверхпроводимостью и каталитической активностью. Поэтому они являются важными технологическими объектами, используемыми в качестве электродов для различных электрохимических устройств на основе кислородионных твердых электролитов, а также в качестве селективных кислородпроницаемых керамических мембран.

Текущая работа посвящена оптимизации синтеза перовскитоподобных материалов общего состава $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4+\delta}$ и исследованию их кристаллической структуры.

Образцы для исследований были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100 °С на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кристаллическая структура сложных оксидов всех однофазных оксидов была описана в рамках тетрагональной элементарной ячейки (пр.гр. I4/mmm). В изучаемой системе Gd-Sr-Co-O образуется два ряда твердых растворов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4-\delta}$ с областью гомогенности $0.1 \leqslant x \leqslant 0.4$ и $0.8 \leqslant y \leqslant 1.2$ соответственно.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов Gd наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Для образцов состава $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$) , построена зависимость содержания кислорода на воздухе от температуры. Показано, что величина содержания кислорода уменьшается с увеличением температуры и уменьшением концентрации лантанида.

Электротранспортные свойства измеряли 4хконтактным методом. При увеличении температуры наблюдается уменьшение общей электропроводности, что связано с выходом кислорода из подрешётки, что препятствует протеканию реакции дисспропорционирования кобальта. Положительный коэффициент Зеебека во всём исследуемом интервале температур свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON PHASE COMPOSITION, MORPHOLOGY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF MESOPOROUS ZINC OXIDE POWDERS

Мальтанова А.М.[1], Позняк С.К.[1], Кудлаш А.Н.[2], Власенкова П.Г.[2], Оводок Е.А.[1], Конаков А.О.[1,2], Ивановская М.И.[1]
Maltanava H.M., Poznyak S.K., Kudlash A.N., Vlasenkova P.G., Ovodok E.A., Konakov A.O., Ivanovskaya M.I.
[1] Беларусь, Учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем», annamaltanova@gmail.com
[2] Беларусь, Белорусский государственный университет, kudlash@bsu.by

Оксид цинка является важным функциональным материалом, который благодаря многообразию физико-химических свойств нашел широкое применение в различных областях науки и техники [1]. В настоящее время известен ряд методов синтеза ZnO, таких как пиролиз аэрозолей, золь-гель технология, газофазное осаждение и т.д. [1]. Однако, наиболее распространенным методом получения высокодисперных форм оксида цинка является химическое осаждение с последующим термолизом полученных цинк-содержащих соединений [2]. Варьирование состава растворов, модифицирующих добавок и условий синтеза позволяет получать дисперсные формы оксида цинка с различной морфологией и размерами, что открывает широкие возможности применения данного метода синтеза для решения различных научных и технологических проблем [3].

Одним из перспективных направлений практического применения оксида цинка является создание на его основе эффективных катализаторов фотохимического окисления органических соединений [4]. Под воздействием света в частицах ZnO происходит генерация электронно-дырочных пар. После разделения фотогенерированные дырки и электроны участвуют в поверхностных реакциях, которые отвечают за разложение органических молекул с образованием менее вредных продуктов [5]. Несмотря на то, что наиболее исследованным и востребованным фотокатализатором является TiO_2, применение ZnO для фотодеградации органических соединений представляет значительный интерес вследствие высокой фотокаталитической активности, нетоксичности и относительно низкой стоимости последнего. В работах [5, 6] показана эффективная фотодерадация родамина Б (RhB) под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения в присутствии частиц ZnO различной морфологии. Более того, в [6] продемонстрирована взаимосвязь между фотокаталитической активностью и структурными и морфологическими особенностями частиц ZnO.

Целью настоящей работы было получение мезористых порошков ZnO методом химического осаждения из раствора и исследование их фотокаталитических свойств. Рассмотрено влияние компонентов раствора, а также конкретных условий осаждения и термической обработки промежуточных продуктов на состав и структуруру порошков оксида цинка. Фотокаталитическая активность полученных порошков ZnO изучена в процессах фоторазложения родамина Б под воздействием УФ-излучения.

Синтез мезопористых порошков ZnO был основан на получении и дальнейшем термическом разложении его прекурсора – моногидрата хлорида гидроксо*цинка* состава $Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$, или некоторых других прекурсоров.

Для получения $Zn_5(OH)_8Cl_2{\cdot}H_2O$ методом химического осаждения 29,7 г $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, 7,45 г KCl и 10 г поливинилпироллидона (ПВП) растворяли в 1 дм^3 воды или водно-этанольной смеси (50:50 по объему). Полученный раствор переносили в трехгорлую колбу и нагревали на глицериновой бане до 70 ºС при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Водный раствор аммиака (25 %) добавляли по каплям в нагретый реакционный раствор при перемешивании до достижения pH 7.0. После добавления аммиака выпадал белый осадок. Образующуюся суспензию выдерживали при температуре 70 °С в течение 6 часов при перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой, а затем сушили при 50 °С на воздухе.

Для того, чтобы определить влияние природы различных компонентов раствора ($Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$, KCl, ПВП, этанол) на фазовый состав, морфологию и структуру прекурсоров и конечных продуктов, был выполнен ряд синтезов с различным составом исходных реагентов раствора. Составы растворов представлены в таблице 1. Молярное соотношение исходных компонентов и условия проведения реакции были одинаковыми во всех синтезах. Полученные после синтеза и сушки порошки прекурсоров прогревали в печи при 400 °C в течение 1 ч в потоке воздуха.

Размер частиц и морфологию полученных порошков исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследование площади поверхности и пористости синтезированных порошков ZnO проводили с помощью анализатора Micromeritics ASAP2020. Для определения фазового состава продуктов синтеза использовали рентгеновский дифрактометр Empyrean (PANalitical). Запись рентгенограмм проводили со скоростью 0.4 град/мин с использованием CuK_α-излучения. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению рентгенографического пика (101) фазы ZnO (расчёт по формуле Дебая-Шеррера): $D = \lambda/\beta\cos\theta$, где *D* – размер области когерентного рассеяния в нм, λ – длина волны монохроматического CuK_α-излучения, равная 0,1541 нм, β – уширение рефлекса (на половине высоты) в радианах, 2θ – дифракционный угол. Химический состав синтезированных порошков исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Elvax Light SDD»; точность определения составляла ±1 %.

Таблица 1. Составы исходных растворов для синтеза серии мезопористых порошков ZnO.

Обозначение образцов	*Состав исходного реакционного раствора*
Z1	*$Zn(NO_3)_2$, KCl, ПВП, водно-этанольный раствор*
Z2	*$Zn(NO_3)_2$, KCl, водно-этанольный раствор*
Z3	*$Zn(NO_3)_2$, водно-этанольный раствор*
Z4	*$ZnCl_2$, водный раствор*
Z5	*$Zn(NO_3)_2$, KCl, ПВП, водный раствор*

Фотокаталитическую активность порошков ZnO оценивали по обесцвечиванию красителя (родамина Б) под воздействием ультрафиолетового (УФ) облучения. Для этого брали 80 мг порошка ZnO и добавляли к нему 80 мл 2·10−5 М водного раствора родамина Б. Разложение красителя проводили в кварцевом цилиндрическом реакторе. Реакционную смесь перемешивали в темноте в течение 1 ч для установления в суспензии адсорбционно-десорбционного равновесия между поверхностью катализатора (ZnO) и красителя. Затем продолжали перемешивать раствор и облучали его в течение 3-х часов ультрафиолетовым светом (ртутная лампа Narva UVK-125-2). Через каждые 10 мин на протяжении первого часа и через каждые 30 мин в течение последующих двух часов проводили отбор проб (800 мкл аликвоты суспензии). После этого отделяли ZnO от раствора с помощью центрифугирования при 10000 об/мин, отбирали 600 мкл прозрачного раствора над осадком и смешивали с 2,4 мл дистиллированной воды. Далее записывали оптические спектры поглощения раствора родамина Б с помощью спектрофотометра «Ocean Optics Inc. HR 2000+». Степень разложения красителя вычисляли, используя уравнение:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

где A_0 – оптическая плотность раствора родамина Б, измеренная после 1 ч перемешивания в темноте; A – оптическая плотность раствора родамина Б после заданного времени облучения ультрафиолетовым светом.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты исследования фазового состава образцов: прекурсоров и порошков ZnO, полученных после отжига соответствующих прекурсоров при температуре 400 °C. Единственным продуктом синтеза в водно-этанольном растворе $Zn(NO_3)_2$, содержащем KCl, является фаза состава $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (симонколлеит). Кроме того, прекурсор $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ был также получен в результате

осаждения в водно-этанольном растворе $ZnCl_2$. При прогреве при 400 °C симонколлеит разлагается с образованием фазы ZnO. Анализ дифрактограмм полученного ZnO показал, что все рефлексы соответствуют рефлексам оксида цинка (вюрцит) с гексагональной решеткой (JCPDS 36-1451). Следует отметить, что помимо основной фазы ZnO примесь фаз $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ и Zn(OH)Cl также была найдена в образцах оксида цинка Z1, Z2 и Z4, полученных после термического разложения прекурсора $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$.

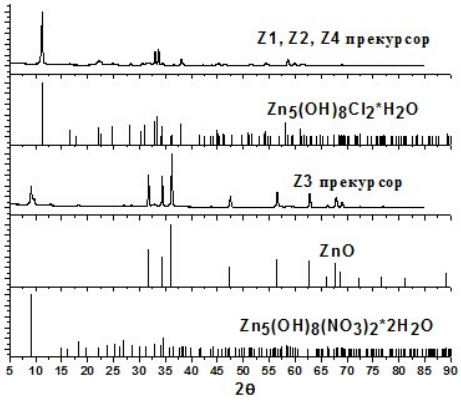


Рис.1 Рентгенограммы прекурсоров и штрих-рентгенограммы стандартных образцов $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и ZnO.

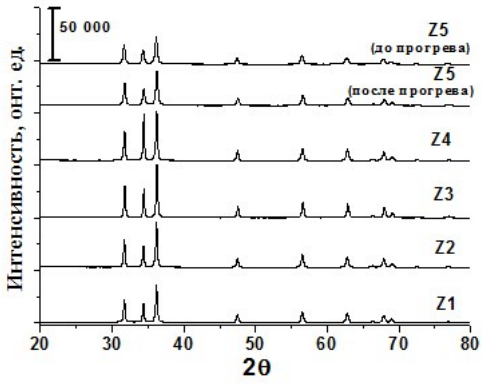


Рис.2 Рентгенограммы порошков оксида цинка Z1–Z5 после прокаливания при 400 ºC.

Влияние этанола на состав формирующегося осадка было исследовано заменой водно-этанольного раствора водным раствором. В случае водного KCl-содержащего раствора $Zn(NO_3)_2$, гидролитические реакции приводили к формированию осадка, состоящего только из ZnO. Следует отметить, что осаждение из водно-этанольного раствора, не содержащего хлорид-ионы, приводит к формированию смеси фаз $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и ZnO (рис. 1). После прогрева фаза $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ полностью разлагается с образованием ZnO (рис. 2). Добавление ПВП в раствор не влияет на фазовый состав осадков, но приводит к уменьшению размера кристаллитов конечного продукта ZnO. Все синтезированные прекурсоры и продукты, полученные после отжига прекурсоров, представлены в таблице 2.

Анализ среднего размера кристаллитов синтезированного ZnO показал, что порошки оксида цинка Z1, Z2, Z4, полученные путем термического разложения прекурсора $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, состоят из более мелких частиц по сравнению с образцом Z3, полученным путем отжига $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Таблица 2. Состав прекурсоров, а также конечных продуктов после отжига прекурсоров и некоторые характеристики полученных продуктов для различных синтезов.

Образцы	*Прекурсоры*	*Конечный продукт*	*Размер кристаллитов ZnO (нм)*	*Площадь поверхности (БЭТ), $м^2/г$*	*Диаметр пор (БЭТ), нм*	*Степень разложения RhB под воздействием УФ облучения, %*
Z1	*$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$*	*ZnO, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, Zn(OH)Cl*	*28,1*	*16,7*	*11,2*	*94,9*
Z2	*$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$*	*ZnO, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, Zn(OH)Cl*	*33,4*	*14,0*	*8,2*	*97,1*
Z3	*$Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ + несколько % ZnO*	*ZnO*	*66,1*	*9,8*	*6,5*	*81,4*
Z4	*$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$*	*ZnO, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, Zn(OH)Cl*	*31,3*	*13,6*	*8,8*	*90,8*
Z5	*ZnO*	*ZnO*	*35,0*	*7,2*	*7,3*	*97,4*

Для изучения влияния условий синтеза на морфологию порошков ZnO и их прекурсоров были получены СЭМ-изображения , которые представлены на рисунке 3. Данные СЭМ показывают, что прекурсор – моногидрат хлорида гидроксоцинка ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) состоит из гексагональных пластинчатых частиц диаметром 0,5–1,5 мкм и толщиной 100–200 нм (рис. 3*а*). После отжига образцов форма пластин, в целом,сохраняется, но при этом каждая отдельная пластина представлена большим количеством мельчайших частиц диаметром 20–40 нм (рис. 3*б*). Термическая обработка прекурсора $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, синтезированного без ПВП (Z2), приводит к некоторому слипанию первичных микропластин.

Морфология оксида цинка (Z5), непосредственно образующегося при гидролизе нитрата цинка из водного раствора, содержащего KCl и ПВП, существенно отличается от морфологии ZnO полученного термическим разложением прекурсоров $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ и $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Так, образец Z5 состоит из гексагональных кристаллитов диаметром 30÷150 нм и длиной 30÷90 нм (рис. 3в).

Установлено, что условия синтеза также оказывают существенное влияние на удельную площадь поверхность и диаметр пор порошков ZnO (таблица 2). Наибольшая площадь поверхности (16,7 $м^2/г$) характерна для образца Z1. Для образцов Z2 и Z4 характерно несколько меньшее значение удельной площади поверхности (14 и 13,6 $м^2/г$, соответственно). Эти образцы оксида цинка Z1, Z2 и Z4 были получены термическим разложением прекурсора $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, который, в свою очередь, был осажден из водно-этанольного раствора, содержащего ионы Zn^{2+} и хлорид-ионы в качестве исходных соединений. Наличие ПВП в реакционном растворе способствует увеличению площади поверхности ZnO (образец Z1). Порошок ZnO (Z3), полученный термическим разложением $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ имеет примерно в два раза меньшую площадь поверхности (9,2 $м^2/г$) по сравнению с образцами Z1, Z2 и Z4. Эти данные коррелируют с результатами рентгеновской дифракции, согласно которым размер кристаллитов ZnO (Z3) составил 66,1 нм, что примерно в 2 раза больше по сравнению с образцами Z1, Z2 и Z4. Оксид цинка (Z5), полученный непосредственно из водного раствора, характеризуется наименьшим значением удельной поверхности (7,2 $м^2/г$), что указывает на существенную роль промежуточного продукта симонколлеита в формировании мезопористых порошков ZnO с развитой структурой.

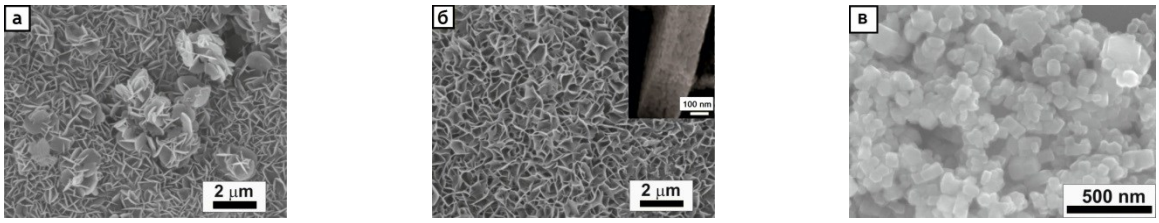


Рис.3 Микрофотографии $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ прекурсора, осажденного из водно-этанольного раствора, содержащего $Zn(NO_3)_2$, KCl и ПВП (а), порошка ZnO после отжига $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ прекурсора (б) и порошка ZnO, полученного из водного раствора (в).

Фотокаталитические свойства синтезированных порошков ZnO, оцененные по эффективности процесса фоторазложения родамина Б под воздействием ультрафиолетового света, приведены в таблице 2. В результате воздействия УФ облучения в течение 3-х часов в присутствии ZnO разлагается от 81 до 97 % родамина Б, что указывает на высокую каталитическую активность полученных порошков. При этом образцы, синтезированные из хлорид-содержащих растворов, демонстрируют схожие фотокаталитические свойства. В то же время порошок Z3, полученный при термическом разложении прекурсора $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, оказался менее активен по сравнению с другими образцами. Повышенная фотокаталитическая активность порошков ZnO, полученных путем отжига прекурсора $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ может быть связана с наличием примеси хлорсодержащих соединений, остающихся после отжига симонколлеита при 400 °C, а также с допированием оксида цинка хлором.

Содержание хлора в порошках ZnO определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. В порошках оксида цинка, синтезированных разложением симонколлеита, было обнаружено примерно 2 мас. % хлора. Следует отметить, что образец ZnO, полученный из водного раствора (Z5), также содержал небольшое количество хлора (~0,87 мас. %).

Механизм процесса фотокаталитической деградации красителя на порошках ZnO является достаточно сложным и многостадийным. При облучении частиц оксида цинка УФ-излучением в ZnO происходит генерация электронно-дырочных пар, которые должны разделиться перед последующим участием в поверхностных реакциях, приводящих к разложению красителя. Известно [7], что допирование ZnO хлором создает в структуре оксида высокую плотность поверхностных дефектов, которые могут выступать в качестве эффективных дырочных ловушек и, следовательно, уменьшать вероятность рекомбинации фотогенерируемых электронно-дырочных пар. В результате повышается фотокаталитическая активность допированного оксида цинка.

В заключение, мезопористые порошки ZnO были синтезированы методом химического осаждения разных прекурсоров, таких как $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ или $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, с их последующим термическим разложением. Обнаружено, что структура прекурсоров и свойства полученных порошков ZnO в значительной степени зависят от исходных компонентов раствора (химического состава соли цинка, присутствия KCl, ПВП и этанола). Показано, что в результате осаждения из водно-этанольных хлорид-содержащих растворов формируется моногидрат хлорида гидроксоцинка, состоящий из гексагональных пластинчатых частиц. Последующее термическое разложение $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ приводит к образованию ZnO с мезопористой структурой. При использовании водного раствора, содержащего $Zn(NO_3)_2$ и KCl, гидролиз ионов цинка приводит к осаждению непосредственно чистого ZnO с хорошо ограненными гексагональными частицами. В то же время, водно-этанольный раствор нитрата цинка, не содержащий ионов Cl^-, дает смесь $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и ZnO. Удельная поверхность и диаметр пор синтезированных порошков ZnO имеют большие значения для образцов, полученных из прекурсора симонколлеита, при этом все продукты имеют мезопористую структуру. Образцы, полученные из хлорид-содержащих растворов, продемонстрировали сходную фотокаталитическую активность в процессе разложения родамина Б при УФ облучении. В то же время ZnO, полученный термическим разложением прекурсора $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, оказался менее активным (на ~15 %) по сравнению с другими образцами. Увеличение

фотокаталитической активности порошков оксида цинка, полученных в результате термического разложения симонколлеита, может быть связано с наличием хлорсодержащих соединений ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $Zn(OH)Cl$), оставшихся после отжига, а также с допированием оксида цинка хлором.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // Materials, 2015, № 7. Iss.4. P. 2833–2881.
2. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Журнал Сибирского федерального университета, 2010, том 3. № 2. С. 153-173.
3. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Krysztafkiewicz A. Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and $Zn(CH_3COO)_2$ // Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2010, № 44 (2010**)** 93—102.
4. Мурзабекова Э. Т. Фотокаталитические свойства наноразмерного оксида цинка, полученного с использованием суммарной энергии импульсной плазмы и энергии межфазной поверхности // Молодой ученый, 2016, №20. С. 13-19.
5. Rahman Q.I., Ahmad M., Misra S.K., Lohani M. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles // Materials Letters, 2013, № 91. P. 170–174.
6. Wolski L., Whitten J.E., Sobczak I., Ziolek M. The effect of the preparation procedure on the morphology, texture and photocatalytic properties of ZnO // Materials Research Bulletin, 2017,№ 85. P. 35–46.
7. Shao D., Gao J., Xin, G.Wang Y., Li L., Shi J., Lian J., Koratkar N., Sawyer S. Cl-doped ZnO nanowire arrays on 3D graphene foam with highly efficient field emission and photocatalytic properties // Small, 2015, № 36. Iss. 11. P. 4785–4792.

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ПОРИСТОСТИ МАТЕРИАЛА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ ПОСЛЕКАСКАДНЫХ ВОЛН

ABOUT THE POSSIBILITY OF REDUCING THE RADIATION POROSITY OF THE MATERIAL UNDER THE INFLUENCE OF SHOCK POST-CASCADE WAVE

Маркидонов А.В.

Markidonov A.V.

Россия, Филиал Кузбасского государственного технического университета в г. Новокузнецке, markidonov_artem@mail.ru

Изучение процессов возникновения и эволюции кластеров точечных дефектов не теряет своей актуальности. В особенности процессы кластеризации необходимо учитывать при прогнозировании поведения конструкционных узлов, эксплуатирующихся при различных экстремальных условиях (высокая температура, радиационное облучение, ударные нагрузки, резкие перепады температур и т.д.). Кроме того, разработка технологий, позволяющих управлять процессами кластеризации, крайне полезна при синтезе новых материалов с заранее заданными свойствами.

Для борьбы с распуханием материалов, обусловленного возникновением пор под воздействием концентрированных потоков энергии при корпускулярном или лазерном излучении, и являющимся крайне нежелательным явлением, используют различные методы: изменение содержания основных компонентов в сплавах, легирование, а также изменение начальной микроструктуры материала путем пластической деформации [1].

Целенаправленные структурные преобразования уже сформировавшихся пор, вызывающие уменьшение их размеров, также могут рассматриваться как один из способов снижения пористости материала. В связи с этим

целью данной работы является изучение возможности структурных трансформаций вакансионных нанопор в кристалле с ГЦК решеткой из-за воздействия ударных послекаскадных волн. Подобные волны образуются в результате воздействия концентрированных потоков энергии на материал из-за возникновения малых областей перегрева, в которых реализуются температуры до нескольких тысяч градусов и давления в десятки гигапаскалей [2].

Исследование проводилось с помощью пакета молекулярно-динамического моделирования XMD [3], очевидным преимуществом которого является сравнительная простота использования и открытость исходных кодов. В качестве потенциальной функции межатомного взаимодействия использовался потенциал Джонсона, рассчитанный в рамках метода погруженного атома (EAM) [4]. Температура расчетной ячейки задавалась путем присвоения атомам случайных скоростей в соответствии с распределением Максвелла-Больцмана для указанной температуры. Для фиксации заданной температуры использовался пропорциональный термостат. Шаг численного интегрирования уравнений движения равнялся 5 фс.

В настоящей работе исследование проводилось на расчетной ячейке, моделирующей кристаллит золота, и имеющей форму параллелепипеда, состоящего из 27 000 атомов. Ориентация расчетной ячейки задавалась следующим образом: ось X была направлена вдоль кристаллографического направления [1-10], ось Y – вдоль [11-2], а Z – [111]. Параметр решетки равнялся 3.52 Å. Для исключения поверхностных эффектов использовались периодические граничные условия. Для создания поры в кристаллической структуре задавалась сфера с некоторым радиусом. Затем центр сферы совмещался с одним из узлов решетки, и удалялись все атомы, попадающие в эту сферу. После удаления атомов осуществлялась структурная релаксация расчетной ячейки до прихода системы в состояние с минимальной энергией.

Для создания волны группе атомов в приграничной области расчетной ячейки присваивалась скорость, в два раза превышающая скорость продольных звуковых волн, вдоль кристаллографического направления [1-10]. Плотноупакованное направление было выбрано потому, что из-за наличия механизмов фокусировки энергии, сферическая волна трансформируется во фрагменты плоских волн, распространяющихся именно вдоль плотноупакованных направлений [5]. В результате последующих эстафетных атомных смещений формируется бегущая волна, ширина фронта которой не превышает нескольких межатомных расстояний, а амплитуда смещений атомов значительно превышает, например, амплитуду тепловых колебаний.

Проведенное исследование показало, что при начальной температуре расчетной ячейки 300 К ударная волна инициирует перестройку поры, состоящей из 38 вакансий, в сдвоенный тетраэдр дефектов упаковки, в котором грани представляют собой дефекты упаковки вычитания в плоскостях {111}, а ребра – вершинные дислокации с вектором Бюргерса a/6 <110>. Причем часть вакансий отщепляется от поры, образуя малый тетраэдр, а на месте поры образуется тетраэдр большего размера. Данное отщепление вакансий инициирует ударная волна, поэтому малый тетраэдр располагается перед большим тетраэдром по ходу распространения волны. При разогреве расчетной ячейки до 600 К генерируемые ударные волны вызывают не только трансформацию поры, но и ее последовательное смещение по направлению к источнику волн как результат релаксации напряжений, создаваемых волной.

При прохождении ударной волны через пору, состоящую из 337 вакансий, крайние атомы, образующие поверхность поры, выбиваются на расстояния, превышающую ее радиус. В результате чего от поры отщепляется около третьей части вакансий, которые начинают смещаться по направлению к источнику волн. Перемещение вакансий осуществляется за счет перекидывания волной ближайших соседних атомов на вакантные места. При этом, если температура расчетной ячейки составляет 300 К, то пора остается устойчивой, а в случае 600 К она начинает разрушаться (см. рис. 1).

Разрушение поры при повышенной температуре расчетной ячейки происходит не только из-за того, что ударные волны отщепляют группы вакансий и тем самым начинают дробить пору, но еще и за счет «испарения»

порой вакансий. Процесс «испарения», по-видимому, упрощается при нарушении сферичности формы поры, так как в данном случае возрастает поверхностная энергия. Кроме того, надо отметить, что при температуре расчетной ячейки, равной 600 К, от поры отщепляется большее количество вакансий после прохождения волн, чем при температуре 300 К, и при этом часть отщепленных вакансий может образовывать фрагменты тетраэдров дефектов упаковки.

Таким образом, проведенное исследование показало, что прохождение через кристаллическую решетку ударных волн оказывает влияние на структурные изменения вакансионной поры. Возникающие волны могут вызывать смещение пор, а также их расщепление или разрушение, причем даже при температурах, недостаточных для термоактивации диффузионных процессов. Очевидно, что если выбитые из поры вакансии будут вынесены, например, на свободную поверхность кристалла, то это уменьшит объем распухшего материала.

Полученные результаты могут найти свое применение, как в радиационном материаловедении, так и в исследованиях, посвященных ультразвуковой обработке материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кирсанов В.В. Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты // Соросовский образовательный журнал, 2001, том 7, №10. С.88-94.
2. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук, 2008, том 178, №9. С.991-1001.
3. XMD – Molecular Dynamics for Metals and Ceramics // [Electronic resource]. Mode of Access: http://xmd.sourceforge.net/about.html.
4. Johnson R.A. Analytic Nearest-Neighbor Model for FCC Metals // Physical Review B, 1988, Vol.37, №8. P.3924-3931.
5. Chudinov V.G., Cotterill R.M.J., Andreev V.V. Kinetics of the diffuse processes within a cascade region in the sub-threshold stages of F.C.C. and H.C.P. Metals // Physica Status Solidi (a), 1990, Vol.122, №1. P.111-120.

СЕНСОР УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ ИНДИЙ-ЦИНК ОКСИДА
ULTRAVIOLET RADIATION SENSOR BASED ON INDIA-ZINC OXIDE NANOFIBER

Маркова Н.П., Березина О.Я., Колобова Е.Н.

Markova N.P., Ph.D. Berezina O.Y., Kolobova E.N.

Россия, Петрозаводский государственный университет, berezina@petrsu.ru

Детекторы ультрафиолетового излучения находят широкое применение в медицинских учреждениях, на производстве, в лабораториях, в быту для контроля загара. В настоящее время существуют датчики, чувствительные элементы которых – сенсоры - имеют различные принципы действия. Одними из наиболее простых являются резистивные сенсоры, основанные на изменении проводимости полупроводника при облучении УФ. Выпускаются, например, сенсоры на тонких и толстых пленках оксида цинка. При необходимости уменьшить размеры сенсора возникает проблема увеличения чувствительности. Актуальной в настоящее время является задача.получения сенсоров, обладающих высокой чувствительностью к УФ-излучению при небольших размерах. Одним из способов решения этой задачи является замена пленок полупроводников на нанонити.

В данной работе синтезировались пленки и нанонити индий-цинк оксида и сравнивалась их чувствительность к УФ-излучению.

Оксиды цинка (ZnO) и индия (In_2O_3) являются широкозонными полупроводниками n-типа, характерной особенностью которых является прозрачность в видимом диапазоне длин волн, а также высокая температурная и химическая стабильность.

Для получения индий – цинк оксида к раствору ацетата цинка двух водного $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в воде добавляли нитрат индия $In(NO_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O$. Смесь перемешивалась в магнитной мешалке в течение двух часов. При синтезе нанонитей к смеси добавляли еще раствор высокомолекулярного поливинипирролидона PVP (Mr = $1{,}3 \cdot 10^6$ г/моль) в этаноле. Ранее нами было показано, что наибольшей чувствительностью к УФ излучению обладают нанонити с соотношением компонент In:Zn = 1:1 [1].

При изготовлении пленок раствор наносился на подложку $Si\text{-}SiO_2$ слоями. Были изготовлены образцы пленок от 1 до 4-х слоев. Толщина пленок измерялась по глубине царапины с помощью лазерного конфокального микроскопа KEYNCE VK-9710. Нанонити изготавливались методом электроспиннинга [2] – вытягиванием нитей из раствора в сильном электростатическом поле с помощью шприцевого насоса «NewEra» SyringePumpNE-300. В выбранном режиме были изготовлены четыре образца с разным временем нанесения нитей: 15, 30, 45 и 60 минут.

После нанесения образцы отжигались в программируемой вакуумной печи OTF-1200X на воздухе в течение 5 часов при температуре 600°C. Фотография одного из образов, полученная при помощи оптического микроскопа, представлена на рисунке 1.

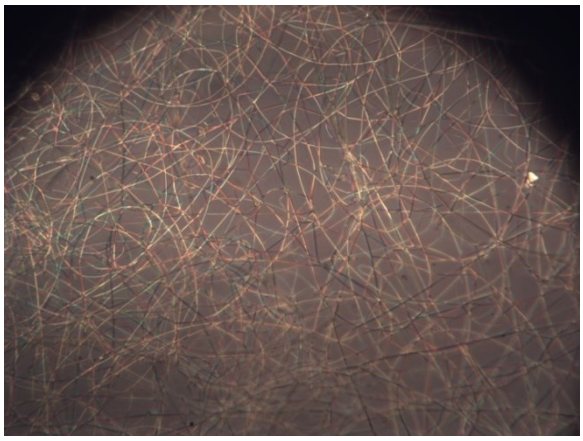


Рис.1 Фотография нанонитей со временем нанесения 30 минут после отжига (увеличение 80).

На образцы методом магнетронного напыления через маску наносились золотые контакты. Диаметр контактов порядка 1 мм, расстояние между ними 1 – 1,5 мм.

Снятие вольт-амперных характеристик образцов проводилось с помощью программно-измерительного комплекса на базе источника-измерителя KEITHLEY 2400 и персонального компьютера. Источником жёсткого ультрафиолета служил прибор «Фотон» с длиной волны прядка 230-290 нм, который помещался непосредственно над образцом на расстоянии 2 см. Интенсивность излучения составляла примерно 1 мВт/см^2 (измерялась радиометром ТКА-ПКМ 12).

При включении источника УФ-излучения сопротивление образцов резко падало. Результаты измерений для серии образцов нанонитей приведены на рис. 2.

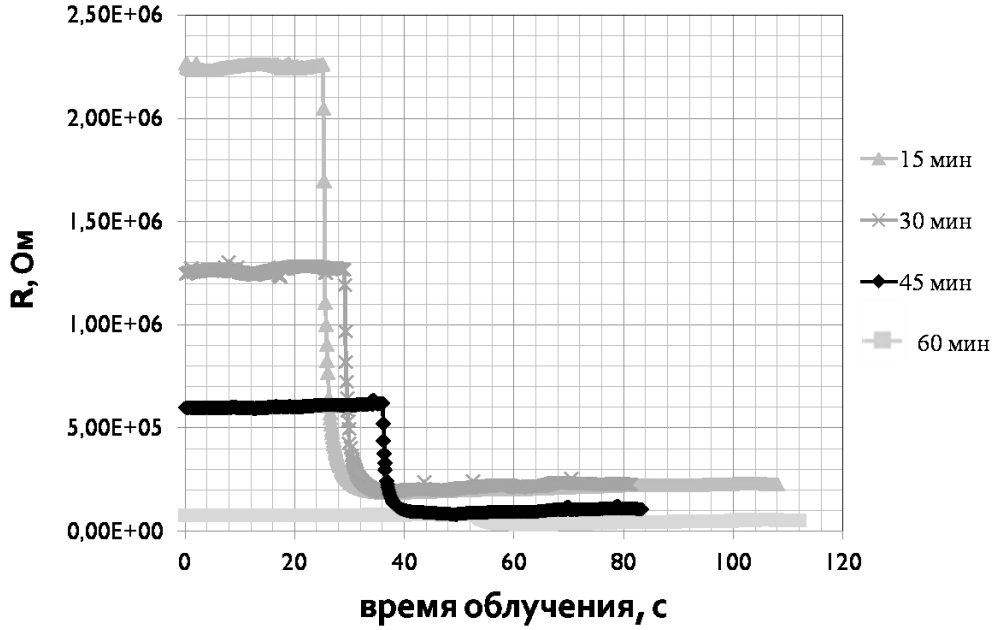


Рис. 2 Графики падения сопротивления при включеннии источника УФ-излучения для образцов с разным временем напыления нанонитей.

Чувствительность образцов к УФ-излучению рассчитывалась по формуле

$\beta = ((R_0-R))/R_0$,

где R_0 – темновое сопротивление, R – сопротивление при облучении.

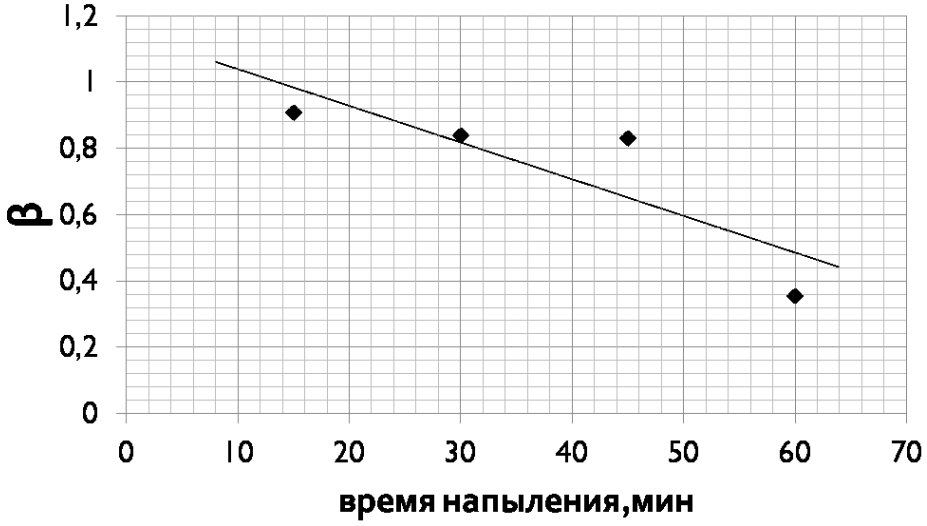


Рис. 3 График зависимости чувствительности к УФ нанонитей IZO от времени напыления.

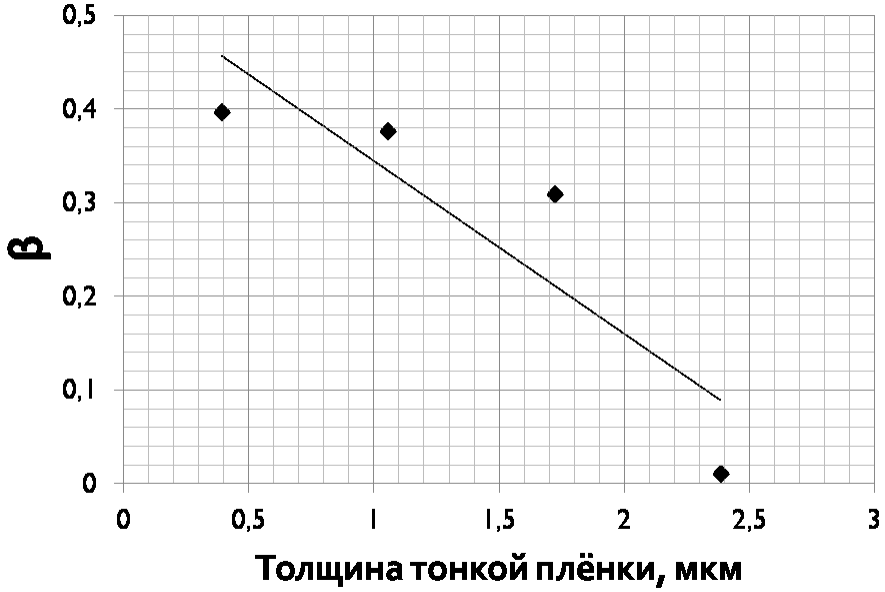


Рис. 4 Чувствительность к УФ тонких плёнок IZO разной толщины.

Из графиков, приведенных на рисунках 3 и 4 видно, что с ростом толщины слоя нанонитей или толщины пленок чувствительность образцов падает. Также наглядно продемонстрировано, что при одинаковой площади чувствительность сенсора из нанонитей примерно в два раза больше, чем пленочного сенсора.

Таким образом, нанонити индий-цинк оксида, полученные методом электроспиннинга, могут применяться для изготовления сенсоров ультрафиолетового излучения.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 16.5857.2017/8.9 и реализации Программы развития опорного университета ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» на период 2017-2021 годов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Маркова Н.П., Березина О.Я., Пергамент А.Л., Колобова Е.Н.. Чувствительность нанонитей на основе индий–цинк оксида к ультрафиолетовому излучению. Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург, 2016 г. Изд=во Политехнического университета. Стр. 289-290
2. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы»– Москва 2010. 83 стр.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
MODIFICATION OF ALUMINUM HYDROXIDE NANOPARTICLES WITH GALLIC ACID

Мартаков И.С., Торлопов М.А., Ситников П.А.
Martakov I.S., Torlopov M.A., Sitnikov P.A.
Россия, Федеральный исследовательский центр Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук, gmartakov@gmail.com

Антиоксиданты играют огромную роль в современном мире - от защиты материалов и продуктов питания до контроля здоровья и процессов старения человеческого организма. Применение фенольных антиоксидантов ограничивается их легким удалением, низкой усвояемостью, образованием вторичных радикалов при улавливании активных радикалов (активных форм кислорода, азота). Иммобилизация антиоксидантов на

наночастицах может решить ряд проблем, связанных с их использованием. Получение гибридных наночастиц на основе неорганических наночастиц и фенольных антиоксидантов является малоизученной, но актуальной областью исследований.

В данной работе получены наночастицы оксогидроксида алюминия (бёмита), с иммобилизованными молекулами фенольного антиоксиданта – галловой кислоты. Данные системы представляют из себя агрегативно-устойчивые золи. Изучены основные коллоидно-химические свойства исходного и гибридного золей, оценен характер связывания фенольного фрагмента с наночастицами.

Полученные гибридные наночастицы представляют собой перспективный материал для создания новых наноматериалов - стабилизаторов полимерных матриц, разработки эффективных препаратов для лечения оксидантных патологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 18-73-00212. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ БАКТЕРИЙ ESCHERICHIA COLI ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНОГО ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

WATER PURIFICATION FROM E. COLI BACTERIA BY USING A NANOSTRUCTURED FILTER MATERIAL AND STUDYING ITS PROPERTIES.

Мартемьянова И.В., Казанцев С.О., Сапрыкин Ф.Е., Плотников Е.В., Рудмин М.А., Годымчук А.Ю., Мартемьянов Д.В.
Martemianova I.V., Kazantsev S.O., Saprikin F.E., Ph.D. Plotnikov E.V.,
Ph.D. Rudmin M.A., Ph.D. Godymchuk A.Yu., Martemianov D.V.
Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, martemiv@yandex.ru

Содержание микробиологических загрязнений в воде является серьёзной проблемой в современной водоочистке [1-2]. Поэтому требуется надёжное удаление микроорганизмов из очищаемых питьевых вод. Существуют различные методы очистки воды от микроорганизмов и её обеззараживания [3-6]. Но все используемые способы имеют различные недостатки. В последние годы начали использовать наностурутурные сорбционные фильтровальные материалы с положительным зарядом поверхности [7-8]. Но данные материалы ещё не имеют промышленного использования и обладают рядом технико-эксплуатационных недостатков. Поэтому является актуальной работа по созданию новых видов фильтрсорбентов с положительным зарядом поверхности и использование различных материалов для извлечения микроорганизмов из воды [10-14].

В работе объектом исследования выступает волокнистый фильтровальный материал на основе целлюлозы, модифицированный нановолокнами оксигидроксида алюминия [15]. Фильтровальный материал представляет собой сформованные круги диаметром 40 мм и толщиной 2 мм, которые помещаются в оправку, через которую проопускают модельный раствор. Модельный раствор готовился на водопроводной воде отстоянной в течении суток и обсеменённой культурой Pseudomonas aeruginosa (синегнойная палочка). Концентрация модельного раствора содержащего бактерии Pseudomonas aeruginosa составляла $4,7*10^7$ КОЕ/см^3. Скорость фильтрации составляет 0,5 дм^3/час. Для проведения процесса динамической фильтрации собиралась установка для пропускания модельного растора через фильтровальный материал. Схема собранной установки представлена на рисунке 1.

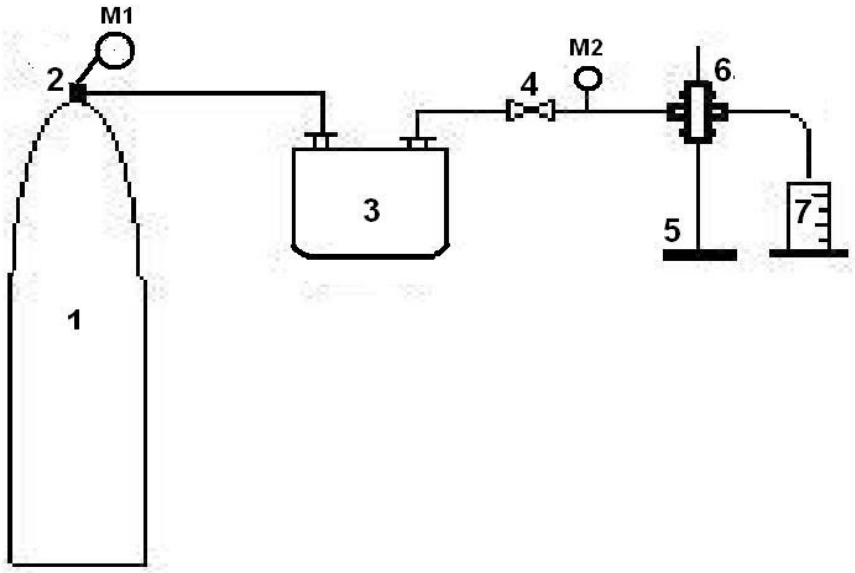


Рис. 1 Установка для динамического пропускания модельного раствора сквозь фильтровальный материал.

На рисунке 1: 1 – баллон с азотом для создания давления в трубопроводе; 2 – манометр дляя регулировки давления; 3 – ёмкость для модельного раствора; 4 – задвижка; 5 – штатив; 6 – оправка для фильтровального материала; 7 – мерный цилиндр для приёма фильтрата.

С помощью баллона с азотом создаётся давление на жидкость и по трубопроводу модельный раствор подаётся на пропускание сквозь фильтровальный материал в оправке. Фильтрат после фильтровального материала поступает в мерный цилиндр.

Проводилось исследование величины удельной поверхности и удельного объёма пор фильтровального материала с применением метода тепловоой десорбции азота (БЭТ) на приборе «Сорбтометр М» (ООО «Катакон», Россия).

Значения величины удельной поверхности и удельного объёма пор представлены в таблице 1.

Таблица 1. Величина удельной поверхности и удельный объём пор исследуемого образца фильтровального материала

Образец	*Удельная поверхность, $м^2/г$*	*Удельный объём пор, $см^3/г$*
На основе целлюлозы	*62,5*	*0,028*

Из таблици 1 видно, что исследуемый фильтровальный материал на основе целлюлозы показывает значительные характеристики по удельной поверхности и удельному объёму пор.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии при использовании электронного микроскопа JEM-100-CXII (JEOL, Япония) осуществляли изучение морфологии поверхности фильтровального материала. На рисунке 2 представлена микрофотографияя фильтровального материала на основе целлюлозы при увеличении в 58 тысяч раз.

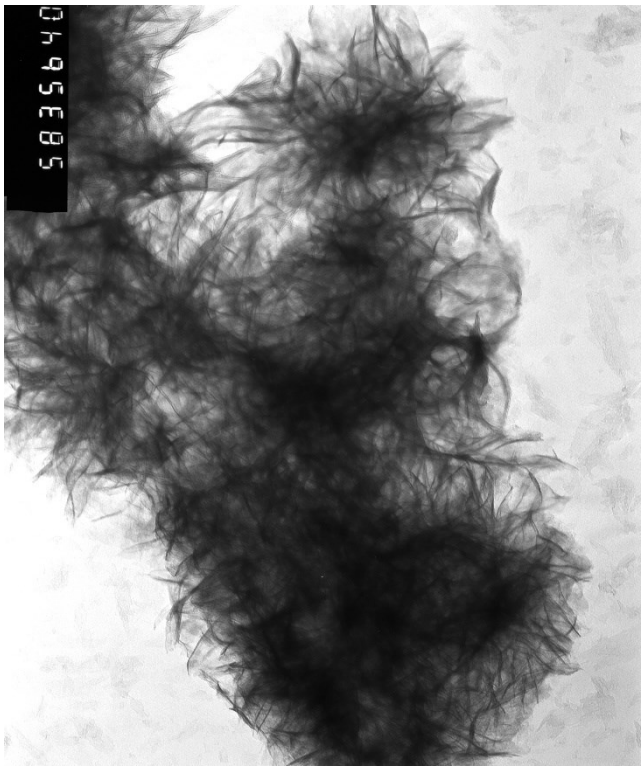


Рис. 2 Микрофотография фильтровального материала на основе целлюлозы с иммобилизованными на её поверхности нановолокнами оксигидроксида алюминия.

Из рисунка 2 видно, что на на волокне целлюлозы иммобилизованы нановолокна оксигидроксида алюминия в виде иголок с размером до 200 нм в длину и 2 нм в диаметре. Данные размеры иммобилизованного активного компонента говорят о наноструктурном состоянии поверхности исследуемогоо фильтровального материала.

Через исследуемый фильтровальный материал пропускался модельный раствор, содержащий бактерии Pseudomonas aeruginosa с концентрацией $4{,}7*10^7$ КОЕ/см^3 в количестве 5 дм^3. В таблице 2 представлены характеристики исследуемого фильтровального материала при извлечении микроорганизмов из модельного раствора.

Таблица 2. Фильтрационные характеристики исследуемого материала при извлечении из модельного раствора бактерий Pseudomonas aeruginosa

Пропущенный объём, дм^3	*Концентрация бактерий Pseudomonas aeruginosa в фильтратах, КОЕ/см^3*	*Степень извлечения, %*
0,5	*0*	*100*
1	*0*	*100*
1,5	*0*	*100*
2	*0*	*100*
2,5	*0*	*100*
3	*0*	*100*
3,5	*0*	*100*
4	*17*	*99,9999*
4,5	*41*	*99,9999*
5	*319*	*99,9999*

В процессе проведённых фильтрационных экспериментов видно, что фильтровальный материал полностью очищает моддельный раствор от микроорганизмов при фильтрации 3,5 дм^3 водной среды. При фильтрации 4 дм^3 модельного раствора в фильтрате наблюдается проскок микроорганизмов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Телитченко, М.М. Введение в проблемы биохимической экологии: биотехнология, сельское хозяйство, охрана среды / М.М. Телитченко, С.А. Остроумов. – М.: Наука, 1990. – 285 с.
2. Авчинников, А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды / А.В. Авчинников // Гигиена и санитария. -2001. № 2. - С. 11-20.
3. Герасимов, Г.Н. Адаптация технологии обработки питьевой воды к новым условиям применения ультрафильтрации / Г.Н. Герасимов // ВСТ. - 2003. № 6. - С. 11-18.
4. Адрианов, А.П. Получение питьевой воды с помощью мембранного метода ультрафильтрации / А.П. Адрианов // Экологические системы и приборы. - 2003. № 4. -С. 15-18.
5. Брык, М.Т. Нанофильтрация и нанофильтрационные мембраны / М.Т. Брык, Р.Р. Нигматулин // Химия и технология воды. - 1995. - Т. 17. №4. - С. 375-396.
6. Смирнов, В.К. Подготовка воды на обратноосмотической установке / В.К. Смирнов // Производство спирта и ликероводочных изделий. - 2001. №3. - С. 22.
7. Пат. 2394627 Российской Федерации, МПК B 01 D 39/06, B 01 D 39/18, B 01 J 20/28. Нетканый материал, включающий ультрамелкие или наноразмерные порошки / Теппер Ф, Каледин Л.А.; заявитель и патентообладатель «Аргонайд Корпорейшн» (US). - № 2008143241/15; заявл. 22.02.2007; опубл. 20.07.2010, Бюл. № 20. - 51 с.
8. Пат. 2297269 Российской Федерации, МПК B01D 39/14, B01D 39/06. Способ получения фильтрующего материала / Лернер М.И., Родкевич Н.Г., Сваровская Н.В., Ложкомоев А.С., Псахье С.Г., Руденский Г.Е.; патентообладатель ООО «Аквазон» (RU) - № 2005139266/15, заявл. 15.12.2005; опубл. 20.04.2007. Бюл. № 11.
9. Plotnikov, E. The study of surface parameters and sorption properties of aerated concrete-based sorbents for water purification from E.Coli bacteria / E. Plotnikov, I. Martemianova [et al.] // Journal of Materials and Environmental Science. - 2016. - Vol. 7 (11). - P. 3944-3948.
10. Martemianova, I. Modification of natural sorbent for providing it with bactericidal and bacteriostatic properties / I. Martemianova, L. Nadeina, E. Plotnikov, D. Martemianov // Matec Web of Conferences. - 2016. - Vol. 85. – P. 01030.
11. Martemianova, I. Application of combined sorbent for process of water purification from microbial contamination / I. Martemianova [et al.] // Matec Web of Conferences. - 2016. - Vol. 85. – P. 01015.
12. Мартемьянова, И.В. Исследование свойств фильтровального материала для очистки воды от микробиологических загрязнений / И.В Мартемьянова, О.А. Воронова, С.П. Журавков // Перспективы развития фундаментальных наук : труды XII Международной конференции студентов и молодых учёных. - Томск: ТПУ, 2015. - С. 1031-1033.
13. Мартемьянова, И.В. Извлечение микробиологических загрязнений из водных растворов / И.В. Мартемьянова // Химия и химическая технология в XXI веке : Материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва. - Томск: ТПУ, 2015. - Т 2. - С. 169-171.
14. Мартемьянова, И.В. Получение фильтровального материала для очистки воды от микробиологических загрязнений / И.В. Мартемьянова [и др.] // Экология, экономика, информатика: Системный анализ и моделирование экономических и экологических систем, 2015. Т. 1. - С. 337-341.
15. Пат. 2242276 Российской Федерации, МПК B01J20/06, B01J20/08, B01D39/02, B01D39/06. Сорбент и способ его получения / Лисецкий В.Н., Лисецкая Т.А., Репин В.Е., Пугачев В.Г.; патентообладатель Бадулин Н.А. - № 2003134548/15, заявл. 27.11.2003; опубл. 20.12.2004, Бюл. № 15. – 21 с.

СЛОИСТЫЕ ГИДРОСИЛИКАТЫ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
LAYERED HYDROSYLICATES OF TUBULAR MORPHOLOGY: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н., Корыткова Э.Н.
Ph.D. Maslennikova T.P., Gatina E.N., Pivovarova L.N., Ph.D. Korytkova E.N.
[1] *Россия, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, maslennikova.tp@iscras.ru*

Нанотрубки являются ключевыми функциональными компонентами при создании новых устройств и нанокомпозитов. Для получения новых композиционных материалов, содержащих в себе различные наночастицы, важным фактором использования таких частиц является не только совместимость с матрицей, но и их морфология и размерные параметры. Зачастую для придания прочности и улучшения механических характеристик композитов в их состав вводят нанотрубки. Перспективными объектами в этом плане являются нанотрубки гидросиликатов со структурой хризотила $Met_3Si_2O_5(OH)_4$, формирующиеся из двойных слоев путем их скручивания в наносвитки под действием внутренних напряжений в двойном слое [1]. Нами были начаты работы по синтезу и росту нанотрубок различных составов и размеров [2-4]. Синтетические гидросиликатные нанотрубки являются аналогом природного минерала – хризотила. Преимущество синтетического перед природным хризотилом – его чистота, отсутствие примесей, а также структурная однородность синтетического материала, эти качества и являются определяющими для использования нанотрубок в тех или иных прикладных разработках. От применения природного хризотил-асбеста часто отказываются из-за его биологической активности. Замена природного хризотила другими типами волокон или полезных ископаемых должна, в принципе, выполнять три типа критериев: техническая выполнимость замены; выгода в безопасности продукта; и пригодность замены и ее сравнительной стоимости. Однако, многие другие волокнистые материалы тоже биологически не индифферентны. Заменители асбеста значительно дороже, а изделия на их основе уступают по своим эксплуатационным свойствам асбестосодержащим материалам.

В отличие от природного хризотила, синтетический хризотил не оказывает отрицательное воздействие на здоровье человека; к тому же вариацией физико-химических условий можно синтезировать чистый, без примесей, монофазный хризотил со стабильными свойствами.

Синтез гидросиликатных нанотрубок был осуществлен в гидротермальных условиях при повышенных температурах и давлениях.

В зависимости от необходимого конечного состава получаемого продукта – нанотрубок – в качестве прекурсоров были использованы оксиды, гидроксиды и соли металлов, а также силикаты и оксиды кремния (в различных модификациях). Смеси прекурсоров были взяты в соответствии со стехиометрией хризотила: MeO:SiO2=3:2, где Me – Mg, Ni, Co, Fe, Ti. В гидротермальный раствор в качестве катализатора добавляли щелочной компонент (KOH или NaOH) с концентрацией от 0.25 до 0.50 М. Температура синтеза варьировалась от 300 до 450 °С, давление в автоклаве составляло 30-70 МПа, продолжительность гидротермальной обработки составляла от 12 до 24 ч [2-4]. В результате были получены образцы трубчатой морфологии. Геометрические характеристики и термостабильность данных образцов приведены в таблице.

Совместно с Норвежским Институтом общественного здравоохранения (г. Осло) нами были изучены цитотоксичные свойства синтезиированных нанотрубок $Met_3Si_2O_5(OH)_4$ (Me=Mg, Ni) с вариацией размерных параметров. Установлена безопасность данных наночастиц для здоровья человека.

В связи с возможным безопасным использованием синтетических трубчатых гидросиликатов нами было проведено комплексное исследование взаимодействия водных растворов соединений различной химической природы с гидросиликатными нанотрубками различного состава, даны рекомендации по использованию трубчатого материала в качестве сорбента для очистки сточных вод, созданы новые композиционные материалы

на основе гидросиликатных нанотрубок (Гидросиликатная нанотрубка/металл). Полученные композиты сохраняют свою трубчатую структуру даже при работе в экстремальных условиях (при повышенных температурах и давлениях).

Таблица 1. Характеристика синтезированных нанотрубок.

Состав образца	*Размеры нанотрубок*			*Температура разложения, °С.*
	длина, мкм	*диаметр, нм*		
		внешний	*внутренний*	
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	*0,3-2,5*	*20-25*	*4-5*	*670-680*
$NiMg_2Si_2O_5(OH)_4$	*0,5-2,5*	*20-25*	*4-5*	*680-685*
$Ni_2MgSi_2O_5(OH)_4$	*0,5-2,0*	*15-25*	*3-4*	*680-700*
$Ni_3Si_2O_5(OH)_4$	*до 1,0*	*10-15*	*3-5*	*720*
$Mg_{2,80}Fe_{0,21}^{2+}[Si_{1,94}Fe_{0,06}^{3+}]O_5(OH)_4$	*0,5-1,5*	*20-30*	*4-5*	*720*
$Mg_{2,31}Fe_{0,40}^{2+}Fe_{0,19}^{3+}[Si_{1,98}Fe_{0,03}^{3+}]O_5(OH)_{4,02}$	*0,3-0,5*	*30-50*	*5-6*	*750*
$Co_3Si_2O_5(OH)_4$	*0,1-0,2*	*5-10*	*1-2*	*740*
$Co_2MgSi_2O_5(OH)_4$	*0,2-0,3*	*10*	*2*	*730*
$CoMg_2Si_2O_5(OH)_4$	*0,5-1,5*	*10-15*	*2-3*	*700*
$Mg_{2.85}Ti_{0.15}Si_2O_5(OH)_4$	*0,5-2,0*	*20-40*	*4-7*	*590-620*
$Ni_{2,7}Ti_{0,3}Si_2O_5(OH)_4$	*0,2-0,5*	*20-30*	*8-15*	*600-750*

Это свойство композитов особенно важно, учитывая ряд потенциально возможных областей применения наноконтейнеров, таких, например, как иммобилизация и хранение газообразных и жидких веществ, в том числе радиоактивных, селективная сорбция отдельных компонентов растворов в технологиях очистки питьевой воды от пестицидов и бактерий, использование заполненных нанотрубок в производстве проводящих пластиков, использование нанотрубок в фильтрах тонкой очистки и первапорационных мембранах, использование наноконтейнеров с металлическими частицами серебра в лекарственных и косметических средствах пролонгированного антимикробного действия [5]. Все вышеперечисленные примеры являются основополагающими для развития целого ряда направлений науки, техники и технологий, а реализация их может быть полезна для промышленности и бизнеса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60201 мол_а_дк.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости. //ДАН 2007. Т. 412. № 2. С. 201-203.
2. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов $(Mg,Ni,Co,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С. 69-78.
3. E.N. Korytkova, A.S. Brovkin, T.P. Maslennikova, L.N. Pivovarova, I.A. Drozdova. Influence of the physicochemical parameters of synthesis on the growth of nanotubes of the $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ composition under hydrothermal conditions // Glass Physics and Chemistry. 2011. V. 37. N. 2. P. 161–171.
4. T.P. Maslennikova, E.N. Korytkova. Influence of synthesis of physicochemical parameters on growth of $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ nanotubes and their filling with solutions of hydroxides and chlorides of alkaline metals // Glass Physics and Chemistry. 2013. V. 39. N. 1. P. 67–72.
5. T.P. Maslennikova, E.N. Korytkova, O.M. Kuznetsova, L.N. Pivovarova Thermochemical modification of $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ hydrosilicate nanotubes by silver nitrate solutions // Glass Physics and Chemistry, 2016. V. 42, N. 3, P. 288–294.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАГРЕВА ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ НАНОЧАСТИЦ

HEATING EFFICIENCY OF RARE EARTH DOPED MAGNETITE NANOPARTICLES IN MAGNETIC NANOPARTICLE HYPERTHERMIA

Матвеев Р.В., Положенцев О.Е.

Matveev R.V., Ph.D. Polozhentsev O.E.

[1] Россия, МИЦ «Интеллектуальные материалы» ЮФУ, romanmatveev32@yandex.ru

Метод локальной магнитной гипертермии заключается в адресной доставке магнитных наночастиц в ткань-мишень (злокачественная опухоль) и их локальном нагреве в области распределения под действием внешнего переменного магнитного поля [1-3]. Ткань-мишень, подвергаясь воздействию высоких температур, либо непосредственно разрушается (термическая абляция с температурой выше 47°C), либо становится более восприимчивой к другим методам лечения (термическая активация в температурных диапазонах 41-45°C). Применение метода основано на том, что в условиях in vivo наблюдается селективная гибель опухолевых клеток при температуре 40-44 °C, при этом здоровая ткань не повреждается.

Данная методика имеет ряд преимуществ по сравнению со стандартными методами терапии: сохранение целостности, анатомической структуры и функционального состояния органа, в котором развивается опухолевый процесс, не нарушается гомеостаз организма, отсутствие негативного влияния на общее состояние пациента, возможность комбинировать локальную терапию с другими терапевтическими методиками. Для безопасного воздействия переменного магнитного поля на живые ткани организма накладываются медицинские ограничения на величины данных параметров: так, частота должна находиться в пределах от 50 кГц до 10 МГц, а амплитуда не превышать 18 кА/м [4].

Для метода магнитной гипертермии могут применяться различные ферро-, ферримагнитные и суперпарамагнитные наночастицы, которые могут подразделяться на несколько категорий на основе их структуры: наночастицы металлов и их оксидов (например, Fe, Co, Ni, Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3, $NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, NiO, Co_3O_4 и т.д.), наночастицы магнитных сплавов (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Pt, Co-Pt, Co-Ni)[1], ферриты со структурой шпинели $MeFe_2O_4$, (где Me— двухвалентный металл: Ni, Co, Mn, Fe, Zn и др.), а также допированные (переходными или редкоземельными элементами) разбавленные магнитные полупроводники и другие магнитные нанокомпозиты.

Целью работы являлось определение зависимости характеристик локальной магнитной гипертермии наночастиц Fe_3O_4 в зависимости от степени допирования редкоземельными элементами такими как Gd, Sm и Eu. Важнейшей задачей являлось максимизация удельного коэффициента поглощения (SAR) электромагнитной энергии исследуемых наночастиц, что обеспечит более эффективный нагрев тканей и, следовательно, уменьшение времени процедуры [5].

Гипертермические характеристики магнитных наночастиц были измерены с использованием установки для исследования характеристик магнитной локальной гипертермии LocalHyperThermLabUnitTOR 04/16 (ООО «Наноматериалы», Россия). Принцип работы установки основан на получении магнитного поля внутри соленоида, по виткам которого протекает электрический ток заданной частоты. Генератор обеспечивает термостабилизацию отсека, в который помещаются образцы. Кюветы с образцами магнитных наночастиц размещаются в отсеке внутри соленоида. Установка позволяет получать магнитное поле с амплитудой от 2 до 20 мТл с частотой 220-300 кГц.

Для исследования характристик нагрева для метода магнитной гипертермии были выбраны образцы наночастиц Fe_3O_4 и допированных редкоземельными элементами наночастиц Fe_3O_4 (Fe_3O_4:RE-(процент допирования), где RE = Gd, Sm, Eu, обозначение образцов: FeGd, FeSm, FeEu) были синтезированы полиольным

методом в лаборатории МИЦ «Интеллектуальные материалы» ЮФУ (Россия) и имели размеры около 10 нм. Допированные образцы были синтезированы в пяти различных концентрациях допирующего элемента: 1%, 2,7% , 5,6%, 7% и 9%.

Для проведения измерений были приготовлены коллоидные растворы концентрацией 1 мг/мл. Полученные магнитные жидкости были диспергированы в ультразвуковой ванне, перелиты в специальные измерительные кюветы и помещены в измерительный отсек экспериментальной установки локальной магнитной гипертермии.

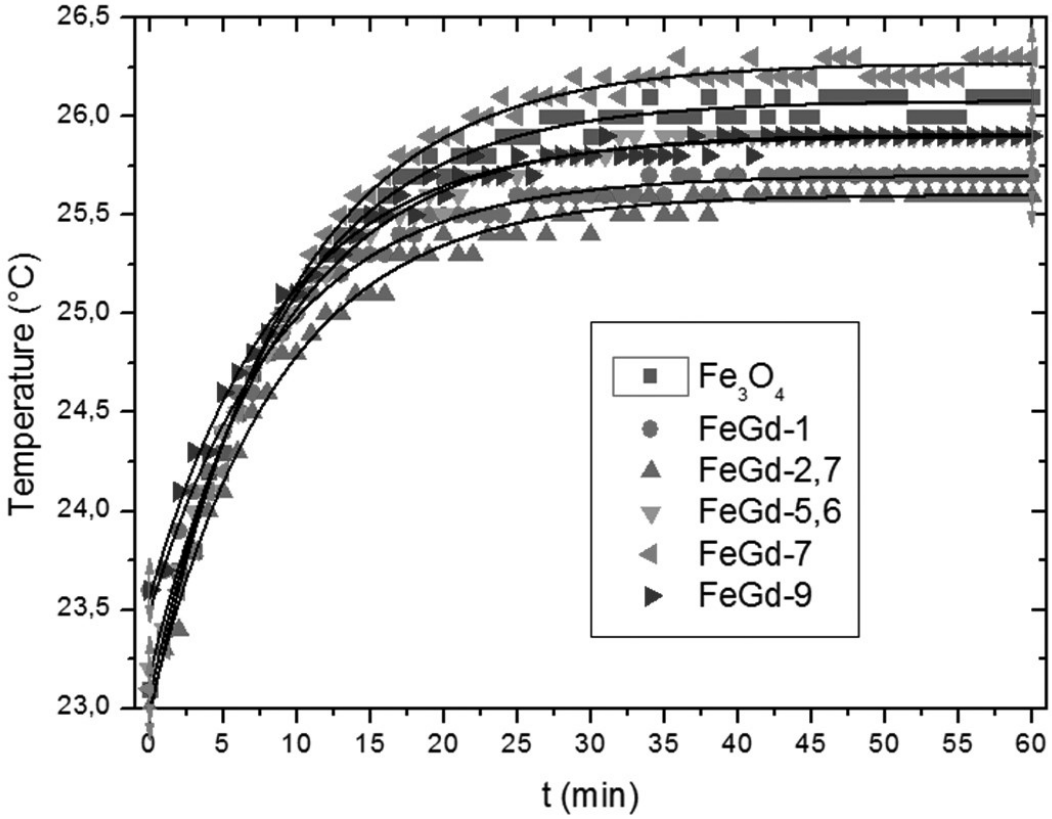


Рис.1 Зависимость температуры нагрева от времени для образцов жидкостей на основе Fe_3O_4:Gd.

Линейная зависимость температуры нагрева от времени возможна только для адиабатических процессов. В данном эксперименте при увеличении длительности нагрева необходимо учесть неадиабатические процессы за счет рассеяния тепла образца в окружающую среду, а также зависимость теплоёмкости магнитной жидкости от температуры. В таком случае процесс нагрева коллоидного раствора магнитных наночастиц описывается выражением:

$$T = T_0 + \Delta T_{макс}\left(1 - e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}\right) \quad (1)$$

где $\Delta T_{макс}$ - максимальное отклонение температуры в установившемся состоянии, τ – константа времени нагрева, T_0 - начальная температура (температура термостата) [6].

Удельный коэффициент поглощения (SAR) был вычислен с помощью метода начального наклона (initial slope) [7]. Суть данного метода заключается в определении наклона кривой нагрева в самом начале процесса ß:

$$\beta = \left.\frac{dT}{dt}\right|_{t=0} \quad (2)$$

Данный метод основан на предложении, что в начальный момент времени наклон кривой нагрева не зависит от рассеяния тепла, т.к. образец находится при своей исходной температуре. Следовательно, SAR можно вычислить с помощью выражения:

$$SAR = C\frac{m_w}{m}\beta \qquad (3)$$

где C – удельная теплоёмкость жидкости, mw – масса жидкости, m - общая масса образца в жидкости.

На рисунках 1-3 показаны графики нагрева магнитных жидкостей для всех исследованных образцов. Нагрев был измерен при частоте поля 218,9 кГц и амплитуде 20 мТл. Цветными символами на графиках показаны экспериментальные точки, а чёрными лининями – аппроксимация точек с помощью уравнения (1).

Как видно из рисунка 1 допирование атомами Gd с концентрацией 7% даёт увеличение максимальной температуры нагрева на 0,3°C по сравнению с чистым Fe_3O_4. Допирование в других соотношениях Fe_3O_4:Gd приводит к уменьшению максимальной температуры нагрева. Наибольшее снижение наблюдается для образцов с концентрациями 1% и 2,7%.

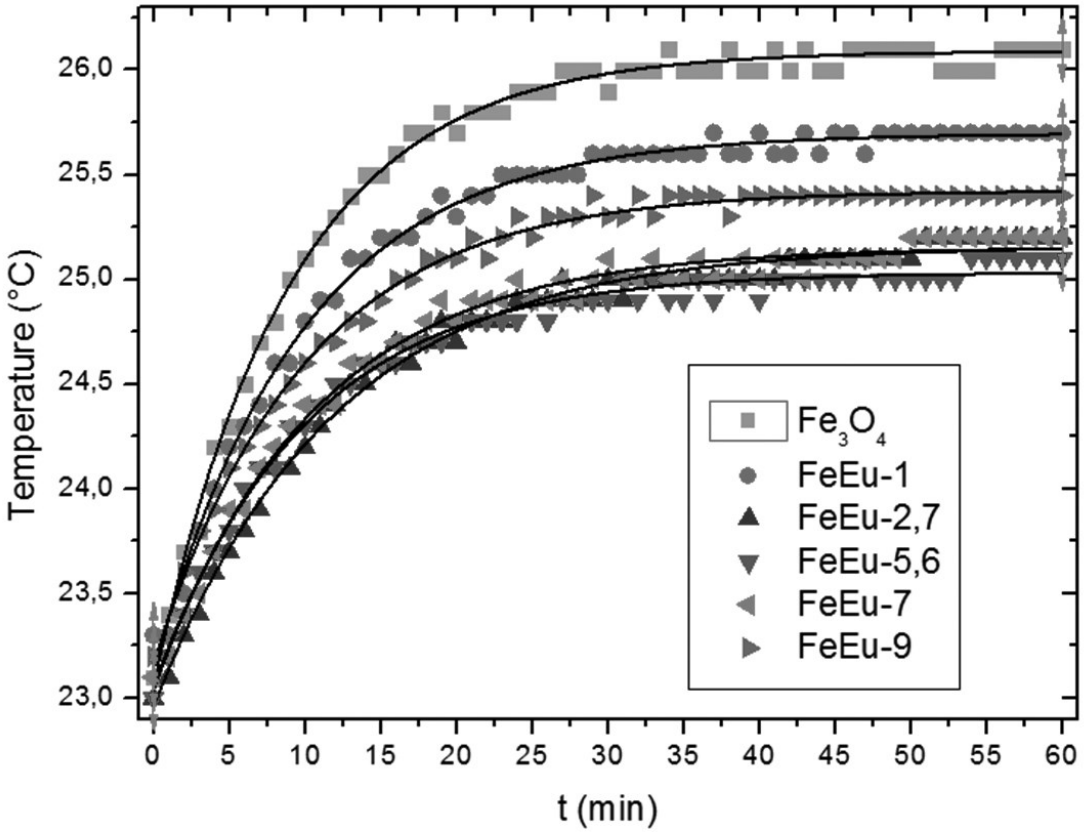


Рис.2 Зависимость температуры нагрева от времени для образцов жидкостей на основе Fe_3O_4:Eu.

Из рисунка 2 видно, что допирование Fe_3O_4 атомами Eu во всех использованных концентрациях приводит к уменьшению максимальной температуры нагрева. Наибольшее изменение наблюдалось для образцов с концентрацией 5,6%, минимальное – для концентраций 1%, 2,7% и 7%.

На рисунке 3 видно, что при допирование атомами Sm максимальная температура нагрева уменьшается последовательно с увеличением концентрации. Наименьшее отклонение наблюдается для образца с концентрацией 1%.

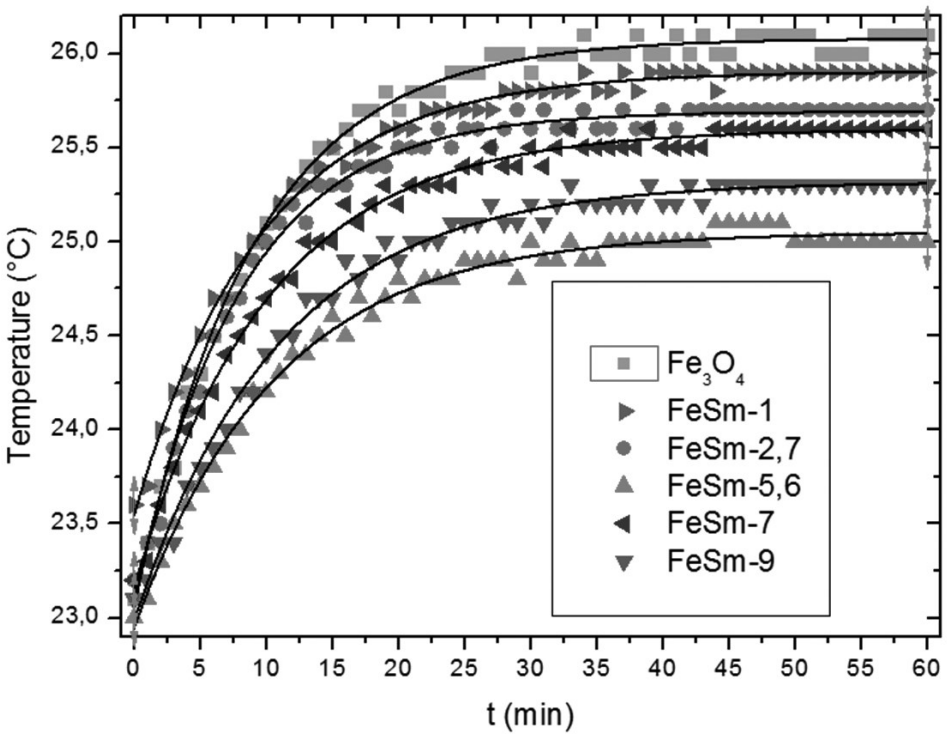


Рис.3 Зависимость температуры нагрева от времени для образцов жидкостей на основе Fe_3O_4:Sm.

Значения SAR в таблице 1 в приложении были вычислены с помощью уравнения (3). Для чистых частиц Fe_3O_4 данный параметр равен 15,64 Вт/г. Наибольшее значение этого параметра 18 Вт/г, и оно наблюдается для образца Fe_3O_4:Gd с концентрацией 7%.

Таблица 1. Значения параметров SAR и ILP для исследованных образцов.

Образец	*SAR (Вт/г)*	*ILP (нГнм^{2}кг$^{-1}$)*
FeEu-1	*13,3*	*0,24*
FeEu-2,7	*10,5*	*0,19*
FeEu-5,6	*11,11*	*0,2*
FeEu-7	*10,97*	*0,19*
FeEu-9	*11,77*	*0,21*
FeGd-1	*12,47*	*0,22*
FeGd-2,7	*15,9*	*0,28*
FeGd-5,6	*15,5*	*0,28*
FeGd-7	*18*	*0,32*
FeGd-9	*13,14*	*0,23*
FeSm-1	*13,41*	*0,24*
FeSm-2,7	*16,82*	*0,3*
FeSm-5,6	*10,95*	*0,2*
FeSm-7	*12,35*	*0,22*
FeSm-9	*11,2*	*0,2*
Fe_3O_4	*15,64*	*0,28*

Для образцов Fe_3O_4:Eu наибольшим SAR обладает образец с концентрацией 1% (13,3 Вт/г).Для образцов Fe_3O_4:Sm наибольшим SAR обладает образец с концентрацией 2,7% (16,82 Вт/г).

Значения параметра ILP из таблицы 1 в приложении могут быть использованы для сравнения результатов данной работы с данными, полученными в других работах и с помощью других экспериментальных установок.

Выводы:

1. Допировать наночастицы Fe_3O_4 рекомендуется атомами Gd с концентрацией 7%, т.к. это приводит к улучшению параметров локальной магнитной гипертермии магнитных наночастиц по сравнению с чистыми Fe_3O_4;
2. Допирование наночастиц Fe_3O_4 атомами Eu рекомендуется делать в концентрации 1%, но параметры гипертермии при этом снизятся;
3. Допирование наночастиц Fe_3O_4 атомами Sm рекомендуется делать в концентрации 1% для наименьшего снижения максимальной температуры нагрева раствора, или в концентрации 2,7% для получения более высокого значения SAR.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01029 мол_а.

СПИСОКИСТОЧНИКОВ:

1. Z. Hedayatnasab, F. Abnisa, W. Daud // Materials and Design 123 (2017) 174–196
2. J. Beik, Z. Abed, F.S. Ghoreishi, et al // Journal of Controlled Release 235 (2016) 205–221
3. E.A. Périgo, G. Hemery, O. D. Ortega, et al // Applied Physics Reviews 2, 041302 (2015)
4. Daniel Ortega and Quentin A. Pankhurst // Nanoscience, 2013, 1, 60–88
5. J. Giri, P. Pradhan, T.Sriharsha, D. Bahadur, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10Q916.
6. Andrzej Skumiel. Suitability of water based magnetic fluid with CoFe2O4 particles in hyperthermia. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 307 (2006) 85–90
7. R.R. Wildeboer, P. Southern and Q.A. Pankhurst. On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials. J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 495003

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ПАН-FE МЕТОДОМ ИК-НАГРЕВА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ
SYNTHESIS PAN-FE NANOPOWERS BY IR-HEATING AND INVESTIGATION OF PROPERTIES

Машекова А.С.

Mashekova A.S.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», e-mail: ms.mashekova@mail.ru

Металл-углеродные нанокомпозитные материалы привлекают интерес наличием физико-химических свойств, которые дают возможность использования их в различных областях науки и промышленности. Подобные свойства обеспечивают уникальное сочетание органических и неорганических веществ составляющих металл-углеродные нанокомпозиты. Применение данных систем в основном определяется природой металлических наночастиц, например, использование в качестве экранов понижающих элетромагнитное излучение [1], в биомедицине [2] и в магниторезонанстной томографии [3], также наиболее востребованным направлением использования наноматериала является применение в виде катализаторов нефтехимических процессов [4, 5]. Каталитическую активность металл-углеродных нанокомпозитов обеспечивают не только свойства металлических включений, но и их размеры и морфология. В процессе получения наноматериала используется пиролизованный полиакрилонитрил (ПАН), который претерпевает ряд изменений, в результате чего

обеспечивается одновременное формирование достаточно равномерно распределенных наночастиц металла в углеродной матрице.

Целью данной работы было получение металл-углеродных нанопорошков методом ИК-нагрева и исследование их морфологии, дисперстности.

Эксперимантальная часть

Металл-углеродные нанопорошки синтезированы двумя способами. В обоих случаях приготовливался совместный раствор ПАН и ацетилацетоната железа (III) в диметилформамиде, раствор перемешивался до однородной окраски с целью равномерного распределения металла в полимере. Далее раствор сушился в термошкафу до постоянного веса при температурах до $T \leqslant 70$ °C. Полученные прекурсоры подвергались двухступенчатому предварительному нагреву на воздухе при температуре 150 °C в течении 20 минут и 200 °C с такой же длительностью выдержки. Далее прекурсоры отжигались в установке ИК-нагрева при температурах 500 и 800 °C в течении двух минут. Так были получены две серии образцов пердставленные в таблице 1, отличающиеся концентрацией металла: 10, 20, 30, 40 массовых долей, % Fe. Пиролиз проводился на автоматизированной установке ИК-нагрева «Фотон», оснащенной двенадцатью ИК-лампами КГ-220, каждая из которых мощностью 1 кВТ, а также кварцевым реактором. Максимальная скорость нагрева установки составляет 100 °C/мин, с точностью контроля температуры в реакционной камере ±1 °C, точность времени выдержке ±1 с.

Таблица 1. Полученные образцы

Образец	*Концентрация, массовых долей, % Fe*	*Температура ИК-нагрева, °C*
ПАН-Fe-500-10	*10*	*500*
ПАН-Fe-500-20	*20*	
ПАН-Fe-500-30	*30*	
ПАН-Fe-500-40	*40*	
ПАН-Fe-800-10	*10*	*800*
ПАН-Fe-800-20	*20*	
ПАН-Fe-800-30	*30*	
ПАН-Fe-800-40	*40*	

После ИК-пиролиза образцы перечисленные в таблице 2 подвергались щелочной обработке с целью увеличение площади поверхности. Процесс щелочной обработки прекурсоров осуществлялся путем пропитки водным раствором гидроксида калия в течении суток. После супензия сушилась в вакууме при температуре 90 °C. Пропитанные прекурсоры помещались в установку ИК-нагрева для отжига в течении двух минут при различных температурах 500, 600, 700, 800 и 900 °C. Далее материал промывался от щелочи до нейтральной среды дистиллированной водой.

Таблица 2. Образцы, подверженные щелочной обработке.

Образец	*Концентрация, массовых долей, % Fe*	*Температура ИК-нагрева, °C*	*Температура ИК-нагрева активизированных, °C*
ПАН-Fe-500-500-а	*10*	*500*	*500*
ПАН-Fe-500-600-а			*600*
ПАН-Fe-500-700-а			*700*
ПАН-Fe-500-800-а			*800*
ПАН-Fe-500-900-а			*900*
ПАН-Fe-800-500-а		*800*	*500*
ПАН-Fe-800-600-а			*600*
ПАН-Fe-800-700-а			*700*
ПАН-Fe-800-800-а			*800*
ПАН-Fe-800-900-а			*900*

Обсуждение результатов

Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав и структура синтезированных образцов, полученные дифрактограммы представлены на рисунке 1 — 2.

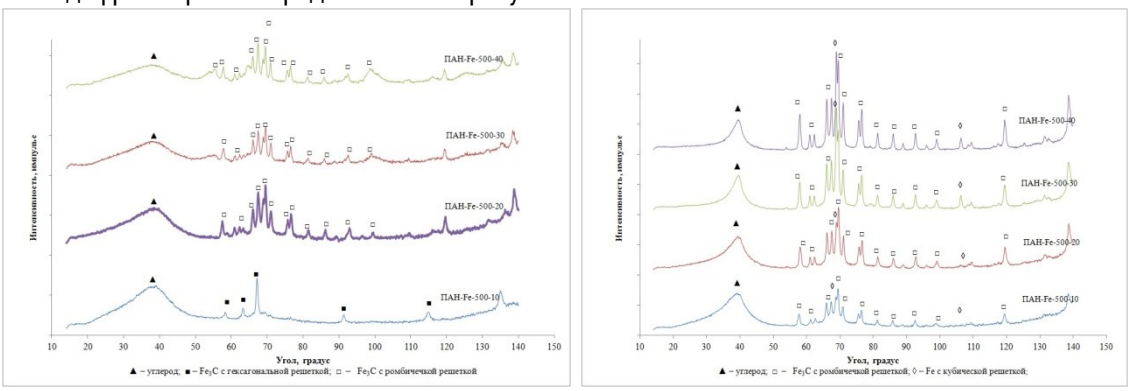


Рис. 1 Фазовая диаграмма образцов синтезированных при: а) 500 °C, б) 800 °C

По результатам качественного рентгенофазного анализа (КРФА) в нанопорошках, синтезированных при 500 °C, установлено присутствие карбидных фаз с различной структурой. Видно, что в образце ПАН-Fe-500-10 сформировалась фаза карбида железа с гексагональной решеткой, а в остальных образцах наблюдается наличие фазы карбида железа с ромбической сингонией. В области углов 2θ от 30 до 40 градусов наблюдаются аморфное гало, обусловленное образованием графитоподобной структуры — углеродная фаза. На основе рентгенофазового анализа видно наличие фаз карбида железа, железа и графитизирующегося углерода в серии образцов ПАН-Fe-800. Видно, что пик углеродной фазы более выраженный, что свидетельствует о прохождении процесса графитизации.

По результатам КРФА в серии образцов ПАН-Fe-500-а определено наличие фаз углерода, карбида железа и α-железа, в серии образцов ПАН-Fe-800-а установлены фазы углерода, α-железа и γ-железа.

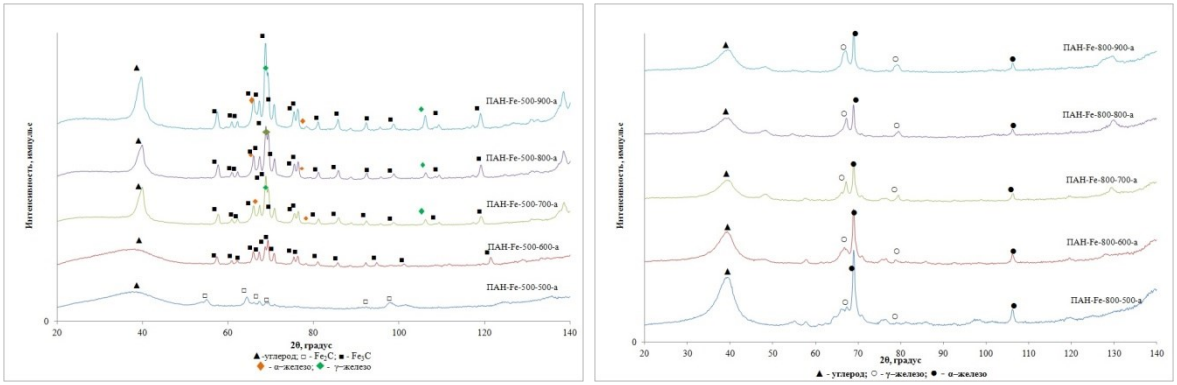


Рис.2 Фазовая диаграмма образцов активизированных при: а) 500 °С, б) 800 °С

На рисунке 3 представлены электронограммы, полученные методом ПЭМ, по которым был проведен качественный фазовый анализ в серии образцов ПАН-Fe-500 и ПАН-Fe-800, он подтвердил результаты рентгеновской дифракции. Но в образцах ПАН-Fe-500-30 и ПАН-Fe-500-40, помимо фаз графита и карбида железа, обнаружена фаза оксида железа. Предположительно, это объясняется наложением линий на дифракторгамме, за счет чего фаза оксида не идентифицируется.

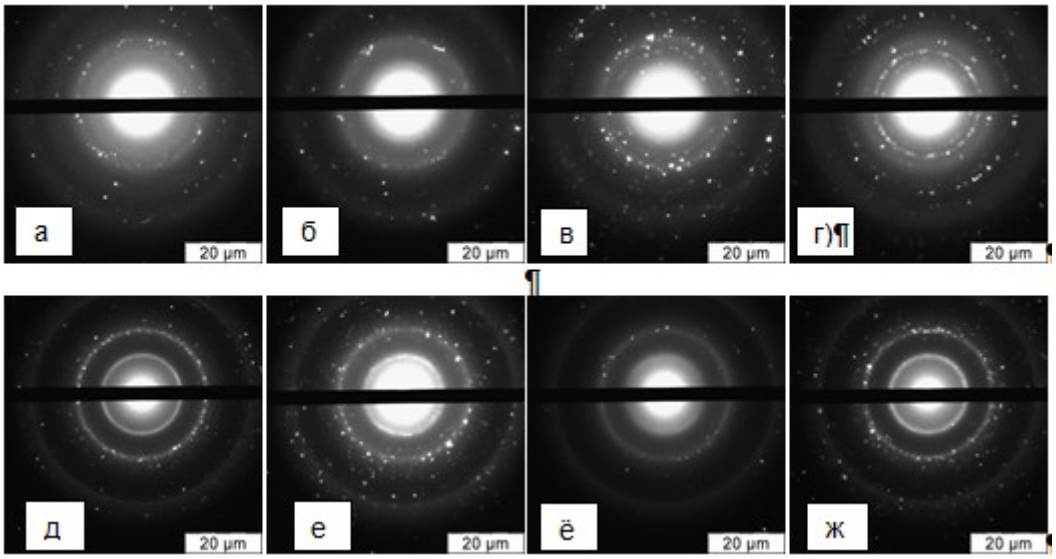


Рис.3 Электронограммы образцов: а) ПАН-Fe-500-10, б)ПАН-Fe-500-20, в) ПАН-Fe-500-30, г) ПАН-Fe-500-40, д) ПАН-Fe-800-10, е) ПАН-Fe-800-20, ё) ПАН-Fe-800-30 и ж) ПАН-Fe-800-40.

Проведен фазовый анализ для образцов ПАН-Fe-500-40 и ПАН-Fe-800-40 методом Мёссбауэровской спектроскопии. Для последнего образца КРФА подтвержден, для образца ПАН-Fe-500-40 помимо фаз, установленных методом КФРА, ещё обнаружены фазы оксидов железа. На рисунке 4а приведен мёссбауэровский спектр образца ПАН-Fe-500-40, в котором определено присутствие фаз Fe3C (44%), Fe2O3 (26%), FexC (7%), FeO (5%), а также три оксида с различной стехиометрией (Fe2+↔Fe3+) (9; 5 и 4 %). На рисунке 4б представлен мёссбауэровски й спектр образца ПАН-Fe-800-40, в котором установленона наличие фаз α-Fe и Fe3C, содержание которых составляет 9 и 91 %, соответственно.

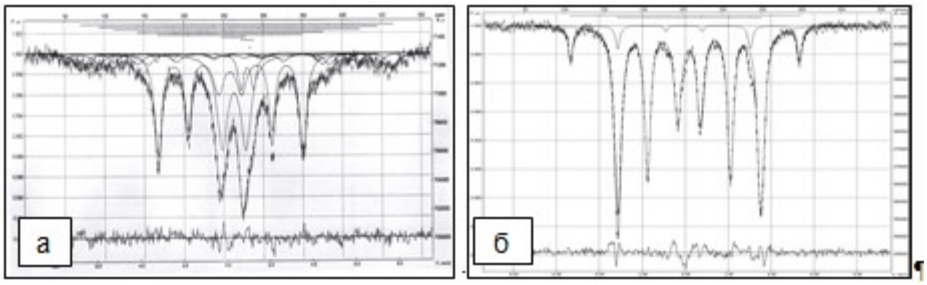


Рис.4 Мессбауэровские спектры: а) ПАН-Fe-500-40, б) ПАН-Fe-800-40.

Методом ПЭМ определена морфология и дисперстность синтезированных нанокомпозитов, представленных на рисунке 5. Установлено, что морфологически каждый нанокомпозит представляет собой меллические наночастицы сферической формы, дисперигованных в углеродной матрице. Для серии образцов ПАН-Fe-500, ПАН-Fe-800 средний размер частиц варьируется от 11 до 21 нм, то время как для серии ПАН-Fe-800-а от 13 до 16 нм.

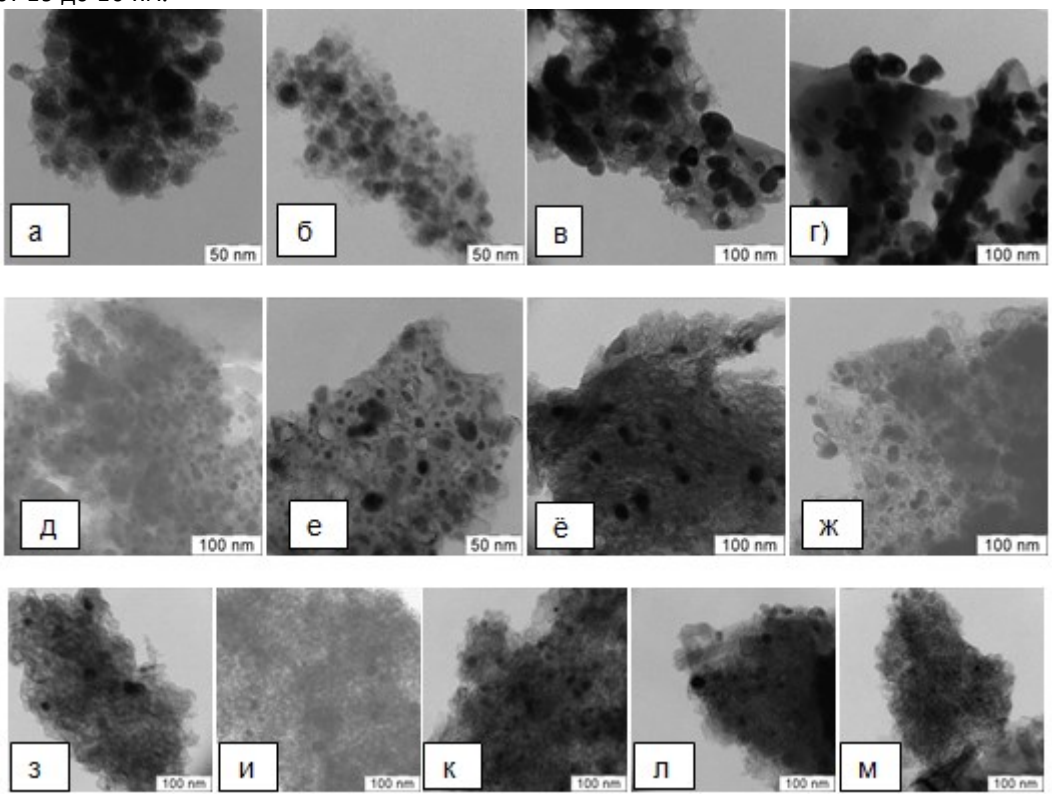


Рис.5 Микрофотографии образца : а) ПАН-Fe-500-10, б)ПАН-Fe-500-20, в) ПАН-Fe-500-30, г) ПАН-Fe-500-40, д) ПАН-Fe-800-10, е) ПАН-Fe-800-20, ё) ПАН-Fe-800-30, ж) ПАН-Fe-800-40, з) ПАН-Fe-800-500-а, и) ПАН-Fe-800-600-а, к) ПАН-Fe-800-700-а, л) ПАН-Fe-800-800-а, м) ПАН-Fe-800-900-а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Металлоуглеродные нанокомпозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила / И. Запороцкова, Л. Кожитов, Н. Аникеев и др. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. — 2014. — Т. 17. — № 2. — С. 134 — 142.
2. Kline T.L.Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization / T.L. Kline, Yun-Hao Xu, Ying Jing, Jian-Ping Wang // J. Magn. and Magn. Mater.— 2009.— V.321.— P. 1525-1528.
3. Choi, J. S. Self−confirming “AND” logic nanoparticles for fault−free MRI / J. S. Choi, J. H. Lee, T. H. Shin, H. T. Song, E. Y. Kim, J. Cheon // J. Am. Chem. Soc.– 2010.– V. 132.– P. 11015 – 11017.

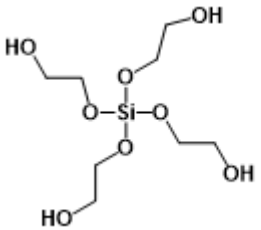
4. Шешко, Т. Ф. Совместная гидрогенизация оксидов углерода на катализаторах, содержащих наночастицы железа и никеля / Т. Ф. Шешко, Ю. М. Серов. // Журн. физ. химии.– 2011.– Т. 85, № 1.– С. 57–60.
5. Михайлов, Ю. М. Паровая конверсия глицерина на композиционных материалах, содержащих наночастицы никеля / Ю. М. Михайлов, Л. М. Кустов, В. В. Алешин, А. Л. Тарасов, В. Н. Леонова // Катализ в промышленности.– 2011.– № 1.– С. 66–70.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ 3,3'-ДИЭТИЛТИАКАРБОЦИАНИНА

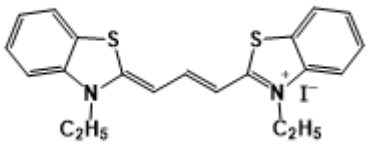
SILICA GEL PREPARATION STUDY BY FLUORESCENCE METHODS USING 3,3'-DIETHYLTHIACYANINE

Медведева А.А.[1,2], Кошкин А.В.[1,2],. Штыкова Э.В[3].
Medvedeva A.A.., Ph.D. Koshkin A.V., Sc.D. Shtykova E.V.
1Россия, "Центр фотохимии" РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника " РАН, e-mail: avk@photonics.ru
2 Россия, " Московский физико-технический институт (ГУ)", e-mail: Medvedeva.mipt@gmail.com
3 Россия, " Институт кристаллографии" РАН, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника " РАН, e-mail: eleonora.shtykova@gmail.com

Флуоресцентные методы анализа широко используются для проведения исследований различных материалов на молекулярном уровне. Одним из перспективных исследований является исследование динамики процессов протекающих при образовании твердой фазы в процессе золь-гель синтеза. Нами были исследованы закономерности изменения оптических свойств иодид 3,3' диметилтиакарбоцианина (ДЭКЦ) при синтезе силикатных гелей на основе тетракис(2 гидроксиэтил)ортосиликата (ТГЭОС), а также проведено сравнение результатов с данными полученными методом малого углового рассеяния. Свойства ДЭКЦ в водном растворе хорошо исследованы. [1] В водном растворе этот краситель существует в форме мономера и димера, что и позволяет его использовать в качестве флуоресцентной метки, чтобы исследовать процесс золь-гель синтеза.



Тетракис (2-гидроксиэтил) ортосиликат



Иодид 3,3'-диметилтиакарбоцианин

На рисунке 1 представлена зависимость изменения интенсивности флуоресценции ДЭКЦ и сопоставлена с зависимостью изменения радиуса инерции образующихся частиц от времени в процессе золь-гель синтеза. Из представленных данных видно, что кривые имеют одинаковые перегибы в одно и то же время, что говорит о том, что факторы, влияющие на эти изменения, совпадают. Можно предположить, что рост интенсивности флуоресценции связан с включением красителя в твердую фазу геля, а ее последующее снижение с изменениями соотношения мономерной и димерной форм красителя.

Для доказательства предположения о том, что включение ДЭКЦ в твердую фазу силикатного геля является основным фактором, влияющим на фотофизические свойства ДЭКЦ, было проведено флуоресцентное титрование растворов ДЭКЦ этиленгликолем, выделяющимся в процессе золь-гель синтеза.

На рисунке 2 представлено увеличение интенсивности флуоресценции ДЭКЦ с ростом концентрации этиленгликоля, которое в сравнении с увеличением интенсивности флуоресценции в процессе золь-гель синтеза мало. Следовательно, образование твердой фазы в большей степени влияет на фотофизические свойства ДЭКЦ, чем изменение полярности среды.

ДЭКЦ - сольватохромный краситель, поэтому наблюдается батохромный сдвиг максимума интенсивности спектра флуоресценции из-за увеличения полярности раствора.

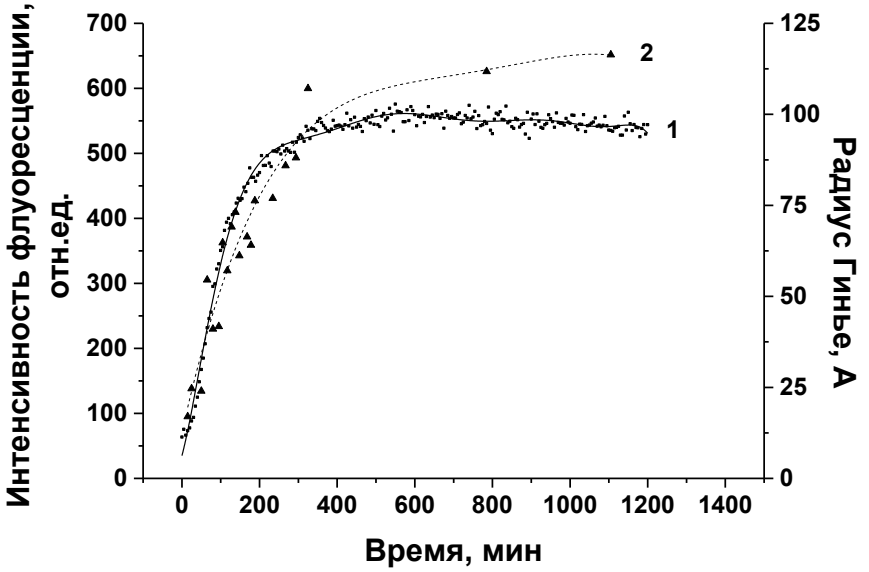


*Рис.1 Кинетика образования твердой фазы: кривая 1 – зависимость интенсивности флуоресценции от времени, образца с содержанием 500 мкл ТГЭОС, 5*10-6 моль/л ДЭКЦ; кривая 2 – зависимость радиуса Гинье от времени, образца с содержанием 500 мкл ТГЭОС/*

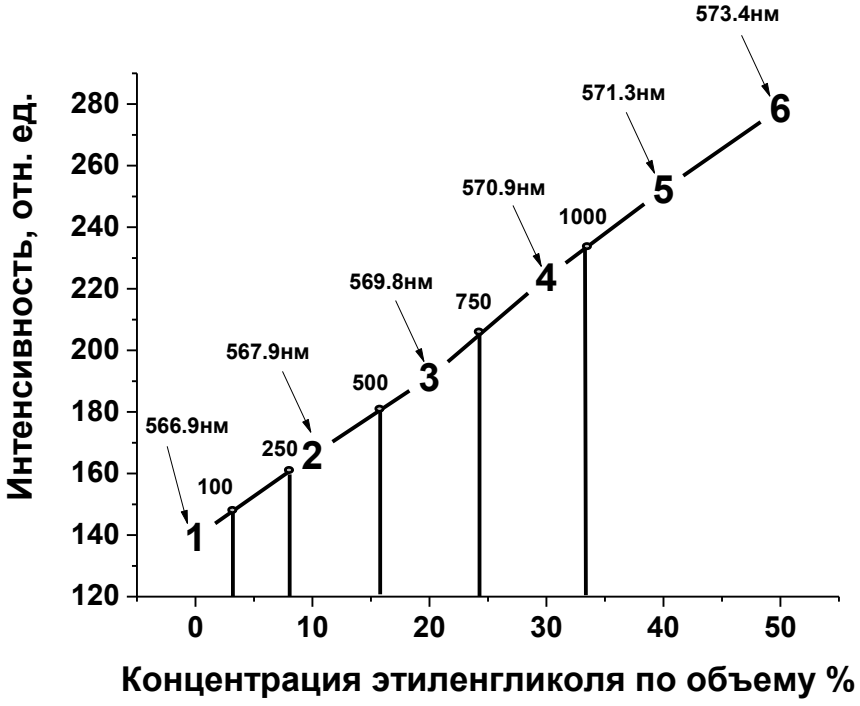


Рис. 2 Зависимость интенсивности флуоресценции ДЭКЦ от содержания этиленгликоля.

Еще одним фактором, влияющим на интенсивность флуоресценции ДЭКЦ, является температура. Нами показано, что изменение температуры приводит к изменению интенсивности флуоресценции ДЭКЦ в водном растворе по экспоненциальной зависимости (рисунок 3). Известно, что для данного красителя, такие изменения связаны с цис-транс изомеризацией. [2] Для образцов с гелем наблюдается температурный гистерезис, что тоже доказывает гипотезу о захвате красителя в объемную твердую фазу.

Таким образом, установлено что основной вклад в изменение флуоресценции ДЭКЦ в процессе золь-гель синтеза вносит образующаяся твердая фаза силикатной матрицы геля.

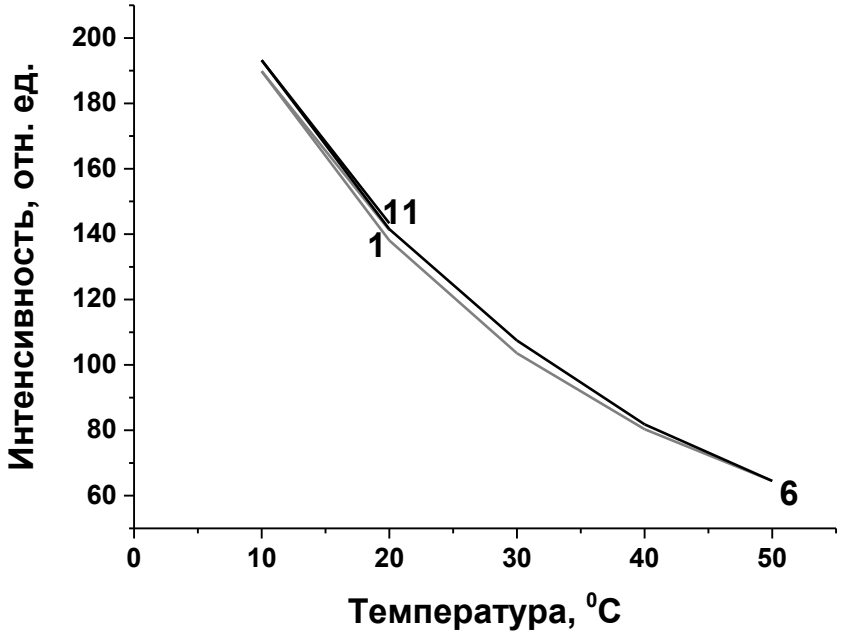


Рис.3 Зависимость интенсивности флуоресценции водного раствора ДЭКЦ от температуры: серым - повышение температуры, черным - понижение температуры.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ офи-м # 16-29-11765

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Атабекян, Л.С., В.Г. Авакян, А.К. Чибисов, Первичные фотопроцессы 3,3-диэтилкарбоцианина в присутствии кукрбит[7]урила: лазерный импульсный фотолиз и квантово-химический расчет. Химия Высоких Энергий, 2011. 45(2): p. 7.
2. Pedro F. Ammendfa, R. Martin Negri, and Enrique San RomPn, Temperature Dependence of Fluorescence and Photoisomerization in Symmetric Carbocyanines.Influence of Medium Viscosity and Molecular Structure, J. Phys. Chem. 1994, 98.

НЕЛИНЕЙНАЯ ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЛИТОГРАФИЯ
NONLINEAR FEMTOSECOND OPTICAL LITHOGRAPHY

Минаев Н.В.[1], Минаева С.А.[1], Зенова Е.В.[2], Ануфриев Ю.В.[2], Тархов М.А.[2]
[1]Российская Федерация, *Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН*
[2] *Институт Нанотехнологии и Микроэлектроники РАН, E-mail:* minaevn@gmail.com

Представлены результаты, демонстрирующие новый подхода к оптической лазерной фотолитографии, основанной на двухфотонном поглощении фемтосекундного лазерного излучения в тонких пленках стандартных литографических фоторезистов, а также органических и гибридных (органо-неорганических) оптических материалов. Разработанный подход применяется для создания практически важных микро- и нано-структур, таких как одноквантовые сверхпроводниковые детекторы и планарные волноводные структуры.

The results demonstrating of develop a new approach to optical laser lithography based on two-photon absorption of femtosecond laser radiation in thin films of standard lithographic photoresists and organic and hybrid (organic-inorganic) optical materials. The developed approach is used to create practical importance of micro- and nano-structures, such as single-photon detectors and planar waveguide structures.

С использованием уникального фемтосекундного лазерного комплекса Института фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН ведется разработка нового подхода к оптической лазерной фотолитографии - Нелинейной Фемтосекундной Оптической Литографии (НФОЛ) [1]. Такой подход позволяет формировать в стандартных коммерчески доступных полимерных резистах (ПММА, HSQ и др.) структуры с разрешающей способностью не ограниченной дифракционным пределом (до 100 нм), что достигается благодаря высокой локальности процесса нелинейного поглощения фемтосекудного лазерного излучения.

Особенностью разрабатываемого подхода является высокое качество сформированных структур с необходимой топологией в резистивном материале, а также возможность создания больших структур вплоть до сантиметрового масштаба при сохранении субмикронного разрешения, а также масштабируемость и высокая доступность в лабораторных масштабах. Впервые была продемонстрирована возможность использования такого подхода при создании реального электрооптического устройства. Методом прямого лазерного рисования фемтосекундным излучением с длинной волны 525нм в резистивном материале ПММА толщиной 120нм был сформирован чувствительный элемент - меандр сверхпроводникового детектора с разрешением одиночных фотонов[1]. Кроме этого, было показано, что помимо формирования чувствительного элемента – меандра, можно в едином технологическом процессе без потерь пространственного разрешения формировать периферию детектора - сверхпроводящие тоководы и СВЧ контакты.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ № 18-07-01052 и Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части развития элементной базы микроэлектроники и наноэлектроники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Minaev N. V, Tarkhov M.A., Dudova D.S., Timashev P.S., Chichkov B.N., Bagratashvili V.N. Fabrication of superconducting nanowire single-photon detectors by nonlinear femtosecond optical lithography // Laser Phys. Lett. IOP Publishing, - 2018. - Vol. 15 - № 2. - P. 1–6.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК С ВНЕДРЕННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF MESOPOROUS ALUMINA FILMS WITH EMBEDDED METALLIC NANOPARTICLES

Михайлов В.И.[1], Кривошапкин П.В.[2], Белый В.А.[1]
Mikhaylov V.I., Krivoshapkin P.V., Belyy V.A.
[1] *Россия, Институт химии Коми НЦ УрО РАН, system14@rambler.ru*
[2] *Россия, Университет ИТМО, chemicalpasha@mail.ru*

Проблема создания наноструктурированных материалов с заданными свойствами и функциями, несомненно, актуальна. Интерес к наноразмерным структурам связан как с проявлением принципиально новых уникальных свойств наноматериалов по сравнению с объемными материалами, так и с перспективами создания на их основе совершенно новых устройств и систем с широкой функциональностью.

Пленки и покрытия представляют особый научный и практический интерес, поскольку в отличие от порошков они могут быть непосредственно использованы в более широком спектре технологических применений. Наиболее интенсивно изучаются неорганические пленки и покрытия, при этом особое внимание уделяется тонким пленкам (двумерные наноструктуры). В то же время, когда пленки используются в качестве фильтрующих слоев мембран, носителей катализаторов, антикоррозионных и износостойких покрытий, толщина слоя должна находиться в микронном диапазоне.

Целью работы является разработка новых многофункциональных наноструктурированных пленок и покрытий с варьируемыми функциональными (в т.ч. оптическими, адсорбционными и каталитическими) характеристиками. В работе получен ряд пленочных материалов, состоящих из алюмооксидной матрицы, в которой равномерно распределены наноразмерные частицы металлического железа в различных количественных соотношениях. Для получения материалов использован золь-гель подход, который в отличие от остальных (в том числе физических) методов достаточно прост, легко масштабируем, не требует дорогостоящего аппаратурного оформления, а соответственно и больших затрат [1]. Самонесущие наноструктурированные магнитные пленки состава Fe-Al_2O_3 формируются в результате термической обработки композиций, содержащих пленкообразователь (поливиниловый спирт) и наночастицы гидроксидов алюминия и железа (III) в различных соотношениях, с последующим селективным восстановлением оксида железа до металлического железа. Схема получения пленок приведена на рис.1.

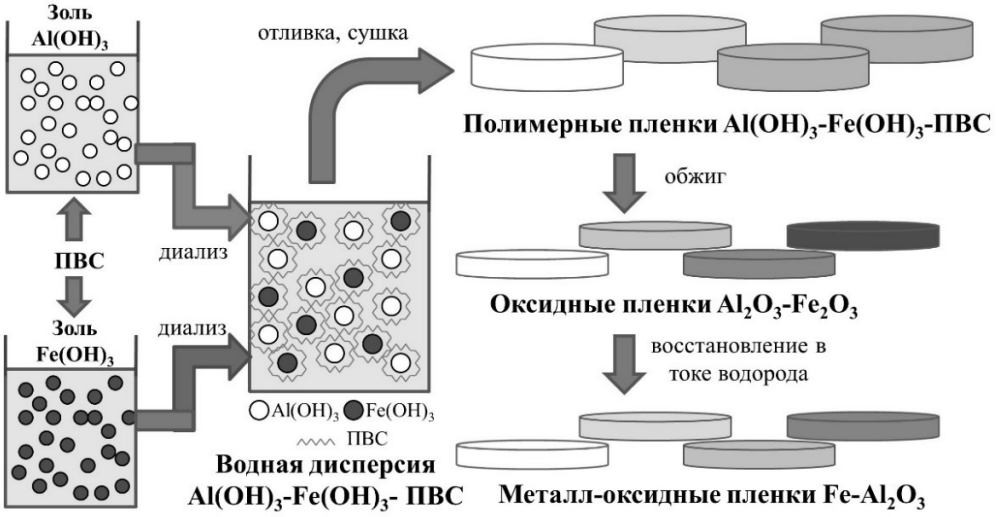


Рис.1 Схема получения металл-оксидных пленок.

Проведено комплексное исследование состава, а также текстурных характеристик, спектральных,

каталитических и адсорбционных свойств полученных самонесущих пленок. Методами рентгенофазового анализа, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии показано, что сферические (или близкие к сферической форме) наночастицы металлического железа (α-Fe) размером до 20 нм распределены в алюмооксидной матрице (Рис.2б,в,д,е). С использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что поверхность наночастиц частично окислена до магнетита. Алюмооксидная матрица образует сферические зерна размером 160-220 нм (Рис.2а,г). С увеличением массовой доли наночастиц железа наблюдается уменьшение среднего размера зерна, а также увеличение размера внедренных наночастиц и увеличение шероховатости.

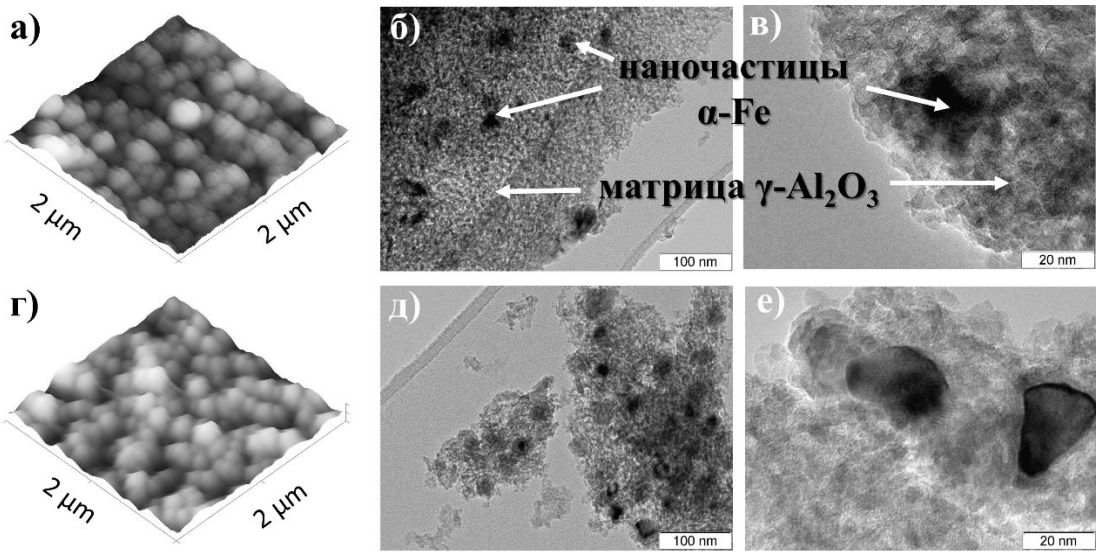


Рис.2 Микрофотографии атомно-силовой (а, г) и просвечивающей электронной микроскопии (б, в, д, е) алюмооксидных пленок, содержащих 10 (а), 20 (б, в, г) и 30% (д, е) Fe (в пересчете на оксид Fe_2O_3).

Полученные пленки характеризуются высокой удельной поверхностью (до 240 $м^2/г$), варьируемыми спектральными (рис.3), каталитическими (в реакции разложения пероксида водорода) и адсорбционными (по отношению к анионным формам Cr(VI)) характеристиками в зависимости от содержания железа. В результате исследования спектральных характеристик пленок отмечено, что при увеличении содержания железа в алюмооксидной матрице происходит красное смещение края полосы поглощения, свидетельствующее о снижении оптической ширины запрещенной зоны железа в результате увеличения размера частиц. Последнее подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. При уменьшении содержания алюмооксидной матрицы в пленке ее диспергирующее действие на частицы второй фазы снижается, а размер частиц α-Fe становится больше.

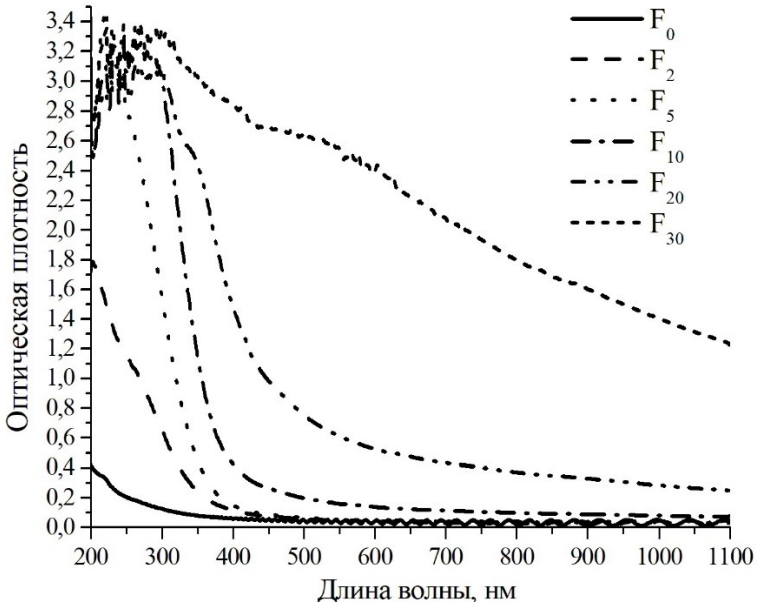


Рис.3 Оптические спектры поглощения пленок Fe-Al_2O_3.

Полученные в работе результаты позволяют рекомендовать пленки в качестве составляющих оптических устройств, для очистки воды и других жидкостей от соединений тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 17-73-10272). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Drozdov A.S., Volodina K.V., Vinogradov V.V., Vinogradov V.V. Biocomposites for wound-healing based on sol–gel magnetite //RSC Advances, 2015, V. 5. № 101. P. 82992–82997

СВЕРХБЫСТРОЕ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ

ULTRASONICATION-ASSISTED ULTRAFAST SOLVOTHERMAL REDUCTION OF GRAPHENE OXIDE

Михайлов П.А., Левин И.С.

Mikhaylov P.A., Levin I.S.

Российская Федерация, Институт нефтеимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, pmih@ips.ac.ru

Восстановленный оксид графена (ВОГ) – перспективный материал для применения в различных электронных, оптоэлектронных устройствах, суперконденсаторах, литиевых батареях, медицине и т. д. ВОГ – образуется путем восстановления оксида графена, получаемого из графита под действием сильных окислителей. Сольвотермический метод восстановления оксида графена (ОГ) представляет собой процесс многочасового нагревания дисперсии ОГ в растворителе [1-4]. В качестве растворителей для сольвотермического метода, в основном, используют высококипящие апротонные растворители или спирты (при повышенном давлении). Отличительной особенностью ВОГ, полученного сольвотермическим методом, является способность образовывать стабильные дисперсии высокой концентрацией в органических растворителях без использования ПАВ за счет частичной функционализации графеновых листов растворителем. Кроме того, этот способ более экологичен, в отличие от общепринятого гидразинового метода восстановления ОГ. Поскольку, сольвотермически восстановленный ОГ образует устойчивые дисперсии в органических растворителях, его удобно вводить и в

полимерные матрицы. Недостатком данного метода является его длительность и, в ряде случаев, необходимость проводить процесс при повышенном давлении.

Как оказалось, процесс сольвотермического восстановления ОГ можно значительно ускорить, если нагревание сочетать с мощным ультразвуковым воздействием. Данный эффект обнаружен при попытке получения дисперсий ОГ с помощью зондового ультразвукового диспергатора при температурах выше 100 °С в диметлисульфоксиде, N-метилпироллидоне (НМП), и моногидрате N-метилморфолина-N-оксида. Более подробно эффект исследован в НМП. В модельных экспериментах по восстановлению ОГ 10-12 мл дисперсии оксида графена (3-4 мг/мл), полученного по улучшенной методике Хаммерса [5], в НМП обрабатывали в течение 10-15 мин зондовым ультразвуковым диспергатором (130W, 22 кГц). В процессе ультразвуковой обработки температура смеси через 6 минут достигала стационарного значения 180-185 °С без дополнительного нагревания. Учитывая, что сольвотермическое восстановление ОГ эффективно проходит только при высоких температурах, можно оценить эффективное время реакции:

$t_{эфф} = t_{общ}$ – 6 мин

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано отсутствие фазы ОГ, после 10-15 минут ультразвуковой обработки (Рис.1). Описанные в литературе методики восстановления ОГ в НМП предполагают нагревание дисперсии ОГ в течение 1-24 часов [3,4]. Таким образом, ультразвуковое воздействие в процессе сольвотермического восстановления ОГ ускоряет реакцию восстановления ОГ в десятки раз.

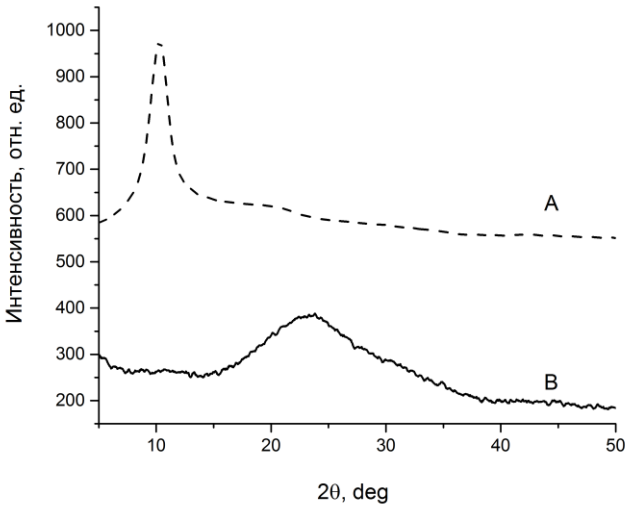


Рис.1 Рентгеновские дифрактограммы ОГ (А), ВОГ , полученного после ультразвуковой обработки в течение 10 мин (В) .

В дальнейшем планируется охарактеризовать полученный ВОГ методами ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния. Кроме того, представляет интерес исследования описанного эффекта в других растворителях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

2. Tkachev S.V., Buslaeva, E.Y., Naumkin, A.V., Kotova, S.L., Laure, I.V., Gubin, S.P. Reduced graphene oxide // Inorganic Materials. 2012. V. 48. № 8. P. 796–802.
3. Tien H.N., Luan, V.H., Lee, T.K., Kong, B.-S., Chung, J.S., Kim, E.J., Hur, S.H. Enhanced solvothermal reduction of graphene oxide in a mixed solution of sulfuric acid and organic solvent // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 211–212. P. 97–103.

4. Pham V.H., Cuong, T.V., Hur, S.H., Oh, E., Kim, E.J., Shin, E.W., Chung, J.S. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 10. P. 3371–3377.
5. Dubin S. C., Cha, K., Hall, A.S., Farrar, J., Varshneya, R., Yang, Y., Kaner, R.B. A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents // ACS NANO. 2010. V. 4. № 7. P. 3845–3852.
6. Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. Improved Synthesis of Graphene Oxide // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806–4814.

УПРАВЛЯЕМЫЕ НАНОНОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ В ОНКОЛОГИИ
GUIDED NANOCARRIERS OF PHARMACEUTICALS FOR CANCER THERANOSTICS

Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Дженлода Р.Х.
Mokhodoeva O.B., Shkinev V.M., Dzhenloda R.Kh.
Россия, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, olga.mokhodoeva@mail.ru

Получение наночастиц и направленная модификация их поверхности является одной из ключевых стадий при разработке систем направленной доставки лекарственных средств нового поколения как для диагностики, так и терапии онкологических заболеваний. К синтезируемым наносистемам предъявляются требования неинвазивного управляемого транспорта и высокого цитотоксического действия с учетом совокупности сложных биохимических процессов, протекающих в организме в целом и в пораженных тканях в частности.

Существуют наноносители неорганической природы (оксиды металлов и неметаллов, наночастицы золота, серебра, углеродные наноматериалы и др.), полимерные наночастицы и мицеллы, квантовые точки, нанотранспортеры биологического происхождения (форменные элементы крови, ферменты, вирусы, бактерии). Перспективен поиск новых материалов и способов их функционализации, повышения биосовместимости, нетоксичности, биохимической и коллоидной устойчивости и эффективности действия.

В зависимости от природы действующего терапевтического агента предъявляются требования к локализации нанотранспортера, его фармакокинетике и накоплении в пораженных клетках, тканях. Так, в случае препаратов, вызывающих физическое воздействие на исключительно малых расстояниях, например, эмиттеров Оже-электронов с пробегом 2-500 нм, целесообразна их доставка непосредственно в ядра клеток-мишеней для достижения наибольшей цитотоксичности.

В докладе приведены примеры синтеза и покрытия функциональными оболочками магнитных наноносителей, представляющих интерес для тераностики благодаря ряду факторов: сочетанию пассивной (за счет наноразмеров) и активной (за счет магнитных свойств) адресной доставки, биосовместимости и приемлемой фармакокинетике, высокой диспергируемости, широким возможностям придания дополнительных органотропных свойств и стабилизации в физиологических средах, количественной детекции внешним индукционным зондом. С использованием полученных магнитных наночастиц разработаны два подхода терапевтического воздействия: альфа-радиотерапевтического и ферментного.

Короткоживущие альфа-излучающие радионуклиды отвечают требованиям высокого цитотоксического действия в течение заданного времени и на крайне малых расстояниях при минимальном воздействии на здоровые ткани. Пробег α-частиц в биологических средах составляет 50-90 мкм, при этом α-радионуклиды характеризуются высокой линейной плотностью ионизации (~100 кэВ/мкм). Исследования продемонстрировали безопасность и эффективность α-радиоиммунотерапии при лечении различных типов онкологических заболеваний, включая лейкемию, гинекологические опухоли, лимфомы, глиомы, меланому и др.

Большое количество доклинических и клинических испытаний показало преимущество использования короткоживущего альфа-радионуклида радия-223 для лечения раковых опухолей костных тканей и метастазов. Первый фармпрепарат «Alpharadin» был разработан и испытан в Норвегии и утвержден FDA (U.S. Food and Drug Administration) в форме коммерческого продукта «Xofigo» в 2013 г. Препарат представляет собой дихлорид радия $^{223}RaCl_2$, который вводится в организм внутривенно в растворе смеси хлорида и цитрата натрия и концентрируется на костной поверхности, имитируя поведение кальция вследствие близости химических свойств радия и кальция. При этом ^{223}Ra является in vivo генератором ряда короткоживущих α-радионуклидов; суммарная энергия α-частиц равна ~28 мэВ и составляет ~96% от введенной активности. Период полураспада ^{223}Ra (11.4 сут) позволяет производить и доставлять готовые фармпрепараты в различные учреждения, расположенные на значительном расстоянии от места производства.

Нами разработан метод прямого радиомечения магнитных наночастиц радием-223 с целью получения управляемых наноконструкций для радиотерапевтического использования. Исследована сорбция радия-223 на наночастицах магнетита в зависимости от состава раствора, pH, соотношения твердой и жидкой фаз (V:m), времени контакта фаз (рис. 1а и 1б). Выбраны оптимальные условия, обеспечивающие количественное извлечение радия-223 из раствора наночастицами Fe_3O_4. Исследован механизм и предложена математическая модель сорбции радия [1].

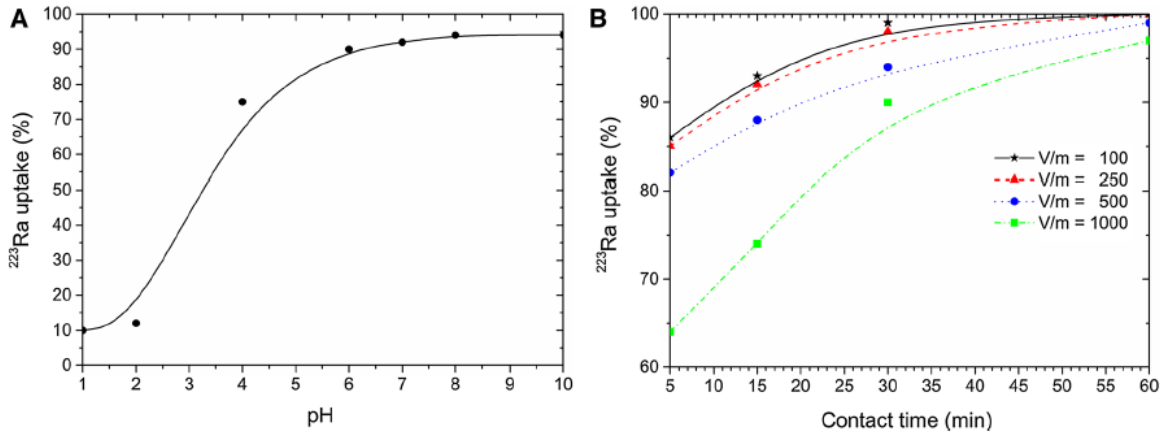


Рис. 1 Извлечение ^{223}Ra (%) наночастицами магнетита из фосфатного буфера в зависимости от pH раствора (V:m = 500 мл/г, время контакта фаз 15 мин) (а) и времени контакта фаз при различных соотношениях V:m (pH=7.4) (б)

С целью повышения седиментационной и агрегационной устойчивости наночастиц нами разработаны способы их покрытия полимерными оболочками. Одним из наиболее перспективных стабилизаторов наночастиц железа в воде является полиэтиленгликоль (ПЭГ). ПЭГ различной молекулярной массы добавляли в исходный раствор солей железа, либо проводили синтез магнетита в экстракционной системе, представляющей собой двухфазный водный раствор ПЭГ и сульфата аммония [2]. Разработан также способ стабилизации магнетита в полимерной матрице полистирола (ПС) и получения магнитосодержащих полимерных микросфер. Согласно данным динамического светорассеяния средний размер гидродинамического радиуса синтезированных частиц – 100±10 нм (рис. 2), что соответствует размеру микросфер в интервале 120-230 нм, и хорошо согласуется с данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3).

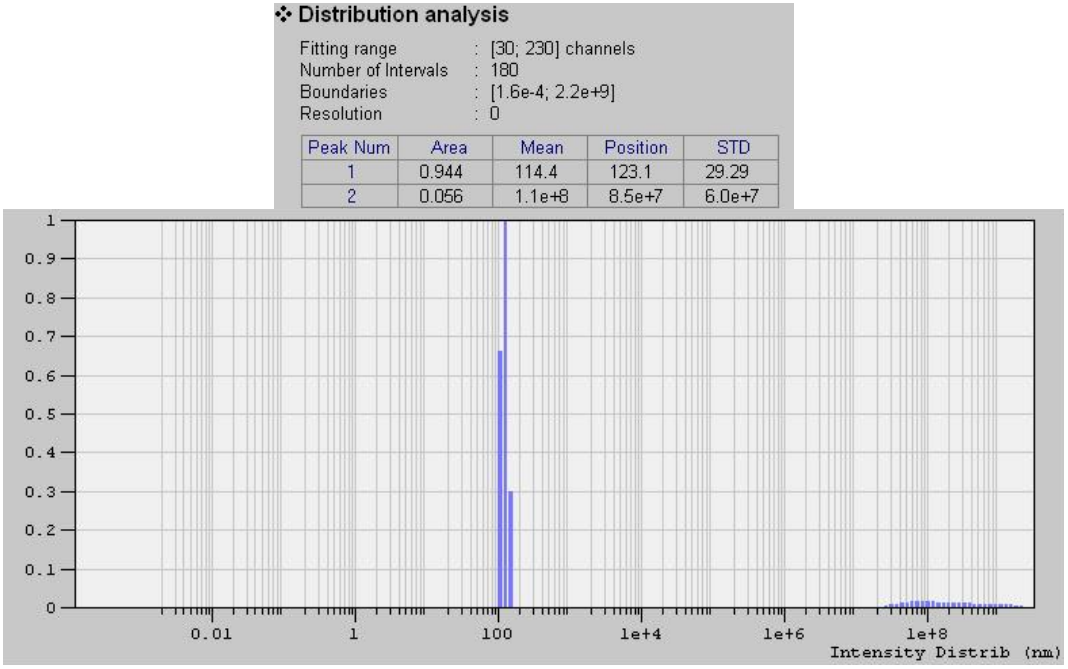


Рис. 2 Распределение наночастиц магнетита, стабилизированных полистиролом.

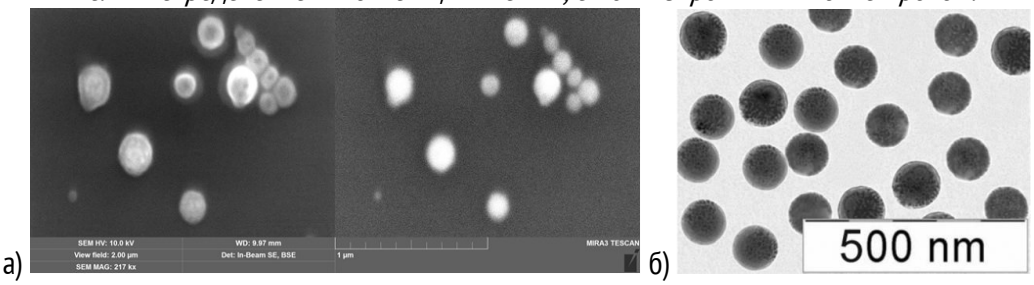


Рис. 3 Снимки наночастиц Fe_3O_4@ПС, полученные методом (а) СЭМ при использовании детектора вторичных электронов (слева) и детектора отраженных электронов (справа), и методом (б) ПЭМ.

Для изучения стабильности магнитных наночастиц, содержащих радий-223, проведены эксперименты с рядом физиологических жидкостей: плазмой, сывороткой, раствором альбумина, а также фосфатным буфером, применяемым для биологических исследований, и изотоническим раствором для инъекций Geloplasma®. Установлено, что в течение 22.8 суток (период полураспада ^{223}Ra=11.4 сут) полученные магнитные нанокомпозиты Fe_3O_4@^{223}Ra достаточно устойчивы в физиологических растворах, что делает перспективным их применение в радиотерапевтических целях.

Другим вариантом использования магнитных наноносителей может быть доставка лекарственных средств в энзимотерапии. Основным требованием при этом является доставка энзимов на поверхность опухоли. В качестве примера использовали L-лизин-α-оксидазу, которая обладает противоопухолевой и противоинфекционной активностью [3]. Ранее была разработана мембранная технология выделения L-лизин-α-оксидазы из культуральной жидкости и очистки препарата [4]. Изучен механизм действия препарата, и показано, что действие обусловлено реакцией окисления l-лизина (незаменимой аминокислоты) [5]. Это определяет и противоопухолевое действие препарата. Применение препарата в сочетании в магнитным носителем может быть перспективным направлением для тераностики в онкологии.

.СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mokhodoeva O., Vlk M., Málková E., Kukleva E., Mičolová P., Štamberg K., Šlouf M., Dzhenloda R., Kozempel J. Study of ^{223}Ra uptake mechanism by Fe_3O_4 nanoparticles: towards new prospective theranostic *SPIONs // J. Nanopart. Res., 2016, vol. 18. P. 301-312.*
2. Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzhenloda R.Kh., Mokhodoeva O.B., Voshkin A.A. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol–ammonium sulfate–water extraction system // Mendeleev Commun., 2017, vol. 27. P. 485-486.
3. Березов Т.Т. Молекулярные и биохимические основы энзимотерапии опухолей // Биомед. химия, 2005, том 51, № 3. С. 235-247.
4. Смирнова И.П., Шкинев В.М., Шнейдер Ю.А., Кузовников А.Е., Руднев А.В. Технологии выделения и очистки L-лизин-α-оксидазы // Биотехнология, 2010, № 6. С. 52-60.
5. Смирнова И.П., Шкинев В.М., Руднев А.В., Кузнецова О.М., Каримова Е.В., Орлова В.С. Изучение действия противоопухолевого фермента L-Лизин-α-Оксидазы из культуры Trichoderma harzianum Rifai F-180 на окисление l-лизина методом капиллярного электрофореза // Антибиотики и химиотерапия, 2014, том 59, № 3-4. С. 12-15.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYBRID MATERIALS BASED ON CARBON AND METAL OXIDE NANOPARTICLES

Навроцкая А.Г[1], Кривошапкина Е.Ф.[1,2], Перовский И.А.[3], Кривошапкин П.В.[1,2]

Navrotskaya A.G., Ph.D. Krivoshapkina E.F., Perovskii I.A., Ph.D. Krivoshapkin P.V.

[1] Россия, СПб НИУ информационных технологий механики и оптики, navrotskaya@scamt-itmo.ru

[2] Россия, Институт химии КОМИ НЦ УрО РАН, kef@scamt-itmo.ru, krivoshapkin@scamt-itmo.ru

[3] Россия, Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, igor-perovskij@yandex.ru

В последнее время все большее внимание уделяется композиционным наноматериалам, в которых реализовано взаимодействие структурных элементов, что приводит к их синергизму и возникновению новых, иногда уникальных свойств и характеристик. Среди таких материалов особенно привлекают внимание гибридные композиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон (УНВ). Среди множества преимуществ УНТ и УНВ выделяются их большое соотношение длины и толщины (> 1000), нитевидное строение, которые обеспечивают высокие значения удельной поверхности. Превосходные механические, электрические, теплофизические и оптические свойства открывают перспективу для использования углеродных нанотрубок и нановолокон в качестве базы для создания гибридных систем, а также, в зависимости от природы модификатора, применения этих материалов в различных областях [1,2].

В основном, работы, где совместно используются наноразмерные частицы оксидов металлов и углеродные материалы, касаются нескольких направлений. Во-первых, получение композиций из углеродных материалов, покрытых неорганическими оксидами. За счет этого получаются новые системы с повышенными физическими и физико-химическими свойствами, в том числе происходит термическая и химическая защита углеродных систем. Во-вторых, армирование керамических матриц углеродными волокнами и трубками, и, в-третьих, использование углеродных материалов в качестве сорбентов ионов металлов и частиц оксидов [1,3].

В данной работе были получены гибридные системы методом ex situ на основе углеродных нанотрубок и нановолокон. На них были нанесены наноразмерные частицы оксидов металлов, как оксид железа (III), диоксид титана, магнетит, синтезированные золь-гель методом.

Ниже представлены изображения просвечивающей электронной микроскопии гибридов на основе углеродных нановолокон, из которых видно, что наночастицы оксидов металлов расположены на поверхности углерода коаксиально.

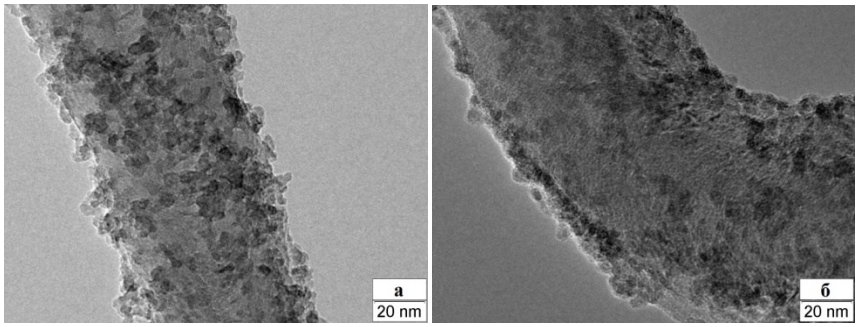


Рис. 1 ПЭМ – изображения гибридных материалов на основе УНВ
(а – УНВ/ TiO_2, б – УНВ/Fe_2O_3)

Рассмотрен характер взаимодействия между составляющими компонентами с использованием расширенной теории ДЛФО. При помощи методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии исследованы морфология и структура полученных материалов. Изучен характер пористой структуры по модели БЭТ, а также адсорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Eder D. Carbon nanotube– inorganic hybrids //Chemical reviews. – 2010. – Т. 110. – №. 3. – С. 1348-1385.
2. Huang J., Liu Y., You T. Carbon nanofiber based electrochemical biosensors: A review //Analytical Methods. – 2010. – Т. 2. – №. 3. – С. 202-211.
3. Gao C. et al. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors //Nanoscale. – 2012. – Т. 4. – №. 6. – С. 1948-1963.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ BPDA-P3 И ABPDA-P3

INVESTIGATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES INFLUENCE ON THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE THERMOPLASTIC POLYIMIDES BPDA-P3 AND ABPDA-P3

Назарычев В.М.[1], Добровский А.Ю.[2], Ларин С.В.[1], Люлин С.В.[1,2]
Nazarychev V.M.[1], Dobrovskiy A.U.[2], Larin S.V.[1], Lyulin S.V.[1,2]
[1]Россия, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
[2]Россия, Санкт-Петербургский государственный университет
nazarychev@imc.macro.ru

Методом атомистической молекулярной динамики исследованы структурные и механические свойства термопластичных нанокомпозитов на основе полиимидов BPDA-P3 и aBPDA-P3 после добавления одностенных углеродных нанотрубок. Показано улучшение механических свойств BPDA-P3 после появления структурного упорядочения.

All-atom molecular dynamics simulations have been carried out to investigate structural and mechanical properties of thermoplastic polyimides BPDA-P3 and aBPDA-P3 with embedded single-walled carbon nanotubes (SWCNTs). The enhancement of BPDA-P3 mechanical properties has been observed after structural ordering of its polymer chains near SWCNT surface was arising.

Улучшение механических свойств полимеров зачастую достигается за счет их кристаллизации, которая может быть ускорена добавлением углеродного нанонаполнителя. Поэтому понимание влияния структурного упорядочения полимера вблизи поверхности нанонаполнителя на механические свойства полимерных нанокомпозитов является важным с точки зрения создания новых композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В данной работе с использованием атомистических моделей впервые выполнено двадцатимикросекундное моделирование термопластичных полиимидов для исследования влияния одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) на структурные и механические свойства нанокомпозитов на их основе. В качестве объектов исследования были выбраны частично-кристаллизующийся и аморфный полиимиды BPDA-P3 и aBPDA-P3 соответственно, синтезированные на основе диамина 1,4-бис[4-(4-аминофенокси)феноксиj]бензола (P3) и двух диангидридов 3,3′,4,4′-бифенилтетракарбоновой (BPDA) и 2,3′,3,4′-бифенилтетракарбоновой (aBPDA) кислот [1, 2], Рис. 1.

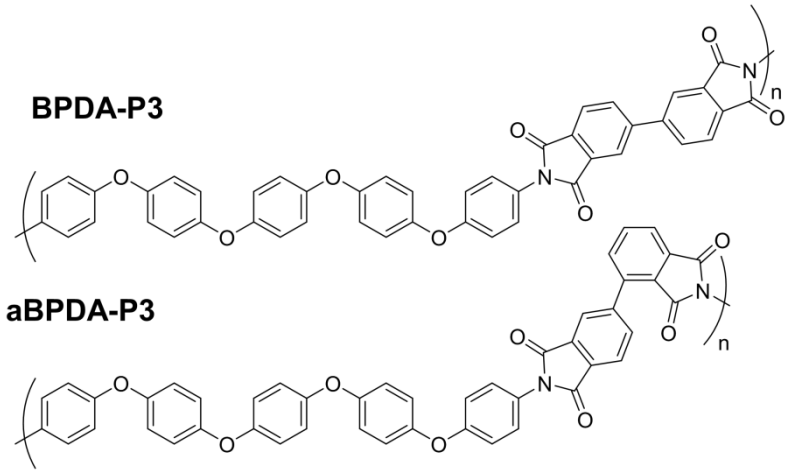


Рис. 1 Химическая структура повторяющегося звена термопластичных полиимидов BPDA-P3 (сверху) и aBPDA-P3 (снизу), исследуемых в работе.

Создание равновесной конфигурации исследуемых образцов термопластичных полиимидов BPDA-P3 и aBPDA-P3 проводилось в течение микросекундного компьютерного моделирования с помощью ранее разработанной методики [3, 4]. Генерация начального состояния образцов полиимидов была выполнена из состояния «полимерного газа». В начале ОСУНТ и 27 частично-свернутых полимерных цепей со степенью полимеризации N_p=8 были добавлены случайным образом в ячейку моделирования так, чтобы не образовать пересечений и зацеплений; ОСУНТ помещалась в центр ячейки. В данной работе была использована точно такая же модель ОСУНТ, как в наших предыдущих работах [4, 5] с хиральностью (5.5), диаметром 0.7 нм и длиной - 4.7 нм. Далее проводилось короткое сжатие системы длительностью 26 нс. Для снятия остаточных напряжений после сжатия был выполнен отжиг, включавший три цикла понижения и повышения температуры в диапазоне 300-800 K. После отжига системы были мгновенно охлаждены от T=800 K до 600 K; далее проводилось моделирование в течение 20 мкс при температуре 600 K, которая немного выше экспериментального значения температуры плавления T_m BPDA-P3 (T_m=580 K [1]). Для того чтобы исследовать межмолекулярную структуру нанокомпозитов на границе «полимер - ОСУНТ», были рассчитаны структурные свойства образцов после 3 и 19 мкс моделирования. Образцы, сохраненные на разных этапах моделирования (после 3 и 19 мкс), были охлаждены от 600 до 290 K со скоростью охлаждения γ_c=1.5×10^{11} K/мин. Для определения механических характеристик они были одноосно деформированы [6] вдоль положительного направления координатных осей X, Y, Z со скоростью растяжения γ_d≈1.8×10^8 с$^{-1}$. В течение процедуры деформации определялись длина ребра L периодической ячейки вдоль направления деформации и давление P на грань периодической ячейки моделирования, значения которых

были использованы для расчета зависимости напряжения от относительной деформации σ(ε). Значение модуля упругости было рассчитано как угол наклона зависимости σ(ε) в области линейной вязкоупругости (до 2 % относительной деформации). Значение предела текучести σ_y было рассчитано как максимум зависимости σ(ε).

Было обнаружено, что временные зависимости средних размеров полимерных цепей (расстояния между концами, $H_{e\text{-}e}$, и радиуса инерции, R_g) частично-кристаллизующегося BPDA-P3 в течение моделирования увеличиваются и после 12 мкс моделирования достигают своих предельных значений, Рис. 2а. Показано, что фрагменты полимерных цепей BPDA-P3 ориентируются вблизи поверхности ОСУНТ. При этом процесс структурного упорядочения BPDA-P3 состоит из нескольких этапов. Сначала полимерные цепи BPDA-P3 разворачиваются (в этом случае возникает только ориентация фрагментов полимерных цепей вблизи поверхности ОСУНТ). Далее полимерные цепи BPDA-P3 практически полностью вытягиваются вдоль ОСУНТ. В отличие от BPDA-P3 средние размеры молекул полиимида aBPDA-P3 практически не меняются. Для этого полиимида не наблюдается структурного упорядочения вблизи поверхности ОСУНТ.

Для исследования влияния изменения структурных свойств BPDA-P3 на механические свойства были взяты образцы после 3 мкс моделирования (до возникновения упорядочения) и после 19 мкс (когда наблюдается упорядочение), которые были охлаждены от 600 K до 290 K, и далее деформированы. При комнатной температуре (T=290 K) все исследуемые нанокомпозиты находятся в стеклообразном состоянии. В результате, было обнаружено существенное различие механических свойств образцов BPDA-P3 при наличии и отсутствии структурного упорядочения. В частности, значения модуля упругости и предела текучести BPDA-P3 значительно возрастают после структурного упорядочения полимерных цепей вдоль поверхности ОСУНТ, Рис. 2б.

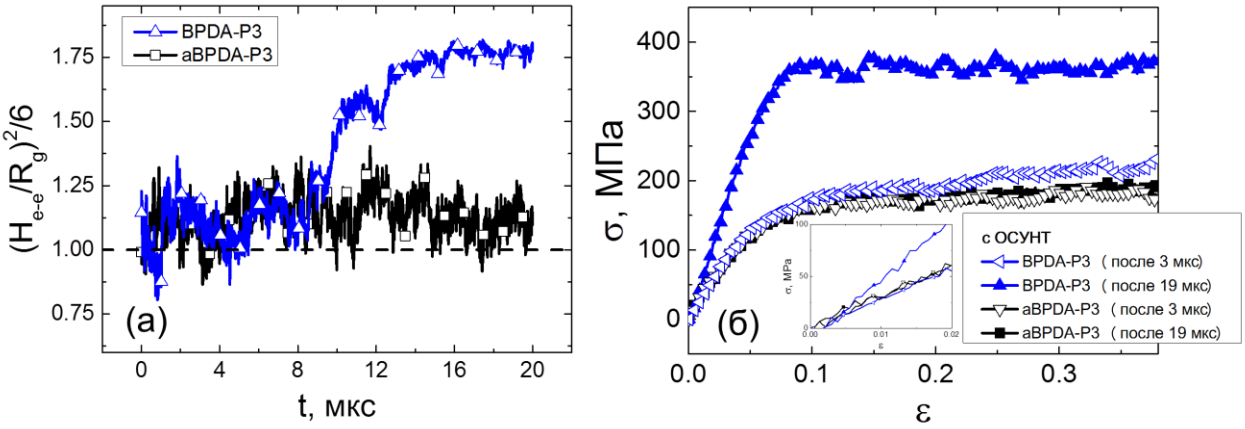


Рис.2. а) Зависимость отношения квадрата расстояния между концами к радиусу инерции полимерных цепей BPDA-P3 и aBPDA-P3 от времени моделирования. б) Зависимость напряжения от относительной деформации BPDA-P3 и aBPDA-P3, рассчитанные после 3 и 19 мкс моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Договора 14.W01.17.2140-МК. Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (субсидия Минобрнауки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), http://ckp.nrcki.ru/.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hegde M., Lafont U., Norder B., Picken S.J., Samulski E.T., Rubinstein M., Dingemans T. Macromolecules. 2013, V. 46, P. 1492.
2. Hegde M., Lafont U., Norder B., Samulski E.T., Rubinstein M., Dingemans T.J. Polymer. 2014, V. 55, P. 3746.

3. Lyulin S.V., Gurtovenko A.A., Larin S.V., Nazarychev V.M., Lyulin A.V. Macromolecules 2013, V. 46, P. 6357.
4. Larin S.V., Falkovich S.G., Nazarychev V.M., Gurtovenko A.A., Lyulin A.V., Lyulin S.V. RSC Adv. 2014, V. 4, P. 830.
5. Nazarychev V.M., Larin S.V., Lyulin A.V., Dingemans T.J., Kenny J.M., Lyulin S.V. Polymers. 2017, V. 9, P. 548.
6. Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Gurtovenko A.A., Kenny J.M., Lyulin S.V. Soft matter 2016, V. 12, P. 3972.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В РАВНОКАНАЛЬНОЙ УГЛОВОЙ МАТРИЦЕ С КВАЗИСВЕРХМАЛЫМ УГЛОМ СТЫКА КАНАЛОВ

STUDY OF DEFORMATION OF ALUMINUM ALLOY IN EQUAL CHANNEL ANGULAR MATRIX WITH QUASI-ULTRA-SMALL ANGLES OF JOINT CHANNELS

Найзабеков А.Б.[1], Лежнев С.Н.[1], Арбуз А.С.[2], Панин Е.А.[2]
Naizabekov A.B.[1], Lezhnev S.N.[1], Arbuz A.S.[2], Panin E.A.[2]
[1] *Казахстан, Рудненский индустриальный институт;*
[2] *Казахстан, Карагандинский государственный индустриальный университет,*
e-mail: sergey_legnev@mail.ru

Пластическая деформация является одним из самых эффективных средств формирования структуры и свойств металлов. Влияние процесса деформации проявляется наиболее эффективно тогда, когда геометрические характеристики рабочего пространства инструмента обеспечивают однородность напряженного и деформированного состояний по всему объему изделия. Для процесса РКУП интенсивность деформирования, в основном, определяет геометрия канала. Именно от нее зависят основные параметры исследуемого процесса: напряженно-деформированное состояние (НДС) материала, усилие прессования, геометрия изменения деформируемого объема. Геометрические характеристики рабочего пространства инструмента определяют форму очага деформации и оказывают заметное влияние на течение деформируемого металла. Исходя из этого, необходимо рассмотреть форму и геометрические факторы, влияющие на НДС и установить оптимальные параметры формы и геометрии канала матрицы.

Анализ структурообразования при равноканальном угловом прессовании представляется исключительно сложным с точки зрения его описания методами моделирования, поскольку механическое поведение материалов при ИПД является неочевидным многофакторным процессом. Поэтому для успешного решения поставленной задачи необходимо соединить возможности компьютерного моделирования на разных (макро-, микро-, мезо) уровнях и, основываясь на физическом понимании происходящих при ИПД процессов, описать эволюцию структурных параметров ИПД материалов в зависимости от параметров ИПД и режимов РКУП. На макроуровне возможно описание поведения материала при заданной схеме деформации в зависимости от её параметров. На мезоуровне может быть получена информация о взаимосвязи формирующейся структуры и свойств получаемых материалов. Исследования на микроуровне позволяют понять физическую природу особенностей протекающих процессов [1].

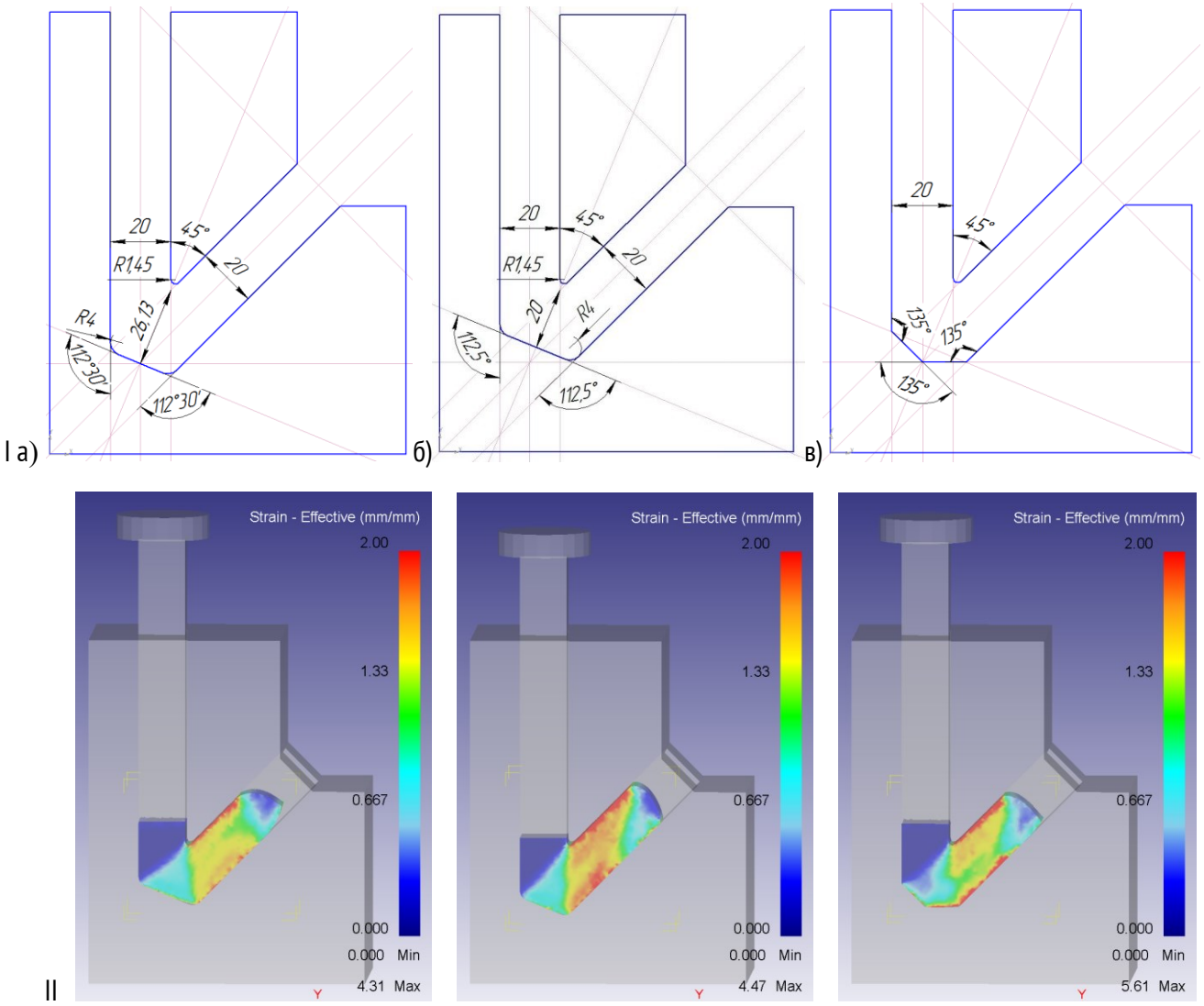
Среди наиболее удачных модификаций стоит отметить процесс прессования в равноканальной ступенчатой матрице, позволяющей реализовать за один проход вдвое большую степень деформации при знакопеременном её характере [2]. Однако, при этом, закономерно растет и усилие прессования. Снижение усилия прессования, как было уже отмечено выше, является одной из наиболее актуальных проблем всего семейства процессов основанных на РКУ прессовании. Также, это одно из существенных препятствий на пути широкого внедрения подобных процессов в промышленности. Высокое значение усилия прессования преимущественно связано с затратами энергии на высокую степень деформации на стыке каналов матрицы и на трение прессуемого материала о стенки каналов матрицы.

Снижение усилия прессования за счет уменьшения степени деформации – явно противоречит самой цели процесса, поэтому запатентовано множество способов снижения трения в каналах матрицы. Как правило, исследователи идут путем оптимизации формы канала, либо заменой трения скольжения – трением качения на различных участках матрицы.

Таким образом, наиболее логичным путем усовершенствования процесса, стоит признать путь снижения усилия прессования при сохранении высокой степени деформации за проход.

Основываясь на этих, и некоторых других соображениях, предложена конструкция равноканальной матрицы с углом стыка каналов 45^0. Реализация угла стыка каналов меньше 90^0 в чистом виде, по известным причинам затруднительна. Однако, возможна реализация этой концепции путем разбиения очага деформации на несколько последовательно расположенных очагов, так, как это показано на рисунке 1.

Проведенные в работе [3] исследования напряженно-деформированного состояния и энергосиловых параметров, проведенные на основе компьютерного моделирования в программном комплексе DEFORM процесса деформирования заготовок в равноканальных угловых матрицах новой конструкции, позволили сделать вывод, что 2-й вариант РКУ матрицы с углом стыка каналов 45^0 (рис. 1, б) является наиболее удачным. Данный вариант (вариант 2) обеспечивает более высокую степень накопленной деформации, при равномерно распределении деформации по сечению заготовки, а также вместе с вариантом 3 получение и более правильной формы переднего конца заготовки по сравнению с вариантом 1.



I – конструкция матриц; II - распределение накопленной деформации; а – РКУ матрица с углом стыка каналов 45^0, вариант 1; б – РКУ матрица с углом стыка каналов 45^0, вариант 2; в – РКУ матрица с углом стыка каналов 45^0, вариант 3.

Рис.1 Равноканальная угловая матрица новой конструкции.

Для проверки эффективности разработанной технологии был проведен лабораторный эксперимент в условиях кафедры «Обработка металлов давлением» РГП «Карагандинского государственного индустриального университета». Эксперимент проводился на заготовках из алюминиевого сплава АМг5 сечением 20×20 $мм^2$ и длиной равной 60 мм. Прессование проводилось при комнатной температуре 20^0С, что также способствует получение ультрамелкозернистой структуры.

Металлографические исследования заготовок, продеформированных в равноканальной ступенчатой матрице новой конструкции показали, что их микроструктура после первого прохода неоднородна в поперечном и продольном направлении, что также подтверждается неравномерным распределением микротвердости по сечению прутков. Зеренная структура в поперечном направлении прорабатывается чуть более интенсивно, однако после осуществления 3 циклов прессования проработка структуры практически однородна по всем направлениям образца, наблюдается размытие контуров границ зерен, что говорит о увеличении плотности дислокаций. После шести проходов РКУП происходит видимое измельчение структурных элементов. При этом структура характеризуется наличием как малоугловых, так и большеугловых границ.



Рис.2 Деформирование алюминиевых образцов в равноканальной угловой матрице с углом стыка каналов 45^0 .

В результате механических испытаний заготовок продеформированных в равноканальной угловой матрице с углом стыка каналов 45^0 было выявлено влияние количества циклов прессования в данной матрице на прочностные и пластические характеристики алюминиевого сплава. Выяснили, что с каждым циклом деформирования увеличиваются прочностные характеристики алюминиевого сплава, но понижаются пластические параметры. При первых 3 – 4 циклах наблюдается повышенное изменение механических характеристик, далее они изменяются с меньшей интенсивностью. Микротвердость же постоянно растет с увеличением количества пройденных циклов.

В целом проведенные исследования показали, что равноканальное угловое прессование в предложенной матрице с углом стыка каналов 45^0, то есть в матрице с квазисверхмалым углом стыка каналов, обеспечивает формирование однородной субзеренной структуры и положительно влияет на механические свойства алюминиевого сплава.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Смоляков А.А. Моделирование процесса получения нанокристаллической структуры в металлах с использованием равноканального углового прессования. Уфа 2007.
2. Найзабеков А.Б., Ашкеев Ж.А., Лежнев С.Н., Толеуова А.Р. Исследование процесса деформирования заготовки равноканальной ступенчатой матрице./ Изв. вузов. Черная металлургия. 2005. №2. - С. 16-18.
3. Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Арбуз А.С. Конечно-элементное моделирование РКУ прессования с квазисверхмалыми углами стыка каналов./ Международный научно-технический прогресс ОМД-2014 «Фундаментальные проблемы. Инновационные материалы и технологии». Москва, 2014. – С.206-210.

ДИФИЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ КАК ТЕМПЛАТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ В СИНТЕЗЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ

DRUG-TEMPLATED SYNTHESIS OF MESOSTRUCTURED SILICA NANOCONTAINERS

Наумова К.А.[1,2], Дементьева О.В.[1], Рудой В.М.[1]

Naumova K.A., Dement'eva O.V., Rudoy V.M.

[1]*Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, dema_ol@mail.ru*

[2]*Россия, Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, helium4002@gmail.com*

Возможность капсулирования различных лекарственных препаратов в наноконтейнерах разной природы для обеспечения их адресной доставки и контролируемого высвобождения привлекает широкое внимание исследователей, поскольку позволяет усилить терапевтическое действие загруженного препарата, а также снизить риск возникновения побочных эффектов. Поэтому создание таких контейнеров является весьма актуальной задачей. Один из перспективных подходов к ее решению – использование мезоструктурированных частиц-контейнеров из диоксида кремния (SiO_2-МЧК), характеризующихся высокой удельной поверхностью, развитой системой пор, а также низкой токсичностью [1, 2].

В основе получения SiO_2-МЧК лежит темплатный золь–гель синтез, включающий в себя гидролиз алкоксисиланов в водной или водно-спиртовой среде в присутствии органических темплатов с последующей поликонденсацией продуктов гидролиза. В классической схеме синтеза в качестве темплатов используют ассоциаты (мицеллы, везикулы) инертных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые удаляют после окончания синтеза, подвергая частицы высокотемпературному отжигу (кальцинированию) или воздействию агрессивной среды (например, спиртовых растворов сильных неорганических кислот). В полученные частицы загружают целевой лекарственный препарат путем его сорбции из раствора. Данный подход имеет ряд существенных недостатков, таких как многостадийность синтеза, сложность управления процессами загрузки и выхода препарата, а также низкая емкость контейнеров по целевому соединению, как правило, не превышающая 0.2 г препарата на 1 г SiO_2 [3].

Нами предложен новый подход к созданию SiO_2-МЧК, позволяющий совмещать стадии синтеза частиц и их загрузки целевым функциональным соединением. Такое совмещение оказывается возможным благодаря использованию в качестве темплатирующих агентов не инертных ПАВ, а дифильных функциональных соединений [4–6]. В рамках данной работы продемонстрированы преимущества этого подхода на примере дифильных лекарственных препаратов, обладающих ярко выраженным противогрибковым и бактерицидным действием. Показано, что синтезированные таким способом SiO_2-МЧК характеризуются достаточно высоким содержанием капсулированного лекарственного препарата (до 0.9 г на 1 г SiO_2).

Установлено, что на структуру образующихся SiO_2-МЧК оказывает влияние природа темплатирующего ПАВ. Так, дифильный лекарственный препарат мирамистин в водном растворе по достижении критической концентрации ассоциации (ККА) образует сферические мицеллы диаметром около 5 нм. Использование таких мицелл в качестве темплата в золь–гель синтезе приводит к формированию сферических частиц-контейнеров со средним диаметром 150–170 нм, обладающих гексагонально упорядоченными цилиндрическими порами размером 2.5 нм (рис. 1).

В отличие от мирамистина лекарственный препарат декаметоксин в водном растворе по достижении ККА образует не мицеллы, а везикулы диаметром примерно 250 нм. Поэтому в процессе золь–гель синтеза на везикулах декаметоксина формируются сферические SiO_2-МЧК со структурой капсул. Их средний диаметр составляет 250–300 нм (рис. 2).

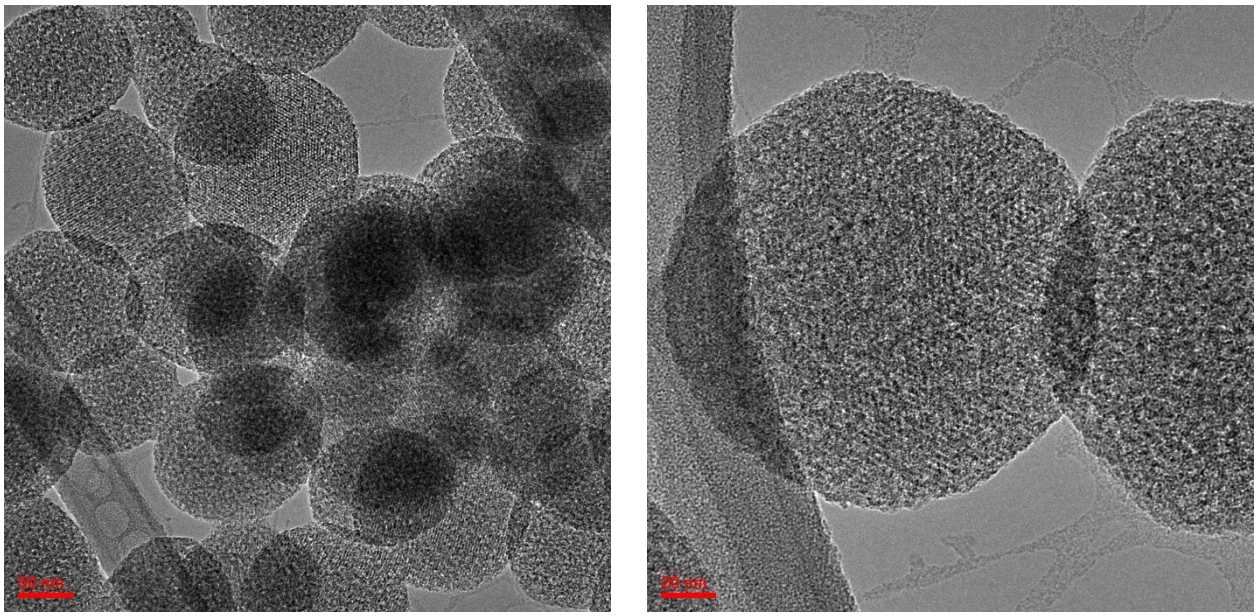


Рис. 1 Микрофотографии SiO2-МЧК, синтезированных на темплате из мицелл мирамистина.

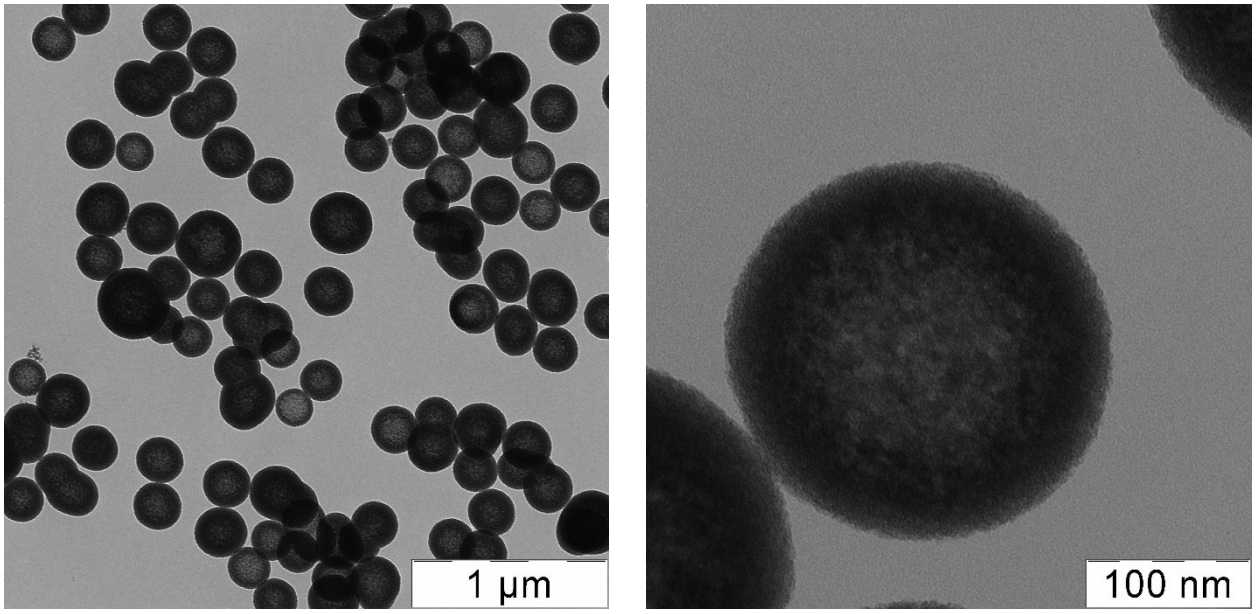


Рис. 2 Микрофотографии SiO_2-МЧК, синтезированных на темплате из везикул декаметоксина.

Дальнейшие эксперименты показали, что кинетика выхода капсулированного лекарственного препарата из SiO_2-МЧК зависит от pH среды.

Основное внимание в докладе будет уделено обсуждению особенностей кинетики высвобождения декаметоксина из SiO_2-МЧК со структурой капсул. Для этого нами адаптирована спектрофотометрическая методика количественного определения декаметоксина в водных растворах. Она основана на комплексообразовании декаметоксина с индикатором бромфеноловым синим (БФС). Суть подхода заключается в смешении водных растворов K_2CO_3, БФС и декаметоксина с последующей экстракцией образующегося окрашенного комплекса хлороформом и измерении светопоглощения экстракта (рис. 3). На рис. 4 представлена градуировочная зависимость оптической плотности растворов комплекса от концентрации декаметоксина. Можно видеть, что данная зависимость линейна в диапазоне концентраций декаметоксина от 0.0625 до 0.75 ммоль/л.

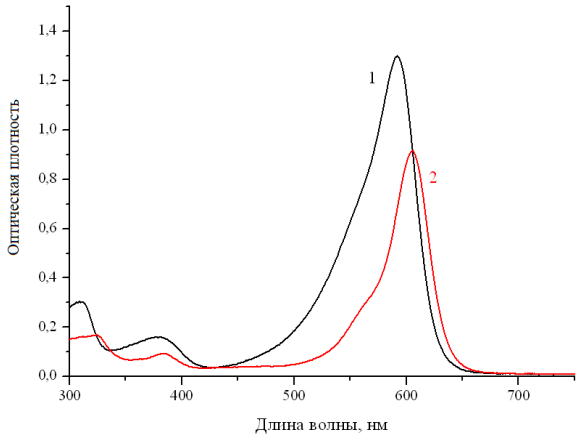


Рис. 3 Спектры поглощения водного раствора БФС с концентрацией 6.0 × 10⁻⁴ моль/л (1) и его комплекса с декаметоксином (2).

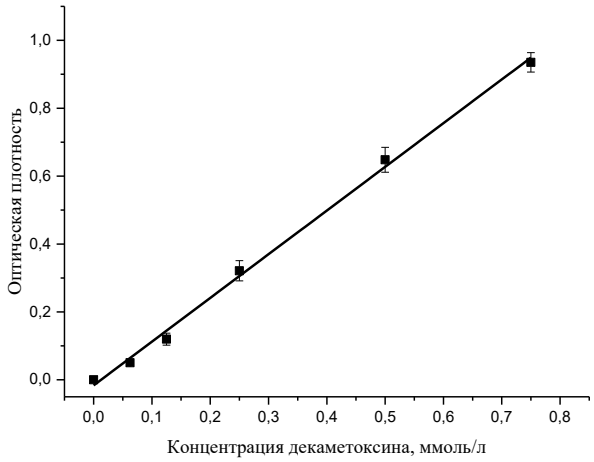
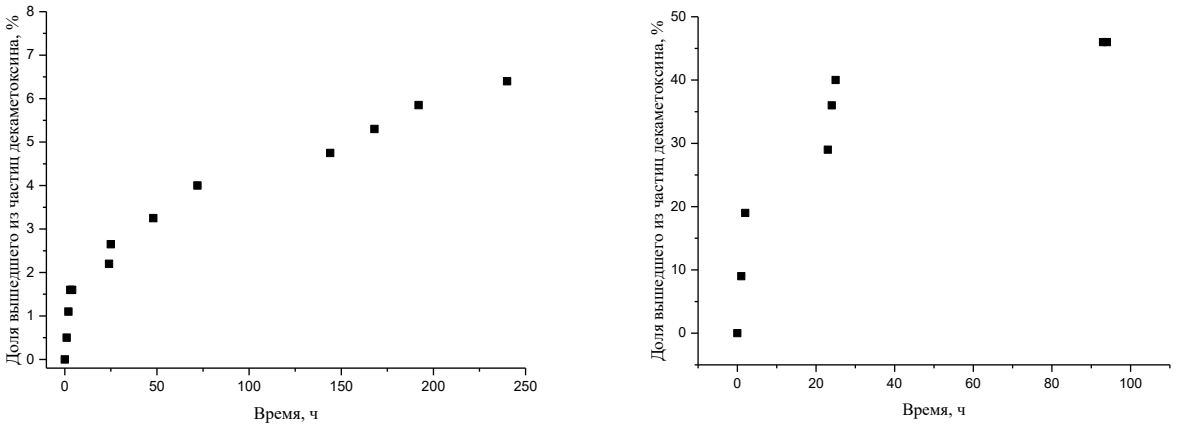


Рис. 4 Градуировочная зависимость оптической плотности растворов в хлороформе комплекса БФС с декаметоксином от концентрации ПАВ, R^2 = 0.99.

Исследование кинетики выхода декаметоксина из SiO_2-МЧК в водную дисперсионную среду с разным значением pH (от 3.3 до 7.2) показало, что выдержка SiO_2-МЧК в водной среде с pH 7.2 в течение трех суток приводит к высвобождению примерно 4% встроенного декаметоксина (рис. 5а), что говорит о низкой скорости процесса. Понижение pH среды до 5 способствует выходу за такой же промежуток времени около 7% препарата. В сильнокислой среде (pH 3.3) скорость выхода декаметоксина заметно возрастает и составляет 46% за трое суток (рис. 5б). Увеличение скорости выхода препарата в кислой среде может являться следствием повышения растворимости кремнеземной матрицы.



(а) *(б)*

Рис. 5 Зависимость доли вышедшего из SiO_2-МЧК декаметоксина от времени выдерживания частиц в нейтральной (pH 7.2) (а) и кислой (pH 3.3) (б) средах.

Показано также, что с увеличением температуры скорость высвобождения капсулированного лекарственного препарата возрастает.

Эти результаты свидетельствуют о возможности управления процессом выхода декаметоксина из SiO_2-МЧК в водную дисперсионную среду путем изменения температуры и pH среды. В частности, увеличение скорости выхода при пониженном pH позволяет предположить, что такие SiO_2-МЧК в перспективе способны высвобождать капсулированный лекарственный препарат преимущественно в воспаленных тканях организма, имеющих, как известно, более низкое значение pH по сравнению со здоровыми тканями.

Полученные SiO_2-МЧК могут быть в перспективе использованы в медицине для создания новых более эффективных противогрибковых и бактерицидных лекарственных форм использованных соединений.

Изучена также возможность солюбилизации в ассоциатах функциональных темплатов водонерастворимого лекарственного препарата куркумина, обладающего выраженным противоопухолевым действием, для последующего использования таких систем при синтезе многофункциональных SiO_2-МЧК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00118).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sun B., Zhou G., Zhang H. Synthesis, functionalization, and applications of morphology-controllable silica-based nanostructures: A review // Prog. Solid State Chem., 2016, V. 44, P. 1—19.
2. Wan Y., Zhao D. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates // Chem. Rev., 2007, V. 107, №7, P. 2821—2860.
3. Zhang Y., Hsu B. Y. W., Ren C., Li X., Wang J. Silica-based nanocapsules: synthesis, structure control and biomedical applications // Chem. Soc. Rev., 2015, V. 44, P. 315—335.
4. Dement'eva O.V., Rudoy V.M. One-pot synthesis and loading of mesoporous SiO_2 nanocontainers using micellar drugs as a template // RSC Adv., 2016, V. 6, P. 36207—36210.
5. Дементьева О.В., Сенчихин И.Н., Карцева М.Е., Огарев В.А., Зайцева А.В., Матушкина Н.Н., Рудой В.М. Новый способ загрузки лекарственных препаратов в мезопористые наночастицы кремнезема: золь-гель синтез с использованием их мицелл в качестве темплата // Коллоид. журн., 2016, Т. 78, С. 539—549.
6. Дементьева О.В., Наумова К.А., Сенчихин И.Н., Румянцева Т.Б., Рудой В.М. Золь—гель синтез мезоструктурированных SiO_2-контейнеров на темплате из везикул гидролизующегося биологически активного гемини-ПАВ // Коллоид. журн., 2017, Т. 79, С. 402—409.

СТАЦИОНАРНЫЕ И КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА
STATIONARY AND QUASISTASTIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE NANOPARTICLES OF MAGNETITH

Несмеянов М.С.[1],. Усов Н.А.[1,2], Рытов Р.А.[1]

Nesmeyanov M.S., Usov N.A., Rytov R.A.

[1] Россия, Москва, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», mackey55@mail.ru

[2] Россия, Москва, Троицк, Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн им. Н. В. Пушкова, Российская академия наук, ИЗМИРАН, usov@obninsk.ru

Ансамбли магнитных наночастиц перспективны для различных технологических и биомедицинских применений, в частности для повышения контрастности в магнитно-резонансной томографии, адресной доставки лекарств и магнитной гипертермии [1-3]. Однако, физические свойства однодоменной магнитной наночастицы сложны и определяются совокупностью многих факторов. В частности, для того чтобы полностью понять магнитные свойства наночастиц, важна подробная экспериментальная информация об их кристаллической структуре. Важно понять, являются ли магнитные частицы монокристаллами или состоят из набора нескольких монокристаллических гранул? В последнем случае, каков средний размер монокристаллических гранул? Каков тип магнитной анизотропии и направление легких осей анизотропии отдельных гранул в данной наночастице? Такая подробная информация доступна в некоторых случаях для очень малых наночастиц с размерами порядка нескольких нанометров [4,5]. В последнее время появился ряд экспериментальных работ по ансамблям магнитных наночастиц с размерами в несколько десятков нанометров, в которых обсуждается вопрос о кристаллической структуре частиц [6-13]. Но в большинстве случаев исследователи полагают, что магнитные наночастицы с размерами $D \sim 50 - 100$ нм, которые используются, в частности, в биомедицинских применениях

[2,3], являются монокристаллическими. Однако остается неясным, почему свойства этих наночастиц, например такие как, намагниченность насыщения, константа магнитной анизотропии и другие, существенно отличаются от соответствующих объемных значений.

Исследование влияния неоднородностей кристаллической структуры на равновесные магнитные свойства наночастиц важно также для понимания поведения наночастиц в квазистатическом и переменном магнитном поле. В связи с этим, в настоящей работе с помощью численного моделирования определяются диаметры однодоменности для квазисферических наночастиц магнетита, с разным количеством монокристаллических гранул в объеме частицы. Предполагается, что легкие оси анизотропии в различных монокристаллических гранулах поликристаллической наночастицы ориентированы случайным образом. Кроме того, исследуется поведение поликристаллических частиц в квазистатическом магнитном поле.

На рис.1 показаны типичные примеры случайного разбиения квазисферической наночастицы на разное число N_g = 4, 8, 16 монокристаллических гранул примерно равного объема, полученных описанным выше алгоритмом. Предполагается, что тип магнитной анизотропии во всех гранулах данной магнитной наночастицы одинаков. Однако, лёгкие оси магнитной анизотропии произвольно ориентированы в разных гранулах поликристаллической наночастицы.

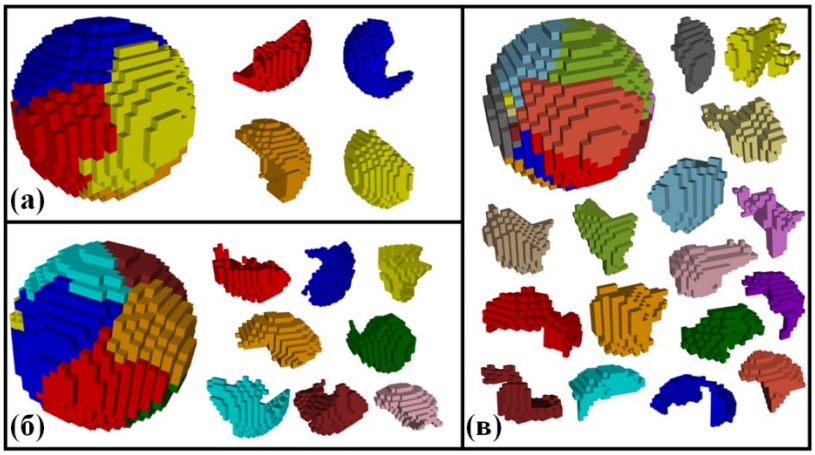


Рис.1 Примеры случайного разбиения сферической наночастицы на «зерна» монокристалла 4 (а), 8 (б) и 16 (в) соответственно.

Для наночастицы магнетита имеющих кубическую анизотропию имеет вид

$$w_{a,j} = K_c\left(\left(\vec{\alpha}\vec{e}_{1j}\right)^2\left(\vec{\alpha}\vec{e}_{2j}\right)^2 + \left(\vec{\alpha}\vec{e}_{1j}\right)^2\left(\vec{\alpha}\vec{e}_{3j}\right)^2 + \left(\vec{\alpha}\vec{e}_{2j}\right)^2\left(\vec{\alpha}\vec{e}_{3j}\right)^2\right)$$

Здесь K_c – постоянная кубической магнитной анизотропии, а ($\boldsymbol{e}_{1j}$, $\boldsymbol{e}_{2j}$, $\boldsymbol{e}_{3j}$) – набор ортогональных единичных векторов, определяющую ориентацию j-ой монокристаллической составляющей наночастицы. В некотором приближении эта численная модель описывает распределение осей легкой анизотропии в реальных поликристаллических наночастицах, созданных в результате объединения монокристаллических зародышей, первоначально образованных при химической реакцией в растворе [14].

Стационарные распределения намагниченности, существующие в данной наночастице, получались путем решения уравнения ЛЛГ. Расчеты показали, что для данной поликристаллической наночастицы в диапазоне диаметров обычно существует только одно или два стабильных стационарных микромагнитных состояния. Они представляют собой квазиоднородное состояние со средней намагниченностью, близкой к намагниченности насыщения, и вихрь с относительно небольшой остаточной намагниченностью [15]. В данной работе для каждой наночастицы заданного типа и геометрии создавалось большое количество независимых случайных разбиений с фиксированным числом N_g монокристаллических гранул. Затем для данного набора поликристаллических наночастиц рассчитывалась средняя энергия и средняя намагниченность микромагнитных состояний.

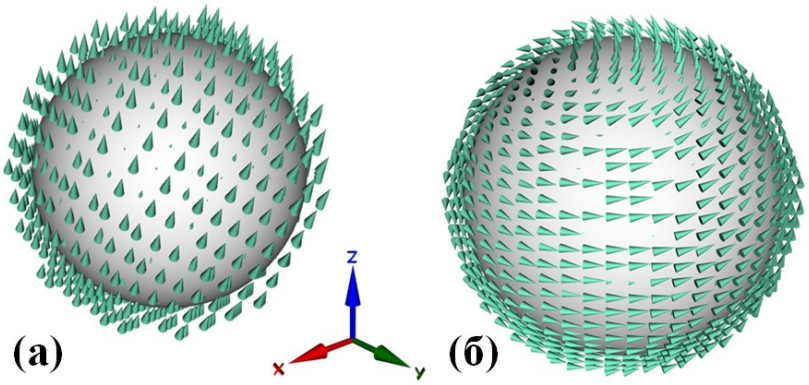


Рис.2 Стационарные распределения намагниченности в поликристаллических наночастицах магнетита разных диаметров: а) D = 56 нм, б) D = 80 нм.

На рис.2 представлены рассчитанные численно стационарные распределения намагниченности в поликристаллических наночастицах магнетита. рис.2(а). отражает квазиоднородное состояние в частице с поперечным диаметром D = 56 нм. рис.2(б). показывает вихревое состояние с направлением оси вихря вдоль оси z в частице с диаметром D = 80 нм. Следует отметить, что структуры квазиоднородного и вихревого состояний в поликристаллических наночастицах близки к аналогичным распределениям намагниченности в монокристаллических частицах магнетита. Однако, в поликристаллических частицах направления средней намагниченности квазиоднородного состояния, а также направления оси вихря зависят от распределения монокристаллических гранул по объему наночастицы [15].

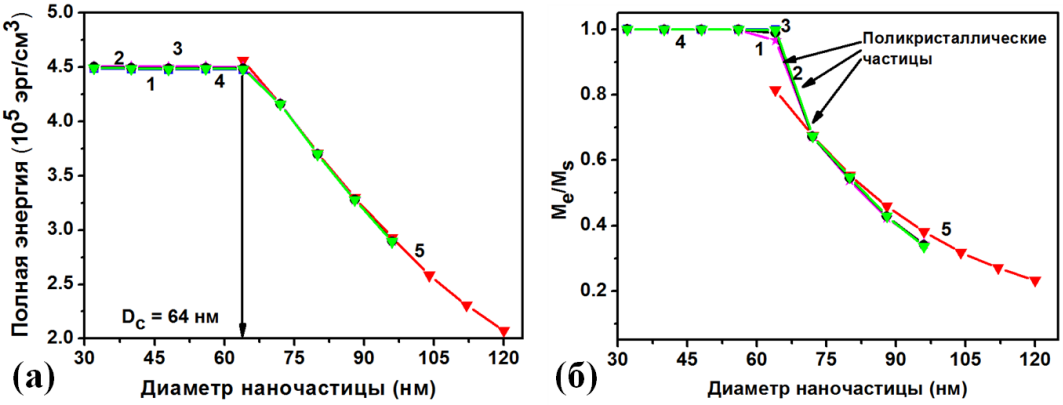


Рис.3 (а) Энергетическая диаграмма стационарных микромагнитных состояний в сферической наночастице магнетита; (б) приведённый магнитный момент различных микромагнитных состояний в зависимости от диаметра D. Кривые 1-3 соответствуют поликристаллическеским частицам магнетита, а кривые 4, 5, соответственно, монокристаллическим.

На рис.3 представлена энергетическая диаграмма стационарных микромагнитных состояний, рассчитанная для сферических монокристаллических и поликристаллических наночастиц магнетита с различным количеством кристаллических гранул в диапазоне диаметров 32 нм $\leq D \leq$ 96 нм. На рис.3, показано, что влияние сложной кристаллической структуры на свойства наночастиц магнетита незначительно. В частности, диаметры монокристаллических и поликристаллических наночастиц магнетита в одной области совпадают, $D_{c0} = D_{c,ef}$ = 64 нм [15].

Используя этот же алгоритм, были также изучены квазистатические свойства однодоменных поликристаллических наночастиц магнетита. Так как частицы магнетита имеют кубический тип анизотропии, направления внешнего магнитного поля достаточно выбирать в сферическом треугольнике. За начальное значение амплитуды поля бралось значение H_0 = 200 Э [16]. Далее направление поля сохранялось, но величина

поля постепенно уменьшалась на малую величину, и при каждом значении поля вычислялось стационарное распределение намагниченности в наночастице. Процесс продолжался до достижения значения -200 Э. Пройдясь по разным направлениям магнитного поля для одного распределения гранул, выбиралось другое распределение, и вычисление повторялось. Усреднение происходило по 100 различным распределениям лёгких осей и 7 – 10 направлениям магнитного поля. В результате использовалось 700 – 1000 различных распределений лёгких осей анизотропии и разбиений наночастицы на гранулы. Как показывает рис.4 (а) и (б), проведённого усреднения достаточно для получения достоверных результатов.

На рис.4 представлены рассчитанные численно петли гистерезиса в моно- и поли- кристаллических наночастицах магнетита. рис.4(а). отражает зависимость петель гистерезиса от диаметра наночастицы, разбитой на фиксированное число гранул $N_g = 4$. рис.4(б). показывает зависимость петель гистерезиса от числа гранул, при одинаковом диаметре $D = 30$ нм наночастицы магнетита. Как видно на рис.4(а, б) сильной зависимости от размера наночастицы нет, а вот влияние разбиений на ширину петли есть и оно существенно.

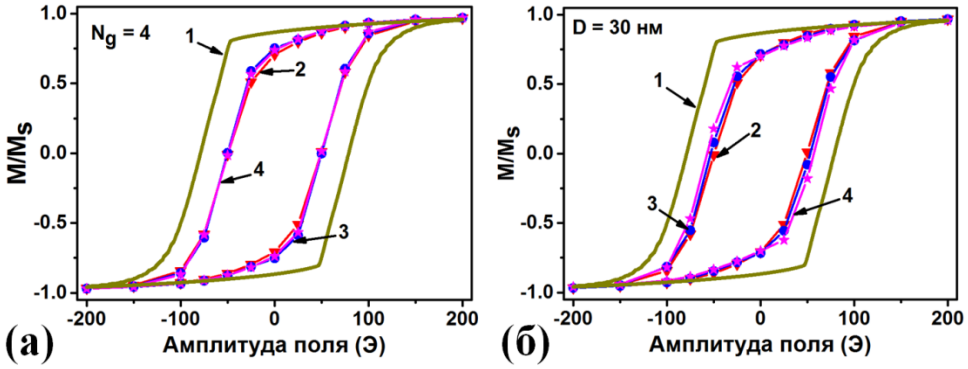


Рис.4 Петли гистерезиса в моно- и поли- кристаллических наночастицах магнетита: а) зависимость петель гистерезиса с числом гранул равным $N_g = 4$ от диаметра наночастиц. Кривые 2 – 4 соответствуют диаметрам частиц D = 30, 42, 54 нм соответственно. б) Зависимость петель гистерезиса с диаметром наночастицы D = 30 нм от числа гранул. Кривые 2 – 4 соответствуют количеству гранул $N_g = 4, 8, 16$. Для сравнения на обоих рисунках кривая 1 показывает усреднённую петлю гистерезиса ансамбля монокристаллических однодоменных наночастиц магнетита.

На рис.5 представлена зависимость коэрцитивной силы ансамбля наночастиц магнетита в интервале диаметров 30 нм $\leq D \leq$ 60 нм от диаметра частиц, при разном количестве гранул $N_g = 4, 8, 16$. На рис.5, видно, что зависимость коэрцитивной силы от диаметра при одинаковом количестве гранул незначительна и приблизительна одинакова. И наоборот существует зависимость от количества гранул, из которых состоит наночастица. Как видно из рис.5 влияние сложной кристаллической структуры на квазистатические петли гистерезиса наночастиц магнетита существенно, в то время как влияние поликристалличности на стационарные свойства ансамбля незначительно.

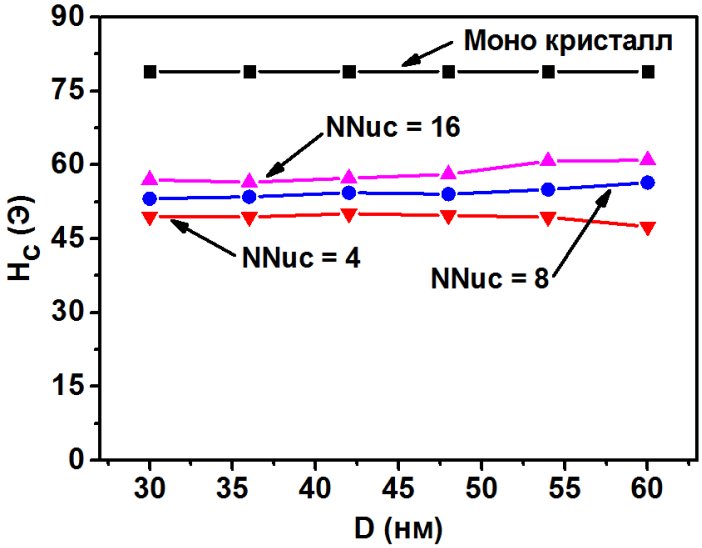


Рис.5 Зависимость коэрцитивной силы ансамбля наночастиц магнетита от диаметра частиц, при различном количестве гранул в поликристаллических частицах.

Изучение влияния неоднородностей кристаллической структуры на квазистатические свойства частиц с кубической анизотропией, таких как магнито- мягкие частицы магнетит очень важно. Поэтому влияние поликристаличности следует учитывать при определении магнитных параметров вещества по экспериментальным данным [6-13].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pankhurst Q.A., Thanh N.K.T., Jones S.K., Dobson J., Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine // Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42, 224001.
2. Périgo E.A., Hemery G., Sandre O., Ortega D., Garaio E., Plazaola F., Teran F.J., Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia // Applied Physics Reviews 2, 2015, 041302.
3. Silva A.K.A., Espinosa A., Kolosnjaj-Tabi J., Wilhelm C., Gazeau F., Iron Oxides: From Nature to Applications // Ed. D. Faivre, Wiley-VCH Verlag, 2016, pp 425 – 471.
4. Wang Z.L., Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies // J. Phys. Chem. B, 2000, 104 (6), pp 1153–1175.
5. Marks L.D., Experimental studies of small particle structures // Reports on Progress in Physics, 1994, 57, pp 603-649.
6. Unni M., Uhl A.M., Savliwala S., Savitzky B.H., Dhavalikar R., Garraud N., Arnold D.P., Kourkoutis L.F., Andrew J.S., Rinaldi C., Thermal Decomposition Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Diminished Magnetic Dead Layer by Controlled Addition of Oxygen // ACS Nano, 2017, 11(2), pp 2284-2303.
7. Luigjes B., Woudenberg S.M.C., R. de Groot, Meeldijk J.D., Torres Galvis H.M., K.P. de Jong, Philipse A.P., Erné B.H., Diverging geometric and magnetic size distributions of iron oxide nanocrystals // J Phys. Chem. C, 2011, 115, pp 14598-14605.
8. Levy M., Quarta A., Espinosa A., Figuerola A., Wilhelm C., García-Hernandez M., Genovese A., Falqui A., Alloyeau D., Buonsanti R., Cozzoli P.D., García M.A., Gazeau F., Pellegrino T., Correlating Magneto-Structural Properties to Hyperthermia Performance of Highly Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles Prepared by a Seeded-Growth Route // Chem. Mater., 2011, 23 (18), pp 4170–4180.
9. Lak A., Kraken M., Ludwig F., Kornowski A., Eberbeck D., Sievers S., Litterst F.J., Weller H., Schilling M., Size dependent structural and magnetic properties of FeO–Fe_3O_4 nanoparticles // Nanoscale, 2013, 5, pp 12286-12295.
10. Baaziz W., Pichon B.P., Fleutot S., Liu Y., Lefevre C., Greneche J.-M., Toumi M., Mhiri T., Begin-Colin S., Magnetic

Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosized-Dependent Composition, Defects, and Spin Canting // J. Phys. Chem. C, 2014, 118(7), pp 3795−3810.
11. J. van Rijssel, Kuipers B.W.M., Erné B.H., Bimodal distribution of the magnetic dipole moment in nanoparticles with a monomodal distribution of the physical size // J. Magn. Magn. Mater., 2015, 380, pp 325-329.
12. Lartigue L., Hugounenq P., Alloyeau D., Clarke S.P., Lévy M., Bacri J.-C., Bazzi R., Brougham D. F., Wilhelm C., Gazeau F., Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents // ACS Nano, 2012, 6(12), pp 10935−10949.
13. Blanco-Andujar C., Ortega D., Southern P., Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., High performance multi-core iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: microwave synthesis, and the role of core-to-core interactions // Nanoscale, 2015, 7, pp 1768 -1775.
14. Baumgartner J., Dey A., Bomans P.H.H., Coadou C.L., Fratzl P., Sommerdijk N.A.J.M., Faivre D., Nucleation and growth of magnetite from solution // Nature Mater, 2013, 12, pp 247-260.
15. Bautin V.A., Seferyan A.G., Nesmeyanov M.S., Usov N.A.., Properties of polycrystalline nanoparticles with uniaxial and cubic types of magnetic anisotropy of individual grains // J. Magn. Magn. Mater, 2015, Volume 460, pp 278-284.
16. Usov N.A., Peschany S.E., Theoretical hysteresis loops for single-domain particles with cubic anisotropy // J. Magn. Magn. Mater, 1997, Volume 174, Issue 3, pp 247-260.

ОБ ОСНОВНЫХ ФАКТОРАХ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НАНОКОМПОЗИТЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК

ON THE MAIN FACTORS DETERMINING THE TEMPERATURE OF THE PHASE TRANSITION IN A FERROELECTRIC-DIELECTRIC NANOCOMPOSITE

Нечаев В.Н.[1], Висковатых А.В.[2], Висковатых С.В.[1]
Nechaev V.N., Viskovatykh A.V and Viskovatykh S.V
[1] Россия, ВУНЦ ВВС «ВВА»
[2] Россия, Воронежский государственный технический университет, ostrogvisk@mail.ru

В последние годы интерес к композиционным функциональным наноразмерным материалам постоянно возрастает. Поскольку с одной стороны это открывает большие возможности для получения материалов со свойствами отсутствующими в «чистых» материалах и управления их макроскопическими свойствами, а с другой – позволяет раскрыть механизм формирования макроскопических характеристик композита в том случае, когда некоторые компоненты его имеют хотя бы один характерный размер не более $100\ nm$. Анализ многочисленных исследований показывает, что отсутствует полное понимание механизма формирования свойств композитов, основных факторов, определяющих макросвойства композиционных материалов, их связи с микроструктурой, а также методов расчета этих свойств.

В настоящей работе рассматривается матричный нанокомпозит сегнетоэлектрик-диэлектрик, представляющий собой связную однородную диэлектрическую компоненту (матрицу) в которую внедрены, для целенаправленного изменения диэлектрических свойств, сегнетонаночастицы (включения). Некоторые возможности экспериментальной реализации этой ситуации рассматриваются, например, в работах [1-3]. Микроструктура реальных композитов является стохастической: формы, размеры сегнетонаночастиц, а также их пространственное распределение случайны. Для нахождения отклика такой структуры на внешние воздействия необходимо учитывать взаимодействие случайно расположенных включений. Получающаяся многочастичная задача, как правило, сводится к одночастичной, находящейся в эффективном поле [4]. И, таким образом, решение

задачи об изолированном сегнетоэлектрическом включении в диэлектрической матрице имеет первостепенное значение. Определение основных факторов, влияющих на температуру фазового перехода нанокомпозита сегнетоэлектрик-диэлектрик, и создание целостной картины фазового перехода в нем, представляют собой цель данного сообщения. Преследуя эту цель, в сообщении приведены как новые результаты, так и некоторые факты из более ранних работ.

Как известно, фазовый переход второго рода происходит по механизму потери устойчивости, то в качестве подходящего математического аппарата, позволяющего единым образом исследовать различные факторы и минимизировать объем вычислительных процедур, выбраны задачи на собственные значения для уравнений в частных производных.

Пусть сегнетоэлектрическое включение в диэлектрической матрице представляет собой одноосный сегнетоэлектрик с сегнетоактивной осью параллельной координатной оси Oz. Система уравнений, описывающая состояние этой композитной системы, будет иметь следующий вид [5]:

$$-\kappa \cdot \Delta p - \lambda \cdot p + \beta \cdot p^3 = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}, \quad (1)$$

$$\Delta(\varepsilon_1 \varphi) = 4\pi \frac{\partial p}{\partial z}, \quad (2)$$

$$\Delta(\varepsilon_2 \varphi) = 0, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{n}} - \frac{p}{\delta}\right)\Big|_{\Gamma_1} = 0, \quad (4)$$

$$\varphi_1|_{\Gamma_1} = \varphi_2|_{\Gamma_1}, \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial \mathbf{n}}\Big|_{\Gamma_1} = \left(\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \mathbf{n}} - 4\pi \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}\right)\Big|_{\Gamma_1}, \quad (6)$$

$$\varphi|_{\Gamma} = 0. \quad (7)$$

Обозначения: $p = P_{\mathrm{z}} = \{0,0,P_z\}$ - z-вая компонента вектора поляризации $\mathbf{P}$, играющая роль параметра порядка при фазовом переходе; φ - электрический потенциал диэлектрическая проницаемость; α, β - коэффициенты в разложении Ландау термодинамического потенциала сегнетоэлектрического кристалла; $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$, T_C – температура фазового перехода бесконечного сегнетоэлектрика, κ - корреляционная постоянная, Γ_1 - граница между сегнетоэлектриком и матрицей, Γ - внешняя граница представительской ячейки, δ – длина экстраполяции, $\mathbf{n}$ - единичный вектор внешней нормали к поверхности Γ_1. Здесь и далее индекс 1 использован для обозначения сегнетоэлектрической области, 2 - для области диэлектрика.

Поставленную задачу (1) - (6) рассматриваем как задачу на собственные значения относительно λ. Решая ее, получаем набор собственных функций $\{p_n\}$ и собственных значений $\{\lambda_n\}$. Первое собственное значение параметра порядка λ_0 определяет температуру фазового перехода рассматриваемой системы сегнетоэлектрик-диэлектрик:

$$T_0 = T_C - \frac{\lambda_0}{\alpha_0}. \quad (7)$$

Пусть сегнетоэлектрическое включение имеет форму эллипсоида вращения, большая полуось b которого расположена вдоль оси Oz, две другие, размером a, расположены вдоль координатных осей Ox, Oy. Все расчеты выполнены численно в пакете прикладных программ Comsol Multyphisics для сегнетоэлектрической частицы из триглицинсульфата ($T_C = 322K$, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $\beta = 8 \cdot 10^{-10} units\ ESU$, $\varepsilon_1 = 1$),

находящейся в диэлектрической матрице оксида кремния ($\varepsilon_2 = 4$) размером $800\times400\times400nm$ (больший размер вдоль Oz.) Форма частицы, характеризуется коэффициентом вытянутости $\tau = b/a$.

Рассмотрим последовательно влияние отдельных факторов, оказывающих влияние на сдвиг температуры фазового перехода системы сегнетоэлектрик-диэлектрик.

1. Влияние электростатических деполяризующих полей. Данный эффект можно проследить, решив укороченную задачу (1), (2), (4) без их учета и сравнить результаты с решением задачи (1)-(7). Показано, что электростатическое деполяризующее поле приводит к снижению температуры фазового перехода T_0, тем самым сужает область существования сегнетофазы (рис.1). Изменение T_0 сильно зависит от формы сегнетоэлектрического включения и его размеров. Частично результаты приведены в работах [6,7],

2. Влияние величины экстраполяционной длины и ее знака. Если $\delta > 0$ (поверхность препятствует фазовому переходу в объеме), то при ее увеличении наблюдается монотонный рост температуры фазового перехода от некоторой температуры насыщения T_0^* (при $|\delta| < 10^{-10}\,cm$), зависящей от размеров и формы сегнетоэлектрического выделения, до T_C. Важно, что при любом значении δ : $T_0 < T_C$

В случае отрицательных δ (поверхность способствует фазовому переходу в объеме), наблюдается более сложная зависимость температуры ФП от абсолютного значения δ (рис.1).

3. Влияние размера сегнетоэлектрического выделения. В случае $\delta > 0$, зависимость смешения температуры $\Delta T_C = T_0 - T_C$ фазового перехода от размера: $|\Delta T_C| \sim l^{-2}$, где l – характерный размер сегнетонаночастицы [6-8]. Температура фазового перехода всегда смещается в область низких температур: $\Delta T_C < 0$ Если же $\delta < 0$, то $\Delta T_C > 0$ и с уменьшением размера частицы температура ФП увеличивается в интервале $10^{-6}\,cm \le |\delta| \le 10^{-4}\,cm$ (рис.2, 1а).

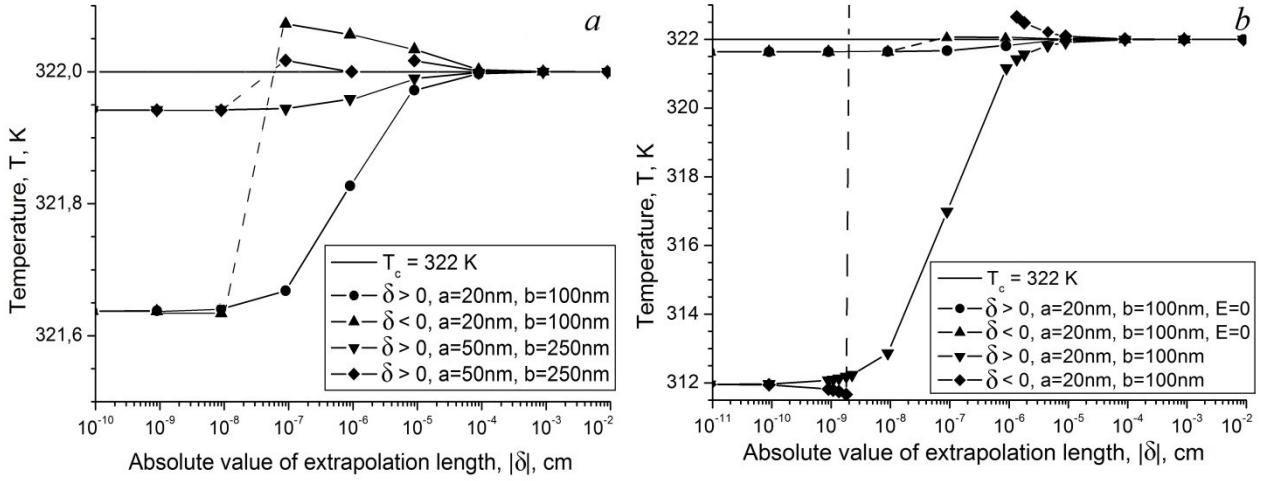


Рис.1 Зависимость температуры фазового перехода сегнетоактивного композита от длины экстраполяции δ без учета внутреннего деполяризующего электрического поля (а) и с его учетом (b).

4. Влияние экранирования деполяризующих полей. Связанные электрические заряды на поверхности сегнетоэлектрического выделения в той или иной мере экранируются. Учесть этот эффект можно накладывая граничное условие $\varphi = 0$ на поверхности эллипсоида софокусного с сегнетоэлектрическим включением и окружающего ее диэлектрическим слоем h. Толщина этого слоя h будет играть роль длины экранирования. На рис.3 показано влияние толщины h диэлектрической капсулы на температуру ФП сегнетокомпозита при $\delta = -9\cdot10^{-7}\,cm$ для случая $a = 10nm$ и $a = 20nm$ ($\tau = 5$).

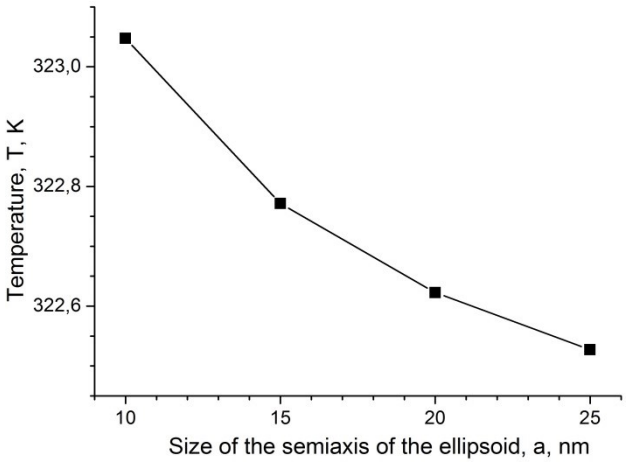


Рис.2 Зависимость температуры фазового перехода сегнетоактивного композита от размера сегнетовключения при $\delta = -9 \cdot 10^{-7}\, cm$ *(*$\tau = 5$*).*

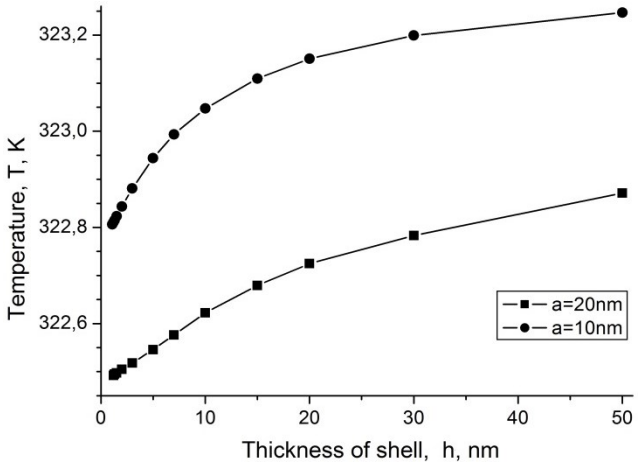


Рис.3 Зависимость температуры фазового перехода сегнетоактивного композита от толщины h *диэлектрической оболочки при* $\delta = -9 \cdot 10^{-7}\, cm$ *(*$\tau = 5$*).*

5. Влияние формы сегнетоэлектрической частицы. Зависимость температуры фазового перехода от формы сегнетоэлектрического включения непосредственно связана с влиянием электрических деполяризующих полей, речь о которых шла выше. Для более вытянутой сегнетоэлектрической частицы влияние деполяризующего поля мало, поэтому температура фазового перехода выше, чем для частиц с меньшим коэффициентом τ (рис.4). Показано, что для сегнетоэлектрических композитных наноструктур, характеризующихся длиной экстраполяции $|\delta| \approx -4.5 \cdot 10^{-6}\, cm$ зависимость температуры фазового перехода от формы очень слабая. При этом показанная выше зависимость знака ΔT_C от знака длины экстраполяции δ сохраняется.

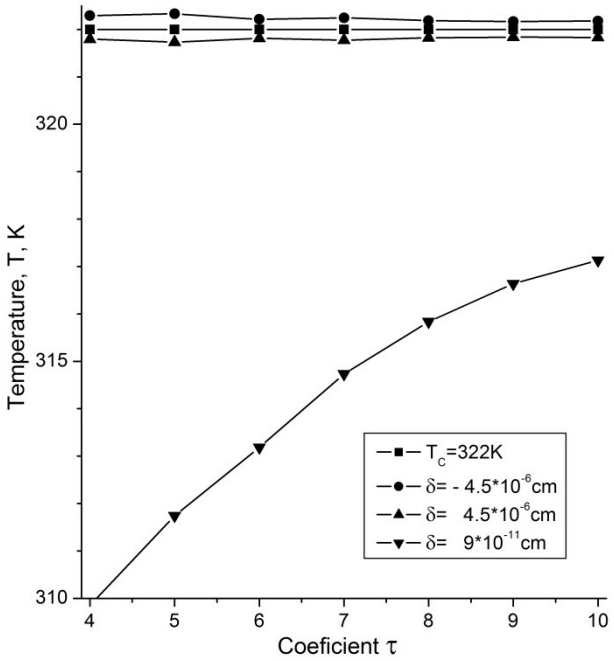


Рис.4 Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрической матричной наноструктуры от формы сегнетоэлектрических включений при различных значениях коэффициента δ *.*

Некоторые оценки влияния взаимодействия сегнетоэлектрических включений на интегральные свойства композита приведены в работе [6]. Развитие этих представлений предполагается в настоящей работе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Korotkov, L. Electrical Conductivity of $NANO_2$ Confined within Porous Glass / L.Korotkov, V.Dvornikov, M.Vlasenko, T.Korotkova, A.Naberezhnov and Ewa Rysiakiewicz-Pasek // Ferroelectrics. – 2013. – V. 444. - №1 – P.100-106
2. Караева, О.А. Диэлектрические свойства композитов на основе дигидрофосфата калия и дигидрофосфата аммония внедренных в пористые матрицы / О.А.Караева, Л.Н.Коротков, В.А.Тарнавич, А.А.Набережнов, Ewa Rysiakiewicz-Pasek // Вестник воронежского государственного технического университета. – 2009. - т.5. - №5 - С.205-208.
3. Голицына, О.М. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов / О.М.Голицына, С.Н.Дрождин, В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых, В.М.Кашкаров, А.Е.Гриднев, В.В.Чернышев // ФТТ. - 2013. – т.55. - №3. - с.479-484.
4. Балагуров, Б.Я. Электрофизические свойства композитов / Б.Я.Балагуров. – М: Editorial URSS, 2015. – 752с.
5. Нечаев, В.Н. Нелинейная задача на собственные значения в теории фазовых переходов в наноразмерных частицах / В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых, С.В.Висковатых // Сбор. тр. X междун. конф. «ПМТУКТ-2017» (Воронеж, 18-24 сентября 2017г.). С.271-274.
6. Нечаев, В.Н. Влияние взаимодействия сегнетоэлектрических включений на диэлектрические свойства композитов диэлектрик-сегнетоэлектрик / В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых // Физико-математическое моделирование систем: матер. VII междун. семинара. - Воронеж: ГОУ ВПО «ВГТУ». 2011. - ч.3. - с.15-20.
7. Нечаев, В.Н. Об обобщенной восприимчивости нанокомпозитных систем сегнетоэлектрик–диэлектрик / В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых // Изв. РАН. Сер. физ. - 2011. - т.75. - №10. - с.1463-1465.
8. Нечаев, В.Н. О параметрах, определяющих особенности фазовых переходов в композиционных материалах / В.Н.Нечаев, А.В.Шуба, А.В.Висковатых // Известия вузов. Физика. - 2015. - т.58. - №5. - с.114–118.
9. Нечаев, В.Н. Моделирование диэлектрических свойств нанокомпозитных систем сегнетоэлектрик–диэлектрик / В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых // Вестник ВГТУ. - 2011. - т.7. - №12.1. - с.54-57.
10. Нечаев, В.Н. Неоднородные поляризованные состояния в сегнетоэлектрических включениях в нанокомпозите сегнетоэлектрик-диэлектрик / В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых // Известия вузов. Физика. - 2018. - т.61. - №2. - с.12-18
11. Нечаев, В.Н. О механизме повышения температуры фазового перехода в сегнетоактивных нанокомпозитах / В.Н.Нечаев, А.В.Висковатых // ФТТ. - 2016. - т.58. - №12. - с.2377-2379.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ
ABOUT FEATURES OF THE PHASE TRANSITION IN A THIN FERROELECTRIC FILM

Нечаев В.Н, Шуба А.В.
Nechaev V.N., Shuba A.V.
Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Согласно классическим представлениям [1], фазовый переход второго рода происходит по механизму потери термодинамической устойчивости высокотемпературной фазы: при достижении температуры фазового перехода сразу во всем материале появляется однородная упорядоченная фаза. В сегнетоэлектриках [2], ферромагнетиках [3] однородная упорядоченная фаза не отвечает минимуму свободной энергии и происходит разбиение ее на домены. Перестройка доменной структуры при дальнейшем понижении температуры сопровождается релаксационными явлениями [4]. Отмеченные ситуации типичны для случаев, когда фазовый переход в материале сопровождается возникновением дальнодействующих полей. В этих же материалах при определенных условиях возможно образование неоднородных «доменоподобных» состояний. Впервые на это было обращено внимание, насколько известно авторам, в работе [5], где показано, что фазовый переход на поверхности полуограниченного образца при наличии линейной стрикционной связи параметра порядка с деформациями происходит в пространственно-модулированное неоднородное состояние с конечным волновым вектором, зависящим от свойств материала в объеме и на поверхности. В работе [6] указано, что в тонкой сегнетоэлектрической (СЭ) пленке фазовому переходу в однородное состояние также предшествует появление пространственно-модулированного состояния. Использование термина «доменоподобное» состояние для характеристики неоднородного состояния связано с тем, что в отличие от обычной доменной структуры в этом случае нет четких границ разделяющих полярные состояния. Существование неоднородного состояния в ограниченной температурной области вблизи точки Кюри, а также его поведение во внешнем поле, сопряженном параметру порядка, больше напоминает свойства несоразмерных фаз в СЭ [7], чем известных доменных структур.

В настоящем сообщении показано, что в достаточно тонких СЭ пленках фазовый переход происходит в неоднородное состояние, которое с уменьшением температуры эволюционирует к однородному, что связано со сложным балансом различных вкладов в свободную энергию: энергии электростатического поля, энергии неоднородности, поверхностной энергии, энергии упорядочения, зависящим от толщины пленки и от близости к температуре фазового перехода. Целью работы является установление температурной области существования неоднородных состояний и их температурной эволюции при фазовом переходе второго рода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую как функции толщины пленки с учетом свойств ее поверхности. В отличие от работ [4, 5] использующих различные приближения для учета электростатических деполяризующих или магнитостатических размагничивающих полей, здесь расчет выполняется аналитически без каких-либо допущений вплоть до итоговых формул, которые анализируются численно.

Рассмотрим тонкую пленку одноосного сегнетоэлектрика толщиной l с сегнетоактивной осью, перпендикулярной плоскости пленки. Свободную энергию пленки для этого случая запишем в виде [8]:

$$F = \int_V \left(\frac{\alpha}{2}\vec{P}^2 + \frac{\beta}{4}\vec{P}^4 + \frac{\kappa}{2}(\nabla P)^2 - \vec{E}\cdot\vec{P}\right)dV - \int_{V_\infty}\frac{\varepsilon}{8\pi}\vec{E}^2 dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2}\vec{P}^2 dS, \qquad (1)$$

где $\vec{P} = P(x,y,z)\vec{e}$ – вектор поляризации, $\vec{e}(0,0,1)$ – орт, направленный перпендикулярно плоскости пленки вдоль оси $0z$; $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$ и β – коэффициенты разложения Ландау свободной энергии по степеням параметра порядка P вблизи точки фазового перехода второго рода, T_C – температура фазового перехода неограниченного химически однородного образца; $\kappa \approx c^2$ – корреляционная постоянная, c – параметр кристаллической решётки; $\vec{E}$ – вектор напряженности электростатического поля, индуцируемый изменением поляризации пленки; ε – вклад в диэлектрическую проницаемость (преимущественно электронный), не

учитываемый с помощью параметра порядка; α_s – коэффициент при наинизшей, отличной от нуля степени параметра порядка в разложении поверхностной энергии. В первом слагаемом выражения (1) интегрирование ведется по объему V сегнетоэлектрической пленки, во втором – по всему пространству, окружающему пленку, включая и ее саму, в третьем – по поверхности пленки S.

Переходя в функционале (1) к независимым функциям – поляризации $\vec{P}(\vec{r})$ и электрическому потенциалу $\varphi(\vec{r})$, согласно соотношению $\vec{E} = -\nabla\varphi$, и далее варьируя их форму [9], получим замкнутую связанную систему уравнений:

– для области, занятой сегнетоэлектрической пленкой,

$$\begin{cases} -\kappa\Delta P - \alpha P + \beta P^3 = -\frac{\partial \varphi_i}{\partial z}, \\ \varepsilon\Delta\varphi_i = 4\pi\frac{\partial P}{\partial z}; \end{cases} \tag{2}$$

– для области вне пленки

$$\Delta\varphi_e = 0 \tag{3}$$

и граничные условия к ним

$$\kappa\frac{\partial P}{\partial z} \mp \alpha_S P\Big|_{z=0,l} = 0; \tag{4}$$

$$\varphi_i|_{z=0,l} = \varphi_e|_{z=0,l}; \tag{5}$$

$$\varepsilon\frac{\partial\varphi_i}{\partial z} - 4\pi P\Big|_{z=0,l} = \varepsilon_e\frac{\partial\varphi_e}{\partial z}\Big|_{z=0,l}; \tag{6}$$

$$\varphi_e|_{z=\pm L} = 0. \tag{7}$$

В формулах (2) – (7) φ_i, φ_e и $\varepsilon, \varepsilon_e$ соответственно, обозначают электрический потенциал и диэлектрическую проницаемость внутри и вне сегнетоэлектрической пленки. Наличие в материале свободных носителей зарядов может приводить к экранированию электрических полей. Этот эффект может быть учтен через граничные условия (7), задаваемые на поверхности, окружающей сегнетоэлектрическую пленку. Расстояние $L - l$ при этом будет играть роль характерной длины экранирования.

Учитывая, что фазовый переход второго рода происходит по механизму потери устойчивости параэлектрической фазы, для определения его температуры достаточно найти точку появления ненулевого решения краевой задачи (2) – (7) в линеаризованном варианте – без слагаемого βP^3 в первом уравнении системы (2). Симметрия поставленной задачи делает возможным использование Фурье-преобразования по переменным x, y для нахождения неизвестных функций $P(x, y, z)$ и $\varphi(x, y, z)$. Уравнения для определения Фурье-трансформант $\tilde{P}(k_x, k_y, z)$ и $\tilde{\varphi}(k_x, k_y, z)$ имеют вид

$$\begin{cases} -\kappa\frac{\partial^2\tilde{P}}{\partial z^2} + (\alpha - k_\perp^2\kappa)\tilde{P} = -\frac{\partial\tilde{\varphi}_i}{\partial z}, \\ \frac{\partial^2\tilde{\varphi}_i}{\partial z^2} = k_\perp^2\tilde{\varphi}_i + \frac{4\pi}{\varepsilon}\frac{\partial\tilde{P}}{\partial z}; \end{cases} \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2\tilde{\varphi}_e}{\partial z^2} = k_\perp^2\tilde{\varphi}_e, \tag{9}$$

где $k_\perp^2 = k_x^2 + k_y^2$. Решение уравнений (8), (9) должно удовлетворять дополнительным условиям, вытекающим из граничных условий (4) – (7) исходной задачи. Естественные предположения о симметричном относительно середины пленки распределении поляризации $P(x, y, z) = P(x, y, l - z)$ и об антисимметричном распределении электрического потенциала $\varphi(x, y, z) = -\varphi(x, y, l - z)$ позволяют несколько упростить граничные условия:

$$\kappa\frac{\partial\tilde{P}}{\partial z} - \alpha_S\tilde{P}\Big|_{z=0} = 0; \tag{10}$$

$$\tilde{\varphi}_i|_{z=0} = \tilde{\varphi}_e|_{z=0}; \tag{11}$$

$$\varepsilon\frac{\partial\tilde{\varphi}_i}{\partial z} - 4\pi\tilde{P}\Big|_{z=0,l} = \varepsilon_e\frac{\partial\tilde{\varphi}_e}{\partial z}\Big|_{z=0}; \tag{12}$$

$$\tilde{\varphi}_i\big|_{z=\frac{l}{2}} = 0; \quad (13)$$

$$\frac{\partial \tilde{P}}{\partial z}\Big|_{z=\frac{l}{2}} = 0; \quad (14)$$

$$\varphi_e|_{z=-L} = 0 \quad (15)$$

и искать решение не на всей числовой прямой, а только на полуоси $(-\infty, l/2)$.

Систему уравнений (8) удобно решить, сводя ее к одному дифференциальному уравнению более высокого порядка, например, путем исключения из нее неизвестной $\tilde{\varphi}_i(k_x, k_y, z)$. Действительно, дифференцируя первое уравнение и подставляя в него $\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_i}{\partial z^2}$ из второго уравнения системы (8), будем иметь

$$\kappa \frac{\partial^3 \tilde{P}}{\partial z^3} + \left(\alpha - k_\perp^2 \kappa - \frac{4\pi}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \tilde{P}}{\partial z} = k_\perp^2 \tilde{\varphi}_i \quad (16)$$

Далее дифференцируя уравнение (16) и подставляя в него $\frac{\partial \tilde{\varphi}_i}{\partial z}$ из первого уравнения системы (8), получаем искомое уравнение

$$\kappa \frac{\partial^4 \tilde{P}}{\partial z^4} + \left(\alpha - 2k_\perp^2 \kappa - \frac{4\pi}{\varepsilon}\right) \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial z^2} - k_\perp^2 (\alpha - k_\perp^2 \kappa) \tilde{P} = 0. \quad (17)$$

Решение уравнения (17) имеет вид

$$\tilde{P}(k_\perp, z) = C_1 e^{\lambda_1 z} + C_2 e^{\lambda_2 z} + C_3 e^{-\lambda_1 z} + C_4 e^{-\lambda_2 z}, \quad (18)$$

где C_1 , C_2, C_3, C_4 – произвольные постоянные, определяемые из условий (10) – (14), $\pm\lambda_1, \pm\lambda_2$ – корни характеристического уравнения

$$\kappa\lambda^4 + \left(\alpha - 2k_\perp^2 \kappa - \frac{4\pi}{\varepsilon}\right) \lambda^2 - k_\perp^2 (\alpha - k_\perp^2 \kappa) = 0. \quad (19)$$

Далее из соотношения (16) находим Фурье-трансформанту $\tilde{\varphi}_i(k_\perp, z)$:

$$\tilde{\varphi}_i(k_\perp, z) = C_1 (a\lambda_1^2 + b)\lambda_1 e^{\lambda_1 z} + C_2 (a\lambda_2^2 + b)\lambda_2 e^{\lambda_2 z} - \\ - C_3 (a\lambda_1^2 + b)\lambda_1 e^{-\lambda_1 z} - C_4 (a\lambda_2^2 + b)\lambda_2 e^{-\lambda_2 z}, \quad (20)$$

где $a = \frac{\kappa}{k_\perp^2}$; $b = \left(\alpha - \frac{4\pi}{\varepsilon}\right)/k_\perp^2 - \kappa$.

Используя дополнительные условия (10) – (14), составляем систему из пяти однородных алгебраических уравнений для определения неизвестных констант интегрирования C_1 , C_2, C_3, C_4, C_5. Она будет иметь ненулевые решения только в том случае, когда ее определитель равен нулю. Равенство нулю определителя $\Delta(T, k_\perp, l, \varepsilon, \varepsilon_e, \alpha_s)$ представляет собой неявную зависимость температуры фазового перехода T_f от параметров сегнетоэлектрической пленки $l, \varepsilon, \varepsilon_e, \alpha_s$ и от волнового вектора $k_\perp$, характеризующего неоднородное поляризованное состояние, раскрыть которую реально только численными методами. Зависимость температуры фазового перехода T_f от нормированного волнового вектора $k_\perp \cdot \sqrt{\kappa}$, задающего пространственную модуляцию полярной фазы для разных толщин пленки, показана на рис. 1. При построении графиков использовались параметры триглицинсульфата (ТГС): $T_C = 322\ K, \alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}\ K^{-1}$ [10].

Из рис. 1 видно, что в достаточно тонких пленках, толщиной $l < 10\sqrt{\kappa}$ фазовый переход осуществляется однородно по всему объему пленки: функции $T = T_f(k_\perp)$ имеют максимум в точке с волновым вектором $k_\perp = 0$ и далее монотонно убывают с ростом $k_\perp$. Если же толщина пленки $l \geq 10\sqrt{\kappa}$, то фазовый переход происходит в пространственно-модулированное неоднородное состояние с ненулевым волновым вектором $k_\perp$.

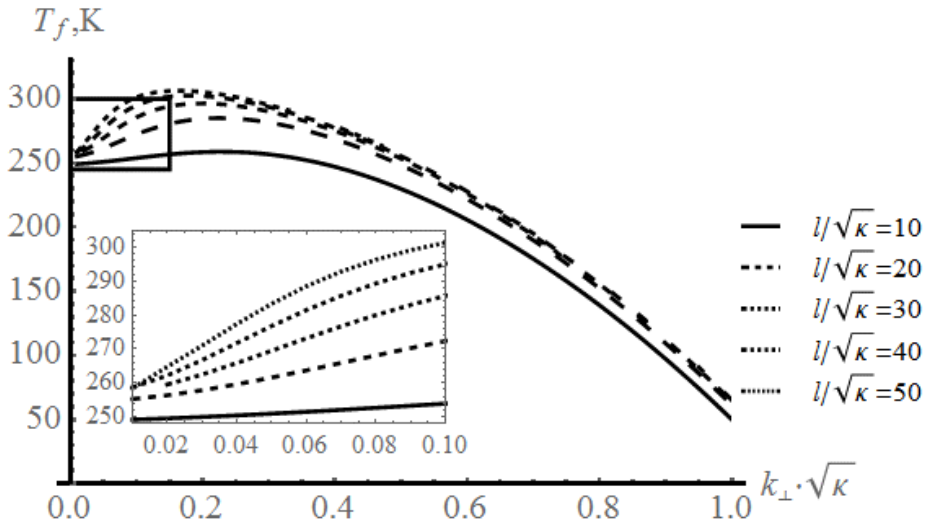


Рис. 1 Зависимость температуры T_f фазового перехода от нормированного волнового вектора $k_\perp \cdot \sqrt{\kappa}$ при разных нормированных толщинах $l/\sqrt{\kappa}$ пленки ТГС для параметра $\alpha_s = 0.25\sqrt{\kappa}$.

Реальная температура фазового перехода T_{fh} и волновой вектор статической волны поляризации $k_\perp$, возникающей при фазовом переходе, соответствуют точке максимума $T_{fh} = T_f^{(\max)}$ на зависимости $\mathrm{T} = \mathrm{T_f}(\mathrm{k_\perp})$ (рис. 1). Данная температура как функция толщины пленки приведена на рис. 2.

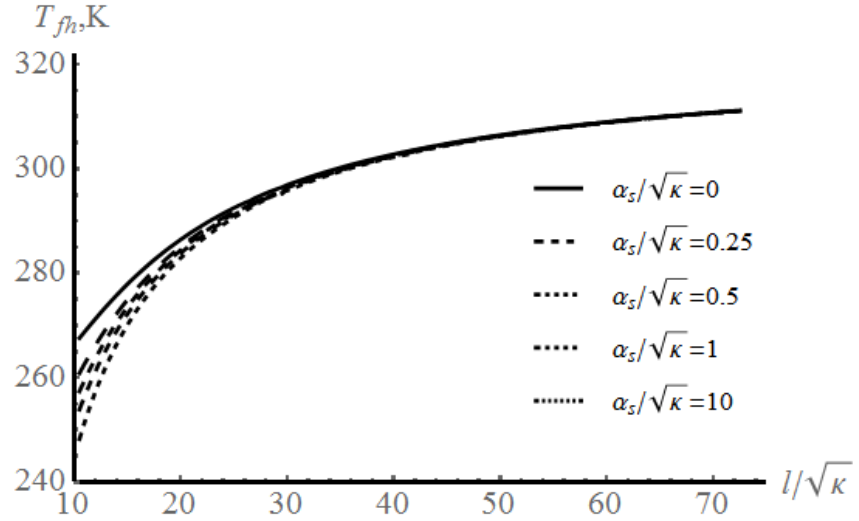


Рис. 2 Зависимость температуры T_{fh} фазового перехода в неоднородное состояние от нормированной толщины $l/\sqrt{\kappa}$ пленки ТГС при разных параметрах α_s.

Из рис. 2 видно, что, с ростом толщины пленки l температура фазового перехода $T_{fh}(l)$ возрастает и стремится к температуре Кюри T_C объемного материала: $\lim_{l\to\infty} T_{fh} = \lim_{l\to\infty} T_f = T_C$. Кривая, описывающая зависимость $T = T_{fh}(l)$, зажата между линиями $T = T_f(l)$ и $T = T_C$, являющимися ее асимптотами. Рост функции $T = T_{fh}(l)$ с увеличением толщины пленки l объясняется уменьшением относительных вкладов корреляционной и поверхностной составляющих по сравнению с другими вкладами в свободную энергию (1). Снижение температуры T_{fh} с ростом параметра α_s естественно связать с ростом положительной поверхностной энергии. Зависимость $T = T_{fh}(\alpha_s)$ также можно проследить на рис. 2: с ростом параметра α_s температура фазового перехода в неоднородное состояние уменьшается, что, естественно, поскольку в этом случае поверхность работает как фактор, препятствующий фазовому переходу.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лифшиц И.М. О кинетике упорядочения при фазовых переходах второго рода // ЖЭТФ, 1962, том 42. Вып. 5. С. 1354-1359.
2. Nechaev V.N., Shuba A.V. Domain structure of thin ferroelectric–ferroelastic films // Ferroelectrics, 2004, V. 307. P. 53-58.
3. Гуляев Ю.В., Зильберман П.Е, Эллиотт Р.Дж., Эпштейн Э.М. Магнитостатическая энергия и полосовая доменная структура в ферромагнитной пластине конечной ширины с параллельной анизотропией // ФТТ, 2002, том 44. Вып. 6, С. 1064–.1069
4. Гриднев С.А.,Даринский Б.М.,Нечаев В.Н. Механизм низкочастотных диэлектрических потерь вблизи точек фазовых переходов 2-го рода // ФТТ, 1981, том 23. Вып. 8. С. 2474–2477.
5. Андреев А.Ф. Стрикционные сверхструктуры в двумерных фазовых переходах // Письма в ЖЭТФ, 1980, том 32. Вып. 11, С.654–656.
6. Нечаев В.Н., Шуба А.В. Об экстремальных свойствах функционала свободной энергии для тонких пленок со структурным фазовым переходом // Сб. тр. X Междунар. конф. «ПМТУКТ–2017»: Современные методы прикладной математики, теории управления и компьютерных технологий / под ред. И.Л. Батаронова, А.П. Жабко, В.В. Провоторова. Научная книга, Воронеж (2017). С. 275–279.
7. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука. Физматлит. 1995. 304 с
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит. 2005. 656 с.
9. Nechaev V.N., Shuba A.V. Size effects in a thin ferroelastic rod // Ferroelectrics, 2016, V. 501. P. 32–38.
10. Смоленский Г.А., Боков ВА., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л.: Наука, 1971. 476 с.

ФАЗОПОДОБНЫЕ НАНОСЕГРЕГАЦИИ НА ДИСЛОКАЦИЯХ И ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН И ФАЗ В РЯДЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ВЛИЯНИЕ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Nechaev Yu.S.

Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», yuri1939@inbox.ru

При изучении и решении актуальных проблем физического материаловедения, в частности, в плане создания и/или оптимизации новых материалов и наноматериалов, а также перспективных технологий и нанотехнологий, представляется целесообразным и наиболее эффективным и экономичным использовать методы термодинамического анализа [1-4] применительно к большому массиву опубликованных экспериментальных и теоретических данных по рассматриваемой проблеме. К таким методам относятся метод химических потенциалов, метод круговых процессов, методы формальной и диффузионной кинетики (в линейном приближении термодинамики необратимых процессов), методы термодинамического описания поверхностных явлений, а также элементы (методы) статистической термодинамики [1-4].

Аналитические результаты, полученные посредством термодинамического анализа соответствующих данных, во многих случаях имеют характер «опосредованного» эксперимента и позволяют получать новое знание, что показано, например, в работах [5-21]. Такое знание способствует раскрытию атомного механизма (физики) изучаемого процесса, в частности, посредством сопоставления получаемых термодинамических и кинетических характеристик с теоретическими результатами исследований («из первых принципов» и/или др.), а также с результатами независимых экспериментальных исследований.

Методы термодинамического анализа были применены автором представленных тезисов доклада в различных областях физического материаловедения (работы 1990 - 2018 г.г., цитируемые на сайте www.scopus.com.scopeesprx.elsevier. com/results (Scopus – Results: AU-ID("Nechaev,Yu.S."7005536791)). Методы термодинамического анализа были им применены также при рассмотрении и оценке (в качестве члена диссертационного совета Д 217.035.01 при ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина») научных результатов многих кандидатских и докторских диссертаций 2013-2017 г.г. (см. сайт www.chermet.net).

Следует отметить, что эти методы (в таком, главным образом, классическом плане) сравнительно мало использовались российскими и зарубежными исследователями в 1990-2018 г.г. Это может быть связано с кажущейся простотой таких методов (по сравнению с широко применяемыми современными теоретическими методами) и недостаточным пониманием многими исследователями глубины и возможностей методов термодинамического анализа.

В этой связи отметим, что в часто цитируемых работах П. Кедзиерзавски (P. Kedzierzawski, in "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", Eds. R.A. Oriani, J.P. Hirth, M. Smialowski (Park Ridge, N.J.: Noyes Publ.)) и Р. Кирххейма (R. Kirchheim, Progr. in Mater. Sc., 32 (1988)) использовали неадекватное выражение для химического потенциала водорода в решетке металла, что является нарушением второго закона термодинамики; это детально обсуждается в аналитическом обзоре [5].

Отметим также, что даже в хорошо известной монографии Р.А. Свелина [3] по термодинамике твердого состояния во втором издании можно обнаружить нарушения второго закона термодинамики, которые отсутствуют в третьем издании монографии.

В этой же связи представляется целесообразным процитировать несколько строк из предисловия Н.Г. Рябцева и В.П. Маширева к русскому переводу третьего издания монографии [3]: «У термодинамики нет границ с другими науками. Она – их основание. Грандиозное здание науки и техники опирается на мощный фундамент – три закона термодинамики, определяющие как количество и качество энергии, так и причинность и направленность ее изменений».

Ниже приведены некоторые актуальные проблемы и возможные совместные проекты из изучения.

ПРОЕКТ 1: «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АНОМАЛИЙ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ, ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ»

Предлагаемый проект (задел [5-12]) посвящен дальнейшему развитию, в свете современных данных трехмерной атомно-зондовой томографии и полевой ионной микроскопии, термодинамических теорий (ТТ) малоизученных (в теоретическом плане) аномалий структурных дефектов, диффузионных процессов и физических свойств в конструкционных металлических материалах и наноматериалах. Проект направлен на дальнейшее развитие физики дефектов решетки и фундаментальных основ для разработок новых конструкционных материалов, наноматериалов и покрытий, в частности, для «конструирования» оптимальных состояний дислокаций, границ зерен и фаз. В задачи исследования входят:

1. Физика (ТТ) двух состояний бора (отдельные атомы бора и ковалентные комплексы типа Fe_3B) в интерметаллиде FeAl, а также аномалий наносегрегаций бора на дислокациях, дефектах упаковки и антифазовых границах в FeAl.

2. ТТ боридоподобных наносегрегаций на границах зерен в Ni сплавах и на межфазных границах в трубных сталях Х120.

3. ТТ образования коваленнтных комплексов из атомов Fe, C и октаэдрических вакансий в решетках аустенита, феррита и мартенсита; ТТ их взаимодействия с дислокациями и границами зерен и фаз.

4. ТТ карбидоподобных наносегрегаций на дислокациях и границах зерен и фаз в Fe и сталях и их влияния на диффузионные процессы и механические свойства.

5. ТТ «дислокационного» растворения цементита в деформируемых мартенситных и перлитных сталях.

6. ТТ карбогидридоподобных наносегрегаций на дислокациях и границах зерен и фаз в сталях, их роль в водородном растрескивании и стресс-коррозионном разрушении трубных сталей.

7. ТТ интерметаллидоподобных наносегрегаций Fe и вакансий на дислокациях и границах зерен в Al в связи с диффузионным аномалиями; сопоставление с наносегрегациями Fe на дислокациях, границах зерен и фаз в Cu; развитие адекватных термодинамических моделей.

8. ТТ оксидоподобных наносегрегаций на субграницах и границах зерен в деформированном Mo и их влияния на формирование зоны затрудненной рекристаллизации; развитие ТТ внутреннег окисления металлов.

9. ТТ периодического образования жидкоподобного или аморфного состояний на границах зерен в деформируемых металлических материалах (Zn-Al, Ni и др.) и наноматериалах (Ti50Ni25Cu25 и др).

10. ТТ диффузионных аномалий при «смачивании» жидким металлом (Bi и др.) межзеренных областей в металлах (Cu и др.).

11. ТТ диффузионных и структурно-фазовых аномалий в металлических системах (Fe-W, Fe-Mn, Cr50Zr50 и др.) при высокоскоростном деформировании.

12. ТТ размерного эффекта ряда физических свойств наноматериалов (оксиды Fe и др.).

ПРОЕКТ 2: «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АМОРФИЗАЦИИ И НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ТЕПЛОВОМ И/ИЛИ ДЕФОРМАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ,

В СВЯЗИ С СОПУТСТВУЮЩИМИ АНОМАЛИЯМИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ »

Проект (задел [13, 14] и др.) направлен на развитие термодинамических теорий (моделей) процессов аморфизации и «нанокристаллизации» в металлических материалах при тепловом и/или деформационном воздействиях, в связи с сопутствующими аномалиями ряда физических свойств. При этом будет проведено термодинамическое изучение большого массива высоко цитируемых экспериментальных и теоретических данных и развиты термодинамические теории (модели) для следующих процессов:

1. Диффузионные процессы в нагреваемых металлических стеклах (аморфных сплавах) системы Pd-Cu-Ni-P, полученных закалкой из жидкого состояния, протекающие с аномально высокими значениями энергий активации (Q до 4.5 эВ) и предэкспоненциальных (энтропийных) факторов (D_0 до 10^{19} $см^2с^{-1}$) коэффициентов диффузии.

2. Диффузионные процессы аномальных изменений вязкости при нагреве и охлаждении аморфных сплавов системы Pd-Cu-Ni-P, полученных закалкой из жидкого состояния, в частности, проявление не Аррениусовской температурной зависимости вязкости в аморфном сплаве $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$.

3. Диффузионные процессы аномальных изменений теплоемкости (при нагреве и охлаждении материала) в аморфном сплаве $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ и аморфных сплавах системы Au-Cu-Ag-Pd-Si.

4. Процессы аномальных изменений длины образца в ряде нагреваемых аморфных сплавов ($Cu_{36}Zr_{48}Al_8Ag_8$ и др.).

5. Процессы проявления сверхпластичности (ньютонианского течения) в ряде металлических стекол ($Cu_{55}Zr_{30}Ti_{10}Co_5$ и др.).

6. Диффузионные процессы в ряде металлических стекол ($Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ и др.), протекающие с аномально низкими значениями энергий активации (Q до 0.5 эВ) и предэкспоненциальных факторов коэффициентов диффузии (D_0 до 10^{-11} $см^2с^{-1}$).

7. Процессы нанокристаллизации аморфных сплавов системы Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, Nd-Fe-B, а также аморфных сплавов на основе Al при деформационных воздействиях посредством интенсивной деформации кручением или прокатки.

8. Процессы аморфизации и нанокристаллизации в различных кристаллических сплавах системы Fe-Ni, Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, Nd-Fe-B и сплавах на основе Al, при интенсивной деформации кручением под высоким квазигидростатическом давлении (средняя скорость деформирования ~ 1 $с^{-1}$).

9. Процессы аморфизации, нанокристаллизации и образования метастабильных фаз в различных металлических материалах при механоактивировании, т.е. высокоскоростном (~ 10-10^3 c^{-1}) деформировании в высокоэнергетических шаровых мельницах.

10. Процессы структурно-фазовых изменений в сплавах состава TiNi (и др.) при высокоскоростном (~ 10^3-10^4 c^{-1}) деформационном воздействии посредством термоциклирования в диапазоне мартенситных превращений. Будут, в частности, изучены роль эффекта свехпластичности превращения и роль эффекта Курдюмова термоупругого равновесия фаз.

В проекте планируется особое внимание уделить развитию термодинамической теории открытия Кайбышева-Валиева (1988 г.), в свете которого предполагается осуществить более глубокое проникновение в физику изучаемых процессов аморфизации и «нанокристаллизации» в металлических материалах при тепловом и/или деформационном воздействиях, а также в физику сопутствующих аномалий ряда физических свойств.

В проекте планируется использовать (в качестве эффективного метода более глубокого проникновения в физику изучаемых процессов) конструктивную дискуссию и критическое обсуждение получаемых результатов с рядом выразивших свое согласие (в рамках Международной коллаборации) высоко цитируемых исследователей данной проблемы (в т.ч. Д.В. Лузгин (Япония) и С.В. Дивинский (Германия)).

ПРОЕКТ 3: «О ЖИДКОМ И АМОРФНОМ СОСТОЯНИЯХ В НАНО- И МИКРООБЛАСТЯХ В МЕТАЛЛАХ ПРИ И ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ»

В свете известной дискуссии между Я.И. Френкелем и Л.Д. Ландау об атомных механизмах перехода от дальнего к ближнему порядку в кристаллических материалах (см. [13]), современных данных трехмерной атомно-зондовой томографии и полевой ионной микроскопии и ряда других результатов рассматриваются некоторые физические аспекты структурно-фазовых изменений так называемых «неравновесных» границ зерен, образующихся при наноструктурировании металлических материалов посредством интенсивного «мегапластического» деформирования (ИМД), а также при сверхпластичном деформировании.

При помощи термодинамического анализа (опосредованный эксперимент) ряда наиболее цитируемых экспериментальных и теоретических данных проведено изучение (задел [13, 14] и др.) периодического («трехуровневого») изменения состояния границах зерен при сверхпластичном деформировании (Zn-Al и других сплавов). Рассматриваются изменения от «равновесного» состояния (I) с пренебрежимо низкой плотностью «захваченных» решеточных дислокаций к первому предельному «неравновесному» состоянию (II) с предельно высокой плотностью «захваченных» решеточных дислокаций, энергия которых близка к энергии плавления материала (диссипативный переход I⟶II (преобладающий прямой и существенный обратный процессы)), с последующим переходом к второму предельному «неравновесному» жидкоподобному состоянию (III) (фазовый переход первого рода II⟶III, типа плавления (прямой процесс)) и возвращению к исходному «равновесному» состоянию I (фазовый переход первого рода III⟶I, типа кристаллизации (прямой процесс)).

Такая модель соответствует одновременно как положениям теории Л.Д. Ландау о невозможности непрерывного перехода от дальнего к ближнему порядку в кристалле, так и положениям теории Я.И. Френкеля о возможности плавлении (или аморфизации) кристалла при низкой температуре посредством введения определенного количества решеточных дефектов.

Следует подчеркнуть, что для одновременного выполнения фундаментальных положений двух этих теорий необходимо рассматривать два предельных «неравновесных» состояния границ зерен, а не одно предельное «неравновесное» («высокоэнергетическое») состояние, как делают многие исследователи.

Кинетика данных переходов, очевидно, связана с проявлением различных аккомодационных процессов (механизмов), с ограниченной интенсивностью (потенциальной способностью или производительностью) аккомодации межзеренной структуры при «захвате» и/или «поглощении» границами зерен решеточных

дислокаций и вакансий. Это, в частности, может привести к часто наблюдаемой «зубчатости» (или «волнистости») границ, отвечающей экстенсивному пути «самоорганизации» структуры при деформировании материала.

Показана возможность «закалки» жидкоподобного состояния границ зерен в материале и проявления последующего влияния (в течение определенного времени) на свойства материала. Рассматриваются условия перехода к аморфному состоянию границ зерен в материале.

Модель трех стационарных локальных состояний позволяет количественно интерпретировать известные экспериментальные данные о высоких локальных напряжениях в областях границ зерен (из-за фазовых переходов), об аномальном бимодальном («нано-микро») распределении зерен по размерам и об аномалиях диффузии и межзеренного растрескивания в металлических материалах, подвергнутых ИМД.

Такая модель позволяет также интерпретировать известные экспериментальные данные о структуре и механических и физических свойствах ряда аморфных сплавов типа металл - металлоид, подвергнутых ИМД, и показывает возможность образования в таких сплавах жидкоподобных или аморфных микрообластей (в аномально широких полосах скольжения) и последующей «нанокристаллизации» этих областей.

Необходимы дальнейшие исследования (в рамках совместного проекта).

ПРОЕКТ 4: «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА И ФИЗИКА ИНТЕРКАЛЯЦИИ НАНОФАЗЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ В ГРАФЕНОВЫЕ И ГРАФИТОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ»

На основе подходов и результатов [15-21] (задел) рассматриваются экспериментальные доказательства и физика (термодинамика) интеркаляции нанофазы газообразного молекулярного водорода высокой плотности в поверхностные графеновые наноблистеры в эпитаксиальном графене и в пиролитическом графите, а также физика интеркаляции нанофазы твердого молекулярного водорода высокой плотности в графитовые нановолокна, применительно к проблеме компактного и эффективного хранения водорода «на борту автомобиля» и другим проблемам водородной энергетики. Сформулирован призыв к соответствующей Международной кооперации и/или совместному научному проекту [18].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Fermi. E. Thermodynamics: monograph / E.Fermi. – New Jersey: Prentice-Hall Publishing Co, 1937. - 157 p.
2. Кубо, Р. Термодинамика: монография / Р.Кубо. - Перев. с англ. - М.: Мир, 1970. - 304 с.
3. Свелин, Р.А.. Термодинамика твердого состояния: учебное пособие / Р.А.Свелин. - Перев. с англ. - М.: Металлургия, 1968. - 316 с.
4. Базаров, И.П. Термодинамика: учебное пособие / И.П.Базаров. - М.: Высшая школа, 1991. - 376 с.
5. Нечаев, Ю.С. Характеристики гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии / Ю.С.Нечаев // Успехи физических наук (УФН). – 2001. - Т. 171. - № 511. - С. 1251. (www.ufn.ru)
6. Нечаев, Ю.С. Распределение углерода в сталях / Ю.С.Нечаев // УФН. – 2011. Т. 181. - № 5. - С. 483.
7. Нечаев, Ю.С. Физические комплексные проблемы старения, охрупчивания и разрушения металлических материалов водородной энергетики и магистральных газопроводов / Ю.С.Нечаев // УФН. – 2008. Т. 178. - № 7. - С. 709. (www.ufn.ru)
8. Nechaev, Yu.S. On Specific Phase Transitions to the Compound-Like Impurity Nanosegregation Structures at Dislocations and GBs in Metals and their Influence on Diffusion-Assisted Processes / Yu.S.Nechaev // Solid State Phenomenon. – 2008. – V. 138. – P. 91.
9. Nechaev, Yu.S., Öchsner, A. Essay on Techniques & Physics of Some Diffusion-Controlled Processes in Materials: Relevance to Nanofabrication Applications / Yu.S.Nechaev, A.Öchsner // Defect and Diffusion Forum (DDF). – 2009. - Vols. 289-292. - P. 679. (online at http://www.scientific.net)
10. Nechaev, Yu.S. On the Physics of the Anomalous Characteristics of Fickian Diffusion of Fe and Other Transition-Element Impurities in Al at Elevated Temperatures / Yu.S.Nechaev // DDF. – 2006. – Vols. 251-252. – P. 111.

11. Nechaev, Yu.S. Some New Aspects of the Internal Oxidation of Metals / Yu.S.Nechaev // DDF. - 2001. – Vols. 194-199. – P. 1713.
12. Nechaev, Yu.S., Filippov, G.A. Hydride-like Segregation at Dislocations in Fe and Steels / Yu.S.Nechaev, G.A.Filippov // DDF. – 2001. – Vols. 194-199. – P. 1099.
13. Nechaev, Yu.S, Filippova, V.P., Sundeev, R.V. The possibility of existing of liquid-like and amorphous states in nano- and microregions of deformed metallic materials / Yu.S.Nechaev, V.P.Filippova, R.V.Sundeev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. – 2017. – V. 81. - # 11. – P. 1317.
14. Nechaev, Yu.S. On the physics of enhanced Fickian diffusion and structural-phase changes in intensively deformed metallic materials / Yu.S.Nechaev // Defect and Diffusion Forum. – 2006. - Vols. 251-252. - P. 123.
15. Nechaev, Yu.S., Yurum, Yu., Veziroglu, T.N. et al. Fundamental Open Questions on Engineering of Super Hydrogen Sorption in Graphite Nanofibers: Relevance for Clean Energy Applications / Yu.S.Nechaev, Yu.Yurum, T.N.Veziroglu et al. // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. - # 5. – P. 1151.
16. Nechaev, Yu.S., Veziroglu, T.N. Mechanism and Energetics of the Unique Spillover Effect Manifestation, Relevance to the Efficient Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers / Yu.S.Nechaev, T.N.Veziroglu // International Journal of Chemistry. – 2015. - # 7. - P. 207. (https://doi.org/10.5539/ijc.v7n2p207)
17. Nechaev, Yu.S., Veziroglu, T.N. On the Hydrogenation-Dehydrogenation of Graphene-Layer-Nanostructures: Relevance to the Hydrogen on-Board Storage Problem / Yu.S.Nechaev, T.N.Veziroglu // International Journal of Physical Sciences. – 2015. - # 10. – P. 54. (https://doi.org/10.5897/IJPS2014.4212)
18. Nechaev, Yu.S., Makotchenko, V.G., Shavelkina, M.B., Nechaev, M.Yu., Veziroglu, A., Veziroglu, T.N. Comparing of Hydrogen On-Board Storage by the Largest Car Companies, Relevance to Prospects for More Efficient Technologies. / Yu.S.Nechaev, V.G.Makotchenko, M.B.Shavelkina, M.Yu.Nechaev, A.Veziroglu, T.N.Veziroglu // Open Journal of Energy Efficiency. – 2017. - # 6. – P. 73. (http://www.scirp.org/journal/ojee)
19. Нечаев, Ю.С., Филиппова, В.П. Термодинамические характеристики и атомные механизмы гидрирования-дегидрирования графеновых структур / Ю.С.Нечаев, В.П.Филиппова // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии (РЭНСИТ). – 2015. – Т. 7. - №2. - С. 145.
20. Nechaev, Yu. S., Filippova, V. P. , Tomchuk, A. A. Deformation of graphene layers and phase transformations in the hydrogen nanophase intercalated in them / Yu.S.Nechaev, V.P.Filippova, A.A.Tomchuk // Russian Metallurgy (Metally). - 2016. - V. 2016. - #. 4. - P. 321.
21. Нечаев, Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами / Ю.С.Нечаев // УФН. – 2006. Т. 176. - № 6. - С. 581. (www.ufn.ru)

СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕГНЕТОРЕЛАКСОРОВ
STOCHASTIC MODEL OF FERRORELAXORS

Нечаев В.Н, Шуба А.В.
Nechaev V.N., Shuba A.V.
Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Как известно [1-2], сегнеторелаксором (СР) называют сегнетоэлектрический кристалл с фазовым переходом «размытым» на некоторую температурную область ΔT (область Кюри), в которой диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер. Известно также, что СР представляет собой ансамбль полярных взаимодействующих сегнетоэлектрических областей, хаотически расположенных в кристалле. Образование полярных областей связано как с атомным разупорядочением одной из подрешеток кристалла, так и с дефектами кристаллического строения. Эти особенности структуры являются причиной необычных свойств СР, таких как невыполнение закона Кюри-Вейсса, сильная частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь tgδ, аномально широкий спектр времен релаксации, закон Фогеля-Фулчера, аномально широкий температурный интервал размытия, неэргодическое поведение. Но, несмотря на значительный период исследований этих материалов, на сегодняшний момент времени отсутствует самосогласованное не переупрощенное теоретическое описание свойств СР, удовлетворительно согласующееся с экспериментальными данными.

Так в работе [3], претендующей на комплексное описание свойств СР, фактически постулируется наличие ансамбля полярных областей, также ad hoc вводится функция распределения их по размерам и далее методами статистической механики анализируются свойства этого ансамбля. В работе [4] СР моделируется ансамблем из двух типов точечных электрических диполей, функция распределения которых принимается такой, чтобы получить согласие теории с экспериментом. Микроструктура СР, механизмы образования полярных областей, их температурная эволюция при этом не рассматриваются.

Ставя цель: выявить основные факторы, определяющие аномальные свойства СР, в настоящем сообщении проанализируем роль стохастических эффектов. Случайное распределение температуры фазового перехода T_C^* по образцу, обусловленное флуктуациями состава твердого раствора, будем моделировать дифференциальным уравнением для параметра порядка P со стохастическим коэффициентом:

$$\kappa \frac{d^2P(z)}{dz^2} + [\alpha + \xi(z)]P(z) = 0, \quad (1)$$

где κ – корреляционная постоянная; $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$ – первый коэффициент в разложении Ландау свободной энергии, пропорциональный отклонению температуры T от температуры Кюри T_C неограниченного химически однородного кристалла; $\xi(z)$ – случайная функция. Предположим, что

$$\xi(z) = \xi_0(-1)^{n(z)}, \quad (2)$$

где $n(z)$ – целочисленный случайный процесс со средним значением $\bar{n}(z) = |z|/(2l_h)$. Тогда случайная функция $\xi(z)$ будет иметь статистические свойства:

$$\langle \xi(z) \rangle = 0; \quad \langle \xi(z)\xi(z') \rangle = \xi_0^2 \exp\left(-\frac{|z-z'|}{l_h}\right). \quad (3)$$

Согласно второму свойству (3), корреляционный радиус случайной функции $\xi(z)$ равен l_h.

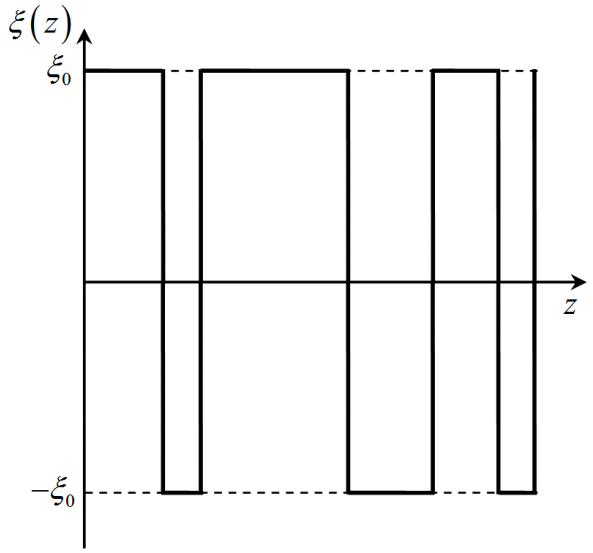


Рис.1 Одна из реализаций случайной функции $\xi(z)$.

Уравнение (1) должно решаться с граничными условиями:

$$\kappa \frac{dP(z)}{dz} \mp \alpha_S P(z)\Big|_{z=0,l} = 0. \tag{4}$$

Здесь α_S – коэффициент при квадратичном по параметру порядка слагаемом в разложении свободной энергии поверхности. Перейдем от стохастической задачи (1), (4) к детерминированной, усредняя соответствующие уравнения по ансамблю реализаций

$$\kappa \langle \frac{d^2}{dz^2} P(z)\rangle + \alpha\langle P(z)\rangle + \langle \psi(z)\rangle = 0; \tag{5}$$

$$\kappa \langle \frac{d}{dz} P(z)\rangle \mp \alpha_S \langle P(z)\rangle\Big|_{z=0,l} = 0, \tag{6}$$

где

$$\psi(z) = \xi(z)P(z). \tag{7}$$

Уравнение (5) содержит две неизвестные функции $\langle P(z)\rangle$ и $\langle\psi(z)\rangle$. Для составления второго уравнения умножим (5), (6) на случайную функцию $\xi(z)$ и снова усредним

$$\kappa \langle \xi(z) \frac{d^2}{dz^2} P(z)\rangle + \alpha\langle \xi(z)P(z)\rangle + \xi_0^2\langle P(z)\rangle = 0, \tag{8}$$

$$\kappa \langle \xi(z) \frac{d}{dz} P(z)\rangle \mp \alpha_S \langle \xi(z)P(z)\rangle\Big|_{z=0,l} = 0. \tag{9}$$

Воспользовавшись правилом вынесения производной от случайной функции $P(z)$ из под знака усреднения [5]

$$\langle \xi(z) \frac{d^n}{dz^n} P(z)\rangle = \left(\frac{d}{dz} + \frac{2}{l_h}\right)^n \langle \xi(z)P(z)\rangle,$$

перепишем уравнения (8), (9) с учетом (7)

$$\kappa \left(\frac{d}{dz} + \frac{2}{l_h}\right)^2 \langle \psi(z)\rangle + \alpha\langle\psi(z)\rangle + \xi_0^2\langle P(z)\rangle = 0; \tag{10}$$

$$\kappa \left(\frac{d}{dz} + \frac{2}{l_h}\right) \langle \psi(z)\rangle \mp \alpha_S \langle \psi(z)\rangle\Big|_{z=0,l} = 0, \tag{11}$$

где $\langle \xi^2(z)\rangle = \xi_0^2$. Так как $\langle P(0)\rangle$ и $\langle P(l)\rangle$ – неслучайные величины, то граничные условия (11) на функцию $\psi(z)$ сводятся к однородным

$$\langle\psi(z)\rangle|_{z=0,l} = 0. \tag{12}$$

Для решения задачи (5), (6), (10), (12) продифференцируем два раза уравнение (10) и подставим в него $\langle \frac{d^2}{dz^2} P(z)\rangle$ из уравнения (5)

$$\kappa\left(\frac{d^4}{dz^4}+\frac{4}{l_h}\frac{d^3}{dz^3}+\frac{4}{l_h^2}\frac{d^2}{dz^2}\right)\langle\psi(z)\rangle+\alpha\langle\frac{d^2}{dz^2}\psi(z)\rangle-\frac{\alpha}{\kappa}\xi_0^2\langle P(z)\rangle-\frac{\xi_0^2}{\kappa}\langle\psi(z)\rangle=0. \quad (13)$$

Подставляя $-\xi_0^2\langle P(z)\rangle$ из уравнения (10) в уравнение (13), получаем уравнение на функцию $\langle\psi(z)\rangle$

$$\kappa\left(\frac{d^4}{dz^4}+\frac{4}{l_h}\frac{d^3}{dz^3}+\frac{4}{l_h^2}\frac{d^2}{dz^2}\right)\langle\psi(z)\rangle+2\alpha\left(\frac{d^2}{dz^2}+\frac{2}{l_h}\frac{d}{dz}+\frac{2}{l_h^2}\right)\langle\psi(z)\rangle+\frac{\alpha^2-\xi_0^2}{\kappa}\langle\psi(z)\rangle=0, \quad (14)$$

общее решение которого имеет вид

$$\langle\psi(z)\rangle=C_1e^{s_1z}+C_2e^{s_2z}+C_3e^{s_3z}+C_4e^{s_4z}; \quad (15)$$

$$s_{1,2,3,4}=-\frac{1}{l_h}\pm\sqrt{\frac{1}{l_h^2}-\frac{\alpha\pm\sqrt{\xi_0^2-4\alpha\kappa/l_h^2}}{\kappa}},$$

где C_1, C_2, C_3, C_4 – константы интегрирования. Подставляя решение (15) в уравнение (10), находим общее решение функции $\langle P(z)\rangle$

$$\langle P(z)\rangle=-\frac{\alpha}{\xi_0^2}\left\{C_1\left[\frac{\kappa}{\alpha}\left(s_1+\frac{2}{l_h}\right)^2+1\right]e^{s_1z}+C_2\left[\frac{\kappa}{\alpha}\left(s_2+\frac{2}{l_h}\right)^2+1\right]e^{s_2z}+\right.$$
$$\left.+C_3\left[\frac{\kappa}{\alpha}\left(s_3+\frac{2}{l_h}\right)^2+1\right]e^{s_3z}+C_4\left[\frac{\kappa}{\alpha}\left(s_4+\frac{2}{l_h}\right)^2+1\right]e^{s_4z}\right\}. \quad (16)$$

Постоянные C_1, C_2, C_3, C_4 можно найти из граничных условий (6), (12), которые образуют систему линейных уравнений

$$\begin{cases} C_1M_1+C_2M_2+C_3M_3+C_4M_4=0, \\ C_1L_1e^{s_1l}+C_2L_2e^{s_2l}+C_3L_3e^{s_3l}+C_4L_4e^{s_4l}=0, \\ C_1+C_2+C_3+C_4=0, \\ C_1e^{s_1l}+C_2e^{s_2l}+C_3e^{s_3l}+C_4e^{s_4l}=0; \end{cases} \quad (17)$$

$$M_i=(s_i-\alpha_s)\left[\left(s_1+\frac{2}{l_h}\right)^2+\alpha\right], \qquad i=1,2,3,4;$$

$$L_i=(s_i+\alpha_s)\left[\left(s_1+\frac{2}{l_h}\right)^2+\alpha\right], \qquad i=1,2,3,4.$$

Система (17) имеет ненулевые решения, когда ее определитель

$$\Delta=[(L_1e^{s_1l}-L_4e^{s_4l})(e^{s_3l}-e^{s_4l})-(L_3e^{s_3l}-L_4e^{s_4l})(e^{s_1l}-e^{s_4l})]\times$$
$$\times[(M_2-M_4)(e^{s_3l}-e^{s_4l})-(M_3-M_4)(e^{s_2l}-e^{s_4l})]- \quad (18)$$
$$-[(L_2e^{s_2l}-L_4e^{s_4l})(e^{s_3l}-e^{s_4l})-(L_3e^{s_3l}-L_4e^{s_4l})(e^{s_2l}-e^{s_4l})]\times$$
$$\times[(M_1-M_4)(e^{s_3l}-e^{s_4l})-(M_3-M_4)(e^{s_1l}-e^{s_4l})]$$

равен нулю. Это условие определяет температуру фазового перехода T_C^* в релаксорное состояние. Для исследования зависимости отклонения $T_C-T_C^*$ температуры фазового перехода в релаксорное состояние от характеристик случайного процесса ξ_0 и l_h воспользуемся параметрами пленки ТГС: $\alpha_0=3.92\cdot10^{-3}\ \text{К}^{-1}, T_C=322\ \text{К}$ с толщиной $l=20\sqrt{\kappa}$, коэффициент $\alpha_S=0.5\sqrt{\kappa}$.

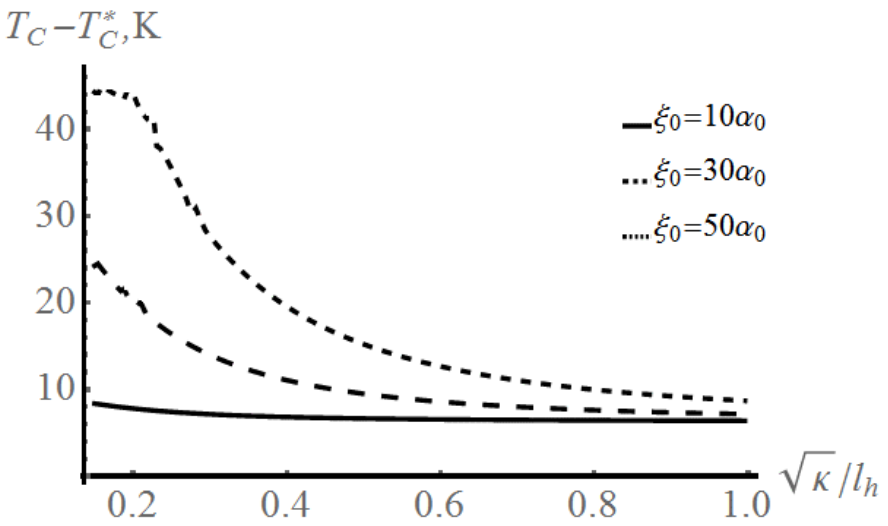


Рис.2 Зависимость отклонения $T_C - T_C^*$ температуры фазового перехода в релаксорное состояние от нормированного параметра $\sqrt{\kappa}/l_h$.

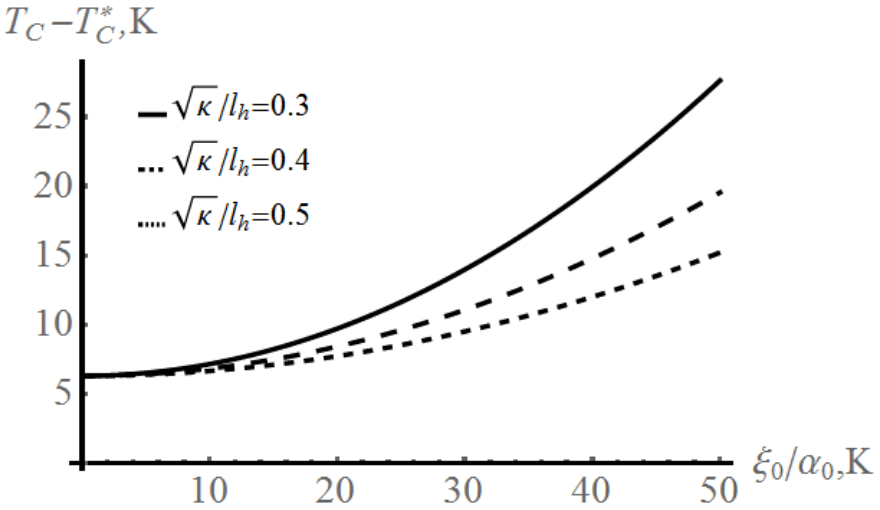


Рис.3 Зависимость отклонения $T_C - T_C^*$ температуры фазового перехода в релаксорное состояние от ширины температурного интервала ξ_0/α_0.

Детальный анализ зависимости температурной ширины размытия фазового перехода СР от параметров случайного процесса и параметров образца будет приведен в докладе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Смоленский Г.А., Боков ВА., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л.: Наука, 1971. 476 с.
2. Исупов В.А. Природа физических явлений в сегнеторелаксорах // ФТТ, 2003, том 45. Вып. 6. С. 1056–1060.
3. Ролов Б.Н, Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов. Ростов: Издательство Ростовского университета. 1983. 320 с.
4. Глинчук М.Д., Елисеев Е.А., Стефанович В.А., Хильчер Б. Описание сегнетоэлектрических фазовых переходов в твердых растворах в рамках теории случайных полей // ФТТ, 2001, том 43. Вып. 7С.1247–1254.
5. Новиков Е.А. Функционалы и метод случайных сил в теории турбулентности // ЖЭТФ, 1964, том 47. Вып. 5. С.1919-1926.

МАГНИТНО-ВОСПРИИМЧИВЫЕ ОБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ ДРОЖЖЕЙ *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

MAGNETIC-SUSCEPTIBLE SHELLS BASED ON SILICON DIOXIDE FOR ENCAPSULATION OF YEAST *SACCHAROMYCES CEREVISIAE*

Нигаматзянова Л.Р., Фахруллин Р.Ф.
Nigamatzyanova L.R., Fakhrullin R.F.
Россия, Казанский (Приволжский) федеральный университет, lyaysan.nigamatzyanova@gmail.com

Магнитные наночастицы являются универсальным инструментом удаленного управления и могут быть использованы для покрытия клеток микроорганизмов. Функционализация суперпарамагнитными наночастицами диамагнитных клеток позволяет дистанционно управлять и избирательно манипулировать клетками в естественных условиях внешним магнитным полем. Актуальным является создание простых способов магнитной функционализации живых клеток, потенциально открывающих новые пути в биотехнологических методах. В качестве модельного микроорганизма для модификации магнитно-кремниевыми оболочками были использованы клетки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (Рис. 1). Клетки покрывали методом послойного нанесения LbL (Layer-by-Layer) с допинированием полиэлектролит-стабилизированных магнитных наночастиц и диоксида кремния. Цикл осаждения магнитных наночастиц и диоксида кремния повторялась до 7 раз, что приводило к образованию различных слоев магнитно-кремниевых пленок (1, 3, 5 или 7). С помощью темнопольной и сканирующей электронной микроскопии охарактеризована структура поверхностных оболочек микроинкапсулированных клеток. На микрофотографиях заметна шероховатая поверхность микроинкапсулированных клеток дрожжей по сравнению с интактными клетками и показано, что магнитно-кремниевые пленки монослоем покрывают поверхность дрожжей *S. cerevisiae.*

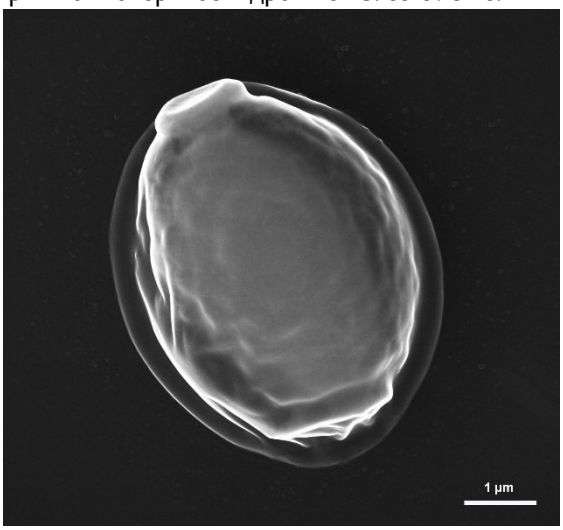


Рис. 1 Сканирующая электронная микроскопия нативной клетки Saccharomyces cerevisiae.

Было установлено, что степень люминесценции оболочек нанопокрытых клеток зависит от количества осажденных слоев (1, 3, 5 или 7). Клетки дрожжей, покрытые 7 слоями магнитных частиц и диоксида кремния, обладают повышенной интенсивностью свечения, по сравнению с нативными клетками дрожжей. Также для представления эффективной модификации поверхности клеток микроорганизмов магнитно-кремниевыми оболочками был использован метод динамического светорассеивания, а именно измерение заряда поверхности частиц после каждого слоя. Непокрытые клетки дрожжей обладали отрицательным дзета-потенциалом (-18 мВ). Для полиэлектролит-стабилизированных магнитных наночастиц значение дзета-потенциала составило +64,7 мВ. После каждого слоя модификации менялся заряд клеточной поверхности. Жизнеспособность нанопокрытых клеток анализировали с использованием конфокальной микроскопии с флуоресцентными красителями йодида

3,3'-дигексилоксакарбоцианина и пропидий йодида. Показано, что магнитно-модифицированные клетки сохраняют свою жизнеспособность после 24-часовой инкубации. Использование оболочек из диоксида кремния с магнитным покрытием позволяет контролировать магнитную восприимчивость модифицированных клеток микроорганизмов. Таким образом, нами был разработан метод инкапсуляции индивидуальных клеток дрожжей *S. cerevisiae* с использованием магнитно-функционализированных оболочек диоксида кремния.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и за счет финансирования в рамках государственного задания 16.2822.2017/4.6.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДЕФЕКТАХ В БИГРАФЕНЕ

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF TRANSITION METALS ATOMS ADSORPTION ON BIGRAPHENE DEFECTS

Николаева К.М.[1], Щугорева И.А.[1], Томилин Ф.Н.[2], Ковалева Е.А.[1]

M.sc. Nikolaeva K.M., M.sc. Shchugoreva I.A., Ph.D. Tomilin F.N., Ph.D. Kovaleva E.A.

[1]Россия, Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, ya.krist-nickolaeva2012@yandex.ru

[2] Россия, Институт физики им. Л.В.Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, felixnt@gmail.com

Графен - углеродный материал, который имеет прекрасные механические свойства, большую площадь поверхности и двумерную структуру. Это позволяет создать идеальную платформу для закрепления большого количества металла[1]. Углеродные вакансии и дефекты могут выступать в качестве химически активных точек в каталитических реакциях, а также служить в качестве активных центров для осаждения металлических наночастиц (рисунок 1).

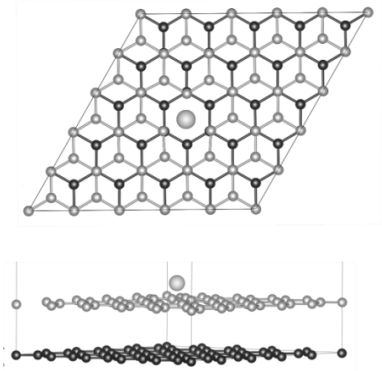


Рис 1 Структуры биграфена с металлом.

Таблица 1. Величины энергии образования в зависимости от типа металла, моновакансии и сорбционого положения

Металл	*Межслоевое пространство*		*Поверхность*	
	Hex	*Top*	*Hex*	*top*
Ti	*-3.25*	*-2.89*	*-2.61*	*-2.60*
V	*-2.76*	*-2.39*	*-1.87*	*-1.86*
Cr	*-2.79*	*-2.45*	*-1.93*	*-1.91*
Mn	*-2.93*	*-2.73*	*-2.18*	*-2.16*
Fe	*-3.21*	*-2.98*	*-2.31*	*-2.28*

Согласно полученным результатам (таблицы 1), наиболее выгодными являются структуры с расположением металлов в межслоевом пространстве, по сравнению с конфигурацией на поверхности биграфена, что связано с их большей координационной насыщенностью.

Поэтому далее было проведено моделирование миграции атома металла с поверхности через моновакансию в межслоевое пространство и обратно с целью оценить возможные кинетические затруднения при образовании подобных соединений (рисунок 2).

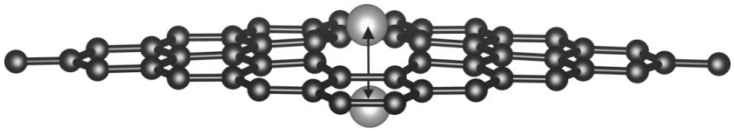


Рис.2 Миграция металла через бивакансию с поверхности в межслоевое пространство и обратно.

Показана возможность перехода металла с поверхности биграфена через моновакансию в межслоевое пространство и обратно, однако подобный процесс миграции будет проходить при температуре более 1000 К.

Таблица 2. Величины энергетических барьеров перехода атома металла с поверхности через моновакансию биграфена в межслоевое пространство.

Тип вакансии	*Металл*	*Энергетический барьер перехода, эВ*		*Разница барьеров миграции с поверхности/в межслоевое пространство*
		В межслоевое пространство	*На поверхность*	
вакансия: hexagon	*Ti*	*5.820*	*6.595*	*0.775*
	V	*4.269*	*5.292*	*1.023*
	Cr	*3.475*	*4.761*	*1.286*
	Mn	*2.940*	*3.778*	*0.838*
	Fe	*2.553*	*3.601*	*1.048*
вакансия: top C	*Ti*	*5.942*	*6.234*	*0.292*
	V	*4.544*	*5.071*	*0.527*
	Cr	*3.441*	*4.547*	*1.106*
	Mn	*2.679*	*3.701*	*1.022*
	Fe	*2.180*	*3.608*	*1.428*

Структуры биграфена с атомами Cr, Mn и V расположенными на внешней стороне углеродной плоскости являются магнитными полупроводниками с большой спиновой поляризацией. Место локализации спиновой плотности потенциально может являться активным центом образования нонакатализатора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hentschel M., Guinea F., Orthogonality catastrophe and Kondo effect in grapheme // Physical Review B., 2017,том76. № 11. С. 115407.

МОДИФИКАЦИЯ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПУТЕМ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА

MODIFICATION OF PET TRACK-ETCHED MEMBRANES BY PHOTOINDUCED GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE

Нургожина И.Б.[1], Корольков И.В.[1], Есжанов А.Б.[2], Здоровец М.В.[1,2]

Nurgozhina I.B., Ph.D. Korolkov I.V., Yeszhanov A.B., Ph.D. Zdorovets M.V.

[1] Казахстан, Евразийский национальный университет им.Л.Н. Гумилева, gorineg@mail.ru

[2] Казахстан, Институт ядерной физики, korolkovelf@mail.ru

На данный момент в Казахстане имеется острый дефицит водных ресурсов как для нужд промышленности и сельского хозяйства, так и для питьевого водоснабжения [1]. Основными загрязнителями воды являются нефть и нефтепродукты, ПАВ, пестициды, фенолы, тяжелые металлы, диоксины. Мембранная дистилляция (МД) – это метод очистки воды, характеризующийся низкими энергозатратами, высокой селективностью и эффективностью [2]. Для более эффективного применения трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в МД необходимо создать гидрофобный поверхностный слой, который обеспечит несмачиваемость каналов ПЭТФ ТМ в процессе эксплуатации в МД. В данной работе будет предложено решение данной проблемы за счет фотоинициированной прививочной полимеризации стирола, обладающий гидрофобными свойствами.

Образцы ТМ на основе ПЭТФ диаметром 298 нм, плотностью $1*10^8$ пор/см^2 и толщиной 12 мкм были модифицированны, в ходе эксперимента было изученно влияние: времени полимеризации от 15 до 120 минут, расстояние действия до УФ-источника– l, см (7-20) и концентрации стирола – С, % (5, 10, 20 и 40). Были установлены оптимальные условия модификации ПЭТФ ТМ путем фотоинициированной полимеризации стирола: t=60 мин, l=7 см, С=40 %. В результате были полученны образцы с высокой гидрофобностью, оценка гидрофобности была проведена с помощью метода определения краевого угла смачивания (КУС): КУС до модификации составлял 67,7° после - 96,4°. На рисунке 1 представлены снимки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

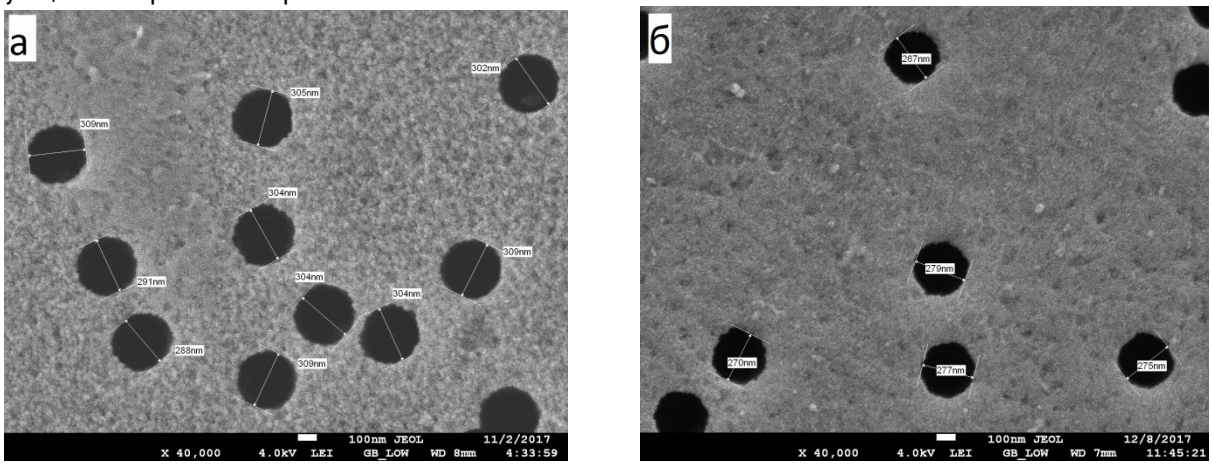


Рис.1 Поверхнность ПЭТФ ТМ до модификации (а) и после модификации (б).

Как видно из рисунка 1, диаметр пор уменьшился с 298 нм до 273 нм, при этом изменилась морфологическая структура поверхности. Полученные в оптимальных условиях мембраны в дальнейшем будут протестированы на установке мембранной дистилляции при очистки соленых и сточных вод.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Койшибаева Г.Д., Проблемы питьевой воды в сельской местности | G-Global, (2017). http://group-global.org/ru/publication/83141-problemy-pitevoy-vody-v-selskoy-mestnosti (accessed August 24, 2017).
2. M.S. Khayet, T. Matsuura, Membrane distillation : principles and applications, Elsevier, 2011.

МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

MEMBRANES BASED ON ORGANOSILICON GLASSY POLYMERS FOR REGENERATION OF CARBON DIOXIDE SOLVENTS

Овчарова А.А., Баженов С.Д., Малахов А.О.

Ovcharova A.A., Ph.D. Bazhenov S.D., Ph.D. Malakhov A.O.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, ovcharoff@ips.ac.ru

ВВЕДЕНИЕ

Регенерация жидких абсорбентов через десорбцию (стриппинг) растворенных в ней кислых газов, прежде всего CO2, – важная задача химической и, в частности, мембранной технологии. Ее решению уделяется заметно меньшее внимание по сравнению с обратным процессом – газовой абсорбцией [1].

Традиционный мембранный контактор (МК) для газовой абсорбции – это система, в которой пористая мембрана (размер пор 100-300 нм) действует как неселективный барьер для разделения двух фаз – жидкой и газообразной. В качестве неселективных барьеров распространены половолоконные мембраны из полипропилена, политетрафторэтилена, поливинилиденфторида и полисульфона. Основная проблема функционирования таких контакторов состоит в смачивании мембраны – затекании жидкости в поры, что приводит к существенному повышению сопротивления массопереносу. Риск смачивания мембраны вводит ограничение на разность давлений между жидким и газовым отсеками контактора (обычно перепад давлений не превышает 0.2-0.3 бар) [1, 2].

Возможный путь для решения этой проблемы состоит в замене пористых полимеров на непористые. В МК с непористым материалом, разделяющем жидкую и газовую фазы, прямой контакт этих фаз отсутствует. Это, несомненно, увеличивает сопротивление массопереносу CO2. Чтобы компенсировать этот недостаток, непористые полимеры должны соответствовать очевидным требованиям – высокая проницаемость для CO2 и предельно низкая гидродинамическая проницаемость для растворителя. Наши исследования [3] показали, что перечисленным условиям удовлетворяет политриметилсилилпропин (ПТМСП) – ультра газопроницаемый полимер, обладающий термо- и химической устойчивостью в среде ряда физических и химических абсорбентов CO2. Недостаток этого полимера связан с интенсивным физическим старением и, как следствие, с заметным падением газопроницаемости с течением времени. Возможный способ нивелировать этот недостаток – использовать ПТМСП в комбинации с другим стеклообразным, но более плотным полимером ПВТМС. Этот полимер близок по химической природе к ПТМСП (рис. 1) и термодинамически с ним совместим [4].

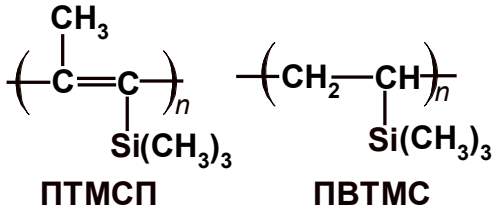


Рис. 1 Структура полимеров.

Цель работы состоит в исследовании стриппинга CO2 в плоскорамном ”непористом МК”, т.е. в контакторе на основе непористой полимерной мембраны, разделяющей две фазы: жидкий растворитель, насыщенный CO2, и газовую фазу (рис. 2). Представлены результаты как для физического абсорбента (ионной жидкости [Emim][BF4]), так и для химического абсорбента (водного раствора метилдиэтаноламина, МДЭА). Полимерные мембраны получены из ПТМСП и его смеси с ПВТМС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе стриппинга CO2 переносится из жидкой фазы в газовую через мембрану. Регенерированный, обедненный по CO2 растворитель может быть снова использован в качестве абсорбента (рис. 2).

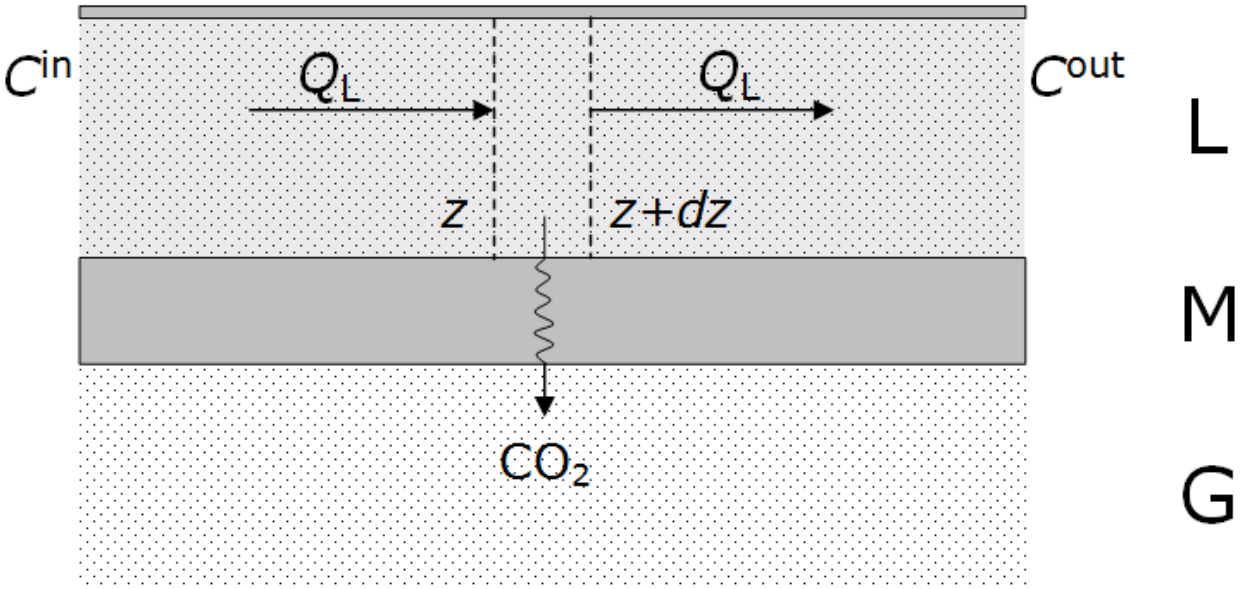


Рис. 2 Схема мембранной десорбции. Жидкость (L), насыщенная CO2, течет над мембраной (M) с объемной скоростью QL в направлении координаты z. Газ диффундирует к поверхности раздела L/M, проходит через мембрану и поступает на газовую сторону контактора (G).

Основная характеристика массопереноса в контакторе – доля десорбированных молекул, также называемая эффективностью стриппинга:

η =1-C^out/C^in (1)

где C^in и C^out – концентрация газа в жидкости на входе и на выходе контактора. Другая важная характерисика ☒ поток десорбированного газа. В эксперименте поток CO2 измерялся при различных скоростях жидкости, а эффективность стриппинга η рассчитывалась из теоретического выражения J=Q_L C^in η /A, где A – площадь поверхности мембраны. Типичный результат эксперимента показан на рис. 3.

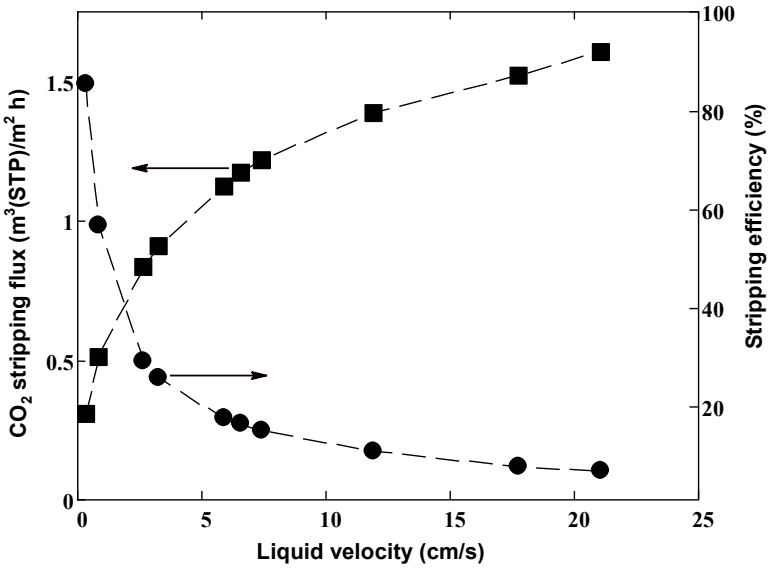


Рис. 3 Поток CO2 через мембрану из ПТМСП и эффективность стриппинга при регенерации ионной жидкости [Emim][BF4]; давление в жидкой фазе 10 бар, T = 303 K.

Видно, что поток десорбированного CO2 возрастает со скоростью жидкости, тогда как эффективность стриппинга падает. Оценка показывает, что максимум произведения J× η достигается при скорости жидкости 1.2 см/с. При этой скорости η ⊠ 48% и J = 0.6 м3(STP)/м2 ч.

Из рассмотрения массового баланса следует связь концентраций CO2 на входе и на выходе из канала контактора:

C^out=C^in exp⁡(-(k_ov A)/Q_L), (2)

где k_ov – полный коэффициент массопереноса, который с учетом определения (1) выражается как

k_ov=-(Q_L/A) ln⁡ 〖(1- η) (3)〗

Обратная величина k_ov представляет собой полное сопротивление массопереносу CO2 в мембранномконтакторе. Для него было получено выражение:

R= δ /P+(l/P_p) β (4)

где P – коэффициент проницаемости CO2 через жидкий пограничный слой толщины ⊠ , P_p – коэффициент проницаемости исходной полимерной мембраны толщиной l. Параметр

β =1+φ/(1-φ) P_p/P (5)

учитывает увеличение сопротивления мембраны благодаря сорбции в ней жидкости (φ – объемная доля жидкости в мембране). Численная оценка вклада мембранного сопротивления показала, что она не превышает 8%. Следовательно, доминирующий вклад в общее сопротивлен и е массопереносу составляет сопротивление в жидком граничном слое.

При изучении десорбции CO2 из химического абсорбента тестировались мембраны на основе смеси полимеров ПТМСП и ПВТМС. Ход зависимости потока CO2 и эффективности стриппинга от скорости течения жидкости подобен показанному выше на рис. 3. Полученные значения п о т о к а газа из раствора МДЭА через смешанные мембраны ПТМСП/ПВТМС показаны на рис. 4.

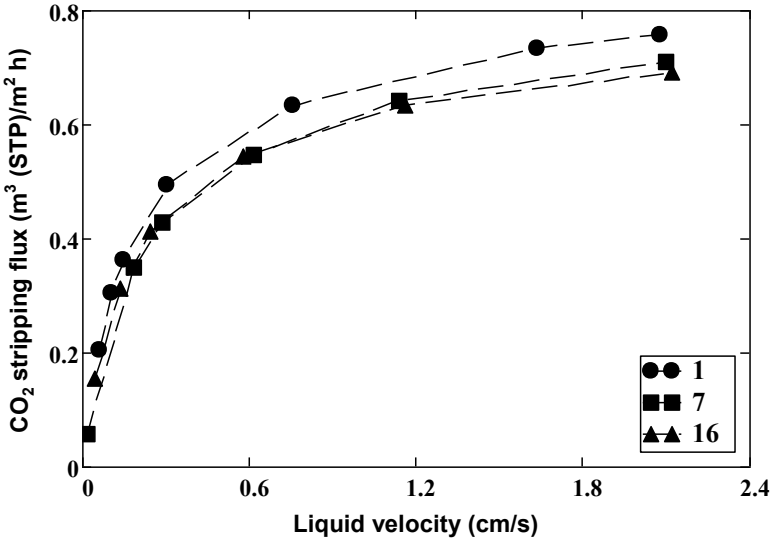


Рис. 4 Десорбция CO2 из 50%-го раствора МДЭА в непористом контакторе на основе комопозита ПТМСП (95%)/ПВТМС (5%), T = 373 K. Показаны результаты на 1-й, 7-й и 16–й день экспериментов.

Важный показатель МК – стабильность параметров массопереноса во времени. Было обнаружено, что проведение эксперимента спустя некоторое время (7-16 дней) приводит к более низким потокам десорбированного газа, т.е. “производительность” мембран ухудшается со временем. Для стеклообразных полимеров с высокой долей свободного объема, использованных в данной работе, падение массопереноса через мембрану обусловлено как их физическим старением, т.е. релаксацией к равновесному состоянию, так и сорбцией жидкости в мембранах. Выполненные исследования показали, что в отличие от мембран из чистого

ПТМСП, смешанные мембраны демонстрируют более стабильное во времени поведение. А именно, поток CO2 стабилизируется после 7-го дня опытов и практически не меняется в последующие дни (рис. 4).

Исходя из наблюдения, что поток CO2 через мембрану растет со скоростью питающей жидкости, а эффективность десорбции, наоборот, падает, определены оптимальные параметры массопереноса газа в контакторе. Общий итог работы состоит в том, что непористые мембраны на основе кремнийорганических стеклообразных полимеров ПТМСП и ПВТМС являются перспективными материалами для регенерации абсорбентов CO2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-08-00619.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhao S., Feron P.H.M., Deng L., Favre E., Chabanon E., Yan S., Hou J., Chen V., Qi H., Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments // J. Membr. Sci. 2016. V. 511. P. 180–206.
2. Cui Z., deMontigny D., A review of CO2 capture using hollow fiber membrane contactors // Carbon Management 2013. V. 4. P. 69-89.
3. Dibrov G.A., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Shutova A.A., Bazhenov S.D., Khotimsky V.S., Van de Runstraat A., Goetheer E.L.V., Volkov A.V., Robust high-permeance PTMSP composite membranes for CO2 membrane gas desorption at elevated temperatures and pressures // J. Membr. Sci. 2014. V. 470. P. 439–450
4. Малахов А.О., Дибров Г.А., Литвинова Е.Г., Новицкий Э.Г., Газопроницаемость гомогенных и композиционных мембран из смесей политриметилсилилпропина и поливинилтриметилсилана // Мембр. мембр. техн. 2015. Т. 5. С. 291–297.

ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ МЕЖДУ ВОЛОКНОМ И МАТРИЦЕЙ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА

INFLUENCE OF THE INTERPHASE LAYER BETWEEN FIBER AND MATRIX ON EFFECTIVE CHARACTERISTICS OF FIBROUS COMPOSITE

Павлов С.П. Бодягина К.С., Бекренев Н.В.
Pavlov S.P., Bodyagina K.S., Bekrenev N.V.
Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
e-mail: bodksen@mail.ru

В работе рассматривается задача вычисления эффективных характеристик в виде объемного модуля или модуля сдвига для композиционных материалов с микроструктурой, состоящей из набора различных заданных материалов при наличии однородного межфазного слоя между материалами, а также межфазного слоя, имеющего дефекты.

Основная идея расчета эффективных характеристик композиционного материала, имеющего периодическую структуру, состоит в том, что периодические поля напряжений и деформаций зависят от микро уровня задачи на периодической ячейке. Периодическую ячейку материала возможно проанализировать используется технику асимптотической гомогенизации для усреднения сложного микроструктурного поведения упругой среды и определения макроскопических свойств композита, как например, в [1]. Для сложных микроструктур аналитическое определение напряжений и деформаций чрезвычайно трудно, поэтому часто гомогенизация проводится на основе численных методов, таких, например, как метод конечных элементов [2].

На границе раздела матрицы и включения композиционного материала (КМ) образуется межфазный слой (МФС) толщины h в виде дополнительной фазы. Эта фаза отличается по своим свойствам от фазы матрицы и фазы включения. Прочностные характеристики композитов во многом определяются структурой и свойствами межфазного слоя. Для традиционного композита, где радиус волокон/частиц находится в диапазоне нескольких микрометров или больше, влияние межфазного слоя на жесткость КМ может быть незначительным и КМ может быть смоделирован как двухфазная система материалов. Однако, если наполнителем являются нано размерные волокна/частицы или углеродные нано трубки, то его влияние на эффективные свойства композита может быть существенным. Например, для $h/r_0 = 0{,}8$, где r_0 радиус включения, межфазная объемная доля превышает 200% от объемной доли включения, так, что упругие свойства межфазного слоя доминируют над свойствами включения.

Таким образом, в целом термомеханические свойства композита будут зависеть от отношения толщины МФС к размеру включения.

Обычно оценки эффективных упругих характеристик КМ не учитывают возможного наличия МФС между матрицей и включением и его влияние на эффективные характеристики КМ.

Анализ этой зависимости, а также влияния формы включений на эффективные характеристики композиционного материала является одной из целей настоящей работы.

Гомогенизация. В работе делаются следующие предположения: композит является линейно упругим, макроскопически трансверсально изотропным, как по механическим, так и тепловым параметрам. Начальные напряжения отсутствуют; включения являются однородными, линейно упругими, изотропными и регулярно упакованными; матрица является: однородной; линейно упругой, изотропной по механическим и тепловым параметрам.

Для композитов, состоящих из линейных упругих материалов, определяющие дифференциальные уравнения для гомогенного и микроструктурного представительного элемента состоят из линейных уравнений упругости.

В упругом режиме, макроскопическое поведение элементарной периодической ячейки из анизотропного материала можно охарактеризовать эффективным тензором напряжений $\overline{\sigma}_{ij}$ и тензором деформации $\overline{\varepsilon}_{ij}$ гомогенизированной среды. Они связаны между собой с помощью эффективного тензора упругости C^e_{ijkl}

$$\overline{\sigma}_{ij} = C^e_{ijkl}\overline{\varepsilon}_{kl}, \tag{1}$$

где C^e_{ijkl} зависит от объемной доли наполнителя и микроструктуры элементарной ячейки.

Введем локальную систему координат (Y) для описания быстрых изменений свойств материала микроструктуры в глобальной системе координат (X) на макро-шкале. Локальную координату y можно рассматривать в качестве быстрой координаты, которая связана с x соотношением $y = x/\varepsilon, (\varepsilon << 1)$. Смещение произвольной материальной точки в упругом теле можно аппроксимировать двух масштабным асимптотическим разложением [30]

$$u^{\varepsilon}(x) = u^0(x,y) + \varepsilon u^1(x,y) + \varepsilon^2 u^2(x,y) + \ldots \tag{2}$$

Подставляя (2) в уравнения равновесия, получаем тензор эффективных упругих свойств в виде

$$C^e_{ijkl} = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(C_{ijkl} - C_{ijpq}\frac{\partial \chi^{kl}_p}{\partial y_q} \right) dY, \tag{3}$$

где $|Y|$ обозначает площадь элементарной ячейки, χ_p^{kl} – периодическое поле допустимых смещений для случая нагружения kl [30] и удовлетворяющее следующему интегральному уравнению на элементарной периодической ячейке с периодическими граничными условиями

$$\int_Y C_{ijpq} \frac{\partial \chi_p^{kl}}{\partial y_q} \frac{\partial v_i}{\partial y_j} dY = \int_Y C_{ijkl} \frac{\partial v_i}{\partial y_j} dY, \quad \forall \mathbf{v} \in Y. \tag{4}$$

Здесь $\mathbf{v}$ является кинематически допустимым произвольным полем смещения.

Задача (4) решается в дальнейшем на элементарной ячейке методом конечных элементов. Вдоль границ различных фаз задаются соответствующие условия сопряжения. Для задачи о плоском напряженном состоянии существуют два независимых случая нагружения с $kl = 11,12$. Уравнение (3) может быть теперь записано в виде

$$C_{ijkl}^e = \frac{1}{|Y|} \int_Y \left(C_{ijkl} - C_{ijpq} \frac{\partial \chi_p^{kl}}{\partial y_q} \right) dY = \left\langle C_{ijkl} \right\rangle - \left\langle \sigma_{ij}^{kl} \right\rangle \tag{5}$$

,

где $\left\langle C_{ijkl} \right\rangle$ обозначает усредненный упругий тензор, зависящий от объемной доли материала, оценка которого составлена по классическому правилу смеси, и $\left\langle \sigma_{ij}^{kl} \right\rangle$ обозначает усредненный тензор напряжений на элементарной ячейке в случае нагрузки kl. Очевидно, $\left\langle \sigma_{ij}^{kl} \right\rangle$ является корректирующим слагаемым, отражающим влияние микроструктуры материала элементарной ячейки. Формула (5) может быть записана в виде

$$C_{ijkl}^e = \frac{1}{|Y|} \int_Y C_{pqrs} \left(\varepsilon_{pq}^{0(ij)} - \varepsilon_{pq}^{*(ij)} \right) \left(\varepsilon_{rs}^{0(kl)} - \varepsilon_{rs}^{*(kl)} \right) dY, \tag{6}$$

где $\varepsilon_{pq}^{*(ij)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_p^{ij}}{\partial y_q} + \frac{\partial \chi_q^{ij}}{\partial y_p} \right)$ и $\varepsilon_{pq}^{0(ij)}$ линейно независимые тестовые деформации на базовой ячейке, применяемые для определения характеристик поля деформаций $\varepsilon_{pq}^{*(ij)}$. Здесь χ^{ij} решение следующей задачи на элементарной ячейке периодичности

$$\int_Y \left(\varepsilon_{pq}^{0(ij)} - \varepsilon_{pq}^{*(ij)} \right) C_{pqrs} \varepsilon_{rs}^* \left(v^{kl} \right) dY \quad \forall \mathbf{v} \in \mathbf{V}_Y$$

и $\mathbf{V}_Y = \mathbf{v}(\mathbf{y})$ множество достаточно гладких функций определенных в Y и являющихся Y периодическими. Для двумерной задачи необходимо три тестовых поля деформаций, которые принимают форму $\varepsilon_{pq}^{0(11)} = [1\ 0\ 0]$, $\varepsilon_{pq}^{0(22)} = [0\ 1\ 0]$ и $\varepsilon_{pq}^{0(12)} = [0\ 0\ 0{,}5]$ [31]. В силу симметричности $\varepsilon_{pq}^{0(12)} = \varepsilon_{pq}^{0(21)}$ количество тестовых полей снижается с четырех до трех.

Рассмотрим двумерную элементарную периодическую ячейку симметричной микроструктуры (рис. 1а) для изотропного материала. Для плоского напряженного состояния систему уравнений можно записать следующим образом

$$\begin{bmatrix} \overline{\sigma}_{11} \\ \overline{\sigma}_{22} \\ \overline{\sigma}_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C^e_{1111} & C^e_{1122} & 0 \\ C^e_{1122} & C^e_{1111} & 0 \\ 0 & 0 & C^e_{1212} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \overline{\varepsilon}_{11} \\ \overline{\varepsilon}_{22} \\ 2\overline{\varepsilon}_{12} \end{bmatrix}. \quad (7)$$

Для изотропного материала гомогенизированный упругий тензор C^e_{ijkl} имеет три компоненты $C^e_{1111}, C^e_{1122}, C^e_{1212}$. Если начальная деформация ε^0 задается в направлении x ($\varepsilon^0_{11}=1, \varepsilon^0_{12}=0, \varepsilon^0_{22}=0$), то из уравнения (6) получаем

$$C^e_{1111} = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(C_{1111} - C_{1111}\varepsilon^{*(11)}_{11} - C_{1122}\varepsilon^{*(11)}_{22}\right) dY. \quad (8)$$

Рассматривая начальные напряжения ε^0 в направлении y ($\varepsilon^0_{11}=0, \varepsilon^0_{12}=0, \varepsilon^0_{22}=1$) для определения C^e_{1122} имеем

$$C^e_{1122} = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(C_{1122} - C_{1111}\varepsilon^{*(22)}_{11} - C_{1122}\varepsilon^{*(22)}_{22}\right) dY. \quad (9)$$

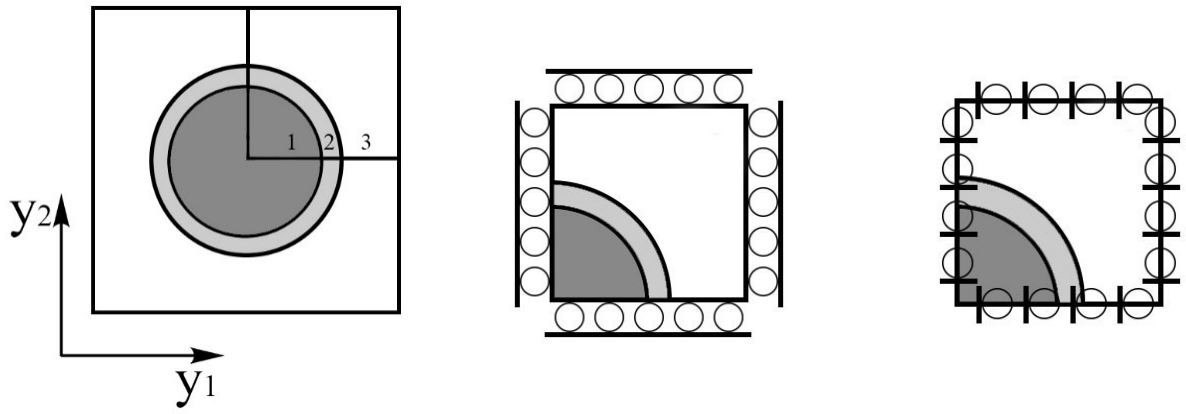
Если мы рассматриваем сдвиговые начальные напряжения ε^0 ($\varepsilon^0_{11}=0, \varepsilon^0_{12}=0{,}5, \varepsilon^0_{22}=0$), то из выражения (6) следует

$$C^e_{1212} = \frac{1}{|Y|}\int_Y \left(C_{1212} - 2C_{1212}\varepsilon^{*(12)}_{12}\right) dY. \quad (10)$$

Теперь из (7-10) получаем:

$$K^e = \left(C^e_{1111} + C^e_{1122}\right)/2,\ G^e = C^e_{1212}/2, \quad (11)$$

где K^e - эффективный объемный модуль, G^e - эффективный модуль сдвига.



а) б) в)

Рис. 1. Элементарная периодическая ячейка композита – а): 1- включение 2 – МФС, 3 - матрица и граничные условия б), в) на четверти базовой ячейки.

На характеристические поля смещений χ необходимо наложить соответствующие периодические граничные условия. Однако в случае, когда периодическая ячейка обладает симметрией, условия периодичности можно заменить более обычными граничными условиями. Так, если композиционный материал состоит из изотропных компонентов, а периодическая ячейка имеет симметрию по двум осям, то задача (4) сводятся к задаче на четверти ячейки. В случае плоского напряженного состояния для четвертой части элементарной ячейки, как это показано на рис. 1, эти граничные условия [3] для характеристической функции можно записать в виде: для случая нагрузки $i = j$ (1 или 2) на $y_1 = 0,\ y_1 = Y_1\ \ \chi_1^{(ij)} = 0$ и на $y_2 = 0,\ y_2 = Y_2\ \ \chi_2^{(ij)} = 0$ (рис.1б); для случая нагрузки $ij = 12$ (или 21) на $y_1 = 0,\ y_1 = Y_1\ \ \chi_2^{(12)} = 0$ и на $y_2 = 0,\ y_2 = Y_2\ \ \chi_1^{(12)} = 0$ (рис.1в).

Численные результаты. Исследование влияния характеристик МФС на эффективные модули КМ проводилось на элементарной периодической ячейке размером 0,1×0,1 мм для радиуса включения $r_0 = 0{,}04$ мм методом конечных элементов при разбиении на 2500 элементов. Модуль Юнга для включения $E_{вкл} = 230$ Гпа, для матрицы - $E_{матр} = 2$ Гпа.

В таблице 1 приведены значения эффективных модулей КМ для различных толщин и модулей Юнга межфазного слоя.

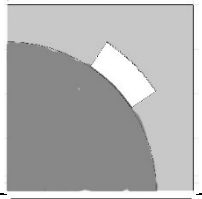
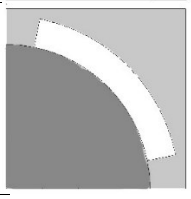
Таблица 1. Эффективные модули для КМ с МФС

$E_{мфс}$	h/r_0					
	0,1		*0,15*		*0,2*	
	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*
0.4	*1.03*	*1.91*	*0.87*	*1.56*	*0.75*	*1.32*
0.8	*1.31*	*2.67*	*1.12*	*2.37*	*1.10*	*2.13*
1.2	*1.47*	*3.12*	*1.40*	*2.92*	*1.33*	*2.74*
1.6	*1.58*	*3.43*	*1.55*	*3.33*	*1.51*	*3.24*
2	*1.66*	*3.65*	*1.66*	*3.65*	*1.66*	*3.65*

Как видно из таблицы 1, увеличение толщины МФС снижает эффективные характеристики МФС, если модуль Юнга МФС меньше модуля Юнга матрицы.

Рассмотрим КМ, имеющий дефект в межфазном слое при значении модуля Юнга МФС $E_{мфс} = 2$ ГПа. В таблице 2 приведены эффективные модули КМ при различных размерах зоны распространения дефекта.

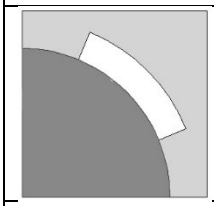
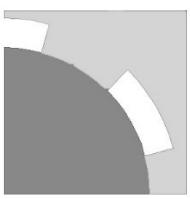
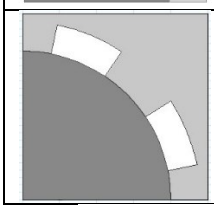
Таблица 2. Эффективные модули для КМ, имеющих дефект в МФС

Размер зоны дефекта (%)		h/r_0					
		0,1		*0,15*		*0,2*	
		G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*
	*25*	*1.4596*	*3.0670*	*1.3959*	*2.9939*	*1.3254*	*2.9144*
	*50*	*1.0173*	*2.2251*	*0.8921*	*2.1365*	*0.7709*	*2.0415*
	*75*	*0.52100*	*1.2997*	*0.3926*	*1.2005*	*0.2851*	*1.0995*

Важно отметить, что наличие дефекта в МФС снижает эффективные характеристики КМ. Например, для общего размера зоны дефекта в 50% происходит снижение эффективных модулей G^e и K^e при толщине МФС $h/r_0 = 0.1$ на 39% относительно КМ без дефектов в МФС.

Далее было произведено исследование влияние количества дефектов в МФС при общем размере зоны дефектов 50%. Результаты для данного случая приведены в таблице 3.

Таблица 3. Эффективные модули для КМ с различным количеством дефектов в МФС

Количество дефектов в МФС		h/r_0					
		0,1		*0,15*		*0,2*	
		G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*	G^e, *ГПа*	K^e, *ГПа*
	*4*	*1.0173*	*2.2251*	*0.8921*	*2.1365*	*0.7709*	*2.0415*
	*6*	*1.1162*	*2.1994*	*1.0107*	*2.0813*	*0.9034*	*1.9648*
	*8*	*1.1667*	*2.2569*	*1.0572*	*2.1276*	*0.9478*	*2.0044*

Из таблицы 3 можно заметить, что дробление зоны дефектов на более мелкие элементы увеличивает эффективный модуль сдвига и практически не изменяет эффективный объемный модуль.

В работе было рассмотрено влияние на эффективные модули КМ характеристик МФС между матрицей и включением, а также МФС, имеющего дефекты, что позволяет управлять эффективными модулями КМ, изменяя микроструктуру МФС, например, модифицируя материал МФС путем электрофизических воздействий в СВЧ электромагнитном поле.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 17-03-00720.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бахвалов, Н. С., Панасенко, Г. П. Осреднение процессов в периодических средах / Н. С. Бахвалов, Г. П. Панасенко – М.: Наука, 1984. – 352 с.
2. Павлов С.П., Бодягина К.С. Применение метода асимптотического осреднения для расчета эффективных характеристик нанокомпозитов / С.П. Павлов, К.С. Бодягина // Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы: сборник материалов IV Международной научной конференции для молодых ученых, студентов и школьников 25 февраля – 15 мая 2015 г. – М: Прондо, 2015. – 260 с. – С. 67 – 72.
3. Yulu Wang, A Study on Microstructures of Homogenization for Topology Optimization/ Wang Y. – Melbourne, Australia, 2003. – 315 p.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ АРСЕНИДА КАДМИЯ И МАРГАНЦА
SYNTHESIS AND PROPERTIES IN THE SYSTEMS OF ARSENIDE CADMIUM AND MANGANESE

Пантюхина К.О.[1], Спакул Е.Д.[1], Риль А.И.[2]

Pantyuhina K.O.[1], Spakul Y.D.[1], Ril A.I.[2]

[1] Россия, Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС), pantyukhina.k@yandex.ru

[2] Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, marenkin@rambler.ru

Гранулированные структуры являются альтернативой сверхрешеток в устройствах спинтроники. В настоящее время спинтроника является одним из наиболее динамично развиваемых направлений электроники. Это связано с тем, что управлять спином электрона энергетически эффективнее, чем зарядом электрона. Гранулированные структуры представляют собой композит, который состоит из немагнитной матрицы с магнитными нанокластерами [1]. Исследования проводились в системе металл-ферромагнетик. При выборе компонентов магнитогранулированных структур необходимо, чтобы композит состоял из немагнитной матрицы с нанокластерами ферромагнетика, при этом ферромагнетик должен обладать достаточно высокой температурой Кюри. Граница раздела ферромагнетика должна быть стабильной, не зависящей от температуры и состава. В качестве системы были выбраны полупроводник и ферромагнетик, перспективные для синтеза гранулированных структур. Это обусловлено тем, что полупроводники обладают высоко подвижностью носителей заряда, что позволяет увеличивать время спиновой релаксации и повышать эффективность поляризации спинового транспорта. В работе в качестве немагнитной матрицы был выбран узкозонный полупроводник Cd_3As_2, обладающий высокой подвижностью носителей заряда [2], а в качестве ферромагнетика MnAs с температурой Кюри 315 К. Идентификация составов проводилась с помощью рентгенофазового анализа (рис.1) и микроструктурного анализа (рис.2).

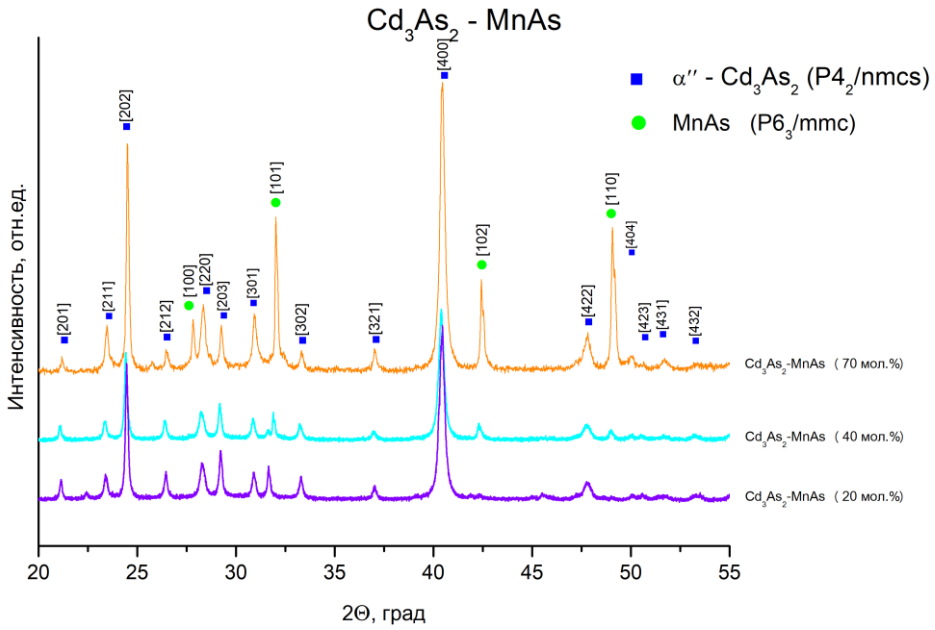


Рис.1 Дифрактограмма составов Cd_3As_2 – MnAs.

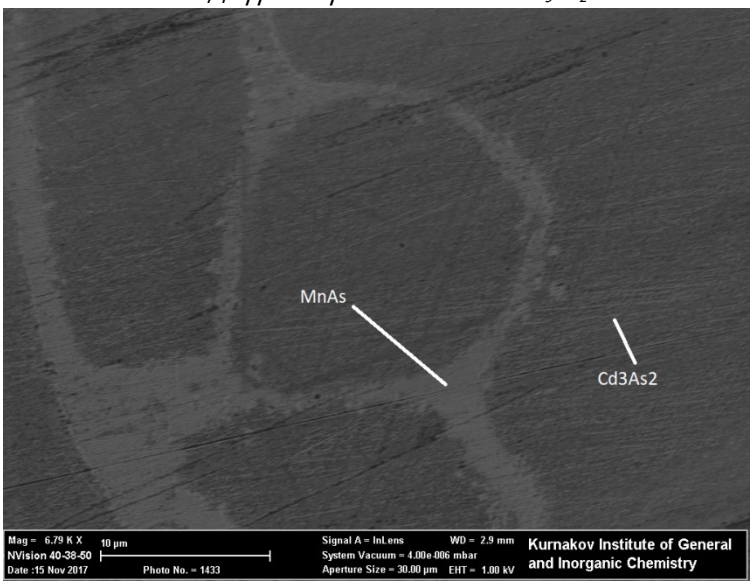


Рис.2 Микроструктура, снятая с помощью СЭМ.

Комплексом методов физико-химического анализа было изучено взаимодействие ферромагнетика MnAs с полупроводником Cd_3As_2 и показано, что между ними существует обширная область несмешиваемости. На барических зависимостях электро- и магнитосопротивления были обнаружены фазовые переходы из α в α"Cd_3As_2-модификацию, что согласуется с данными диаграммы состояний Cd – As [3].

Наиболее интересным результатом оказалось обнаружение отрицательного магнитосопротивления на барической зависимости сопротивления от магнитного поля (рис.3), такое поведение магнетополевых зависимостей магнетосопротивления при фиксированных высоких внешних давлениях объясняется наличием двух конкурирующих механизмов: лоренцовского и спин-зависимого рассеяния. Магнитное поле H≤5 кЭ без внешнего давления оказалось недостаточным для полного насыщения магнитных моментов кластеров MnAs в матрице Cd_3As_2. Последовательное увеличение давления усиливает влияние магнитного поля на ориентацию магнитных моментов MnAs.

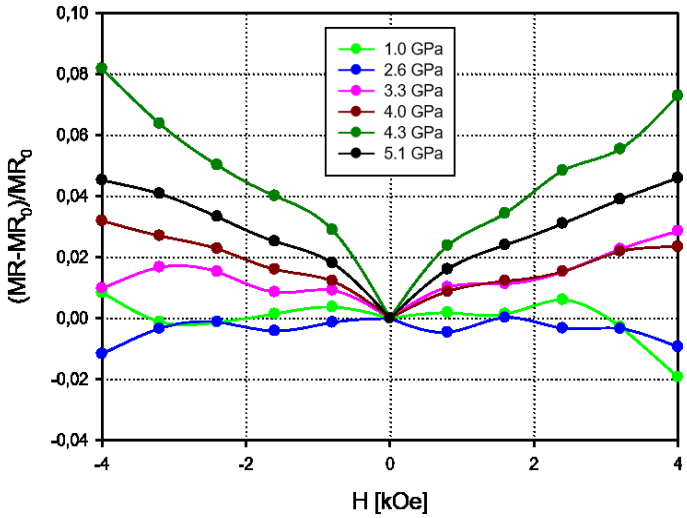


Рис.3 Зависимость сопротивления от магнитного поля при фиксированных значениях давления.

Методом вакуумно-термического напыления были получены и исследованы композитные пленки Cd_3As_2 с MnAs. Пленки были идентифицированы методами РФА и микроструктурного анализа (рис.4). На них измерены электрические свойства. Сопротивление пленок зависело от содержания арсенида марганца и падало с его увеличением. Температурные зависимости сопротивления, измеренные от 100 до 300К, показали, что с ростом температуры сопротивление пленок увеличивалось, что свидетельствовало о металлическом характере их проводимости.

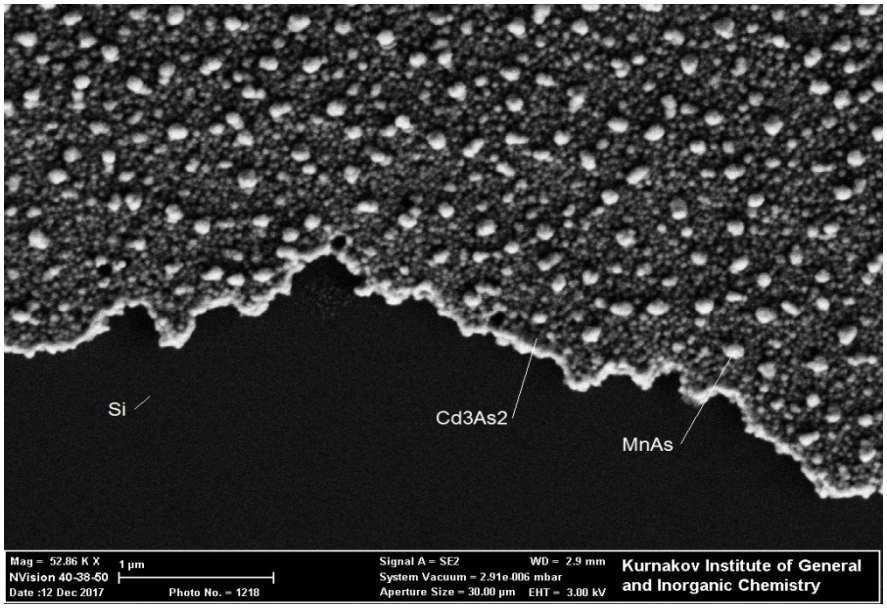


Рис.4 Микроструктура, снятая с помощью СЭМ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00796).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Marenkin S. F., Izotov A. D., Fedorchenko I. V., Novotortsev V. M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V.60. № 3. P.29.
2. Маренкин С.Ф., Трухан В.М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия, 2010;
3. Л.А.Сайпулаева, А.Г.Алибеков, С.Ф.Маренкин // Электрические свойства и гальваномагнитные эффекты в Cd3As2+MnAs (MnAs–20 масс%) при высоком давлении, 2018 (еще не опубликована)

АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ
AGGREGATIVE STABILITY OF NANOPARTICLE SYSPENSIONS IN AMINOACID SOLUTIONS

Папина Ю.В.[1], Годымчук А.Ю.[2]
Papina Yu.V., Godymchuk A.Yu.
[1] *Россия, Томский политехнический университет, papinayuliya@gmail.com*
[2] *Россия, НИТУ «МИСиС», godymchuk@tpu.ru*

Наночастицы оксидов железа нашли широкое применение для переработки тяжелого углеводородного сырья [1], для производства водорода [2], для очистки сточных вод [3], в пищевой промышленности [4], в биологии и медицине [5], включая адресную доставку лекарств, связывание терапевтических агентов в биоткани [6], гипертермальное лечение [7], магнитную резонансную томографию [8], фотодинамическую терапию и др. Однако, из-за избыточной поверхностной энергии частицы при их использовании и диагностике подвергаются сильной коагуляции [9]. Поэтому в ряде применений для предотвращения взаимодействия наноразмерных частиц их удобно использовать в виде суспензий.

В литературе имеются данные по применению поверхностно-активных веществ (ПАВ) для стабилизации наночастиц в суспензиях на примере спиртов [10], сахаридов [11], растворов карбоновых кислот [12], аминокислот [13] и других ПАВ. Однако, большое разнообразие наноматериалов и несопоставимые результаты исследований не позволяют подобрать оптимальные кислотно-основные условия для диспергирования наночастиц в водных суспензиях и требуют проведения дополнительных исследований для конкретного материала. Поэтому целью настоящей работы являлось установление закономерностей изменения дисперсионных и электрокинетических свойств наночастиц оксида железа разного размера в водных растворах аминокислот при разных кислотно-основных условиях.

В работе исследовали нанопорошки оксида железа (III) со среднеповерхностным размером 60 и 100 нм, Fe_2O_3-60 и Fe_2O_3-100, полученные, соответственно, методом лазерной абляции (лаборатория перспективных исследований, Томский государственный университет, Томск) и электрического взрыва проводников (ООО «Передовые порошковые технологии», Томск). В качестве ПАВ выбраны низкомолекулярные алифатические аминокислоты, которые в среде с pH, близком к нейтральным, дают частицы разного заряда: неионогенный (аминоуксуная кислота, глицин), катионогенный (глутаминовая кислота) и анионогенный ПАВ (L-лизин). Исследования проводили при следующих экспериментальных условиях: масовое соотношение «ПАВ:нанопорошок» - 1:100…100:1, время выдерживания - 1…24 ч, диапазон pH=3…9. Агрегативную устойчивость приготовленных в разных экспериментальных условиях суспензиях исследовали по изменению дисперсионных (распределение частиц по размерам, средний размер частиц) и электрокинетических (ζ-потенциал частиц) свойств наночастиц, определяемых с помощью метода динамического рассеяния света на лазерном анализаторе Zetasizer Nano, Malvern, США.

Так, в работе показано, что ультразвуковая обработка водных суспензий нанопорошков при 1000 Вт не позволяет полностью разбить сухие агрегаты: средний размер частиц ($d_{ср}$) в воде составляет 330…440 нм для Fe_2O_3-60 ($d_{ср}$ сухих частиц 239 нм) и $d_{ср}$ Fe_2O_3-100 – 250…340 нм ($d_{ср}$ сухих частиц 659 нм). Установлено, что агрегативная устойчивость наночастиц сильно зависит от величины pH дисперсионной среды: при переходе из области кислот в область оснований устойчивость Fe_2O_3-60 уменьшается, а Fe_2O_3-100 – увеличивается. При увеличении pH воды от 3 до 9, $d_{ср}$, соответственно, Fe_2O_3-60 и Fe_2O_3-100 изменяется от 340 нм до 250 и 490 нм. Максимальная электрокинетическая стабильность Fe_2O_3-60 установлена при pH=3 (32 мВ), а Fe_2O_3-100 – при pH=9 (-24 мВ). Показано, что для наночастиц гематита изоэлектрическая точка поверхности находится в кислой среде: при уменьшении размера частиц от 100 до 60 нм она смещается в область оснований по шкале pH: от 3,5

до 5,5 уд.ед., а при добавлении низкомолекулярных аминокислот смещается до 3,0 для Fe_2O_3-60 и до 5,0 для Fe_2O_3-100.

Продемонстрировано, что независимо от типа ПАВ, pH среды и размера частиц суточное выдерживание суспензий не значительно меняет заряд частиц (не более 7%), но способствует уменьшению размера агрегатов: степень уменьшения $d_{ср}$ в ряду «глутаминовая кислота…глицин…лизин» составляет в среднем 5,4… 2,8…1,7 раз, соответственно. Изменение в суспензии массового соотношения «ПАВ:нанопорошок» от 1:100 до 1:1 не приводит к значительному увеличению степени диспергирования наночастиц, но усиливается электрокинетическая стабильность суспензий: например, $d_{ср}$ Fe_2O_3-100 в растворе аминоуксусной кислоты при pH=9 колеблется в пределах ошибки измерений и составляет 150…190 нм, а ζ-потенциал уменьшается от -27 до -35 мВ. На примере глицина, глутаминовой кислоты и лизина показано, что при переходе из области кислот в область оснований во всех суспензиях для частиц характерно уменьшение заряда (ζ-потенциал стремится к более отрицательным значениям): например, в растворе глутаминовой кислоты в ряду pH «3…5…7…9» ζ-потенциал составляет 9…7…-12…-38 мВ и 12…-15…-30…-32 мВ для Fe_2O_3-100 и Fe_2O_3-60, соответственно. Установлено влияние природы ПАВ на изменение степени диспергирования наночастиц (исключение – условия вблизи изоэлектрической точки в слабокислой среде): 1) в растворе неионогенного ПАВ (глицина) при увеличении pH от 3 до 9 $d_{ср}$ агрегатов уменьшается в 3…3,5 раз; 2) в растворе катионогенного ПАВ (лизина) характерно увеличение $d_{ср}$ в нейтральной среде в 1,2 раза; 3) в растворе анионогенного ПАВ (глутаминовой кислоты) при увеличении pH от 3 до 9 $d_{ср}$ Fe_2O_3-100 увеличивается в 1,1 раз, Fe_2O_3-60 – уменьшается в 4 раза.

Экспериментально установлены условия достижения максимальной электрокинетической устойчивости суспензий и минимального размера агрегатов при pH=9 в растворе глицина: для Fe_2O_3-100 (206 нм, -38 мВ), для Fe_2O_3-60 (124 нм, -31 мВ).

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438. Авторы выражают благодарность В.А. Светличному и И.А. Лапину (Томский государственный университет) за предоставление наночастиц гематита, полученных методом лазерной абляции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sun, Z.Q. Large-scale synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe_2O_3 for co-liquefaction of coal and petroleum vacuum residues / Z.Q. Sun // Fuel Processing Technology. – 2015. – №139.
2. Lin, Y. Nanonet-Based Hematite Heteronanostructures for Efficient Solar Water Splitting / Y. Lin, S. Zhou, S. W. Sheehan, D. Wang // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – №133. – P. 2398-2401.
3. Booker, N. A. Sewage Clarification with Magnetite Particles / N. A. Booker, D. Keir, A. J. Priestley, C. B. Ritchie, D. L. Sudarmana, M. A. Woods // Water Sci. Technol. – 1999. – №123. – P. 1703-1712.
4. Sing, K.S. Technology profile / K.S. Sing // Ground Water Monit. – 1994. – No21. – P.60-65.
5. Laurent, S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization Physicochemical Characterizations, and Biological Applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. // Chem. Rev. – 2008. – V.108. – P.2064.
6. Pankhurst, Q. A. Applications of magnetic nanoparticlesin biomedicine/ Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – No36. – P. R167-R18.
7. Alexiou, C. Nanomedicine. Innovative applications in medicine / C. Alexiou // HNO – 2013. – No61. – P. 197-201.
8. Jun, Y. Chemical Design of Nanoparticle Probes for HighPerformance Magnetic Resonance Imaging / Y. Jun, , J.-H. Lee, J. Cheon // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – V.47. – P.5122.
9. Farre, M., Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment / M. Farre, K. Gajda-Schrantz, L. Kantiani, D. Barcelo // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol.393. – P.81-95.
10. Shan, G.B., Immobilization of Pseudomonas delafieldii with magnetic polyvinyl alcohol beads and its application in biodesulfurization / G.B. Shan, J.M. Xing, M.F. Luo // Biotechnol Lett. – 2003. – 25(23). – P. 1977–1981.

11. Shaterabadi, Zh. High impact of in situ dextran coating on biocompatibility, stability and magnetic properties of iron oxide nanoparticles / Zh. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani // Materials Science and Engineering. – 2017. – C75. – P. 947-956.
12. Tombácz, E. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance / E. Tombácz, I.Y. Tótha, D. Nesztor // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2013. – Vol.435. – P.91-96.
13. Bijua, C.S. Glycine assisted hydrothermal synthesis of alpha-Fe_2O_3 nanoparticles and its size dependent properties / C.S. Bijua, D.H. Rajab, P.D. Pathinettam // Chemical Physics Letters. – 2014. – Vol. 610. – P.103-107.

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СФОРМИРОВАННОГО TOP-DOWN НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ

SYNCHROTRON INVESTIGATIONS OF COMPOSITION, STRUCTURE AND ELECTRONIC STRUCTURE OF SILICON NANOPOWDERS FORMED FROM THE TOP-DOWN SILICON WIRES

Паринова Е.В.[1], Сиваков В.[2], Писларук А.К.[1], Коюда Д.А.[1], Шлёйзенер А.[2], Овсянников Р.[3], Чувенкова О.А.[1], Турищев С.Ю.[1]

ParinovaE.V.[1], Sivakov V.[2], Pisliaruk A.K.[1], Koyuda D.A.[1], Schleusener A.[2], Ovsyannikov R.[3], Chuvenkova O.A.[1], Turishchev S.Yu.[1]

[1]Россия, Воронежский государственный университет, pisliaruk@phys.vsu.ru

[2]Германия, Лейбниц Институт Фотонных Технологий

[3]Германия, Гельмгольц Центр Берлин

Массивы нанонитевидного кремния, сформированные методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления (MAWCE - Metal Assisted Wet Chemical Etching), характеризуются чрезвычайно развитой поверхностью. Эта поверхность доступна для разнообразной функционализации, а одним из способов дальнейшего структурирования массивов нитевидного кремния является формирование нанопорошков на его основе. В данной работе изучается физико-химическое состояние поверхности этих порошков, локальное атомное и электронное строение, состав поверхностных слоев. При помощи последовательной ультразвуковой обработки в специализированном растворе массивы нитевидного кремния нанометрового диапазона сечений измельчались и отделялись от подложек, формируя коллоидальные взвеси. После высушивания раствора без доступа кислорода порошки сразу помещались в запаянные колбы, откачанные и наполненные одной атмосферой аргона с целью предотвращения естественного окисления. Для изучения электронного строения и фазового состава порошков кремния использовался функционал синхротронных методов ультрамягкой рентгеновской спектроскопии квантового выхода (КВ) и фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также лабораторный метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС). Методы КВ и РФЭС реализованы с использованием излучения ультрамягкого рентгеновского диапазона синхротронного источника BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

Методом КВ показано, что развитая поверхность нанопорошков приводит к трансформации электронной структуры, которая характеризуется появлением дополнительных состояний в зоне проводимости, в зависимости от режима формирования. Данные УМРЭС и их компьютерное моделирование показали присутствие в поверхностных слоях частичек нанопорошков, предположительно имеющих структуру "ядро-оболочка", заметного разупорядочения в структурной сетке атомов кремния, что приводит к изменению в распределении плотности состояний. Наконец, данные ФЭС подтвердили присутствие фаз субоксидов кремния, также показанные методами КВ и УМРЭС в изученных слоях поверхности. Таким образом, через вариацию

технологических режимов получения представляется возможным управлять электронным строением, составом и структурой, а соответственно, и свойствами порошков Si, сформированных из массивов нанонитевидного кремния.

Авторы выражают благодарность директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также координаторам российско-германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин. Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9.

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТАЛЛ-АССИСТИРОВАННЫМ ЖИДКОФАЗНЫМ ТРАВЛЕНИЕМ, СОВМЕЩЕННЫМ С MOCVD ОКСИДАМИ ОЛОВА

SYNCHROTRON INVESTIGATIONS OF COMPOSITE STRUCTURES BASED ON SILICON NANOWIRES OBTAINED BY METALL ASSISTED WHET CHEMICAL ETCHING COMBINED WITH MOCVD TIN OXIDES

Паринова Е.В.[1], Сиваков В.[2], Чувенкова О.А.[1], Коюда Д.А.[1], Шлёйзенер А.[2], Овсянников Р.[3], Марченко Д.[3], Писларук А.К.[1], Чумаков Р.Г.[4], Турищев С.Ю.[1]

Parinova E.V.[1], Sivakov V.[2], Chuvenkova O.A.[1], Koyuda D.A.[1], Schleusener A.[2], Ovsyannikov R.[3], Marchenko D.[3], Pisliaruk A.K.[1], Chumakov R.G.[4], Turishchev S.Yu.[1]

[1]Россия, Воронежский государственный университет, parinova@phys.vsu.ru

[2]Германия, Лейбниц Институт Фотонных Технологий

[3]Германия, Гельмгольц Центр Берлин

[4]Россия, НИЦ "Курчатовский институт"

Массивы нитевидного нанокристаллического кремния являются перспективными материалами для широкого ряда приложений современной наноэлектроники. Эти объекты характеризуются чрезвычайно развитой поверхностью, функционализация которой является одним из возможных способов применения нитевидного кремния (НК). Поэтому знания об атомном и электронном строении композитных наноструктур, формируемых при функционализации НК, являются крайне востребованными. Массивы НК были получены методом металл - ассистированного жидкофазного химического травления (MAWCE - Metal Assisted Wet Chemical Etching). Массивы кристаллических нитей формировались равномерно, имели несколько микрометров в высоту при сечении около 100 нм. Далее сформированные массивы покрывались оксидом олова методом осаждения из металл-органического соединения в газовой фазе (MOCVD - Metalorganic chemical vapour deposition). Сформированные композитные структуры были изучены при помощи комплекса методов рентгеноэлектронной спектроскопии и микроскопии, чувствительных к локальному окружению атомов заданного сорта и физико-химическому состоянию поверхности (фотоэлектронная спектроскопия, фотоэмиссионная спектромикроскопия и др). Использовался функционал установок класса "мегасайенс" - синхротронных центров BESSY II Гельмгольц Центра Берлин и НИЦ "Курчатовский институт".

Показана возможность совмещения покрытий MOCVD оксидов олова с массивами нитевидного кремния. Данное совмещение приводит к образованию сплошных наногранулированных слоев композитного состава системы олово-кислород, покрывающих отдельные кремниевые нанонити на всех участках их развитой поверхности. При этом формирование структуры MOCVD оксид олова / НК не сопровождается наполнением пор и изменением в физико-химическом состоянии поверхности нитевидного кремния. Формируемое мультифазное покрытие состоит из нанокристаллов со структурой "ядро-оболочка" и содержит оксиды олова SnO, SnO_{2-x} и SnO_2, а также металлическое олово в небольших количествах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-72-10287). Авторы выражают благодарность руководству и координаторам установок "мегасайенс", использованных в работе: BESSY II Гельмгольц Центра Берлин, источника синхротронного излучения НИЦ "Курчатовский институт".

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК WO3, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

INFLUENCE OF OXYGEN PRESSURE ON THE WO3 THIN FILMS CHARACTERISTICS PRODUCED AT ROOM TEMPERATURE BY THE PULSE LASER DEPOSITION METHOD

Паршина Л.С..[1],. Новодворский О.А.[1], Храмова О.Д.[1], Лотин А.А.[1], Щур П.А.[2]

Ph.D. Parshina L.S., Ph.D. Novodvorsky O.A., Ph.D. Khramova O.D., Ph.D. Lotin A.A., Ph.D. Shchur P.A.

[1] Россия, ИПЛИТ РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», ParshinaLiubov@mail.ru

[2] Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ

Пленки WO_3 обладают электрохромными свойствами в видимом диапазоне длин волн, что позволяет управлять их оптическими характеристиками в зависимости от величины и знака прикладываемого напряжения. Возможность управлять оптической плотностью пленок WO_3 путем инжекции или экстракции ионов малого размера (H^+, Li^+, K^+) [1] привела к созданию "умных" энергетически эффективных стекол, изменяющих прозрачность под воздействием электрического поля [2]; зеркал с управляемым коэффициентом отражения, в частности, антибликовых автомобильных зеркал заднего вида [3]. Новый интерес к пленкам WO_3 обусловлен их электрохромизмом, который обнаружен в диапазоне длин волн от УФ до длинноволновой ИК области спектра [4], что позволяет создавать фотодетекторы в широком интервале длин волн.

Целью настоящей работы было получение пленок WO_3 методом импульсного лазерного осаждения из металлических мишеней вольфрама и исследование оптических свойств и морфологии поверхности полученных пленок в зависимости от давления кислорода в вакуумной камере в процессе роста. Методом импульсного лазерного осаждения на подложках с- сапфира получены тонкие пленки WO_3 при разном давлении кислорода в вакуумной камере. Абляция металлических мишеней осуществлялась излучением эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм. Давление кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленок менялось от 20 до 60 мТорр. Толщины пленок варьировались от 42 до 275 нм. Осаждение всех слоев осуществлялось при комнатной температуре подложки в бескапельном режиме осаждения [5], что обеспечивало получение гладких однородных пленок благодаря устранению капель, вылетающих из мишени на подложку в процессе осаждения. Исследование оптических свойств пленок WO_3 проводили на спектрофотометре Cary 5000. Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver Next в полуконтактном режиме. Сканы поверхности обрабатывались в программе Nova PX.

Зависимость пропускания пленок WO_3 в области спектра от 400 до 2000 нм от давления кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленки на сапфировой подложке представлена на рис. 1.

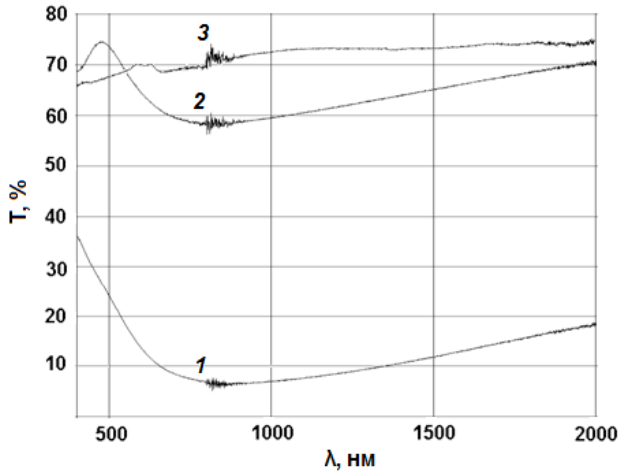


Рис.1 Спектры пропускания пленок WO_3 в диапазоне от 400 до 2000 нм, осажденных при разном давления кислорода в процессе роста: 1- 20 мТорр, 2 – 40 мТорр, 3 – 60 мТорр.

Видно, что с увеличением давления кислорода в процессе роста пленок их пропускание возрастает во всей исследуемой области спектра. При давлении кислорода 20 мТорр пленка WO_3 имеет максимумом пропускания 42 % в УФ области спектра на 380 нм, затем пропускание снижается с увеличением длины волны в видимой и ближней ИК области спектра, и после 800 нм медленно растет (рис. 1, кривая 1). Пропускание пленки WO_3, осажденной при давлении кислорода 40 мТорр значительно возросло, хотя имеет характер спектральной зависимости аналогичный кривой 1, полученной при давлении 20 мТорр, однако максимум пропускания сместился из УФ в видимую область (рис. 1, кривая 2). Пленка WO_3 осажденная при давлении кислорода 40 мТорр, имеет максимальное из всех пропускание в видимой области спектра 74 % на длине волны 480 нм (рис. 1, кривая 2). При этом положение минимума пропускания в ближней ИК при 800 нм не изменилось, хотя величина пропускания возросла в 7 раз. Совсем другая картина поведения пропускания наблюдается для пленки WO_3, полученной при давлении 60 мТорр (рис. 1, кривая 3). Пропускание во всей исследуемой области монотонно возрастает, достигая 74 % в ИК области при 2000 нм. Пленка становится практически прозрачной, что свидетельствует о её достаточном насыщении кислородом. Таким образом, для управления оптическими свойствами пленок WO_3 в ИК области спектра подходят пленки, полученные методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре и при давлении кислорода 60 мТорр, а для их применения в видимой и УФ области спектра - при давлении кислорода в вакуумной камере 40 мТорр.

Результаты измерения среднего квадратического отклонения шероховатости поверхности пленок WO_3, полученных при различных значениях давления кислорода в вакуумной камере в процессе их роста приведены в таблице 1.

Таблица 1. Измеренные параметры шероховатости для пленок WO_3, осажденных при разном давлении кислорода в вакуумной камере.

Давление кислорода (мТорр)	*Среднее квадратическое отклонение шероховатости (нм)*
20	*5*
40	*4,5*
60	*4*

Из таблицы 1, видно, что пленки, выращенные на подложках с-сапфира методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме в диапазоне давлений от 20 до 60 мТорр, обладают шероховатостью от 4 до

5 нм. Изменение давления в процессе роста пленки WO_3 практически не влияет на шероховатость её поверхности. На рис. 2 представлено изображение поверхности пленки WO_3, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Видно, что поверхность пленки достаточно однородная. Шероховатость поверхности не превышает 5 нм.

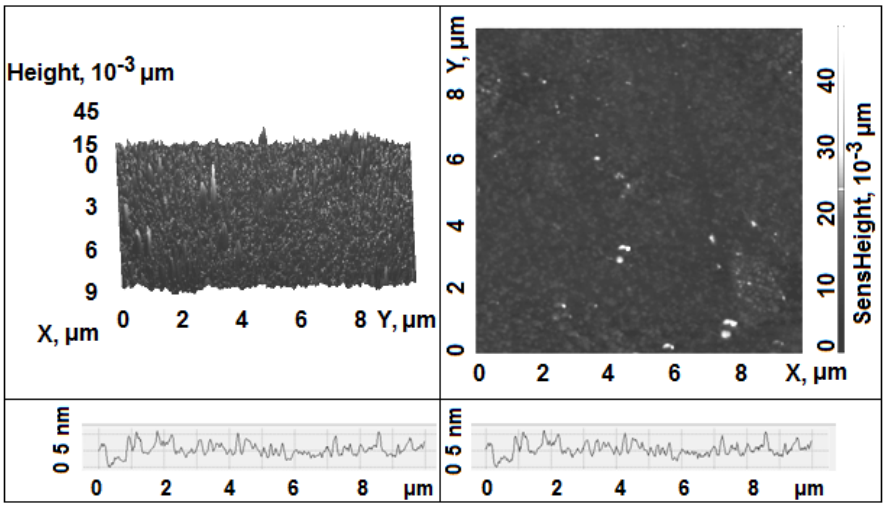


Рис.2 АСМ поверхности пленки WO_3, осажденной при давлении кислорода 60 мТорр.

Методом импульсного лазерного осаждения в бескапельном режиме на подложках *c* - сапфира при комнатной температуре получены тонкие пленки WO_3 при разном давлении кислорода в вакуумной камере. Исследовано влияние давления кислорода на оптическое пропускание и морфологию пленок WO_3. Установлена зависимость пропускания пленок в диапазоне от 250 до 2000 нм от давления кислорода в вакуумной камере в процессе роста. Установлено, что при давлении кислорода 60 мТорр пропускание пленок превышает 70 % в видимой и ИК области спектра. Шероховатость поверхности слабо зависит от давления кислорода при осаждении пленки и составляет 4-5 нм.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части «получения пленок», а также при поддержке грантов РФФИ № 16-29-05385, 16-07-00842, 17-07-00615 в части «диагностики пленок».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Liao C.-C., Lithium-driven electrochromic properties of electrodeposited nickel hydroxide electrodes // Sol. Ener. Mater. Sol. Cells, 2012, Vol. 99. P. 26–30.
2. Chiang J.-L., Jan S.-S., Chou J.-C. et al., Study on the temperature effect, hysteresis and drift of PH-ISFET devices based on amorphous tungsten oxide // Sens. Actuat. B, 2011, Vol. 76. P. 624–628.
3. Al-Kuhaili M., Al-Aswad A., Durrani S. [et al.], Energy-saving transparent heat mirrors based on tungsten oxide–gold WO_3/Au/WO_3 multilayer structures // Solar Ener., 2012, Vol. 86. P. 3183-3189.
4. Sauvet K., Sauques L., Rougier A., Electrochromic properties of WO_3 as a single layer and in a full device: From the visible to the infrared // J. Phys. Chem. Solid., 2010, Vol. 71. P. 696–699.
5. Паршина Л.С., Храмова О.Д., Новодворский О.А., Лотин А.А., Петухов И.А., Путилин Ф.Н., Щербачев К.Д., Влияние плотности энергии на мишени на свойства пленок SnO_2:Sb при использовании скоростного сепаратора частиц // ФТП, 2017, том 51. № 3. С. 426-430.Название первого журнала, 2003,том 59. № 5. С.112-116.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Патапович, М.П., Баззал Х.,. Зажогин А.П., Лычковский В.В.
Patapovich M.P., Bazzal Kh., Zajogin A.P., Lichkovskyi V.V.
Белорусский государственный университет, Минск, e-mail: zajogin_an@mail.ru

Неослабевающий интерес к проблеме создания различных полупроводниковых устройств на основе оксида цинка вызван тем, что этот материал обладает рядом существенных достоинств. Оксид цинка является широкозонным полупроводником и имеет рекордную среди бинарных полупроводников энергию связи экситона - 60 мэВ. Эти достоинства являются предпосылкой для создания устройств, эффективно работающих при высоких температурах, в открытом космосе и в ядерных реакторах.

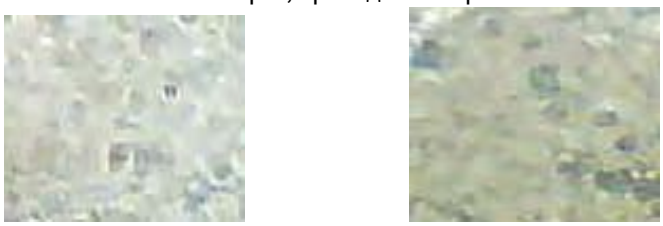
Для проведения наших исследований использован лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 с двухимпульсным неодимовым лазером.

Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов цинка исследована при воздействии серии одиночных и сдвоенных лазерных импульсов на мишень из латуни, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и на расстоянии 3 мм от подложки. Энергия каждого импульса излучения ≈ 35 мДж, а временной интервал между импульсами от 0 до 20 мкс.

Одна из основных проблем в экспериментах по осаждению кластеров на поверхность - это дальнейшая судьба кластеров. При этом частицы сразу после падения на поверхность могут фрагментировать или частично проникать вглубь этой поверхности, а в дальнейшем диффундировать по поверхности и образовывать агрегации кластеров или кластерных фрагментов.

Исследования процессов напыления показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается. Проведенные параллельно спектральные исследования зарядового состава компонент приповерхностной плазмы показали, что в этом интервале интенсивность ионной линии цинка Zn II (492,404 нм) существенно увеличивается, что способствует ускорению процессов образования оксидов цинка.

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками, увеличенные с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 в 300 раз, приведены на рис. 1*а* и *б*.



а *б*

Рис.1 Изображение поверхности стекла после напыления цинка сдвоенными лазерными импульсами: б – 300 импульсов и в – 1000 импульсов на полированную поверхности

Таким образом, воздействие на мишень второго лазерного импульса с временным сдвигом 8-15 мкс относительно первого, приводит к существенному увеличению поступления вещества в плазму и на поверхность стекла.

На примере синтеза тонкопленочных металлических покрытий показано, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет проводить лазерное напыление тонких пленок на стекло

непосредственно в воздухе, снижая до приемлемого уровня негативное воздействие окружающей атмосферы на процессы осаждения (торможение осаждаемых частиц, внедрение атмосферных газов в объем пленки).

НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫРАЩИВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ GA_2SE_3 ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МЕТОДОМ ОТКРЫТОЙ ТРУБЫ В СИСТЕМЕ GA - SE - CL – H

SOME TECHNOLOGICAL ASPECTS OF GROWING A SEMICONDUCTOR COMPOUND GA2SE3 FROM THE GAS PHASE BY THE OPEN PIPE METHOD IN THE GA-SE-CL-H SYSTEM

Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Бахышов Р.А., Сафарзаде А.А.
Pashayev A.M., Taghiyev B.H., Bakhyshov R.A., Safarzadeh A.A.
Азербайджан, Национальная Академия Авиации, Baxishov-50@mail.ru

Полупроводниковое соединение Ga_2Se_3 в настоящее время является перспективным материалом, благодаря своим разнообразным свойствам, таким, как аномально высокая радиационная стойкость физических параметров [4-7], гамма индуцированная и рентген индуцированная проводимость [8, 9], достаточно высокая механическая прочность и устойчивость к влаге и кислороду воздуха в обычных условиях [10, 11], а также при использовании их для создания гетеро переходных структур и для пассивации поверхности полупроводниковых элементов и др. Одним из основных проблем приборостроения является совершенствование технологических процессов осаждения полупроводниковых пассивирующих и защитных пленок соединений типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ (где, A-Ga, İn; B-Se,Te,S), которые по природе химической связи и кристаллической структуре являются наиболее близкими к полупроводникам типа $A^{III}B^{V}$. Полупроводники типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ имеют дефектную кристаллическую структуру цинковой обманки, атомы металла которого занимают только 2/3 узлов кристаллической решетки, т.е.1/3 узлов решетки в отличие от полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ являются вакантными и причем, эти вакансии являются стехиометрическими и распределены статистически [12-13]. Эти факторы приводят к аномалии их свойств, таких как высокая устойчивость к радиации, к влаге и кислороду воздуха. Если ввести примеси в эти кристаллы, то «примесные» атомы остаются в нейтральном состоянии и не взаимодействуют химически с атомами решетки [14,15].

В данной работе на основе предложенного ранее методики [3] из газовой фазы получены эпитаксиальные слои полупроводникового соединения Ga_2Se_3 в различных технологических режимах. Важность применения необходимых гомо и гетеро эпитаксиальных слоев на полупроводниковых подложках из классических соединений типа $A^{III}B^{V}$ и Si при изготовлении приборов в современной микроэлектронике не вызывает сомнения. В ряде случаев требуется стабильная работа приборов в особых условиях (например, в условиях аномально высоких радиационных излучений, высоких электрических и магнитных полей и др.). С этой точки зрения материалы типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ успешно могут применяться совместно с материалами $A^{III}B^{V}$ и Si, давая свой большой вклад в производстве полупроводниковых приборов.

Известно, что до сегодняшнего дня проблема очистки поверхности подложек, при эпитаксиальном выращивании тонких слоев является основным технологическим этапом. К настоящему времени эта задача нашла свое решение с помощью использования тонких гетеро эпитаксиальных слоев Ga_2Se_3 на подложке арсенид галлия [16]. После снятия полученного слоя Ga_2Se_3, поверхность подложки GaAs становиться атомарно-гладкой и далее она может использоваться для получения на них других нано и микро, гомо и гетеро эпитаксиальных слоев. Для длительной защиты и хранения этих готовых “epiready” подложек GaAs с атомарно-гладкой поверхностью на них снова выращивают монокристаллические слои Ga_2Se_3 [17]. Авторы показывают, что ранее хранение и защита подложек “epiready” (~ до трех месяцев) осуществлялось в закрытом полиэтиленовом пакете с инертным газом и при низкой температуре (-20^{0}C или 253K). Сегодня, по мнению авторов [17], с этой целью достаточно нанесение

на эти подложки нового эпитаксиального слоя Ga_2Se_3 и время хранения удлиняется до одного года. Для применения этих "epiready" подложек, достаточно удалить слой Ga_2Se_3 из поверхности подложек соответствующим травителем и использовать их при получении эпитаксиальных слоев. Следует отметить что, авторы работ [16,17] во всех своих работах для получения эпитаксиальных слоев использовали метод напыления в квазизамкнутом объеме. Эпитаксиальные слои Ga_2Se_3 на подложках из арсенида и фосфида галлия впервые получены из газовой фазы [3]. Выбор этого метода обусловлен тем, что выращивание на полупроводниковых подложках эпитаксиальных слоев химическим газотранспортным методом в открытых системах, благодаря своей простоте, управляемости, воспроизводимости и приспособляемости широко используются в производстве приборов и функциональных устройств, а также имеют ряд преимуществ и достоинств при массовом выпуске приборов [18-21].

Практическая ценность проведенных нами исследований по получению эпитаксиальных слоев Ga_2Se_3 из газовой фазы состоит в том, что:

- проведенный термодинамический анализ процессов синтеза Ga_2Se_3 из газовой фазы проточной хлоридной системе Ga-Se-Cl-H [1] позволил получить термодинамические характеристики для ряда индивидуальных веществ этой системы. Эти данные могут быть использованы в расчетах, при составлении справочных изданий и банка термодинамических данных;

- разработанная технология [18] дает возможность получить монокристаллические эпитаксиальные слои соединения Ga_2Se_3 на подложках из арсенида и фосфида галлия (возможно и Si), что позволяет использовать их в планарной технологии изготовления полупроводниковых приборов и функциональных устройств;

- при создании подложек из арсенида галлия с атомарно гладкими поверхностями ("epiready"), консервации и защиты поверхности "epiready" подложек и хранения их на более долгий срок, а также для применения их в качестве изолирующих, пассивирующих, экранирующих и др. покрытий.

Полученные результаты дают основания считать, что исследования в данном аспекте, как указанно в [18], могут быть полезны при изучении процессов получения эпитаксиальных слоев на полупроводниковых соединениях типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ (например, Ga_2Te_3, $Ga_2.S_3$, $İn_2Se_3$, $İn_2Te_3$ их твердых растворов и др.) в соответствующих газотранспортных системах.

На эпитаксиальных слоях Ga_2Se_3, выращенных газофазным методом на подложках из арсенида и фосфида галлия по методике [18] были проведены электронографические и морфологические исследования указывающие на нано упорядоченность эпитаксиальных слоев.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бахышов Р.А., Коковин Г.А., Мехтиев А.Ш., Тестова Н.А., Титов В.А. Термодинамическое моделирование процессов синтеза Ga_2Se_3 из газовой фазы в проточной хлоридной системе Ga-Se-Cl-H. Препринт № 37, НПО КИ, Баку,1987, 48с.
2. Бахышов Р.А., Исмаилов Т.К., Максимов В.Л., Марончук Ю.Е. Выращивание эпитаксиальных слоев полупроводникового соединения Ga_2Se_3 химическим осаждением из газовой фазы в открытом хлоридном процессе. Электронная техника. Серия 6, Материалы, 1980, вып.2.,с.72-75.
3. А.с. СССР (774462) Способ получения полупроводниковых пленок халькогенидов галлия. Бахышов Р.А., Исмаилов Т.К., ,Асадов Г.А., Максимов В.Л., Марончук Ю.Е., Соловьев В.Ф. 1980, (Патент РФ №774462 от 20.06.2000.МПК:H0IL 21/365).
4. Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М., Кулаков В.М., Кулик М.И., Руденко М.И., Рябка П.М., Улманис У.А., Шаховцев В.И., Шиндич В.М. Эффект радиационной устойчивости полупроводников со стехиометрическими вакансиями. ФТТ,1972,14,2,646.
5. Koshkin V.M., Galchinetskiy L.P., Kulik V.N., Minkov B.G., Ulmanis U.A., Sol.St.Comm., 13, 1 (1973).

6. Гальчинецкий Л.П., Кошкин В.М., Кулик В.М., Улманис У.А. Радиационно-стойкий полупроводниковый материал Ga_2Se_3. Электронная техника, серия 6, Материалы,1975, в. 10(91), 29-34.
7. Гальчинецкий Л.П., Картунов К.А., Кошкин В.М., Кулик В.М. Радиационная стойкость оптического пропускания кристаллов Ga_2Se_3 в ИК области спектра. Атомная энергия, 1981, т.50, вып.20.,144-145.
8. Савченко K.B.Fizika i ximiya tverdoqo tela .,2005,6,3.
9. Савченко К.В. Рентгеноиндуцированная проводимость Ga_2Se_3 НТУ, «ХПИ»,ФТИНТ им. В.И. Веркина НАНУ, Украина, 61142, г.Харьков, ул.Блюхера., 58-79.
10. Лужная Н.П., Бабаева Б.К., Рустамов П.Г. Диаграмма состояния системы Ga-Se и свойства образующихся фаз. Сб. Новые полупроводниковые материалы. Баку, ЭЛМ,1972,27-32.
11. Палатник Л.С., Кошкин В.М., Комник Ю.Ф. К вопросу о химической связи в полупроводниках типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ – В сб. Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. – Минск; Наука и техника, 1965,301-303. 12
12. Manolikas C Electron Microscopic Study of the Ordered and Disordered Phases in Ga_2Se_3- Phys. stat. sol. (a), 1982, 69, 393-405.13
13. Hahn H., Klingler W. Zs.anorg.Chem, 1949., 259, 135-139.
14. Сюше Ж.П. Физическая химия. – М. : Наука, 1965, с.195.
15. Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П., Корин А.И. Электропроводность сильнолегированных полупроводников типа $B_2^{III}C_3^{VI}$.- ФТП, 1971,т.5,в.10, 1983 – 1985.
16. Безрядин Н,Н., Котов Г.И., Стародубцев А.А., Стрыгин В.Д., Арсентьев И.Н. Способ получения атомно-гладкий поверхности подложки арсенида галлия. Патент РФ №2319798, 2008.
17. Безрядин Н.Н., Котов Г.И., Арсентьев И.Н., Кузубов С.В., Власов Ю.Н., Кортунов А.В. Способ консервации поверхности подложек из арсенида галлия. Патент РФ №2494493, 2013.
18. Бахышов Р.А. "Особенности выращивания и электрофизические свойства эпитаксиальных слоев Ga_2Se_3." Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Баку, 1989,.225с.
19. Черняев В.Н., Кожитов Л.В. Технология эпитаксиальных слоев арсенида галлия и приборы на их основе. - М.: Энергия, 1974, 232с.
20. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. – М.: Наука, 1971, 480с.
21. Кузнецов Ф.А. Некоторые физико-химические аспекты осаждения из газовой фазы. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. – Новосибирск, 1971, 41с.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСА КАРБОПЛАТИНА С НАНОРАЗМЕРНЫМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ НА КЛЕТОЧНЫЙ ЦИКЛ И АПОПТОЗ

EFFECT OF CARBOPLATIN COMPLEX WITH NANOSCALE CAVITAND CUCURBIT[7]URIL ON CELL CYCLE AND APOPTOSIS

Пашкина Е.А.[1,2], Актанова А.А.[2], Ермаков А.А.[2], Козлов В.А.[1,2]

Pashkina E.A., Aktanova A.A., Ermakov A.A., Kozlov V.A.

[1] Россия, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение "Научно-исследовательский институт фундаментальной и клинической иммунологии", pashkina.e.a@yandex.ru

[2] Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации, niiki01@online.nsk.su

Одной из актуальнейших проблем, стоящих на сегодняшний день перед фармакологией, является разработка новых препаратов для химиотерапии. Число злокачественных опухолей, чувствительных к

химиотерапии, весьма невелико. Альтернативные виды терапии, такие, как хирургическое лечение либо лучевая терапия, не всегда эффективны, особенно при развитии метастазирования. Подавляющее большинство цитостатических препаратов являются соединениями платины (II), которые зачастую обладают большим количеством побочных эффектов, таких, как нефротоксичность, полинейропатия, миелодепрессия, ототоксичность, аллергические реакции, диспепсия и нарушения со стороны сердечно-сосудистой системы. Попытки снизить токсичность соединений платины без утраты высокого терапевтического эффекта реализуются в создании систем доставки этого соединения. Одним из современных подходов к созданию новых лекарственных форм на основе наночастиц является использование кукурбитурилов как молекул-носителей. Кукурбитурилы - класс наноразмерных макроциклических соединений, способных инкапсулировать молекулу или фрагмент молекулы лекарственного соединения путем образования комплексов "гость-хозяин". В настоящее время известно, что кукурбит[7]урил способен образовывать комплекс с карбоплатином. Влияние комплексообразования с кукурбитурилами на биологические свойства лекарственных препаратов, в том числе и соединений платины (II) на сегодня изучено мало, но имеет большие перспективы. Поэтому изучение противоопухолевых свойств комплексов соединений платины с кукурбит[7]урилом представляет значительный интерес для развития фармакологии в настоящее время.

Целью исследования было исследование цитостатических свойств комплекса карбоплатина с кукурбит[7]урилом, проводимое путем оценки воздействия на различные фазы клеточного цикла и апоптоз. В качестве материала для исследования были использованы мононуклеарные клетки периферической крови (МНК ПК) здоровых доноров в клоличестве шести человек. Клетки культивировали 48 часов в концентрации 1 млн/мл в 24-луночном планшете в питательной среде RPMI-1640 содержащей 0,3% L-глутамина, 50мкг/мл гентамицина, 25 мкг/мл тиенама и 10% инактивированной сыворотки FCS, в присутствии либо только кукурбит[7]урила, либо только карбоплатина, либо в комплексе в соотношении 1:1 в концентрации 0,3 мМ. Для оценки изменений распределения клеток по фазам клеточного цикла был применен метод окраски фиксированных образцов бромистым этидием. Для исключения связывания бромистого этидия с РНК фиксированные образцы обрабатывались РНКазой в конечной концентрации 50 мкг/мл. После окраски оценка флуоресценции проводилась при помощи проточного цитометра BD FACSCanto II (Becton Dickinson). Статистическую обработку полученных данных проводили с применением пакета прикладных программ «STATISTICA 6.0» (StatSoft, США). По данным проведенных исследований рассчитана медиана (Me) и интерквартильный размах (25 и 75 процентили). Для сравнения динамики изменения показателя в исследуемых группах использовали критерий Вилкоксона. Различиясчитали статистически значимыми при $p<0,05$.

Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исслдедования различных фаз клеточного цикла МНК ПК,%

	G1/G0	*S*	*G2/M*	*апоптоз*
контроль	*96,2 (94,5-97,3)*	*1,9 (0,9-3,2)*	*0,8 (0,6-1,4)*	*1,4 (1,0-1,4)*
кукурбит[7]урил	*96,0 (94,2-96,8)*	*1,4 (0,8-2,8)*	*0,8 (0,6-1,2)*	*1,3 (0,8-4,7)*
карбоплатин	*91,6 (88,5-92,5)**	*1,4 (0,8 -2,2)*	*0,4 *(0,3-0,4)*	*7,4 *(5,0-9,4)*
комплекс	*92,5 (87,6-92,9)**	*1,3 (0,7-1,8)*	*0,5* (0,3-0,6)*	*6,1* (5,4-10,3)*

** достоверные различия по сравнению с контролем p<0,05*

Из результатов, представленных в таблице следует, что карбоплатин способен влиять на практически все фазы клеточного цикла МНК ПК. Присутствие карбоплатина при культивировании уменьшало процентное соотношение клеток в G1/G0 и G2/M фазы, а также увеличивало гибель клеток путем апоптоза. Полученные результаты соответствуют литературным данным, согласно которым карбоплатин не обладает специфичностью по отношению к фазам клеточного цикла. Аналогично комплекс карбоплатина с кукурбит[7]урилом снижал долю

клеток, находящихся в G1/G0 и G2/M фазах, и повышал гибель МНК ПК путем апоптоза. Достоверных различий между показателями фаз клеточного цикла и апоптоза у клеток, культивированных в присутствии свободного карбоплатина и комплекса карбоплатина с кукурбитурилом обнаружено не было. Таким образом, комплексообразование с кукурбитурилом не влияет на способность карбоплатина оказывать действие на различные фазы клеточного цикла МНК ПК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-315-00158.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mirzaeva I.V., Moroz N.K., Andrienko I.V., Kovalenko E.A. Interaction between carboplatin and cucurbit[7]uril studied by means of multinuclear NMR spectroscopy and DFT calculations //Journalof Molecular Structure. - V.1163 – P.68-76.
2. Wheate N. J. Improving platinum(II)-based anticancer drug delivery using cucurbit[n]urils // J.Inorg. Biochem. – 2008 – Vol.102 - P.2060-2063.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИМОТРИПСИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITES BASED ON CHYMOTRYPSIN AND SILVER NANOPARTICLES

Плющенко А.В.[1,2], Митусова К.А.[2], Боровикова Л.Н.[1], Писарев О.А.[1,2]
Plyushchenko A.V., Mitusova K.A., Borovikova L.N., Pisarev O.A.
[1] Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, anutta999@mail.ru
[2] Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, mitusova.kseniya@mail.ru

Уникальные физико-химические, оптические и биологические свойства наночастиц серебра (НЧ Ag) обусловливают обширные области их применения: в спектроскопии для детектирования различных аналитов [1], в химическом катализе [2], электронике [3]. В связи с антибактериальными и противовирусными свойствами большой интерес НЧ Ag представляют и для медицины [4]. Поскольку размеры и форма НЧ Ag оказывают значительное влияние на проявляемую ими биологическую активность, большое значение имеет выбор метода синтеза НЧ [5]. Наиболее широко используемым методом синтеза НЧ Ag является метод химического восстановления, преимуществами которого являются получение наночастиц малого размера, высокий выход продукта реакции, а также простота осуществления и экономичность синтеза [6]. Способ восстановления солей Ag боргидридом натрия ($NaBH_4$) является наиболее распространенным в процессах синтеза НЧ Ag как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Использование $NaBH_4$ за счет большой разницы редокс-потенциалов $NaBH_4$ (-1.24 В, в щелочной среде) и Ag (0.8 В) должно приводить при значительном избытке $NaBH_4$ к получению гомогенных по составу и небольших частиц (30–70 нм) [7].

Высокая поверхностная энергия НЧ способствует их агрегативной нестабильности. Нестабилизированные НЧ Ag подвергаются быстрому окислению и агрегируют в растворах, что затрудняет их практическое использование. Для получения агрегативно устойчивых в течение длительного времени НЧ Ag с заданными свойствами необходимо использовать соответствующие стабилизаторы.

Использование в качестве стабилизаторов НЧ макромолекул, обладающих собственной биологической активностью, позволит повысить биосовместимость НЧ и создавать гибридные органо-неорганические нанокомплексы, обладающие полифункциональной биологической активностью [8, 9].

В настоящей работе в качестве стабилизатора НЧ Ag был выбран протеолитический фермент химотрипсин (ХТ), широко применяемый в медицине. Нанокомплексы на основе ХТ и НЧ Ag, обладающие одновременно протеолитическими и бактерицидными свойствами, способны стать основой полифункциональных лекарственных препаратов для лечения ран, ожогов и других воспалительных процессов [8].

Цель настоящей работы – исследование влияния способа синтеза на размерные характеристики нанокомпозитов ХТ с НЧ Ag (Ag-ХТ).

Синтез нанокомпозитов ХТ с НЧ Ag осуществлялся в ходе реакции восстановления нитрата серебра ($AgNO_3$) боргидридом натрия ($NaBH_4$) в водной среде при атмосферном давлении и температуре 4^0C при 24–кратном избытке количества $NaBH_4$. Для этого в реакционную колбу помещалось 6.5 мл дистиллированной воды, 0.5 мл 0.1575 масс.% $AgNO_3$, 2 мл 0.21 масс.% $NaBH_4$ и 1 мл 1.0 масс.% ХТ. ХТ добавляли в реакционную среду как одновременно с другими реагентами, так и через заданные промежутки времени от начала реакции. В результате реакции концентрация Ag составляла 0.005 масс.%, а концентрация ХТ – 0.1 масс.%.

Были исследованы оптические спектры нанокомпозитов, полученных путем синтеза НЧ Ag в присутствии ХТ. В этом случае спектры экстинкции характеризовались двумя пиками поглощения: первый (при 275 нм) соответствовал максимуму поглощения ХТ, а второй (при 415–420 нм) соответствовал ППР НЧ Ag (рис. 1). Максимум поглощения нестабилизированных НЧ Ag находился в области 400 нм. Таким образом, наблюдался гипсохромный сдвиг пика поглощения ХТ на ~5 нм (максимум поглощения нативного ХТ соответствует 280 нм) и батохромный сдвиг полосы ППР НЧ Ag на ~15–20 нм. Также наблюдался гиперхромный эффект в области пика поглощения ХТ. Это свидетельствовало об образовании нанокомпозитов Ag-ХТ.

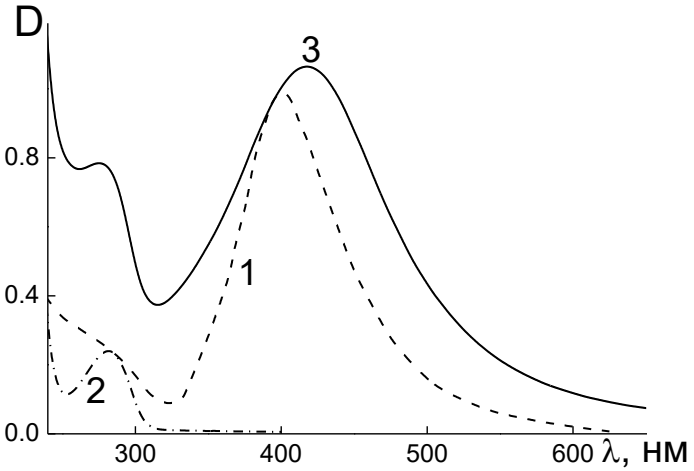


Рис.1 Спектры экстинкции НЧ Ag (1), ХТ (2) и нанокомпозита Ag-ХТ (3).

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения НЧ Ag, синтезированных в присутствии ХТ. Основная часть полученных НЧ Ag представляла собой квазисферические частицы с диаметром до 5 нм, а присутствовавшая фракция НЧ Ag диаметром от 10 до 20 нм составляла менее 1% частиц, при этом агрегативная стабильность растворов сохранялась в течение 6 месяцев.

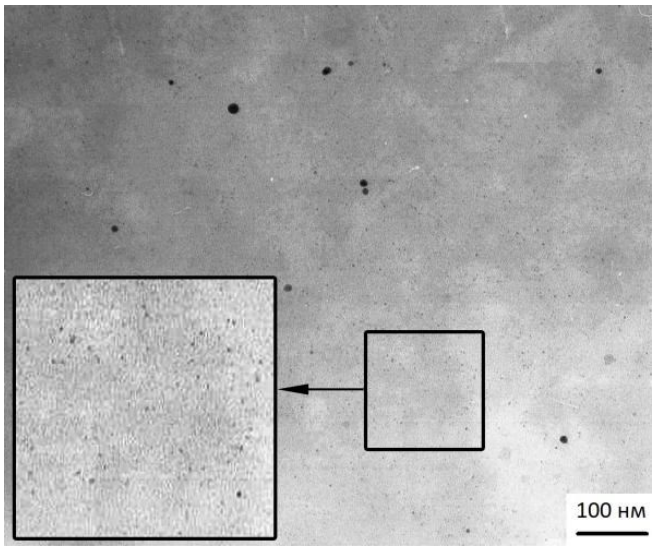


Рис.1 ПЭМ-изображение нанокомпозитов Ag-ХТ, полученных при синтезе НЧ Ag в присутствии ХТ.

Для получения нанокомпозитов, содержащих НЧ Ag большего размера, была проведена серия экспериментов, в которых ХТ добавлялся в реакционную среду синтеза НЧ Ag через определенные промежутки времени после начала реакции.

Размерные характеристики синтезированных нанокомпозитов оценены методом динамического рассеяния света. В таблице 1 представлены средние гидродинамические радиусы синтезированных наноструктур в зависимости от времени введения ХТ в реакционную смесь от начала реакции синтеза наночастиц Ag.

Таблица 1. Средние гидродинамические радиусы (<R_h>) нанокомпозитов Ag-ХТ в зависимости от времени добавления ХТ в реакционную смесь от начала реакции синтеза.

Время добавления ХТ от начала реакции, ч	*0.5*	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
<R_h>, нм	*23*	*24*	*26*	*27*	*31*	*35*	*32*

С увеличением продолжительности реакции синтеза наночастиц Ag в отсутствии ХТ наблюдалось постепенное увеличение размеров образующихся наноструктур.

Таким образом, варьирование времени введения ХТ в реакцию синтеза наночастиц Ag позволяет систематически изменять размеры нанокомпозитов. Это в дальнейшем позволит разработать методы синтеза нанокомпозитов Ag-ХТ с заданными размерами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Терентьева Е.А. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии / Е.А. Терентьева, В.В. Апяри, Е.В. Кочук, С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2017. – Т. 72. – № 11. – С. 978–999.
2. Bhosale M.A. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as a sustainable catalyst for organic transformations / M.A. Bhosale, B.M. Bhanage // Current Organic Chemistry. – 2015. – Т. 19. – № 8. – С. 708-727.
3. Alshehri A.H. Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles for high frequency electronic applications / A.H Alshehri., M. Jakubowska, A. Mlozniak, M. Horaczek, D. Rudka, C. Free, J.D. Carey // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – № 12. – P. 7007–7010.
4. Tran Q.H. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives / Q.H. Tran, V.Q. Nguyen, A.T. Le // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2013. – V. 4. – № 3. – P. 033001-033020.
5. Morones J.R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman // Nanotechnology. – 2005. – V. 16. – № 10. – P. 2346-2353.

6. Оленин А.Ю. Получение, динамика структуры объема и поверхности металлических наночастиц в конденсированных средах / А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2011. – Т. 80. – № 7. – С. 635-662.
7. Помогайло А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомпозитов / А.Д Помогайло., А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Усп. хим. – 2011. – V. 80. – № 3. – P. 272-307.
8. Писарев О.А. Иммобилизация химотрипсина на наночастицах серебра / О.А. Писарев, А.В. Титова, Л.Н. Боровикова, А.И. Киппер, Т.М Ворошилова., Е.Ф. Панарин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 3. – С. 790-793.
9. Titova A. Immobilization of Chymotrypsin on Selenium Nanoparticles / A. Titova, L. Borovikova, A. Kipper, O. Pisarev // Chemistry Research Journal. – 2017. – V.2. – № 5. – P. 204-214.

АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF PALLADIUMCONTAINING COMPOSITE NANOMATERIALS

Подсухина С.С.[1], Козинкин А.В.[1], Власенко В.Г.[1], Юрков Г.Ю.[2]
Podsukhina S.S., Kozinkin A.V., Vlasenko V.G., Yurkov G.Yu.
[1] Россия, Научно-исследовательский институт физики ЮФУ
[2] Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
e-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com

Методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения исследованы атомное и электронное строение наночастиц палладия стабилизированных в в полиэтилене высокого давления. Композитные наноматериалы синтезированы методом термического разложения [1-2] диацетата палладия с концентрацией палладия 10 и 20 масс. %.

Для определения состава Pd-содержащих наночастиц на рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» (Cu$K\alpha$-излучение, графитовый монохроматор) был проведен рентгенофазовый анализ. Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 2004 г. На рисунке 1 представлена дифрактограмма для композитного наноматериала с концентрацией палладия 10 масс. %, аналогичная дифрактограмма была получена для композита с концентрацией палладия 20 масс. %. На дифрактограммах наблюдаются характерные максимумы Pd и Pd_2O_3. Все рефлексы согласуются с данными базы международного комитета JCPDS PDF2 и это свидетельствует о том, что наночастицы имеют хорошо сформированную кристаллическую структуру.

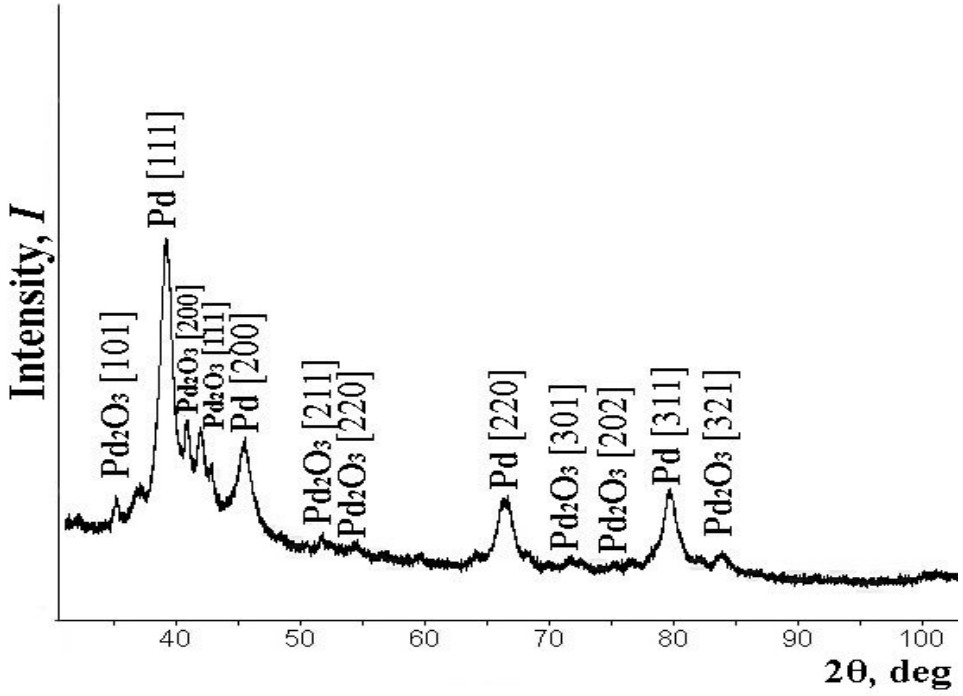


Рис. 1 Дифрактограмма Pd-содержащего нанокомпозита (10 масс. %).

Размер палладийсодержащих частиц определяли дифракционным методом по формуле Селякова-Шеррера [3] и методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа фирмы JEOL JEM-1011, при ускоряющем напряжении 80 кВ.

Согласно результатам ПЭМ и дифракционным данным, средний размер наночастиц при увеличении концентрации металлсодержащей компоненты от 10 до 20 масс. % изменяется от 6 до 7 нм. Микрофотографии палладийсодержащих композицитных наноматериалов представлены на рисунке 2.

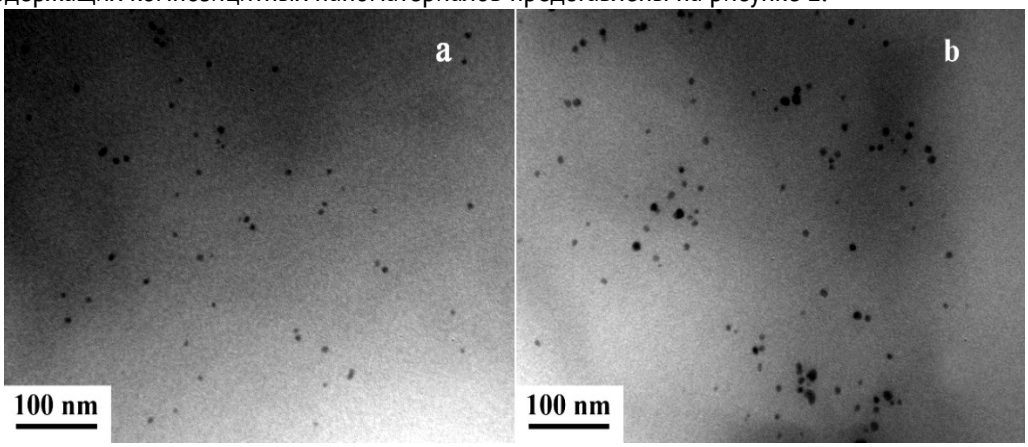


Рис. 2 Микрофотографии композитов с концентрацией Pd в ПЭ:
10 масс.% (a); 20 масс.% (b).

Локальное атомное строение наночастиц Pd исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Рентгеновские Pd L_3-края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции «Структурного материаловедения» в Курчатовском синхротронном центре (г. Москва). Энергия электронного пучка, который использовался в качестве источника рентгеновского синхротронного излучения, была 2.5 ГэВ при токе 80 мА. Обработка полученных спектров осуществлялась путем стандартных процедур

выделения фона, нормирования на величину скачка L_3-края и выделения атомного поглощения μ_0 [4], после чего проводилось Фурье-преобразование полученных EXAFS (χ)-спектров в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 3.0 $Å^{-1}$ до 14.0 $Å^{-1}$ с весовой функцией k^3. В результате такого преобразования χ получены модули Фурье трансформант (МФТ), соответствующие радиальному распределению атомов вокруг поглощающего центра с точностью до фазовой поправки. Точные значения параметров структуры ближайшего окружения атомов палладия в исследуемых образцах определены путем нелинейной подгонки параметров соответствующих координационных сфер (КС) при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS-спектра методом Фурье-фильтрации МФТ. Указанная нелинейная подгонка производилась с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [5]. На рисунке 3 показаны Pd L_3-края образцов нанокомпозитов с содержанием 10 масс.% и 20 масс.% палладия и металлической фольги. Положение и структура Pd L_3-краев образцов нанокомпозитов практически совпадает с характеристиками края для Pd-фольги, однако амплитуда осцилляций уменьшается при уменьшении содержания Pd в образце нанокомпозитов.

МФТ EXAFS Pd L_3-краев металлической фольги Pd, образцов нанокомпозитов с содержанием 20 масс.% и 10 масс.% палладия приведены на рисунке 4. Все МФТ содержат основной пик при r= 2.50 Å (без учета фазового сдвига), соответствующий Pd…Pd расстоянию в гранецентрированной кубической структуре. Однако амплитуда этого пика МФТ резко уменьшается при переходе от Pd фольги к нанокомпозитам.

Такое уменьшение амплитуды пиков обусловлено более низкими средними координационными числами (КЧ) в образцах нанокомпозитов, возникающими из-за наличия поверхностных атомов, имеющих меньшее КЧ.

В МФТ образцов нанокомпозитов (рис.4) также присутствуют пики с меньшими r, которые соответствуют ближайшей КС в этих образцах. С учетом данных рентгеновской дифракции, указывающих на образование фазы Pd_2O_3, была построена модель нанокомпозитов, состоящих из смеси оксида и металлического Pd.

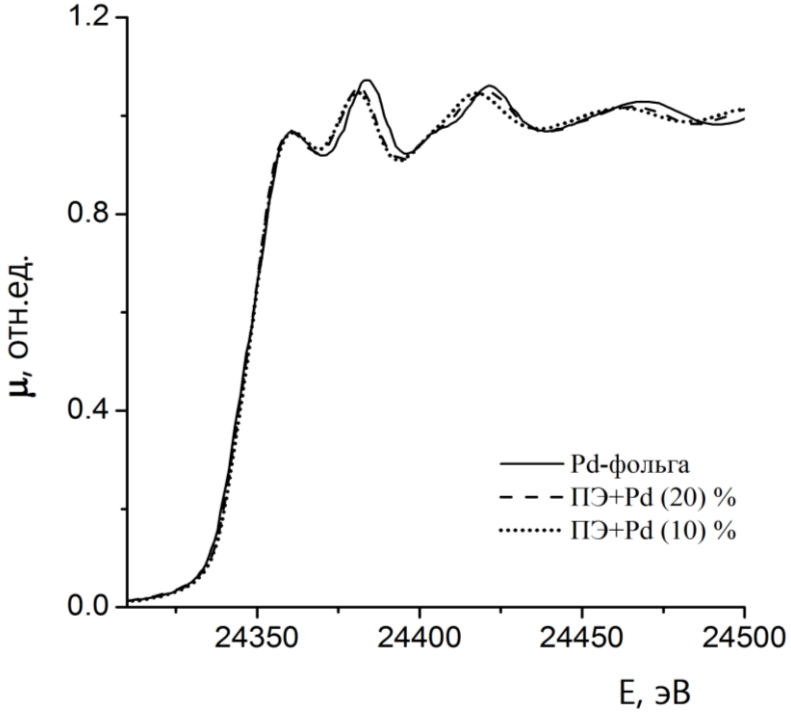


Рис. 3 Нормированные XANES Pd L_3-краев образцов нанокомпозитов с содержанием 10 масс.% (точки) и 20 масс.% (пунктир) палладия и металлической фольги (сплошная линия).

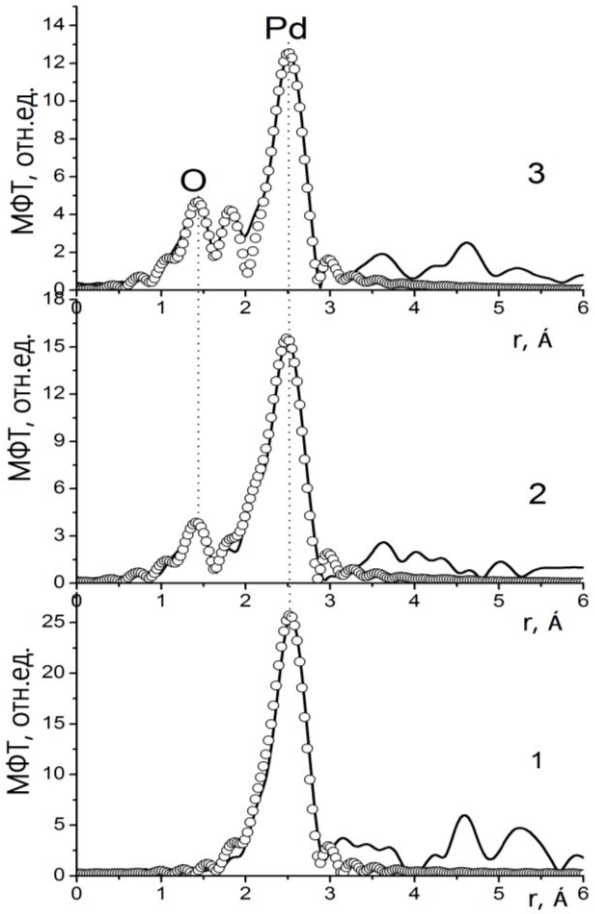


Рис. 4 МФТ EXAFS Pd L_3-краев металлической фольги Pd (1), образцов нанокомпозитов с содержанием 20 масс.% (2) и 10 масс.% (3) палладия (теория -кружки, эксперимент- сплошная линия).

Параметры локального атомного строения, полученные для наилучшей модели наночастиц приведены в таблице. Радиус КС в образцах нанокомпозитов, соответствующей Pd…Pd расстоянию с точностью до ошибки эксперимента соответствовал значению, характерному для fcc структуры, однако КЧ оказались значительно меньше по сравнению с первой КС в Pd-фольге. КЧ также уменьшалось от 7 до 5.7 при уменьшении содержания Pd в нанокомпозите от 20 масс. % до 10 масс. %. Поскольку в нашем случае образуются наночастицы, содержащие фазы металлического палладия и оксида палладия, оценка размера наночастиц методом рентгеновской спектроскопии поглощения затруднительна и может давать заниженные значения размеров наночастиц.

Для оксидной фазы в нанокомпозитах с содержанием палладия 10 масс. % и 20 масс. % также получены параметры ближайшей КС, состоящей из атомов кислорода и имеющей радиус около 1.93-1.96 Å. Эти расстояния значительно меньше, чем в стабильном PdO, где Pd…O около 2.10 Å, однако близки к значениям в KPd_2O_3, содержащим Pd2+ и Pd4+, где расстояния Pd - O равны 1.963(9) Å [6].

Таблица 1. Структурные данные локального атомного окружения атомов Pd, полученные из многосферной подгонки EXAFS-данных (R-межатомные расстояния, N- координационное число, σ2- фактор Дебая-Валлера, Q- функция качества подгонки.

Соединение	*N*	*R, Å*	*σ2, Å2*	*КС*	*Q*, %*
Pd-фольга	*12*	*2.75*	*0.0065*	*Pd*	*2.0***
ПЭ-Pd 20 масс.%	*1.7* *7*	*1.96* *2.74*	*0.0040* *0.0067*	*O* *Pd*	*7.5****
ПЭ-Pd 10 масс.%	*1.8* *5.7*	*1.93* *2.75*	*0.0040* *0.0067*	*O* *Pd*	*12****

***Окно r= 2.0-2.9 Å, ***Окно r= 1.0-3.0 Å.*

Работа выполнена в рамках реализации Базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/БЧ).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D., Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers//International Journal of Materials and Product Technology, 2005,V.23, P. 2-25.
2. Yurkov G.Yu., Fionov A.S., Popkov O.V., Kosobudskii I.D., Taratanov N.A. and Potemkina O.V., In Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology // Edited by Brahim Attaf. Published by IN-TECH Education and Publishing, 2011, P. 343-364.
3. Гладких Л.И., Малыхин С.В., Пугачев А.Т.. Харьков: НТУ «ХПИ», 2006, 572 с.
4. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др.,-Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука. Сиб.отд. 1988. 306 с.
5. Newville M. EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT// J.Synchrotron Rad. 2001., 8, P.96-100.
6. Panin R.V., Khasanova N.R., Bougerol C., Schnelle W., Van Tendeloo G., Antipo E.V., Ordering of Pd2+ and Pd4+ in the Mixed-Valent Palladate KPd_2O_3 // Inorg. Chem., 2010, V. 49, P. 1295–1297.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛОКАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ НАНОЧАСТИЦ МАГТЕМИТА И МАГНЕТИТА
LOCAL MAGNETIC HYPERTHERMIA PARAMETERS OF MAGHEMITE AND MAGNETITE NANOPARTICLES

Положенцев О.Е.[1], Матвеев Р.В.[1], кБрылева М.А.[2]
Ph.D. Polozhentsev O.E., Matveev R.V., Ph.D. Bryleva M.A.
[1]Россия, Южный федеральный университет, olegpolozhentsev@mail.ru
[2] Россия, Донской государственный технический университет, marina-evsukova@mail.ru

Одним из перспективных способов терапии злокачественных новообразований является метод локальной магнитной гипертермии с использованием магнитных наночастиц вследствие его избирательного теплового воздействия на локальную область малигнизированной ткани и хорошей совместимости с традиционными методами лечения злокачественных новообразований. Суть метода состоит в прямом введении магнитной жидкости непосредственно в ткани опухоли. Точечные участки ткани, пораженные опухолью, подвергаются воздействию магнитного поля и, благодаря различным механизмам генерации тепла наночастицами, прогреваются до температуры более 60°С. Применение метода основано на том, что в условиях in vivo наблюдается селективная гибель опухолевых клеток при температуре 40-44 °С.

Суперпарамагнитные магнитные жидкости являются полидисперсными коллоидными суспензиями однодоменных магнитных частиц в жидкости-носителе. Магнитная жидкость, применяемая в медицинских целях, должна иметь стабильную структуру и быть устойчивой к образованию агломератов [1]. Реальные магнитные жидкости содержат частицы размером от нескольких единиц до десятков нанометров, и их размер, как известно, влияет на магнитные и реологические свойства магнитной жидкости. В зависимости от размеров ферромагнитных материалов тепло генерируется в переменном магнитном поле за счет четырех различных механизмов тепловых потерь: 1) вихревые токи (в МНЧ размеров более 1 мкм), 2) гистерезисные потери (в многодоменных МНЧ размеров менее 1 мкм), 3) релаксационные потери (релаксации Нееля и Броуна в однодоменных и суперпарамагнитных НЧ) и 4) фрикционные потери на трение в вязкой суспензии [2].

Количество энергии, поглощённой живыми тканями в процессе облучения магнитным полем, характеризуется величиной удельного коэффициента поглощения электромагнитной энергии (англ. Specific Absorption Rate — SAR). Данный параметр получил широкое распространение для характеризации тепловых

свойств магнитных наночастиц. Важнейшей задачей является максимизация SAR используемых наночастиц, что обеспечит более эффективный нагрев тканей и, следовательно, сокращение времени процедуры [2,3].

Целью данной работы было исследование магнитных жидкостей на основе наночастиц оксидов железа для медицинских целей, а также установление оптимальных условий для их использования в гипертермии. Для исследования были взяты образцы наночастиц γ-Fe_2O_3 размером меньше 50 нм и частицы Fe_3O_4 со средним размером 200 нм. Оба образца имели порошкообразную форму и были приобретены в Sigma Aldrich.

Линейная зависимость температуры нагрева от времени возможна только для адиабатических процессов. В данном эксперименте при увеличении длительности нагрева необходимо учесть неадиабатические процессы за счет рассеяния тепла образца в окружающую среду, а также зависимость теплоёмкости магнитной жидкости от температуры. В таком случае процесс описывается выражением:

$$T(t) = T_{init} + \Delta T_{max}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (1)$$

где $\Delta T_{макс}$ - максимальное отклонение температуры в установившемся состоянии, τ – константа времени нагрева, T0 - начальная температура (температура термостата) [3].

Использование прибора LocalHyperThermLabUnit TOR 04/16 позволяет вычислить SAR калориметрическим методом:

$$SAR = \frac{C}{m_{sample}} \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (2)$$

где m_{sample} - масса образца, [г], ΔT – повышение температуры, [K], Δt – длительность воздействия магнитного поля, [с]. C – теплоёмкость образца. В случае, когда магнитные наночастицы распределены в дисперсной среде, C выражается через теплоёмкость среды $C_{p,d}$ и теплоёмкость наночастиц$C_{p,NP}$ с помощью:

$$C = C_{p,d} m_d + C_{p,NP} m_{NP} \quad (3)$$

где m_d – масса дисперсной среды, а m_{NP} – масса наночастиц.

В магнитной жидкости на основе изучаемых наночастиц из-за малого размера возможны два механизма намагничивания: релаксации по Неелю и Броуну, которые характеризуются соответсвующими временами релаксации. Эти времена релаксации описываются выражениями:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta r_H^3}{k_B T} \quad (4)$$

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tau_0 \sqrt{\frac{3k_B T}{4\pi K r_H^3}} e^{\frac{4\pi K r_H^3}{3k_B T}} \quad (5)$$

$$\tau_{eff} = \frac{\tau_N \tau_B}{\tau_N + \tau_B}, \quad (6)$$

где τ_B - время релаксации Броуна, τ_N - время релаксации Нееля, η - динамическая вязкость жидкости-носителя, r_H - гидродинамический радиус частиц, $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1} - постоянная Больцмана, T - температура, $\tau_0 = 10^{-9}$ с, K - константа анизотропии [3].

На рисунке 1 представлены графики зависимости параметра SAR, рассчитанного по формуле (2), наночастиц магнетита (a) и маггемита(b) в зависимости от концентрации наночастиц в растворе 3 -12 мг/мл и амплитуды переменного магнитного поля (ПМП). Как видно из графиков Значение SAR не зависит от концентрации наночастиц в растворе, и увеличивается квадратично с увеличением амплитуды ПМП.

Максимальное значение SAR при 20 мТл для наночастиц магнетита (Fe_3O_4) составляет ~24 Вт/г, для наночастиц маггемита (γ-Fe_2O_3) - ~30 Вт/г.

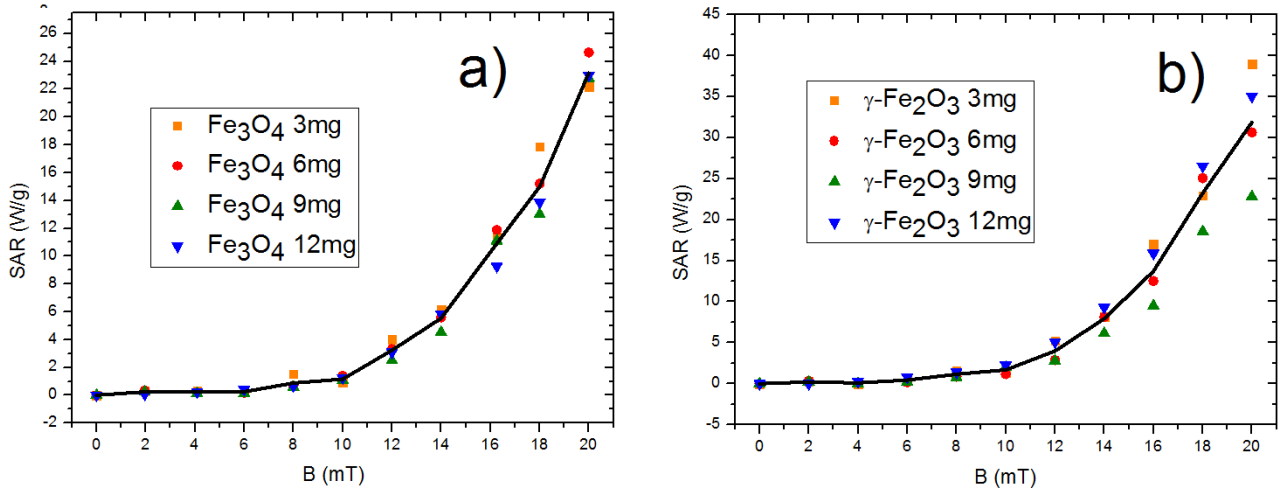


Рис.1 Зависимость параметра SAR наночастиц магнетита (a) и маггемита(b) в зависимости от концентрации наночастиц в растворе и амплитуды ПМП.

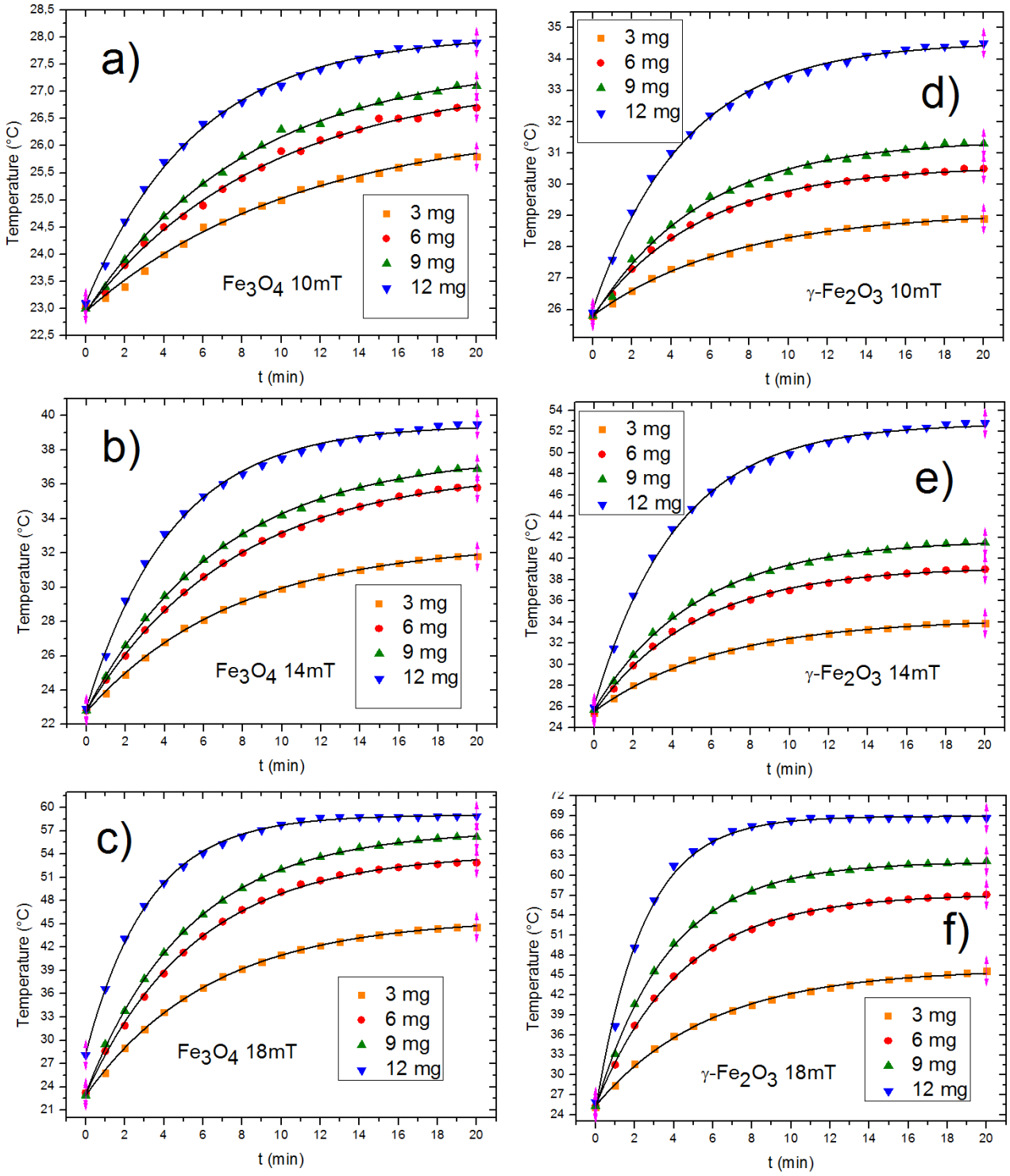


Рис.2 Зависимость температуры нагрева коллоидного раствора наночастиц магнетита (a-c) и маггемита(d-f) в зависимости от концентрации наночастиц в растворе и амплитуды ПМП.

На рисунке 2 представлены графики зависимости температуры нагрева, рассчитанного по формуле (1), коллоидного раствора наночастиц магнетита (a-c) и маггемита(d-f) в зависимости от концентрации наночастиц в растворе 3 -12 мг/мл и времени нагрева. Максимальная температура нагрева коллоидного раствора наночастиц магнетита при амплитуде 18 мТл составляет 58 °С, для раствора наночастиц маггемита - 69 °С.

В таблице 1 представлены значения времен релаксации для исследуемых наночастиц магнетита и маггемита и использованные для расчетов по формулам (4)-(6) физико-химические параметры. Из данных

таблицы следует, что основным механизмом нагрева наночастиц магнетита являются релаксации по Броуну, а для наночастиц маггемита – релаксации по Неелю.

Таблица 1. Значения времен релаксации для исследуемых наночастиц магнетита и маггемита.

Sample	r_H *(nm)*	η *(mPa•s)*	*K (kJm^{-3})*	τ_B*(s)*	τ_N *(s)*	τ_{eff} *(s)*	*Тип релаксации*
γ*-Fe_2O_3*	*62,4*	*1.002*	*4,6*	*7,39E-04*	*2,91E-09*	*2,91E-09*	*Релаксации по Неелю*
Fe_3O_4	*205,8*	*1.002*	*23*	*2,65E-02*	*1,05E+78*	*2,65E-02*	*Релаксации по Броуну*

В настоящей работе были определены характеристики локальной магнитной гипертермии наночастиц магнетита и маггемита такие как удельный коэффициент поглощения SAR, зависимость температуры нагрева коллоидного раствора от концентрации наночастиц в растворе, максимальная температура нагрева раствора при заданной амплитуде ПМП и концентрации наночастиц в растворе, определены основные механизмы нагрева наночастиц. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01029 мол_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Giri J., Pradhan P., Sriharsha T., Bahadur D., J. Appl. Phys., 2005, V.97, P.10Q916.
2. Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J., J. Phys. D: Appl. Phys., 2003, V.36, P.167.
3. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W. // Materials and Design, 2017, V.123, P.174–196.
4. Beik J., Z. Abed, F.S. Ghoreishi, et al // Journal of Controlled Release, 2016, V.235, P.205–221.
5. Périgo E.A., Hemery G., Ortega O.D., et al //Applied Physics Reviews, 2015, V.2, P.041302.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ОПОР СКОЛЬЖЕНИЯ

THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NANOMODIFIED LUBRICANT TO IMPROVE THE BEARING CAPACITY OF BEARINGS MATERIALS

Поляков С.А.[1,2], Кулешова Е.М.[1], Хренникова И.А.[2], Куксенова Л.И.[2]

Grand Ph.D. Polyakov S.A.[1,2], Kuleshova E.M.[1], Khrennikova I.A.[2], Grand Ph.D. Kuksenova L.I[2].

[1] Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, kuleshova.em@mail.ru

[2] Россия, Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, serpol50z@rambler.ru

Проблема описания процессов формирования наноструктур и наноструктурных материалов является трудноразрешимой в силу существенной нелинейности подобных процессов. Нелинейность присутствует, в первую очередь, в описании процесса формирования единичного кластера как процесса конкуренции поверхностных и объемных сил, дающего в результате критический радиус кластера [1]. В то же время, важными факторами формирования наноструктуры являются термодинамические условия, которые, как правило, существенно неравновесны, что обуславливает сложное поведение и иерархическое строение получаемых структур. По мнению авторов, ключевую роль в механизмах формирования этих структур должна играть диффузия [2,3,4]. Именно диффузия является тем дополнительным механизмом диссипации, который провоцирует нелинейное поведение системы, например, в условиях химических взаимодействий и приводит к формированию диссипативной структуры. С другой стороны, диффузионные задачи типа распределения атомов по поверхности при дополнении их другими механизмами диссипации типа химических и адсорбционных взаимодействий могут дать объяснения неравномерности распределения атомов по поверхности, в частности, образования «островов» [5] в том случае, если дополнительный механизм диссипации (например, химическое

взаимодействие) будет приводить к бифуркации диффузионных уравнений. Хорошо известно, что одной из основных моделей, послужившей прототипом для описания процессов самоорганизации, была модель типа "реакция - диффузия" [3].

Формирование наноструктур на ранних этапах, как правило, аналогично процессу зародышеобразования новой фазы [1]. В принципе понятно, что этот процесс должен состоять из двух этапов - транспортировки молекул в область взаимодействия ("диффузия") и их непосредственного соединения в нанообъекты (кластеры, фуллерены, трубки, пленки и т.д.), что соответствует этапу "реакция". Простейший вариант такого процесса может быть описан с помощью схемы, получившей название в литературе «механизм Ленгмюра – Хиншельвуда» или «параллельный каталитический триггер» [4] .

В качестве конкретного применения изложенной концепции рассмотрим процесс формирования и функционирования композиционной пленочной структуры, возникающей при трении между двумя металлическими поверхностями в среде жидкого смазочного материала, содержащего пленкообразующие и каталитические наноструктурные компоненты. В качестве наноструктурных компонентов были использованы высокодисперсные неорганические частицы со средним размером порядка 100 нанометров, полученные в результате глубокой механохимической переработки исходного сырья (например, порошка полититаната калия). Образование углеводородных радикалов в результате процессов превращения минерального масла при трении, в первую очередь, его окисления, взаимодействия с металлической поверхностью и изменения состава приповерхностных слоев в ходе пленкообразования были обнаружены и исследованы с помощью ИК-спектроскопии и электронно-зондового рентгеновского микроанализа. Перечисленные процессы, включая окисление масла до образования жирных кислот и их солей, явились той основой, на которой происходил процесс пленкообразования.

Для разработки модели описанного процесса попытаемся смоделировать его с помощью цепочки химических реакций. При этом для моделирования может быть использована схема для описания критических явлений в химической кинетике, использованная в [2], - орегонатор. В качестве компонентов реакционной среды принимаются исходные углеводороды масла И-20А, атмосферный кислород и вода, адсорбированная на поверхностях интермедиатов: A = (nRC2H5 + nO2 + nH2O). Концентрации интермедиатов обозначим, соответственно, X, Y и Z, где X будет соответствовать концентрации вещества RC2H3 + RC3H2OH (олефин плюс альдегид), Y – концентрации D* (наночастица, активированная деформацией), Z – концентрации C2H3COOD* (частица, образовавшая с продуктом деструкции и окисления масла соль жирной кислоты, т. е. прототип мицеллы), D0 – пассивированная наночастица:

$$(nRC2H5 + nO2 + nH2O) + D^* \rightarrow \boxtimes kRC2H3 + mRC3H2OH + nH2+D0; \quad (1)$$

$$RC2H3 + RC3H2OH + D^* \boxtimes RxD^* + CH2CH2ROH; \quad (2)$$

$$n\mathrm{RC_2H_5} + n\mathrm{O_2} + n\mathrm{H_2O} + \mathrm{D_0} + k\mathrm{RC_2H_3} + m\mathrm{RC_3H_2OH} \rightarrow 2(k\mathrm{RC_2H_3} + m\mathrm{RC_3H_2OH}) + b\mathrm{CH_2CHCOOD^*}; \quad (3)$$

$$2(k\mathrm{RC_22H_3} + m\mathrm{RC_3H_22OH}) + b\mathrm{CH_22CHCOOD^*} \rightarrow p[-\mathrm{CH_22CH_2ROH}-] + b\mathrm{CH_2CHCOOD^*}; \quad (4)$$

$$CH2CHCOOD^* + Me^* \rightarrow CH2CHCOOMe^* + D^*. \quad (5)$$

В приведенных соотношениях схематично отражены перечисленные выше процессы пленкообразования. Так, соотношение (1) описывает процесс первоначального окисления исходных алканов до олефинов и альдегидов с участием атмосферного кислорода и адсорбированной поверхностью воды. В (2) отражен процесс взаимодействия олефинов с активными центрами дисперсных частиц серпентина, в частности, с участием алюминия, приводящего к началу полимеризации. Соотношение (3) иллюстрирует процесс дальнейшего окисления олефинов и альдегидов, приводящий к образованию жирных кислот по схеме, описанной в [6]. Соотношение (4) отражает процесс полимеризации, катализируемый солью жирной кислоты, а (5) – образование хемосорбированной пленки, когда более активный металл вытесняет частицу серпентина. Объединенные в

систему, данные соотношения показывают цепочку превращений, которые могут периодически повторяться при наличии достаточного количества исходных веществ. Отметим, что добавление в исходное масло солей жирных кислот, как это сделано в некоторых вариантах состава смазочной композиции, облегчает и ускоряет протекание описанных выше реакций.

Обобщая сказанное, констатируем, что система (1)—(5) описывает те химические превращения, которые были обнаружены с помощью ИК-спектроскопии и электронно-зондового рентгеновского микроанализа.

Полученная модель при переходе от стехиометрических соотношений к дифференциальным уравнениям будет полностью описываться приводимой ниже системой (6)—(8) с учетом введенных выше обозначений для величин *X*, *Y* и *Z.*

$$\partial X/\partial t = \kappa_1 A Y - Y\kappa_2 X + \kappa_{34} B X - 2\kappa_5 X^2; \qquad (6)$$

$$\partial Y/\partial t = -Y(\kappa_1 A + \kappa_2 X) + f\kappa_6 Z; \qquad (7)$$

$$\partial Z/\partial t = \kappa_{34} B X - \kappa_6 Z, \qquad (8)$$

где $\kappa_{1,}, \kappa_2, \kappa_{34}, \kappa_5, \kappa_6$, константы скоростей соответствующих реакций, *A, B, f* - коэффициенты, отражающие стехиометрические и диффузионные соотношения.

Для данной системы уравнений хорошо известны результаты качественного анализа и численного интегрирования подобных систем, приведенные, например, в [2]. Это, в первую очередь, фазовый портрет системы, представляющий собой предельный цикл в координатах (*X, Y)*, а также модель реакции системы на возмущающее внешнее воздействие, использованная ниже.

Для сопоставления выдвинутых гипотез и реального поведения трибосистем были поставлены и реализованы эксперименты по синтезированию и лабораторным исследованиям некоторых смазочных композиций, включающих наномодифицированные коллоидные растворы, способствующие процессу адаптивного пленкообразования.

В данной работе исследовалось масло М8 с добавкой нанодисперсного коллоидного раствора частиц полититаната калия (ПТК) в олеиновой кислоте с добавкой солей жирных кислот(СЖК), которое в таблице 1 обозначено как (М8+ПТК+СЖК). Эта композиция сравнивалось с чистым маслом М8, а также индустриальным маслом (И20А) и таким же маслом с добавкой нанодисперсной суспензии серпентина в растворе солей жирных кислот, в таблице 1 - (И20+СС+СЖК).

Процесс получения пленки происходил в ходе использования описанных выше смазочных композиций для смазывания пар трения типа «диск – три пальца» (диск – сталь, пальцы – латунь) в ходе триботехнических испытаний по ГОСТ 23.224-86, состоящих в первую очередь, в проведении приработки в режиме «на грани заедания», которые позволяют оптимальным образом оценить максимальную несущую способность испытываемого сопряжения, а также скорость роста этой нагрузочной способности в процессе приработки. [7]. Оценивалось также поведение трибосистемы при внезапном приложении нагрузки для выявления действия обратной связи.

Анализ поведения трибосистемы при внезапном приложении дополнительной нагрузки показан на рис.1.

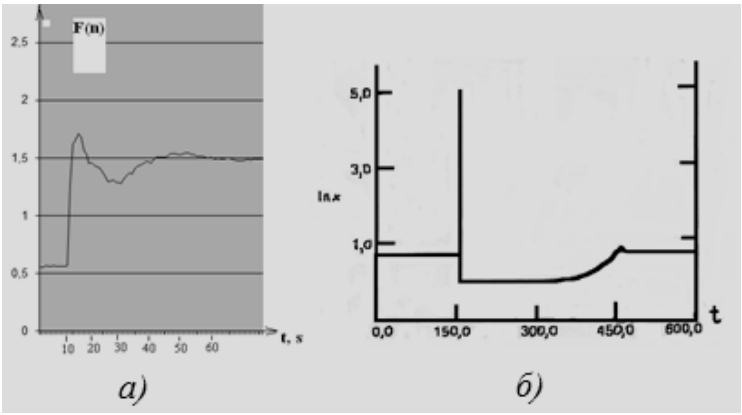


Рис. 1 Изменение силы трения после приложения дополнительной нагрузки: а)- эксперимент, трение в условиях образования нанометаллокомпозитной антифрикционной пленки; в момент t = 10 сек. приложена нагрузка, сила трения, пройдя через максимум в момент t = 18 сек, при снижении проходит через минимум в момент t = 32 сек, а затем, приблизившись снизу к стационарному значению, стабилизируется. б) – результат численного решения системы уравнений (6),(7),(8) при внезапном возмущении.

Нетрудно видеть подобие в поведении нанокомпозитной пленки, подвергнутой деформации трением, и модельной самоорганизующейся системы, поскольку коэффициент трения является интегральной энергетической характеристикой процесса трения. Исследование зависимости коэффициента трения в стационарных условиях от величины нормального давления в контакте позволило получить график, представленный на рис.2.

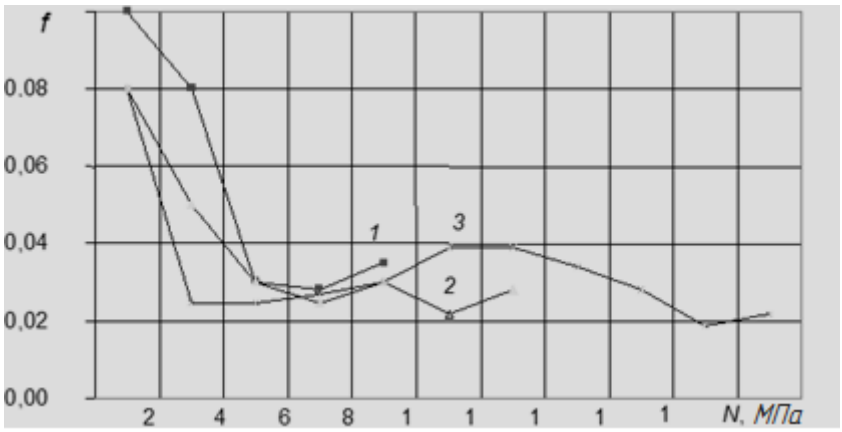


Рис. 2 Зависимость коэффициента трения от нагрузки при использовании смазочных материалов различных составов (номера составов по табл. 1): 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 5.

Таблица 1. Значения нагрузки Роп (Мпа) при варьировании состава и объема присадки.

№ п/п	Состав смазочного масла	Соотношение объемов присадки и основного масла	Нагрузка Роп (Мпа)
1	И - 20А, чистое	-	6
2	И - 20А + СС	0,02	10
3	И - 20А + (СС + СЖК)	0,02	14
4	И - 20А + (СС + СЖК)	0,04	16
5	И - 20А + (СС + СЖК)	0,06	20
6	И - 20А + (СС + СЖК)	0,08	18

Зависимость, обозначенная точками (х), соответствует трению с участием рассмотренной выше нанокомпозитной пленки. Нетрудно видеть, что эта зависимость обладает двумя минимумами, что указывает на бистабильное поведение рассматриваемой системы, и наличие у нее по крайней мере двух стационарных состояний. Подобное бистабильное поведение характерно для самых различных видов трибосистем.

Качественное улучшение процесса пленкообразования позволило наблюдать новые синергетические эффекты при проведении триботехнических испытаний предложенного состава смазочной композиции. Это, в частности, выразилось в наличие на поверхности трения вещества, механизм электрической проводимости которого, в отличие от основного материала поверхности трения (стали), не является металлическим, что установлено методом СТМ [1,7]. и видно из сопоставления двух вольтамперных характеристик поверхности – до трения (линейный), и после трения (нелинейный, с возможностью оценить критическое значение напряжения, при котором возникает проводимость), полученных при прохождении тока через область контакта микрозонда с поверхностью образца.

Таким образом, экспериментально подтвержден синергетический эффект, получаемый в результате использования предложенного состава. Он проявляется в формировании пленки, возникающей в процессе трения, из составляющих смазочной композиции и позволяющей компенсировать износ пары трения и существенно повысить ее несущую способность. Последнее было подтверждено триботехническими испытаниями на прирабатываемость и задиростойкоть, результаты которых представлены в таблице 2. В таблице2 даны значения максимальной нагрузки для приработанного и неприработанного сопряжений Рмн и Рмп. Кроме того, рассчитан показатель прирбатываемости П = (Рмп – Рмн)/Рмн, а также показатель скорости роста несущей способности Рмп/b. В последнем столбце приводятся значения нагрузки, соответствующей критическому числу Зоммерфельда, то есть минимально допустимой толщине смазочной пленки и минимуму коэффициента трения, обозначенной Роп.

Таблица 2. Основные показатели прирабатываемости и нагрузочной способности сопряжений для рассматриваемых смазочных композиций

Состав смазочного материала	*Максимальная нагрузка не приработанного сопряжения Рмн, МПа*	*Максимальная нагрузка приработанного сопряжения Рмп, МПа*	*Показатели прирабатываемости П и (в скобках)скорости роста нагрузочной способности, Рмп/b, МПа*с$^{-1}$*	*Нагрузка, соответствующая минимуму коэффициента трения Роп, МПа*
И20+СС+СЖК	*10*	*30*	*0,66(0,15)*	*18*
М8+СПТК+СЖК	*10*	*30*	*0,66(0,125)*	*20*
М8	*12*	*20*	*0,4(0,062)*	*12*
И20А	*6*	*9*	*0,33(0,05)*	*6*

Как видно из таблицы, рассмотренные показатели существенно возрастают после введения в смазочный материал модифицирующих добавок.

Таким образом, разработка и применение наномодифицированных смазочных материалов позволяет не только добиться повышения несущей способности материалов опор скольжения, но и получить новое свойство – адаптацию к повышению нагрузок на основе наноструктурной самоорганизации возникающей при трении пленки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Суздалев И.П. Нанотехнология – физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.
2. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. - М: Мир, 1979. - 512 с.

3. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б. Современные проблемы нелинейной динамики. . - М.: Едиториал УРСС, 2002. - 360 с.
4. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. - М.: Комкнига., 2007. - 328 с.
5. Еленин Г.Г. Нанотехнологии, наноматериалы, наноустройства. В кн. Синергетика: исследования и технологии М. Либроком. 2009. с.82-126.
6. Поляков С.А., Хазов С.П. О механизмах взаимодействия нанодисперсных частиц серпентина с жидким углеводородным смазочным материалом в начальный период трения. Нанотехника. 2007. № 3 (11). С. 98 – 105.
7. Поляков С.А. Самоорганизация при трении и эффект безызносности. Монография. М.: Изд-во РГАУ-МСХА.2009. 108с.

ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩАЯ МИКРОЭМУЛЬСИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

EXTRACTANT-CONTAINING MICROEMULSION OF SODIUM DODECYLSULFATE AS A FUNCTIONAL NANOMATERIAL FOR THE METAL EXTRACTION

Полякова А.С., Мурашова Н.М.
Polyakova A.S.., Murashova N.M.
Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, anast.polya@gmail.com

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур для извлечения и разделения веществ [1]. В частности, на кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов техногенного сырья с помощью микроэмульсий. Данный метод предполагает извлечение металлов из частиц твёрдой фазы путём их обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе [2].

Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители.

Ранее было предложено использовать обратные микроэмульсии на основе ди-(2- этилгексил)фосфата натрия, содержащие в качестве экстрагента ди-(2- этилгексил)фосфорную кислоту, или трибутилфосфат и уксусную кислоту для выщелачивания цветных металлов из частиц твёрдой фазы [3]. Основным недостатком таких микроэмульсий является то, что дорогостоящий экстрагент Д2ЭГФК находится в микроэмульсии в основном в форме натриевой соли и не принимает участие в извлечении металлов. В связи с этим, актуальной задачей остаётся поиск более дешёвых поверхностно-активных веществ и экстрагентов, пригодных для проведения микроэмульсионного выщелачивания.

Необходимым требованиям может соответствовать микроэмульсия додецилсульфата натрия (ДСН), имеющая широкую область существования в присутствии соПАВ – алифатических спиртов, например, бутанола-1 [4]. Целью данной работы было исследование свойств микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, а также оценка возможности её применения для микроэмульсионного выщелачивания меди.

В качестве экстрагентов для извлечения меди выбрали ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК); капроновую кислоту; смесь трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты.

Была определена область существования микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей указанные экстрагенты. На рис.1 приведена фазовая диаграмма системы ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода; концентрация экстрагентов во всех случаях составляет 0,25 моль/л органической фазы. Молярное соотношение соПАВ (бутанол-1 + экстрагент)/ДСН в микроэмульсиях равно 10. Молярное оотношение трибутилфосфата и уксусной кислоты в смеси экстрагентов было выбрано в соответствии с предложенным ранее в работе [3] и составило 2,14.

Как видно из представленной фазовой диаграммы, добавление экстрагентов в количестве 0,25 моль/л органической фазы сужает область существования микроэмульсии додецилсульфата натрия. В наибольшей степени этот эффект проявляется для Д2ЭГФК, затем – для смеси ТБФ и уксусной кислоты. Капроновая кислота лишь незначительно сужает область существования микроэмульсии.



Рис.1.Фазовая диаграмма системы ДДСН – бутанол-1 –керосин – вода в присутствии экстрагентов: ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, капроновой кислоты, смеси трибутилфосфата и уксусной кислоты.

Было проанализировано влияние концентрации экстрагентов на изменение области существования микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащей в органической фазе ДСН в количестве 0,4 моль/л. Значение максимально возможного содержания воды в микроэмульсиях, определяемое посредством титрования органической фазы водой, выражали в виде мольного соотношения воды и ДСН $W_{кр}$

Было получено, что при увеличении концентации Д2ЭГФК в органической фазе от 0,00 до 1,25 моль/л солюбилизационная ёмкость микроэмульсии $W_{кр}$ снижается от 60 до 27. При концентрациях Д2ЭГФК в органической фазе 1,5 моль/л и выше микроэмульсия не образуется. Солюбилизационная ёмкость микроэмульсии, содержащей смесь ТБФ и уксусной кислоты, в диапазоне концентраций ТБФ от 0,00 до 1,62 моль/л органической фазы уменьшается от 60 до 41. Значение солюбилизационной ёмкости для микроэмульсий, содержащих капроновую кислоту с концентрацией от 0,00 до 1,50 моль/л органической фазы, практически неизменно и находится в интервале $W_{кр}$ 58 ÷ 62.

Исследование температурной устойчивости данных микроэмульсий показало, что все они остаются стабильными в интервале температур от 20 до 80 °С.

Методом динамического светорассеяния на приборе ZetaSizer Nano (Malvern, Великобритания) были изучены гидродинамические диаметры капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода, содержащей 0,4 моль/л органической фазы ДСН при различных концентрациях экстрагентов и

постоянном значении W = 40. Было получено, что размер капель микроэмульсии, содержащей капроновую кислоту с концентрацией от 0,00 до 1,00 моль/л органической фазы постоянный и составляет в среднем 5,2 ± 0,5 нм. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии, содержащей от 0,00 до 0,50 моль/л Д2ЭГФК в органической фазе, в указанном диапазоне концентраций линейно увеличивается от 5,1 ± 0,3 нм до 13,7 ± 0,5 нм. Размер капель микроэмульсии,содержащей смесь ТБФ и уксусной кислоты, линейно увеличивается от 5,1 ± 0,3 нм до 14,1 ± 0,6 нм с ростом концентрации ТБФ в органической фазе от 0,00 до 1,00 моль/л. Необходимо отметить, что увеличение размера капель микроэмульсии при повышении концентрации экстрагента ранее было показано для микроэмульсии в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода [4].

На модельной системе с оксидом меди (II) было проведено выщелачивание меди микроэмульсиями в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода. Выщелачивание проводили при Т = 80 °С, перемешивании со скоростью 1000 об/мин и ультразвуковом воздействии мощностью 26,2 Вт. Были выбраны микроэмульсии ДСН, содержащие следующие экстрагенты: Д2ЭГФК; капроновая кислота; смесь ТБФ и уксусной кислоты. Для сравнения использовали микроэмульсию Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Концентрации экстрагентов составили: $C_{Д2ЭГФК}$ = 0,24 моль/л; $C_{капроновой\ к\text{-}ты}$ = 0,24 моль/ и 2,00 моль/л; $C_{ТБФ}$ = 0,25 моль/л и 0,50 моль/л (соотношение молярных концентраций ТБФ и уксусной кислоты в смеси экстрагентов составило 2,14). Концентрация воды в микроэмульсиях составила C_{H2O} = 12,7 моль/л. Соотношение твёрдой и жидкой фаз составило 1:50. Реэкстракцию меди из микроэмульсии проводили путём смешивания пробы с трёхкратным по объёму количеством 10%-й азотной кислоты. После разделения фаз анализировали содержание меди в водной фазе спектрофотометрическим методом с купризоном. Полученные кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсией ДСН, содержащей различные экстрагенты, приведены на рис. 2.

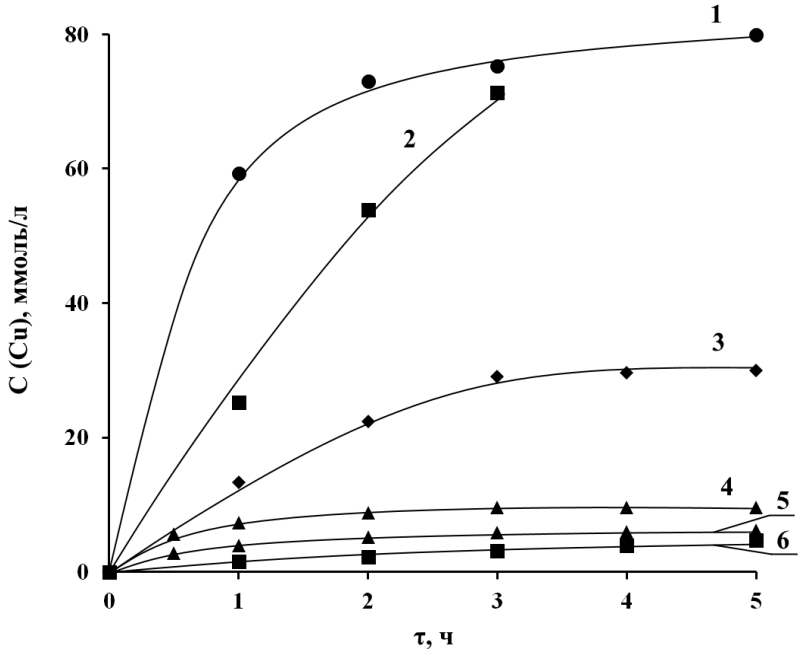


Рис.2. Кинетические кривые выщелачивания меди из оксида меди (II) микроэмульсиями. Кривые 1-2 и 4-6 – микроэмульсия на основе ДСН; кривая 3 – микроэмульсия на основе Д2ЭГФК. Экстрагенты: 1 и 3 – Д2ЭГФК, 0,24 моль/л; 2 – капроновая кислота, 2,00 моль/л; 4 – ТБФ, 0,50 моль/л и уксусная кислота, 0,23 моль/л; 5 - ТБФ, 0,25 моль/л и уксусная кислота, 0,12 моль/л; 6 - капроновая кислота, 0,24 моль/л.

Были рассчитаны скорости выщелачивания меди на начальном этапе, а также степени извлечения меди через 5 ч процесса. Результаты расчёта приведены в табл.1.

Таблица 1. Скорости выщелачивания меди на начальном этапе и степени извлечения меди через 5 ч процесса

Состав микроэмульсии	*Концентрация экстрагента в микроэмульсии, моль/л*	*Скорость выщелачивания, моль/м³*ч*	*Степень извлечения, %*
ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода	*0,24*	*16,48*	*31,9*
ДСН – бутанол-1 – капроновая к-та – керосин – вода	*0,24*	*0,33*	*1,9*
	2,00	*7,39*	*28,5*
ДСН – бутанол-1 – ТБФ – уксусная к-та – керосин – вода	*0,25 – ТБФ; 0,12 – уксусная к-та*	*1,17*	*2,5*
	0,50 – ТБФ; 0,23 – уксусная к-та	*2,24*	*3,8*
Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода	*0,24*	*3,23*	*12,0*

Как видно из представленных данных, наиболее высокая концентрация меди в микроэмульсии через 5 часов выщелачивания достигается при использовании микроэмульсии додецилсульфата натрия, содержащей экстрагент Д2ЭГФК и составляет примерно 80 ммоль/л. Степень извлечения меди микроэмульсией на основе ДСН в 2,6 раза выше, чем микроэмульсией на основе Д2ЭГФNa, при одинаковой начальной концентрации экстрагента Д2ЭГФК 0,24 моль/л. Высокой степени извлечения можно достичь также при использовании микроэмульсии ДСН, содержащей экстрагент – капроновую кислоту с концентрацией 2,00 моль/л, однако в данном случае через 3 часа выщелачивания такая микроэмульсия теряет свою устойчивость и расслаивается. При значительно более низких концентрациях капроновой кислоты (порядка 0,24 моль/л), а также при использовании в качестве экстрагента смеси ТБФ и уксусной кислоты процесс выщелачивания протекает с крайне низкой скоростью, и степень извлечения меди через 5 часов процесса не превышает 4%.

Таким образом, можно предположить, что для использования в процессах выщелачивания металлов наиболее пригодны микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – Д2ЭГФК – керосин – вода при небольших концентрациях экстрагента Д2ЭГФК (порядка 0,25 моль/л), а также в системе ДСН – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода при высоких концентрациях капроновой кислоты (до 2,00 моль/л). Такие микроэмульсии демонстрируют более высокую скорость и степень извлечения меди, чем микроэмульсия в системе Д2ЭГФNa – Д2ЭГФК – керосин – вода. Несмотря на то, что микроэмульсия ДСН способна вместить достаточно большое количество смеси ТБФ и уксусной кислоты, использование этого экстрагента наименее эффективно в процессе микроэмульсионного выщелачивания меди.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Мурашова Н., Полякова А., Юртов Е. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия, 2017. № 3 (73). С. 46-54.
2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Способ извлечения металлов из твёрдофазного сырья // Патент RU № 2349652 (Россия) от 17.03.2007 г., опубликовано 20.03.2009. Бюл. № 8.
3. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributilphosphate // Hydrometallurgy, 2018. Vol. 175. P. 278-284.
4. Nieuwkoop J.V., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/ 1-butanol/ water/ heptane //Journal of colloid and interface science, 1985. Vol.103, № 2. P. 417-435

5. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phopphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents, 2014. Vol.17, № 6. P.1249-1258.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ CE-FE-O В УСЛОВИЯХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ

NANOCRYSTAL FORMATION OF THE SYSTEM CE-FE-O VIA SELF-ORGANIZING SPATIAL LIMITATIONS

. Попков В.И.[1,2],. Лебедев В.А.[3], Соколов В.В.[1],. Панчук В.В.[4,5], Семенов В.Г.[4,5]

Ph.D. Popkov V.I., Ph.D. Lebedev V.A., Ph.D. Sokolov V.V., Ph.D. Panchuk V.V., Dr. Semenov V.G.

[1] Россия, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, vadim.i.popkov@gmail.com

[2] Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт

[3] Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

[4] Россия, Санкт-Петербургский государственный университет

[5] Россия, Институт аналитического приборостроения РАН

В настоящее время в области наноматериалов и нанотехнологий наблюдается повышенный интерес к веществам с метастабильной структурой и материалам на их основе, находящим широкое практическое применение, например, TiO_2 со струтурой анатаза (фотокатализатор), γ-Al_2O_3 (носитель катализаторов), γ-Fe_2O_3 (ферримагнетик) и ряд других. Процессы формирования таких веществ и подходы к их направленному синтезу существенным образом отличаются от случая термодинамически стабильных веществ и потому требуют дополнительного изучения с использованием оригинальных подходов как к синтезу, так и к исследованию формирующихся веществ.

В качестве объекта изучения был выбран класс перовскитоподобных оксидов состава $RFeO_3$ (R = Y, Ln), представляющие собой ортоферриты редкоземельных элементов – веществ, лежащих в основе современных функциональных материалов для электронных, магнитных и спинтронных устройств. Ранее в работах [1,2] нами было показано, что процессы формирования указанных ортоферритов в наноструктурированной форме в условиях глицин-нитратного горения тесно связаны с образованием в реакционной системе самоорганизующихся пространственных ограничений, которые реализуются в системе за счет особенностей протекания процесса и взаимного расположения компонентов в системе. В случае ортоферрита иттрия это приводило к возможности формирования нанокристаллов как стабильной ромбической модификации, так и нанокристаллов неустойчивой гексагональной модификацией. Стабилизация последней в системе происходило за счет пространственных ограничений в системе, не позволяющих сформироваться кристаллам $YFeO_3$ со стабильной ромбической структурой.

В данной работе исследуется особенности формировния нанокристаллов на основе системы Ce-Fe-O в условиях растворного горения, где наряду с описанными выше эффектами у системы появляется дополнительная направление фазовой эволюции через окисление Ce^{3+} в Ce^{4+}. Процессы формирования нанокристаллов исследованы с помощью методов рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, адсорбционного анализа и др. В результате проведенного исследования установлен механизм формирования нанокристаллов $CeFeO_3$, CeO_2 и Fe_2O_3 в указанных условиях, а также определено влияние пространственных ограничений, реализующихся в ходе реакции глицин-нитратного горения, на процессы формирования новых фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00414).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskyi V.N., Sokolov V.V., Gusarov V.V., Crystallization behavior and morphological features of $YFeO_3$ nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2015, V. 6. N. 6. P. 866-874.
2. Popkov V.I., Almjasheva O.V., Panchuk V.V., Semenov V.G., Gusarov V.V., The Role of Pre-nucleus States in Formation of Nanocrystalline Yttrium Orthoferrite // Doklady Chemistry, 2016, V. 473. N. 2. P. 356-359.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЛИТИЯ
QUANTUM-MECHANICAL STUDY OF THE FORMATION OF NEW LITHIUM NANOSTRUCTURES

Попов А.В.

Ph.D. Popov A.V.

Россия, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Popov.Barnaul@mail.ru

В последние годы появился определенный интерес к возможности создания новых материалов с использованием кластеров в качестве альтернативных строительных блоков [1, 2]. Наибольшие успехи были достигнуты в теоретическом изучении кластеров лития ввиду его довольно простой электронной конфигурации. Это позволило исследователям накопить знания и опыт для целенаправленного усовершенствования свойств литийсодержащих материалов и производства на их основе новых материалов с заранее заданными свойствами. Однако, многие вопросы синтеза новых материалов на основе лития остаются нерешенными, в частности, отсутствует полное, четкое и ясное понимание процессов формирования наноструктур, в том числе в процессе самосборки. При этом наиболее популярными являются методы расчета электронной структуры вещества в основном состоянии. Больший же интерес представляют возбуждения: тепловые, вакансионные, примесные, электромагнитные и др., в которых пребывают электроны реального вещества. Более того, измерить какие-либо характеристики электронов, находящихся в основном состоянии, означает: оказать на них воздействие, перевести их в возбужденное состояние. К сожалению, проблема описания возбужденных электронных состояний в многоатомных системах на сегодняшний день полностью не решена. Особую актуальность данная проблема приобретает при изучении кластеров ввиду их высокой реакционной способности. Для их дальнейшего эффективного применения необходимо иметь понимание, при каких условиях происходит стабилизация наноразмерных элементов.

Наиболее полное и глубокое понимание процессов, проходящих при переходе из одного промежуточного состояния в другое, может быть достигнуто лишь на основе такой теории, которая позволила бы в рамках единой схемы рассчитать большую совокупность различных свойств материала, достаточно надежно подтвержденных экспериментом. В работе [3] была предложена оригинальная методика описания конденсации кластеров в ситуации, когда взаимодействие с окружающими кластерами мало, но пренебречь им нельзя. Данная методика позволяет учесть вклад сплошного спектра без введения виртуальных орбиталей и при этом существенно уменьшить трудоемкость расчетов. В работе [4] предложен метод количественного описания электронных возбуждений с использованием несамосопряженных операторов для атома водорода. А в работе [5] были продемонстрированы возможности применения теории несамосопряженных операторов для количественного описания орбитальных возбуждений электронов в кристаллах лития, что позволило в рамках решения спектральной задачи вычислить неравновесную функцию распределения. Таким образом, в рамках единой зонной теории оказалось возможным описать и кинетические свойства материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Jena P. Beyond the Periodic Table of Elements: The Role of Superatoms // The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, V.4. P.1432.
2. Brito B.G.A. A quantum Monte Carlo study of the structural and electronic properties of small cationic and neutral lithium clusters // The Journal of Chemical Physics, 2017, V.146. P. 174306.
3. Попов А.В. Конденсация кластеров бериллия // Физика твердого тела, 2008, том 50. С. 759.
4. Попов А.В. Применение несамосопряженных операторов для описания возбуждений на примере атома водорода // Известия Алтайского государственного университета, 2012, том 2. С. 154.
5. Попов А.В. Применение несамосопряженных операторов для описания электронных возбуждений в металлическом литии // Кристаллография, 2016, том 61. С. 5.

ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕЛКА DPS КЛЕТОК КИШЕЧНОЙ ПАЛОЧКИ
INVESTIGATION OF HYBRID NANOMATERIALS BASED ON E. COLI DPS PROTEIN

Праслова Н.В.[1], Антипов С.С.[123], Усольцева Д.С.[1], Беликов Е.А.[1], Озолинь О.Н.[2], Преображенская Е.В. [2], Пресняков М.Ю.[4], Пичкур Е.Б.[4], Чувенкова О.А.[1], Коюда Д.А.[1], Паринова Е.В.[1], Куликова Т.В.[1], Артюхов В.Г.[1], Турищев С.Ю.[1]

Praslova N.V., Antipov S.S., Usoltseva D.S., Belikov E.A., Ozoline O.N., Preobrazhenskaya E.V., Presniakov M.Yu., Pichkur E.B., Chuvenkova O.A., Koyuda D.A., Parinova E.V., Kulikova T.V., Artyukhov V.G., Turishchev S.Yu.

[1] Россия, Воронежский государственный университет, e-mail: usolceva_ds@mail.ru

[2] Россия, Институт биофизики клетки РАН

[3] Россия, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

[4] Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Гибридные биологические нанообъекты сочетают в себе органическую и неорганическую составляющие, использование свойств которых может повысить характеристики современных устройств и приборов. К таким объектам, в частности, относятся ферритины семейства Dps, прототипом которых является белок Dps кишечной палочки (E. coli). Естественной функцией этих молекул, имеющих структуру гомододекамера, является накопление во внутренних полостях оксидов железа (II, III) с окислением токсичного для живых организмов оксида железа (II). Такая природная функция формирования массива неорганических наночастиц контролируемого размера (диаметр частиц ~ 4-5 нм) вызывает большой научный и практический интерес, а сами металл-оксидные частицы могут рассматриваться как перспективный материал для наноэлектроники и спинтроники. Знания о составе и структуре такого материала, особенностях его поведения и возможной трансформации в различных условиях важны для успешного применения в науке, технике и технологиях.

Исследования гибридного наноматериала проводилось следующими методами: спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES), растровая электронная микроскопия (РЭМ) и высокоразрешающая криогенная просвечивающая электронная микроскопия (крио-ПЭМ). Съемки РЭМ проводились на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV JEOL с предварительной пробоподготовкой в комнатных условиях путем осаждения растворённого нативного белка на подложку пористого диоксида кремния, инертного по отношению к ферритину (диаметр пор ~ 800 нм). Данные о составе осажденных в пористую матрицу очищенных препаратов Dps, а также препаратов, насыщенных солью Мора, были получены методом XANES с использованием высокоинтенсивного синхротронного излучения установки класса «мегасайенс», накопительного кольца BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Российско-Германская Лаборатория). Данные ПЭМ были получены в криогенных условиях для исходного (нативного) раствора белка на просвечивающем электронном микроскопе FEI TITAN KRIOS 60-300 в ресурсном центре зондовой и электронной микроскопии «Нанозонд» НИЦ

«Курчатовский институт». Для крио-ПЭМ исследований использовалась предварительная пробоподготовка в лабораторных условиях, включающая нанесение нативного раствора белка на углеродную сетку с микронными ячейками и последующую заморозку при мгновенном помещении в жидкий этан (−182,81 °C, FEI VITROBOT).

В результате исследования поверхности используемых матриц пористого SiO_2 методом РЭМ в режиме вторичных электронов показано образование на поверхности структур различных морфологий, в том числе планарных объектов - листов, полупрозрачных для электронного пучка при ускоряющем напряжении 20 кВ. Полупрозрачность свидетельствует о том, что толщина листов не превышает ~ 10 нм. При этом листы характеризуются значительно большими латеральными размерами - порядка десятков микрометров.

Результаты высокоразрешающей ПЭМ в криогенных условиях, позволивших при мгновенной заморозке зафиксировать состояние исходного (нативного) белка, показали следующее: нативный белок может собираться в плотно упакованные (практически без внешних пустот) слои, состоящие из элементарных структурных образований в форме правильных шестиугольников. Размеры этих образований могут достигать размеров ячейки углеродной сетки. В то же время толщина не превышает одного, в ряде случаев нескольких элементарных структурных образований со стороной шестиугольника ~ 4 нм, и диаметром ~ 8 нм, что совпадает с известными данными по размерным параметрам молекул ферритина. В ряде случаев вместо правильного выстраивания (трансляции) плотно упакованных молекул, очевидно достигаемого как наиболее энергетически выгодная сверхструктура, наблюдаются иные формы упорядочения.

Надежно и воспроизводимо зарегистрированы более сложные формы выстраивания элементарных гексагонов, к примеру спиралевидные, характеризуемые большими размерными параметрами до 50 нм. Зарегистрированы и большие образования различной степени организации, в общем указывающие на возможное формирование одномерных упорядоченных наноструктур белка Dps.

Синхротронные данные метода XANES, чувствительного к специфике локального окружения атомов заданного сорта, были зарегистрированы в ультрамягкой области рентгеновского излучения вблизи $L_{2,3}$ – края поглощения железа. Показано, что в состав неорганических ядер гибридных молекул входят атомы железа различного зарядового состояния и координации. Физико-химическое состояние поверхности после осаждения (наслаивания) в пористую матрицу показывает различное соотношение двух- и трехвалентного железа в составе гибридного наноматериала, насыщенного солью Мора в различных концентрациях.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2020 гг. – проект № 16.8158.2017/8.9 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-01167а). Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германского канала синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЙ КОНДЕНСАТ PDCU В ПОРАХ АМОРФНОЙ МАТРИЦЫ AL_2O_3: СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ РОСТА
PDCU ION-PLASMA CONDENSATE IN THE PORES OF AL_2O_3 AMORPHOUS MATRICE: STRUCTURE AND GROWTH MORPHOLOGY

Пресняков М.Ю.[1], Синецкая Д.А.[2], Белоногов Е.К.[2,3]
Presnyakov M.Y., Sinetskaya D.A., Belonogov E.K.
[1] Россия, НИЦ "Курчатовский Институт", mpresniakov@gmail.com
[2] Россия, Воронежский государственный университет, da_sine@mail.ru
[3] Россия, Воронежский государственный технический университет, rnileme@mail.ru

Темп развития ряда наукоёмких отраслей и технологий, основанных на использовании чистого водорода, провоцирует повышенных интерес к эффективным и мало затратным способам извлечения высокочистого водорода из газовых смесей посредством селективных мембран на основе палладиевых сплавов [1]. Учитывая все преимущества такого материала, но его относительную дороговизну, многие исследования направлены на уменьшение доли драгметалла (снижение толщины мембраны). Для обеспечения надежности (механической прочности) особый интерес вызывают композиционные пористые (основой служат пористое стекло из SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, керамика, нержавеющая сталь, полученная прессованием порошка) мембранные элементы с тонкой фольгой из сплава палладия в качестве селективного слоя. А с учетом активно развивающегося сегодня инновационного направления – разработка физико-технологических основ создания матричных гибридных структур (металлические кластеры в нанопорах аморфной матрицы) для сенсоров и спинтроники [2, 3], проблема синтеза тонких пленок палладиевых сплавов на поверхности пористого материала, весьма актуальна.

Для данной работы пористый оксид алюминия синтезировали анодным оксидированием катанной алюминиевой фольги (толщиной 50 мкм), которую для увеличения размера зерен предварительно отжигали в вакууме (изотермический отжиг при 770 К, 1 час). Анодное оксидирование проводили в потенциостатическом режиме по методике [4]. Были изготовлены образцы Al_2O_3 с упорядоченным на всю толщину образца массивом открытых цилиндрических пор диаметром 60 - 80 нм.

Слой PdCu наращивали на пористых поверхностях Al_2O_3 при температуре подложки (Тп) ~ 670К методом магнетронного распыления (МР) сплавной мишени состава Cu+47 ат.% Pd.

Для РЭМ исследования гетероструктуру Al_2O_3/PdCu приготовляли изломом и расслоением (вследствие низкой адгезии). Для анализа степени заполнения пор материалом конденсата (PdCu), микро- и наноструктуры слоев Al_2O_3/PdCu использовали методику фокусированного пучка ионов (ФИП) галлия для приготовления поперечных срезов гетероструктуры Al_2O_3/PdCu, их визуализации во вторичных электронах с использованием иммерсионной линзы. Исследование зёренной структуры и морфологии заполнения пор твердым раствором PdCu, проводили методами ФИП и ПЭМ совместно, для чего были подготовлены электронно-прозрачные образцы (латеральные размеры 12х6 мкм, толщина от 10 до 50 нм), представляющие собой поперечные срезы гетероструктуры Al_2O_3/PdCu, извлеченные из объема образца. Это позволило прямыми методами ПЭМ (Titan 80-300) определить морфологию, кристаллическую структуру, фазовый состав и получить прямое разрешение плоскостей кристаллической решетки PdCu в порах. Использование приставки энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРМА), позволило оценить элементный состав PdCu и стехиометрию Al_2O_3. Получение ПЭМ изображений проводили двумя способами: светлопольная ПЭМ с регистрацией электронов, рассеянных на малые углы (амплитудный, дифракционный и фазовый контраст); регистрация электронов, упруго рассеянных на ядрах атомов кристаллической решетки на большие углы (Z - контраст). Первый позволил получить данные о зёренной структуре Al_2O_3/PdCu, фазовом составе из анализа электронограмм дифракции быстрых электронов (ДБЭ), прямое разрешение кристаллических плоскостей (фазовый контраст), реализовать Фурье преобразование изображения зерен PdCu. Второй способ помимо амплитудного контраста формирует

существенный Z-контраст, что позволило выявить морфологию поры, границы зёрен и агломератов зёрен PdCu в порах Al_2O_3.

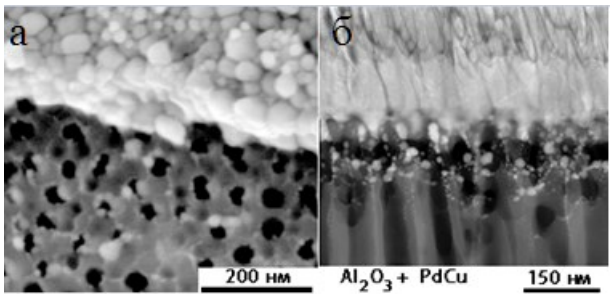


Рис.1 РЭМ изображение излома пленки PdCu на поверхности пористого оксида алюминия (а) и ПЭМ изображение (в режиме регистрации Z – контраста) поперечного ФИП среза Al_2O_3/PdCu (б).

На рис. 1 представлены РЭМ изображение излома пленки PdCu на поверхности пористого оксида алюминия и ПЭМ изображение поперечного ФИП (а) среза Al_2O_3/PdCu. Малый диаметр открытых пор Al_2O_3 и увеличение толщины ионно-плазменного конденсата приводят к появлению макронапряжений, которые могут отрывать растущий слой (рис. 1а). Морфология пленки на границе с подложкой и у поверхности свидетельствует о глобулярном характере рельефа поверхности; размеры глобул пленки и пор подложки близки, что объясняет неглубокое проникновение материала в подложку. Механическое разрушение гетеросистемы Al_2O_3/PdCu происходит по межфазной границе, вследствие слабого физико-химического взаимодействия ионно-плазменного конденсата и подложки.

Изображение ФИП среза (рис. 1б) свидетельствует о формировании в порах оксида отдельных кластеров сплава PdCu элементного состава (по данным ЭДРМА) близкого к составу распыляемой мишени. Из сравнения излома и среза ионно-плазменного конденсата (ср. рис. 1а и 1б) следует, что с ростом толщины пленки глобулярные кристаллиты объединяются и формируют столбчатую структуру, которая содержит большую долю межкристаллитных границ и сложную пористую систему. Нижний слой пленки (~200 нм) наиболее светлый, что в режиме регистрации Z – контраста означает либо повышенное содержание тяжелого элемента, либо меньшую пористость по сравнению с остальной пленкой.

Поскольку содержание палладия с толщиной пленки (по данным ЭДРМА) флуктуирует несущественно, остается только предельная компактность (беспористость) нижнего слоя – «подошвы» конденсата по сравнению с верхним слоем. Проникновение конденсируемого материала в поры Al_2O_3 (диаметр 80 нм) подложки не превышает 200 нм, т.е. заполнение открытых пор происходит (в данных условиях) дискретными кластерами (размером от 4 до 25 нм) на глубину 2 - 3 диаметров поры.

На рис. 2 представлены фрагменты электронограмм и ПЭМ изображения поперечного ФИП среза Al_2O_3/PdCu. Из электронограммы (рис. 2а) следует, что при МР PdCu и конденсации в вакууме на подложки пористого Al_2O_3 (Тп = 670К), образуются двухфазные пленки (α + β) твердого раствора PdCu, отдельные кристаллиты взаимно ориентированы с выполнением: {111} α II {110} β, но их большая часть имеют произвольную взаимную ориентацию, т.е. соотношения Нишиямы - Вассермана, Курдюмова - Закса и Гренингера - Трояно не выявлены. За пределами поры кристаллическая структура конденсата характеризуется текстурой роста - анизотропные зёрна α и β фазы с невысокой плотностью двойников с четкой зернограничной структурой (в т. ч. границ двойни к о в) анизотропных ограненных кристаллитов.

Элементный состав конденсата отвечает составу распыляемой мишени. Двухфазный состав PdCu формируется в области всей пленки, исключая кластеры, располагающиеся в объеме пор Al_2O_3. Внутри пор, как следует из рис. 2б, кластеры кристаллизуются исключительно в ГЦК решетке неупорядоченного твердого раствора.

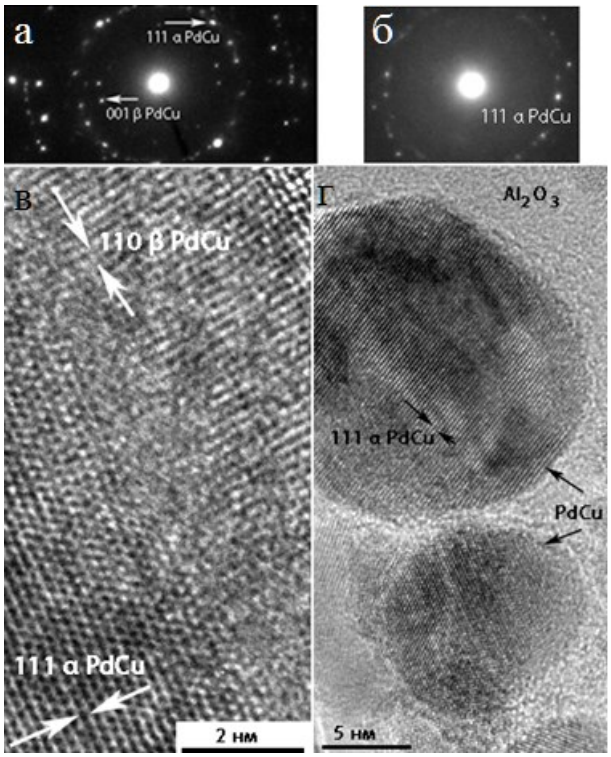


Рис.1 Фрагменты электронограмм ДБЭ (а, б) и ПЭМ изображения (фазовый контраст) поперечного ФИП среза Al_2O_3/PdCu от области пленки PdCu удаленной от межфазной границы с подложкой (а, в) и внутри поры (б, г).

Рисунок 2в иллюстрирует прямое разрешение кристаллографических плоскостей (111) α и (110) β фаз двухфазной пленки твердого раствора PdCu (вдали от пористой подложки). Зерна упорядоченного и неупорядоченного твердого раствора произвольно ориентированы меж д у собой, по этой причине, возможно, отсутствует когерентная граница и зерна разделены аморфной прослойкой толщиной ~ 2 нм.

Кластеры PdCu в пористой матрице оксида (рис. 2г) при латеральном размере более 4 нм уже формируют контраст прямого разрешения кристаллических плоскостей, имеющие размер более 15 нм обретают огранку, а крупнее 50 нм формируют внутренние границы и получают экстинкционный контраст, обусловленный переменной толщиной.

На стадии зарождения пленки, на межфазной границе с подложкой реализуется морфология компактного нанокристаллического слоя – «подошвы». При слабом физико-химическом взаимодействии конденсата с подложкой нанокристаллы формируют волокнистую, а затем столбчатую структуру с высокой долей внутренних пор. В условиях баллистического механизма поступления и ограниченной подвижности адатомов возникает эффект затенения объема конденсата и образование пор. В условиях МР наличие рабочего газа снижает эффективную Тп и интенсивность конденсационно-стимулированных процессов на стадии зарождения пленки. Энергетические компоненты плазмы повышают эффективную Тп и активируют поверхностную диффузию адатомов. Эти конкурирующие процессы способствуют формированию по толщине слоя градиента параметров морфологии и микроструктуры пленки. С ростом толщины конденсата реализуется эволюционный рост зёрен, кристаллиты обретают столбчатую форму, формируются межкристаллитные границы.

Для гетеросистем, синтезируемых МР сплава PdCu и конденсацией в вакууме на поверхности Al_2O_3 с открытой пористостью выявлены основные закономерности структурообразования и особенности морфологии Al_2O_3/PdCu:

- свободная пленки имеет двухфазный состав (упорядоченная и неупорядоченная фазы твердого раствора PdCu); замкнутый объем поры исключает синтез упорядоченной фазы;

- поры Al_2O_3 (диаметр 80 нм) заполняют дискретные кластеры (от 4 до 25 нм) неупорядоченного твердого раствора на глубину 2 - 3 диаметра поры.

Основные эффекты МР в формировании ионно-плазменных конденсатов на развитой поверхности с высокой открытой пористостью: образование зародышей и их рост не зависят от пористости ростовой поверхности, поскольку энергетические компоненты плазмы инициируют увеличение плотности центров зародышеобразования и, одновременно, подвижности адатомов; градиентная структура реализуется последовательно объединением глобулярных нанокристаллитов в блоки, затем латеральное разрастание блоков, рекристаллизация и столбчатый рост по механизму эволюционной селекции. Ионно-плазменное ассистирование повышает эффективную Тп, способствует генерации дефектов (снижает энергетический порог дефектообразования).

В условиях ограниченного объема (поровое пространство) плотность потока конденсируемых атомов существенно меньше, чем на гладкой поверхности, вместе с тем, у кромки поры максимальная плотность центров зародышеобразования, поэтому вероятность закрытия пор ы определяется морфологией островков конденсата на стадии коалесценции. Поэтому существует критический диаметр поры, который при заданных режимах МР и Тп может быть закрыт ионно-плазменным конденсатом без заполнения внутреннего пространства. В нашем случа е критический диаметр поры ~ 80 нм, на примере PdCu показана принципиальная возможность наноструктурировании конденсата внутри поры диаметром от 60 до 450 нм.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследования Канюкову Е.Ю., Демьянову С.Е..

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. Сплавы палладия для водородной энергетики// Российский химический журнал, 2006, т.L, №4, с. 36-40.
2. Гудков В.А., Духновский М.П., Веденеев А.С., Козлов А.М., Рыльков В.В., Темирязева М.П., Федоров Ю.Ю., Бугаев А.С. Формирование упорядоченного ансамбля наноцилиндров кобальта в порах анодного оксида алюминия на поверхности GaAs – структур// Радиотехника и электроника, 2013, том 58, № 1, с. 80–82.
3. Воробьева А.И., Уткина Е.А., Комар О.М. Однородное осаждение никеля в поры упорядоченного тонкого оксида алюминия// Микроэлектроника, 2013, том 42, № 2, с. 105–115.
4. Пресняков М.Ю., Сладкопевцев Б.В., Белоногов Е.К. Эволюция морфологии и структуры с ростом толщины конденсированных пленок Pd–Cu на поверхности с открытой пористостью// Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 2, С. 58-65.

ТЕТРАКАЛЬЦИЙФОСФАТ: ВЛИЯНИЕ СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

TETRACALCIUM PHOSPHATE: INFLUENCE OF SPARK PLASMA SINTERING ON THE PHASE COMPOSITION AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERITES OF A MATERIAL SYNTHESIZED BY MECHANOCHEMICAL METHOD

Просолов К.А.[1,2], Хасанов А.О.[1], Перетягин П.Ю.[3], Белявская О.А.[2], Чайкина М.В.[4], Шаркеев Ю.П.[1,2]

Prosolov K.A., Hasanov A.O., Peretyagin P.Yu., Belyavskaya O.A., Chaikina M.V., Sharkeev Yu.P.

[1] Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, konstprosolov@gmail.com

[2] Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, sharkeev@ispms.tsc.ru

[3] Россия, Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», p.peretyagin@stankin.ru

[4] Россия, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, chaikinam@solid.nsc.ru

Создание новых биокомпозитов для использования в имплантатах реконструктивно-пластической хирургии костной ткани с выраженными остеопластическими свойствами является актуальной задачей

медицинского материаловедения. Использование при разработке биокомпозитов ВЧ магнетронного аморфно-кристаллического покрытия, полученного из мишеней тетракальцийфосфатного состава, представляет собой научный и практический интерес для развития технологии биоинженерии. Этот интерес определяется тем, что метод ВЧ магнетронного распыления биоактивных покрытий позволяет контролировать элементный состав, степень кристалличности и морфологию формируемых биопокрытий биокомпозита, а также обеспечивает высокую степень адгезии [1]. Выбор тетракальцийфосфата в качестве материала биопокрытия определен позициями «регенерационного» подхода, рекомендующими согласование скорости биодеградации биопокрытия со скоростью образования новой костной ткани при введении в организм [2].

Моноклинный тетракальцийфосфат (ТТКФ, $Ca_4(PO_4)_2O$), также известный под названием минерал хилгенстокит (hilgenstockite), формируется в системе ($CaO-P_2O_5$) при температуре более 1300°С. ТТКФ является единственным фосфатом кальция с отношением Ca/P больше, чем у гидроксиапатита (ГА), обладает самой высокой из кальцийфосфатных солей щелочностью и растворимостью при pH менее 4, а высокая биосовместимость и адгезия с костной ткани ТТКФ обусловлена его структурным и химическим сродством с ГА [3]. Исследователей-материаловедов привлекает и свойство тетракальцийфосфата образовывать в физиологических условиях чистый гидроксиапатит с выделением небольшого количества тепла, что позволяет избежать отмирание окружающих клеток [4], а также его бактерицидные свойства [5]. Однако, метастабильность соединения, сложность синтеза фазово-чистого ТТКФ, обусловленная ограниченностью методов синтеза использованием твердофазных реакций при высоких температурах с обеспечением быстрой закалки и отсутствия влаги, ТТКФ создают определенные сложности для использования при создании биоактивных покрытий. Коллективом под руководством д.х.н. Чайкиной М.В. получен успешный опыт синтеза ТТКФ [6]. Процесс создания мишеней для ВЧ-магнетронного напыления покрытия включает операции прессования, обжига, соединения с катодом. Все эти операции при использовании ТТКФ должны быть выполнены с обеспечением условия ограничения влажности атмосферы среды, в которой они будут выполняться.

Искровое плазменное спекание (ИПС) (англ. SPS – Spark Plasma Sintering) – метод спекания под действием электрического тока, разработанный японской компанией JAPAX и основанный на появившейся в начале 1960-х годов идее применения импульсов тока для консолидации порошковых материалов. Метод электроимпульсного плазменного спекания в современном виде, благодаря усовершенствованному аппаратному и программному обеспечению, стал новым шагом в порошковой технологии. Главной особенностью метода ИПС является спекание порошка в проводящей пресс-форме с одновременным приложением механического давления и импульсов тока, за счет чего процессы уплотнения и спекания осуществляются до высокой плотности без вспомогательных связок, чем и привлекает этот метод при решении задачи создания мишени тетракальцийфосфатного состава. Возможно проведение процессов в инертной среде и вакууме. Поскольку мишень должна представлять собой тонкую (2-3мм) плоскую деталь большого диаметра (80-110мм) из хрупкого материала, выбор режимов представляет достаточно непростую техническую задачу.

Для исследования оптимального режима формования и спекания тетракальцийфосфата методом ИПС были выбраны следующие режимы процесса спекания. скорость нагрева 100°С /мин, давление в вакуумной камере 2.5*10-2 мбар, нагрузка при прессовании 40 МПа. Спекание производилось при температурах от 900 до 1400°С. Экспериментально установлено, что при температуре 900°С, образец уплотняется недостаточно и окончательного спекания не происходит. Такой образец характеризуется низкой плотностью (68% от теоретической), хрупкостью и неоднородностью по структуре. С ростом температуры спекания, происходит рост плотности и уменьшение количества пор в образце. При температуре спекания, равной 1400°С, происходит формирование плотного образца (94% от теоретической плотности) без видимых пор и трещин [7]. Установлено, что в процессе ИПС не происходит фазового перехода тетракальцийфосфата с выделением побочных фаз, что

подтверждается результатами РФА и Раман спектроскопии. Ниже представлены Раман спектры порошков ТТКФ после механохимического синтеза и после воздействия ИПС.

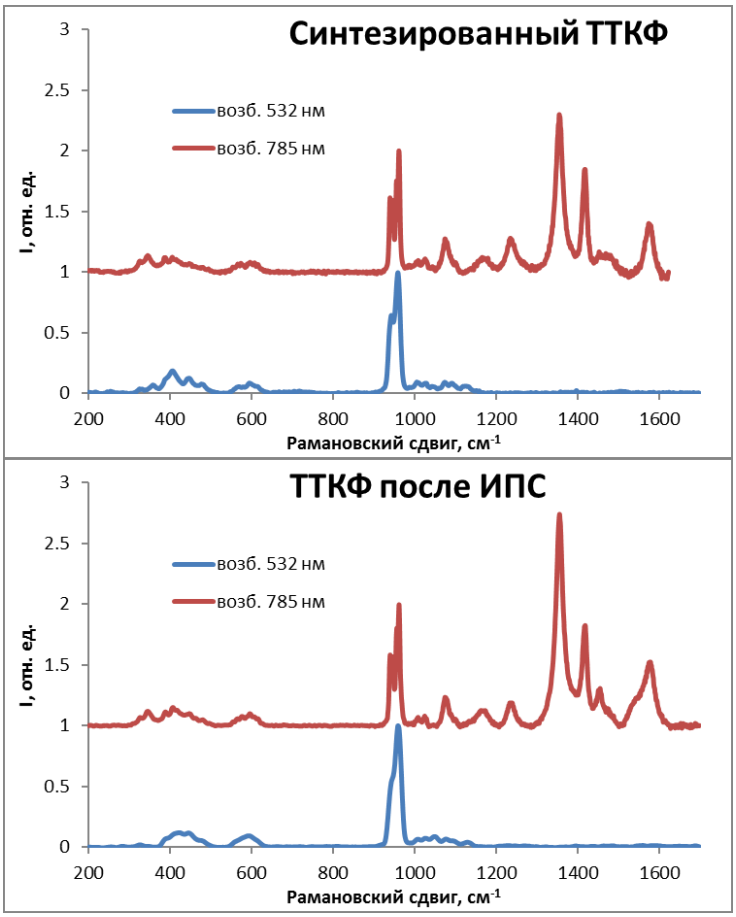


Рис.1 Раман спектры образцов порошка ТТКФ после механохимического синтеза и после воздействия ИПС.

При обсуждении перспективы использования метода ИПС, как метода по формованию и спеканию плоских образцов из хрупких материалов заданной формы (толщиной 2-3 мм, диаметром 80-110 мм) для медицинских приложений и созданию распылительных мишеней ВЧ магнетронного осаждения биопокрытий существует необходимость решения задачи устранения напряженного состояния комбинированием метода ИПС с другими методами обжига.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Prosolov K. A., Popova K. S., Belyavskaya O. A., Rau J. V., Gross K. A., Ubelis A., Sharkeev Y. P., RF magnetron-sputtered coatings deposited from biphasic calcium phosphate targets for biomedical implant applications //Bioactive Materials, 2017, vol. 2, no. 3, pp. 170–176.
2. Hench L.L., Polak J.M., Third-generation biomedical materials //Science., 2002, vol. 295, pp. 1014–1017.
3. Moseke C., Gbureck U., Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. Review //Acta Biomaterialia, 2010, vol. 6, pp. 3815–3823.
4. Navarro M., Michiardi A., Castano O., Planell J. A., Biomaterials in orthopaedics //Journal of the Royal Society Interface, 2008, vol. 5., pp. 1137–1158.
5. Gbureck U., Knappe O., Hofmann N., Barralet J. E., Antimicrobial Properties of Nanocrystalline Tetracalcium Phosphate Cements //Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2007, vol. 83B, pp. 132–137.

6. Белявская О. А., Винокурова О. Б., Булина Н. В., Просанов И. Ю., Чайкина М. В., Шаркеев, Ю. П., Перспективы синтеза тетракальцийфосфата и применения для биопокрытий //Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 2016, С. 11-17.
7. Просолов К. А., Белявская О. А., Хасанов А. О., Шаркеев Ю. П., Перспективы применения метода спарк-плазменного спекания порошка тетракальцийфосфата для получения образцов заданной формы //Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи 2017, С. 228-230.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ FE(50AT.%)PT(50AT.%)
SYNTHESIS OF FE(50MOL.%)PT(50 MOL.%) NANOPOWDERS

Пугачёв В.М.[1], Захаров Ю.А.[1,2] Попова А.Н.[2]
Pugachev V.M., Zaharov Yu.A., Popova A.N.
[1] *Россия, Кемеровский государственный университет*
[2] *Россия, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, h991@yandex.ru*

Известен широкий спектр методов получения металлических наноструктур [1-6]. Наноразмерные порошки (НРП) Fe-Pt получали химическим методом, восстановлением водных растворов прекурсоров в сильно щелочной среде. Дополнительно контролировались следующие условия реакции: температура реакционной смеси, закладываемое соотношение реагентов, время синтеза. Варьируя соотношение прекурсоров металлов задавался химический состав системы Fe-Pt. Для прекурсоров были выбраны реактивы аналитической чистоты: шестиводная гексахлороплатиновая кислота (HPtCl6) и шестиводный хлорид железа (FeCl3•6H2O).

Фазовый состав и структуру НРП исследовали методами дифракции рентгеновских лучей [7] на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия); Fe Kα- излучение, λ = 1.9373 Å по методу поликристалла. Измерения проводили в интервале углов 2θ 20–140 градусов с шагом сканирования 0.02 градуса. Дополнительно исследовались фазовые трансформации НРП in-situ в циклах нагревание–охлаждение исследовали при температурах 30 – 800 С в высоком вакууме. Рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы данных ICDD PDF-2 [8].

На дифрактограммах исследуемой системы НРП Fe-Pt в области углов 49-55 градусов обнаруживается основной рефлекс (111) отражения кубической ячейки, рефлексы возможных побочных оксидов и гидроксидов отсутствуют. Т.о., было установлено, что при всех режимах синтеза формируется металлическая фаза.

По результатам рентгенофазового анализа в образцах НРП Fe-Pt при повышенных температурах обнаружены в интерметаллиды, условия и особенности формирования которыхтребует подробного дальнейшего изучения.

При температурах ниже 300-400 С рентгеновские рефлексы ввиду весьма малых размеров кристаллитов (согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, не более 2 нм) слабо выражены. При достижении температуры нагревания 400 С происходит укрупнение кристаллитов, на дифрактограммах достаточно четко появляются рефлексы во всем рассмотренном диапазоне углов 2θ 25-140 градусов.

При температурах выше 300-350 С происходит начало зарождения фазы интерметаллида FePt3 (по типу кубической решетки Cu3Au). При последующем повышении температуры до 700 ˚С параметр решетки уменьшается, наблюдается сдвиг рефлексов в область больших углов 2θ (т.е. в направлении обратном сдвигу ввиду термического расширения решетки); при этом, начиная примерно с 600 С, наряду с этим процессом

наблюдается зарождение и формирование интерметаллида PtFe, имеющего тетрагональную решетку, так что в области около 800 С система становится монофазной.

Впервые выявленные особенности фазовых трансформаций НРП Fe(50ат.%)-Pt(можно описать следующей моделью превращений.

При получении НРП выбранным в работе способом, в процессе сосвместного восстановления смесей водных растворов HPtCl6 и FeCl3 на первых стадиях восстановления образуются обогащенная Pt структура Pt3Fe. При нагревании происходит укрупнение нанокристаллитов Pt3Fe (оцененные размеры областей когерентного рассеяния возрастают от единиц до десятков нанометров) вследствие интенсификации процессов диффузии (коэффициенты самодиффузии Pt и Fe около 10-10см/сек при размерах кристаллитов в нанометровом диапазоне) и отвечающая фазовой диаграмме (ФД) трансформация структуры от Fm3m к P4/mmm группе - ввиду диффузионного обогащения фазы Pt3Fe железом, вплоть до формирования соответствующей ФД для заложенного соотношения компонент 1:1 тетрагональной структуры интерметаллида FePt. На кривых ДСК образцов регистрируется соответствующий этой фазовой трансформации широкий эндоэффект в области 300-800˚С.

Полученные результаты являются основой для последующего уточнения модели формирования интерметаллидов в наноразмерном состоянии и оптимизации метода получения тетрагональной фазы Fe-Pt, обладающей рекордной коэрцитивностью, в наноструктурированном состоянии с регулируемыми размерами кристаллитов.

Т.о., можно заключить, что впервые методом жидкофазного восстановления при умеренных температурах (80-900 С) получены рентгенографически чистые наноструктурированные системы Fe-Pt. Установлены особенности их фазовых составов относительно фазовых диаграмм систем, заключающиеся в формировании упорядоченной фазы FePt3. Впервые для класса наноструктурированных двойных НПС установлено на рассмотренных примерах формирование неравновесных интерметаллидов FePt3, а также трансформация FePt3 в структуру равновесного интерметаллида FePt при повышении температуры.

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Захаров Ю.А., Кривенцов В.В., и др.. Структура наноразмерных биметаллов Fe-Co И Fe-Ni. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т.77. №2. С.164-167.
2. Датий К.А., Зюзюкина Е.Н., и др. Наноразмерные порошки смешанных гидроксидов металлов подгруппы железа. Письма о материалах. 2015. Т.5. №1(17). С.105-109.
3. Popova A.N.. Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles. Journal of Physics: Conference Series. 2012. Vol.345. No.1. P. 012030.
4. Захаров Ю.А., Попова А.Н., Пугачев В.М. Наноразмерные твердые растворы на основе металлов группы железа. Роснанотех 09 / Rusnanotech 09 Сборник тезисов докладов участников II Международного форума по нанотехнологиям. 2009. С.364-367.
5. Лапсина П.В., Кагакин Е.И., и др.. Влияние условий получения на форморазмерные характеристики наноструктурированных порошков никеля и кобальта. Письма о материалах. 2015. Т.5. №4 (20). С.394-398.
6. Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., et al.. Structure of nanosize bimetals Fe-Co and Fe-Ni. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2013. V.77. №2. P.142-145.
7. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие. Гродно: ГрГУ. 2003. 171с.
8. ICDD, PDF-2. 2011 (Database), edited by Dr. Surya Kalakkodu, International Centre for Diffraction Data. Newtown Square, PA, USA.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ
COMPOSITE BIOPOLYMER MATERIALS WITH CALCIUM PHOSPHATES

[1]Рогаткина Е.В., [1]Фадеева И.В., [1]Фомин А.С., [2]Трофимчук Е.С., [1]Баринов С.М.
Rogatkina E.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Trofimchuk E.S., Barinov S.M.
[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский пр., 49, Россия; E-mail: marsella09@mail.ru
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", 119991, г. Москва, Воробьевы горы, 1, Россия; E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru

Одним из наиболее интересных и перспективных полимеров для получения композициоых материалов медицинского назначения, использующихся в настоящее время в медицине, является метилцеллюлоза (МЦ) [1,2]. Разработка физико-химических основ создания объѐмных и плѐночных композиционных материалов на основе метилцеллюлозы и производных МЦ и частиц фосфата кальция (ФК) для использования в остеопластической хирургии в качестве биоинженерных конструкций является актуальной задачей. Используемые в настоящее время для этих целей материалы, основой которых являются фосфаты кальция и костный матрикс или коллаген, характеризуются необходимым уровнем биоинтеграции и биосовместимости, однако не обладают необходимыми механическими характеристиками нативной костной ткани, а также в ряде случаев имеют высокую стоимость. Преимуществами композиционных минерал-полимерных материалов являются сочетание биосовместимости минеральной составляющей (фосфатов кальция) с биополимерами (метилцеллюлоза, крахмал), которые позволят получить материалы с оптимальными механическими свойствами и заданной архитектурой поверхности. Пленки из МЦ быстро набухают в водной среде и теряют прочность, поэтому для повышения устойчивости в водной среде проводят частичное сшивание МЦ. В качестве сшивающих агентов для сшивания полисахаридов традиционно используют двухосновные альдегиды, такие ка глутаровый альдегид, глиоксаль и др. Однако все альдегиды являются токсичными, поэтому предложено проводить обработку пленок гамма-облучением. Поскольку ионизирующее излучение обладает высокой проникающей способностью, то обработка таким излучением позволяет проводить сшивание материалов как в жидком, так и в твердом состоянии.

Получены пленки из МЦ, содержащие синтезированные in situ фосфаты кальция (дикальцийфосфат дигидрат, осажденный апатит с соотношением Ca/P 1,67). Пленки обработаны гамма-облучением. Доза облучения составляла 25, 53, 89 кГр. Растворимость пленок изучали по потере массы при выдерживании в физиологическом растворе. Полученные материалы были устойчивы в физиологическом растворе не менее 20 суток.
Полученные материалы перспективны в качестве материалов медицинского назначения, в частности, мембран для остеопластики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-03-00820

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Coffey, D.G.; Bell, D.A.; Henderson, A. Cellulose and cellulose derivatives. In Food Polysaccharides and Their Applications; Stephen, A.M., Phillips, G.O., William, P.A., Eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, NY, USA, 1995; Volume 5; pp. 123–153.
2. Gold G.T., Varma D.M., Taub P.J., Nicoll S.B. Development of crosslinked methylcellulose hydrogels for soft tissue augmentation using an ammonium persulfate-ascorbic acid redox system // Carbohydrate Polymers. 2015. T.134. C.497–507.

ВЛИЕНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ AU/MEOX И AU/CUO-MEOX, ГДЕ ME-SN, CE, TI.

INFLUENCE OF THE MEDIA OF CARRIERS ON CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF CONVERSION OF CARBON MONOXIDE ON AU / MEOX CATALYSTS AND AU / CUO-MEOX, WHERE ME-SN, CE, TI.

Рябова О.С.1, .Семенов А.Ф.1, Либерман Е.Ю.1

Ryabova O.S., Semenov A.F., Liberman E.Yo.

[1] *Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, olga.ryabova17@gmail.com*

Аннотация. В связи со стремительным ростом количества автотранспорта, большое внимание уделяется очистке токсичных выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Угарный газ является одним из самых опасных техногенных загрязнителей и может нанести серьезный вред здоровью человека. Наиболее перспективными катализаторами избирательного окисления CO являются наночастицы золота, нанесенные на оксидную подложку. Благодаря катионным формам интерфейсного взаимодействия, нанесенные золотые катализаторы проявляют высокую активность и селективность во многих окислительно-восстановительных реакциях. Данная работа посвящена исследованию оптимальных условий синтеза и сравнению влияния природы носителя на каталитическую активность систем AU/MEOx и AU/CUO-MEOx в реакции детоксикации монооксида углерода.

Abstract.In connection with the rapid growth in the number of vehicles, much attention is given to cleaning the toxic exhaust gases of internal combustion engines. Carbon monoxide is one of the most dangerous man-made contaminants and can cause serious harm to human health. The most promising catalysts for CO selective oxidation are gold nanoparticles deposited on an oxide substrate. Thanks to the cationic forms of interface interaction, the deposited gold catalysts exhibit high activity and selectivity in many oxidation-reduction reactions. This work is devoted to the study of optimal conditions and comparisons of the nature of the carrier on the catalytic activity of the AU/MEOx and AU/CUO-MEOx systems in the carbon monoxide detoxification reaction.

Ключевыми факторами, определяющими свойства нанесенного катализатора, являются размер золотых частиц, распределенных по поверхности оксидного носителя, и природа выбранного носителя. Золото является весьма активным и селективным катализатором исключительно в наноразмерном виде [1]. Оксидные носители SnO_2, CeO_2 и TiO_2 позволяют значительно уменьшить долю активного компонента, стабилизируют наночастицы благородного металла, подавляя их агрегацию, а также обладают собственной каталитической активностью в реакции селективного окисления окиси углерода.

Для увеличения силы взаимодействия оксидных носителей с наночастицами золота, а также для увеличения активности и селективности нанесенных катализаторов, в систему вводят второй металл. Оксид меди является классическим катализатором окисления. Во многих научных работах [2 ,3] посвященных исследованию золотых нанесенных катализаторов, при введении в систему меди наблюдался синергический и бифункциональный эффект.

Носитель CeO_2 был синтезирован гидроксидным и карбонатным методом.

Гидроксидный метод. В качестве исходного растворо использовали 0,5 М водный раствор $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Осаждение проводили 25% раствором аммиака NH_4OH. Процесс вели при комнатной температуре и при pH=11-12 в течение 1 часа. Затем полученный осадок фильтровали с помощью вакуум-фильтра, промывали от нитрат-ионов, высушивали 20 часов при температуре 100 оС в сушильном шкафу и прокаливали при 550 оС в течение 2х часов.

Карбонатный метод. Шестиводный раствор нитрата церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ осаждали 0,5 М раствором гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3. Осаждение проводили при комнатной температуре и при pH среды равном

5-6. Влажный осадок также фильтровали с помощью вакуумного насоса, отмывали от нитрат-ионов и высушивали 20 ч при 100 оС в сушильном шкафу. Сухой осадок прокаливали в муфельной печи при 400 оС.

Диоксид олова SnO2 был синтезирован из 0,5 М раствора дигидрата хлорида олова (II) SnCl2·2H2O в водно-этанольной среде. В качестве осадителя использовали гидрокарбонат аммония. Осаждение проводили 1 час при комнатной температуре и pH среды 10-11. Полученный осадок отфильтровывали, промывали от хлорид-ионов высушивали при температуре 100 оС в муфельной печи и прокаливали при температуре 400 оС

Носитель CuO-CeO2 был получен соосаждением водных растворов Ce(NO3)3 · 6H2O и Cu(NO3)2·3H2O. Растворы смешивали в мольном соотношении Ce:Cu=95:5. Осаждение проводили раствором NH4HCO3 при комнатной температуре и непрерывном перемешивании при pH среды 5-6. Влажный осадок фильтровали и высушивали при температуре 100 оС 20 часов. Сухой прокаливали в муфельной печи при 400 оС.

CuO наносили на CeO2 и SnO2 методом пропитки по влагоемкости. Носители помещали в избыток водного раствора нитрата меди Cu(NO3)2·3H2O. Пропитку вели в течение 1 часа при периодическом перемешивании. Затем образец фильтровали, высушивали при температуре 100 оС в течение 20 часов прокаливали при 600 оС 2 часа.

Для синтеза образцов Au/TiO2 был использован коммерческий носитель TiO2 (содержание рутила мин 98%, завод-изготовитель PRECHEZA a.s.)

Золото наносили на синтезированные образцы методом DP (нанесение-осаждением) в количестве 1% масс. В качестве предшественника активного компонента выступал 0,2 М водный раствор золотохлористоводородной кислоты. Осаждение вели в среде гидрокарбоната аммония NH4HCO3. Водный раствор тетрахлораурата (III) водорода H[AuCl4] приливали по каплям к суспензии с прокаленным носителем при pH=10-11, температуре 75 оС и непрерывном перемешивании с помощью электрической мешалки. Далее суспензию фильтровали, осадок тщательно отмывали от хлорид-ионов и высушивали при температуре 100 оС 20 часов. Сухой осадок прокаливали 3 часа при температуре 200 оС в муфельной печи.

С помощью анализатора Quantachrome NOVA 1200e было проведено адсорбционное исследование на синтезированных образцах и получены величины удельной поверхности и общего объема пор катализаторов (табл.1). Наибольшей величиной удельной поверхности обладают образцы, носителем которых является CeO2. Однако, при введении в систему меди и получении носителя CuO-CeO2 методом соосаждения, удельная поверхность катализатора значительно уменьшается. Это может быть связано с увеличением спекаемости вследствие введения в систему CuO, а так же с блокировкой пор диоксида церия атомами меди. Наименьшей величиной удельной поверхности и общего об объема пор обладает катализатор Au/TiO2 чешского производства.

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных катализаторов.

Наименование образца	*$S_{уд}$, $м^2/г$*	*Общий объем $V_Σ$, $см^3/г$*
1. Au/CeO_2 (гидр.)	*64*	*0,110*
2. Au/CeO_2 (карб.)	*78*	*0,114*
3. $Au/CuO\text{-}CeO_2$	*12*	*0,092*
4. Au/SnO_2	*14*	*0,087*
5. $Au/CuO/SnO_2$	*13*	*0,084*
6. Au/TiO_2	*5*	*0,045*

Дисперсность синтезированных катализаторов и характер распределения золота по поверхности носителей исследовались с помощью электронного микроскопа высокого разрешения LEO912 AB OMEGA. На снимках (рис 1,2) представлены образцы Au/CeO2(гидр) (синтезирован гидроксидным методом) и Au/CuO/SnO2.

Крупные агрегаты, размером от 90 нм, характерны для всех медьсодержащих образцов. Средний размер частиц носителя для образцов без меди составляет от 16 до 30 нм. Более высокодисперсная фаза, размер частиц которой составляет от 1 до 7 нм, представляет собой наночастицы золота. Нанесенный катализатор Au/CeO2 обладает наименьшим средним размером частиц, составляющим 10-11 нм.

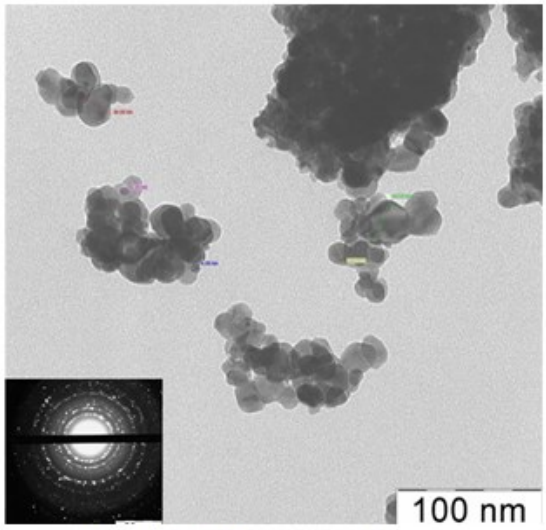


Рис.1. ПЭМ снимок образца

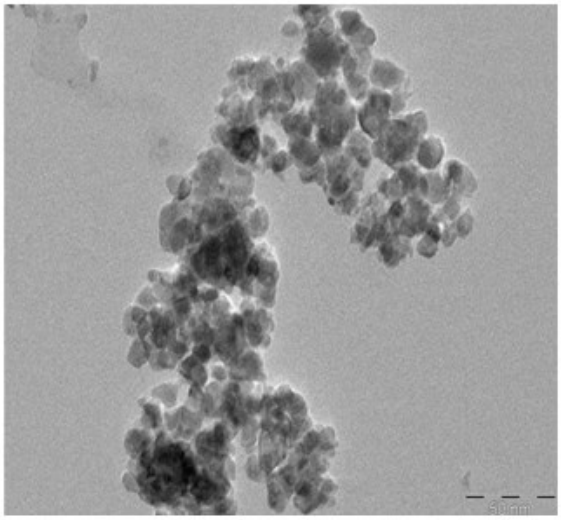


Рис.2. ПЭМ снимок образца

Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления монооксида углерода исследовали проточным методом с помощью газового хроматографа Chrom-5. В результате проведенных исследований было установлено, что наибольшей каталитической активностью обладает церийсодержащий образец, носитель которого синтезирован гидроксидным методом (табл. 2), что доказывает зависимость метода синтеза носителя от активности всей каталитической системы. Сравнивая температуры полной конверсии на катализаторах Au/CeO2 (гидр.) и Au/CuO-CeO2, Au/SnO2 и Au/CuO/SnO2, можно сделать вывод, что введение в систему меди отрицательно сказывается на каталитической активности синтезированных образцов.Рассматривая влияние природы носителя на каталитическую активность, предпочтительне е использовать диоксид церия в качестве носителя в реакции низкотемпературной конверсии монооксида углерода. Благодаря уникальной структуре типа флюорита и свойственной ей нестехиометичности, CeO2 образует большое количество кислородных вакансий, что увеличивает подвижность кислорода в кристаллической решетке и дает возможность аккумулировать кислород в газовой смеси.

Таблица 2. Температуры 50-% и 100-% конверсии монооксида углерода на синтезированных катализаторах.

Наименование образца	*температура 50% конверсии CO, [°C]*	*Температура 100% конверсия CO, [°C]*
Au/CeO_2 (гидр.)	*49*	*68*
Au/CeO_2 (карб.)	*49*	*80*
$Au/CuO\text{-}CeO_2$	*80*	*146*
Au/SnO_2	*68*	*97*
$Au/CuO/SnO_2$	*121*	*152*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Jose Manuel López, Raul Arenal, Begona Puértolas, Alvaro Mayoral, Stuart H. Taylor, Benjamín Solsona, Tomas Garcia. Au deposited on CeO2 prepared by a nanocasting route: A high activity catalyst for CO oxidation // Journal of Catalysis. 2014.
2. Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, Е.Ю. Семитут, П.Е. Плюснин, Ю.В. Шубин, В.А. Собянин. Биметаллический Au-Cu/CeO2 катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении CO// Катализ в промышленности.2013. Т. № 5. – с. 45-47
3. Liu, X., Wang, A., Zhang, T., Su, D. S., & Mou, C.-Y. (2011). Au–Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios // Catalysis today. 2011. P. 103-108.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРУССКИМ СИНИМ
MODIFICATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICALES BY PRUSSIAN BLUE

Савичева А.Д.[1], Агафонов А.В.[2]
Savicheva A.D., Agafonov A.V.
[1] *Россия, Ивановский химико-технологический университет, sad2707@mail.ru*
[2] *Россия, Институт химии растворов РАН, ava@ics-ras.ru*

Одна из острых проблем современности – это загрязнение окружающей среды. Большое количество промышленных производств, автомобилей, бытовых отходов очень пагубно влияют на состояние экосистемы. Для стабилизации и уменьшения токсичных выбросов могут найти применение нанокомпозиты с развитой площадью поверхности, которые будут содержать как мезопоры, так и микропоры. Одним из предполагаемых вариантов может стать нанокомпозит на основе прусского синего (ПС) и TiO2. Кристаллы ПС обладают микропористой структурой, а классическим материалом с мезопорами является диоксид титана. Композиционные материалы с большей вероятностью будут фотоактивными. Облучение таких материалов ведет к образованию окислительно-восстановительных процессов ПС, за счет выделения фотонов из TiO2. Нанокомпозиты ПС/TiO2 в нормальных условиях будут выступать в качестве сорбентов вредных загрязнений, а при облучении уф-светом разрушать их.

Прусский синий, он же ферроцианид железа, берлинская лазурь и др., относят к классу координационых полимеров, который может быть в различных формах от KFe[Fe(CN)6] до Fe4[Fe(CN)6]3. В молекуле ферроцианида железа присутствуют ионы железа Fe2+ и Fe3+, которые под воздействием некоторых потенциалов могут изменять окислительное состояние, что сопровождается фотохромными переходами.

При восстановлении прусского синего, он переходит в восстановленную форму прусский белый, где в молекуле ионы железа имеют заряд 2+:

$Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \rightarrow K_4Fe_4^{2+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$.

Прусский синий Прусский белый

При окислении прусский синий переходит в прусский зеленый, где ионы железа находятся в степени 3+:

$Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 - 3e^- + 3A^- \rightarrow Fe_4^{3+}[Fe^{3+}(CN)_6A]_3$.

Прусский синий Прусский зеленый

Процессы окисления проходят во внутренней сфере молекулы ПС, где константа устойчивости связи $Fe^{2+} - CN^-$ очень высока. Для изменения степени окисления железа с 2+ на 3+ требуется колоссальное количество энергии, что не может быть достигнуто при уф-излучении. Поэтому при уф-облучении материалов в ПС могут происходить только восстановительные процессы.

Для получения нанокомпозита ПС/TiO2 использованы реактивы фирмы Sigma-Aldrich – этиленгликоль, поливинилпирролидон (с молекулярным весом ~ 55000), феррицианид калия и титан(IV) n-бутоксид.

Синтез наностержней TiO2, модифицированных ПС проводим в тефлоновой емкости и в микроволновой печи (300 Вт; 2,45 ГГц) Наливаем 100 мл этиленгликоля и отправляем на 2 минуты в микроволновую печь. Добавляем 4 г поливинилпирролидона (PVP 55000) и отправляем в СВЧ-печь еще на 2 минуты. Добавляем по каплям 8 мл бутаксида титана и 0,2 г K3[Fe(CN)6], далее нагреваем смесь в СВЧ-печи 8 минут. За это время образовываются стержни гликолята титана, с наночастицами ПС. После микроволновой обработки суспензия приобретает бледный сине-зеленый цвет. После охлажденные суспензии, центрифугируем и промываем 3 раза дистиллированной водой, а потом диспергируем частицы в дистиллированной воде и нагреваем в СВЧ-печи еще 20 минут. За это время из стержней гликолята титана образуются стержни диоксида титана.

Диоксид титана является полупроводником N-типа и типичным фотокатализатором, привлекающим внимание как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Обладающие мезопористой структурой, наностержни гликолята титана обладают значительной площадью поверхности, адсорбционной емкостью и высокой фотокаталитической активностью. В результате синтеза были получены стержни диоксида титана голубого цвета, модифицированные ПС. Структура исследована методом электронной спектроскопии, представлена на рисунке 1.

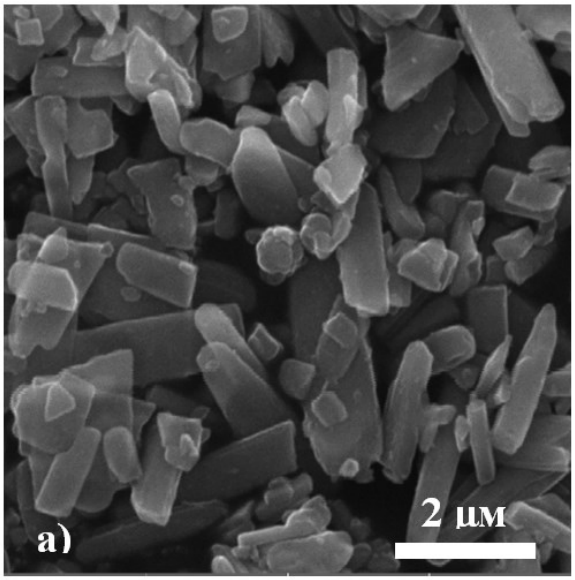


Рис.1 СЭМ стержней диоксида титана, модифицированных ПС.

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов позволяет определять важнейшие характеристики твердофазных веществ, такие как удельная площадь поверхности, пористость (микро-, мезопористость), объем пор, распределение пор по размерам. Исследование сорбции проводится при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре. На рисунке 2 представлены изотермы адсорбции – десорбции, для наностержней TiO2 и модифицированных ПС стержней TiO2 добавлением феррицианида калия вместе с бутаксидом титана.

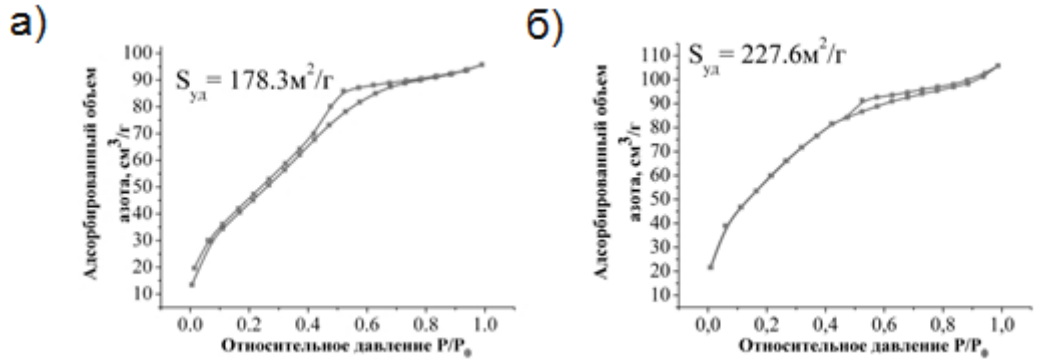


Рис.2 Изотермы адсорбции а) наностержней TiO2; б) стержней диоксида титана модифицированных ПС.

Результаты полученные методот адсорбция-десорбция занесены в таблицу 1.

Таблица 1. Полученные характеристики материалов, методом адсорбция – десорбция.

Вещество	*Площадь поверхности, $м^2/г$*	*Средний диаметр пор, нм*	*Общий объем пор, $см^3/г \cdot 10$*	*Объем пор по BJH, $см^3/г$*
Наностержни TiO_2	*178,3*	*3,592*	*1,481*	*0,089*
Наностержни TiO_2/ПС	*227,6*	*3,197*	*1,543*	*0,070*

В случаях мезопористая структура. На рисунке на графике (б) присутствует большой скачек при очень низких давлениях, что свидетельствует о наличии большого количества микропор. Уменьшение петли гистерезиса, обуславливается модификацией стержней TiO2 прусским синим. Рассчитанная площадь поверхности модифицированных стержней TiO2 примерно на 30 % больше чем, чем без модификации. Это означает, что при эксплуатации, модифицированный материал будет поглощать больше токсичных загрязнений.

Нанокомпозит показал хорошую реакционную способность при разложении водного раствора родамина-Б в процессе облучения УФ-видимым светом (рис 3).

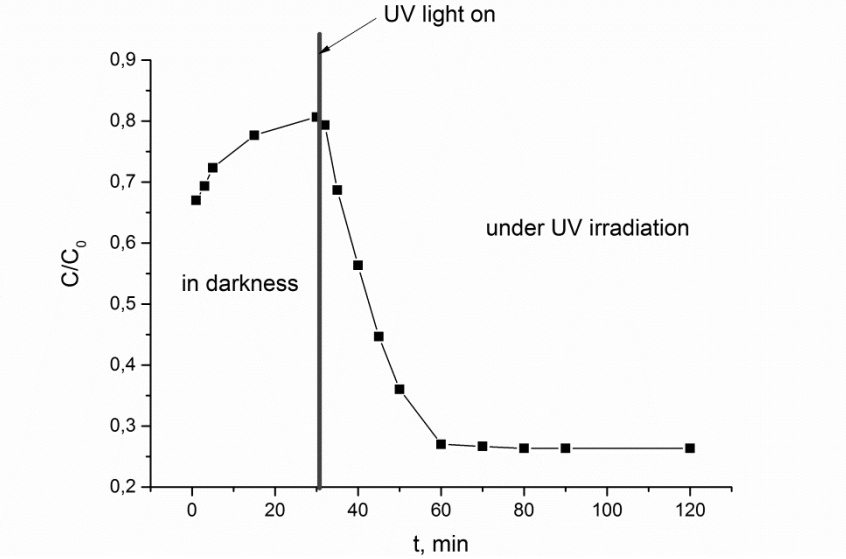


Рис.3 Кинетика разложения родамина-Б при облучении УФ-видимым в присутствии наностержней TiO2/ПС.

Модифицированные стержни диоксида титана, полученные с большой удельной поверхность Syд = 227,6 м2/г, могут быть применены в качестве сорбентов, в котором не только мезопоры, но и большое количество микропор, способных поглощать токсичные ионы Tl, Cs, Rb. При этом материал показал хорошую реакционную способность при разложении родамина-Б.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ С ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНОЙ ОБОЛОЧКОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ КРАСИТЕЛЬ

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF GOLD NANRODS WITH DYE-INCORPORATED ORGANOSILICA SHELL

Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М.

Salavatov N.A., Dement'eva O.V., Zaitseva A.V., Rudoy V.M.

Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, gop--nick@yandex

Последнее время золотые наностержни (ЗНСт) все чаще применяют для получения более сложных композитных наноструктур. Одним из примеров таких структур являются ЗНСт с кремнеземной оболочкой со встроенным в нее красителем [1–3]. Отличительной чертой таких нанокомпозитов является возможность регулирования (усиления или ослабления) флуоресценции красителя, что представляет интерес для решения ряда практических задач, в частности для диагностики опухолей оптическими методами [3, 4]. Характер взаимодействия плазмонной частицы и молекулы флуорофора зависит от расстояния между ними [1, 2]. Отметим, что это расстояние можно регулировать, изменяя толщину кремнеземной оболочки композитных частиц. Кроме того встраивание в такую SiO_2-оболочку гидрофобных красителей способствует увеличению их «совместимости» с водной средой [1].

Целью данной работы являлось разработка способа создания нового типа анизотропных композитных наночастиц с золотым ядром и органокремнеземной оболочкой, содержащей флуорофор.

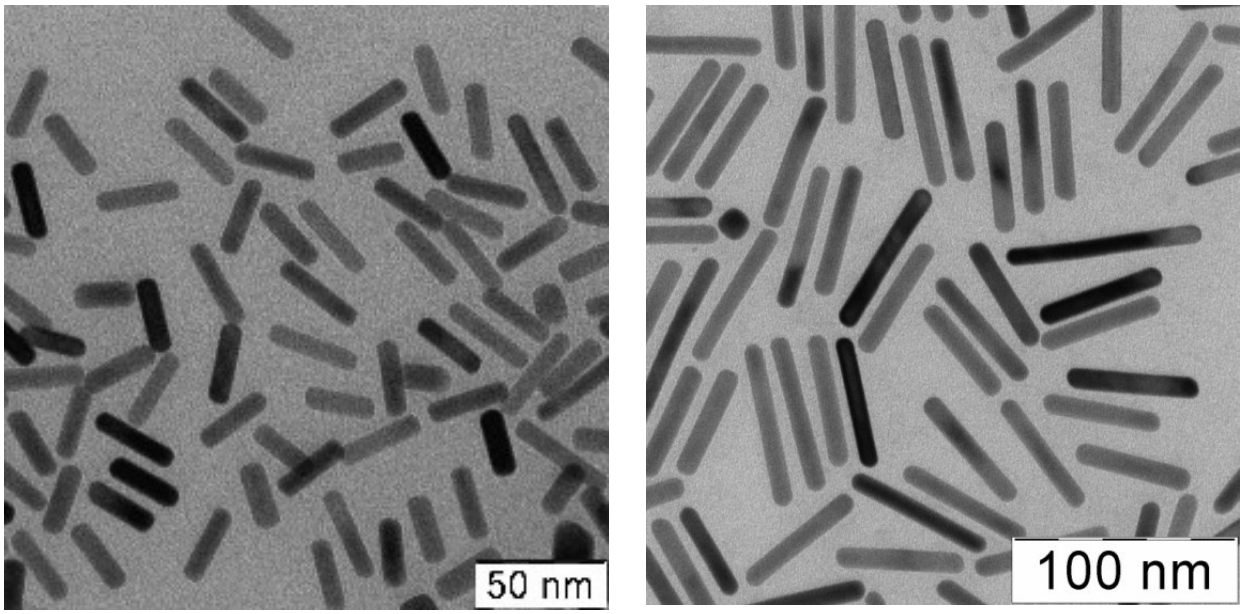
В докладе будут представлены результаты систематического исследования особенностей беззатравочного синтеза ЗНСт в мицеллах цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) с использованием $NaBH_4$ и гидрохинона (ГХ) в качестве сильного и слабого восстановителя соответственно.

Установлена взаимосвязь между составом реакционной системы и осевым отношением (и, как следствие, положением продольного локализованного поверхностного плазмонного резонанса – ЛППР) полученных ЗНСт. Обнаружена немонотонная зависимость осевого отношения от концентрации ГХ в реакционной системе. Это говорит о том, что ГХ выполняет роль не только восстановителя ионов металла, но и встраивается в бислой ЦТАБ, тем самым влияя на структуру мицеллярного темплата. Выявлено, что выход ЗНСт и их распределение по размеру критическим образом зависят от чистоты и концентрации $AgNO_3$.

Эта информация позволила получать ЗНСт с варьируемыми в широких пределах оптическими характеристиками (рис. 1). На основе всего массива полученных спектральных данных и анализа микрофотографий была построена зависимость положения максимума продольного ЛППР от осевого отношения ЗНСт, представленная на рис. 2. Она является линейной, в полном соответствии с теорией Ми–Ганса, и описывается следующим уравнением:

$$\lambda_{max} = 508 + 85AR,$$

где AR – осевое отношение ЗНСт, а λ_{max} – положение их продольного ЛППР на шкале длин волн.



(а) *(б)*

Рис. 1 Микрофотографии ЗНСт с осевым отношением 3.5 (а) и 6.5 (б).

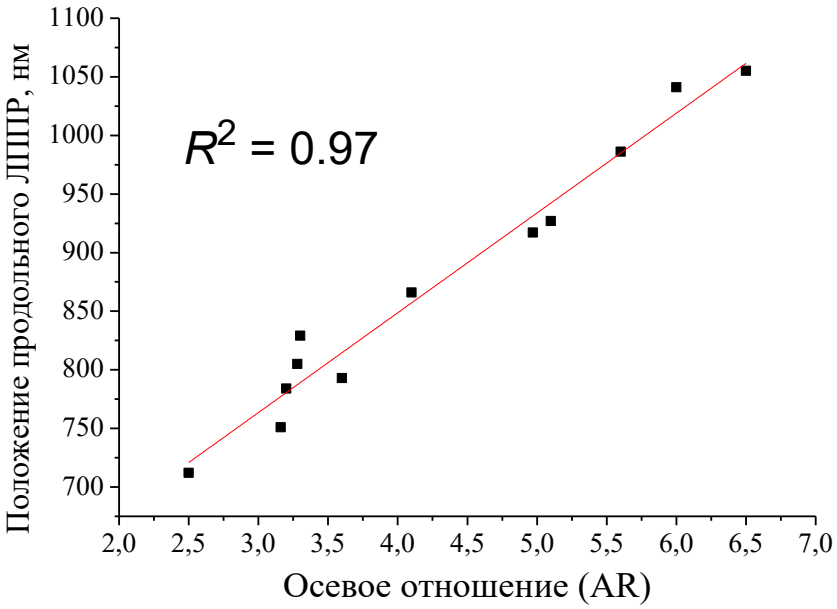


Рис. 2 Линейная аппроксимация зависимости положения максимума продольного ЛППР наностержней Au от их осевого отношения.

В докладе также будут обсуждаться особенности роста на поверхности ЗНСт органокремнеземной оболочки заданной толщины с использованием γ-меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) в качестве прекурсора.

Показано, что, варьируя условия процесса (соотношение и порядок смешения компонентов реакционной системы, а также время реакции), можно получать достаточно однородные оболочки толщиной от 3.5 до 12 нм (рис. 3). Обнаружено, что наряду с ростом оболочки на поверхности ЗНСт происходит нуклеация и рост новых частиц органокремнезема. Дробное добавление МПТМС в систему позволяет в значительной мере подавить этот процесс.

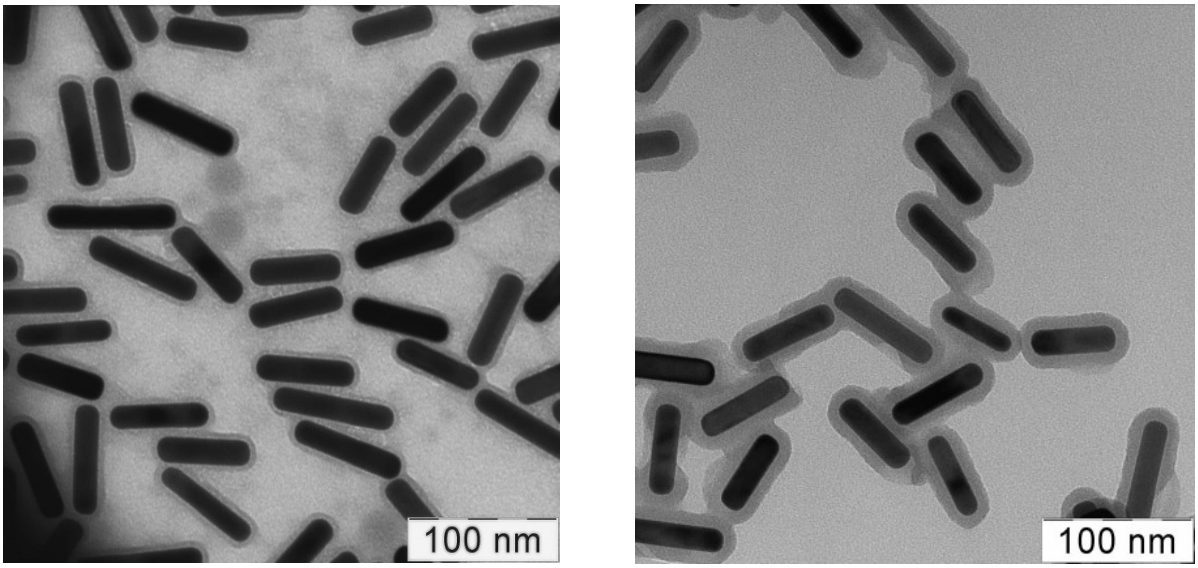


Рис. 3 Микрофотографии ЗНСт с органокремнеземной оболочкой разной толщины.

Продемонстрирована возможность встраивания в органокремнеземные оболочки композитных частиц достаточно большого количества красителя 3396 SL (рис. 4) по механизму его физического захвата.

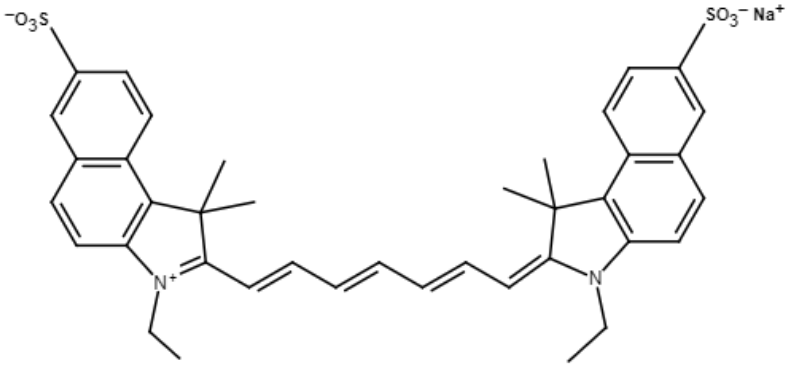


Рис. 4 Структурная формула 3396 SL.

Эффективное оптическое связывание ЗНСт и красителя обеспечивалось за счет перекрывания продольного ЛППР наностержней с полосами поглощения и флуоресценции красителя 3396 SL (рис. 5).

Исследованы оптические свойства частиц ЗНСт-SiO_2-3396SL, и получена предварительная информация о степени агрегирования встраивающегося в оболочку красителя.

Авторы выражают благодарность за предоставление красителя 3396 SL проф. В.А. Кузьмину (ИБХФ РАН).

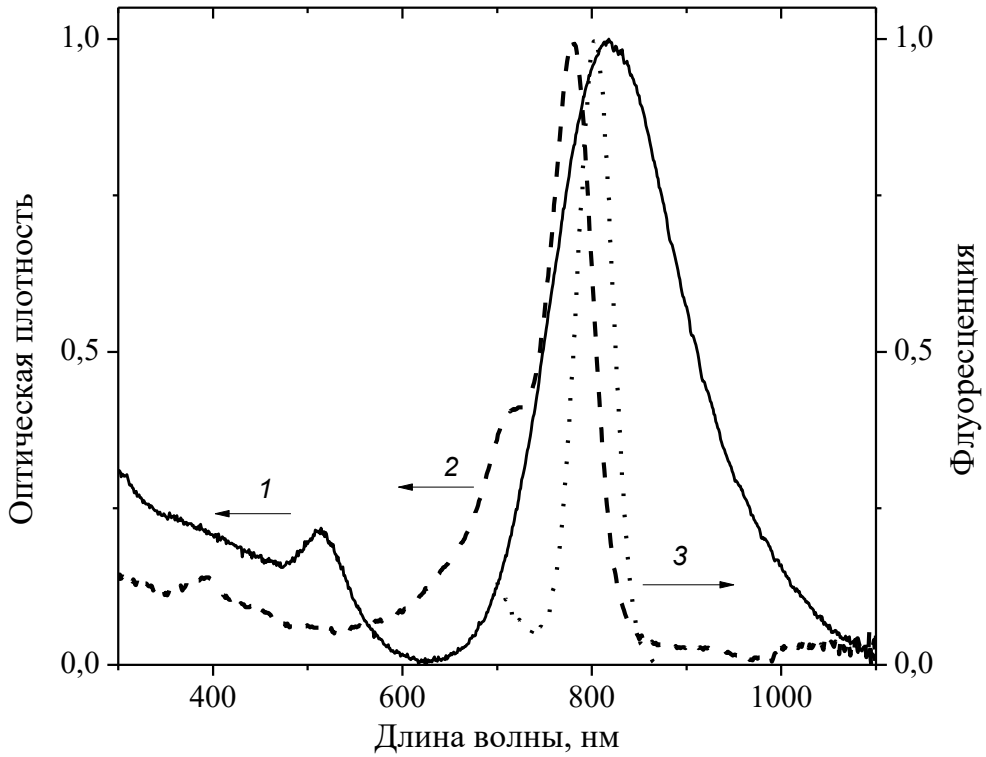


Рис. 5 Нормированные спектры экстинкции ЗНСт-SiO_2 (1) и 3396 SL (2) и флуоресценции 3396 SL (3).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Burrows N.D., Lin W., Hinman J.G., Dennison J.M., Vartanian A.M., Abadeer N.S.,Grzincic E.M., Jacob L.M., Li J., Murphy C.J.Surface Chemistry of Gold Nanorods // Langmuir, 2016, V. 32. P. 9905–9921.
2. Abadeer N.S., Brennan M.R., Wilson W.L., Murphy C.J. Distance and Plasmon Wavelength Dependent Fluorescence of Molecules Bound to Silica-Coated Gold Nanorods // ACS Nano, 2014, V. 8. P. 8392–8406.
3. Zhang Y., Qian J., Wang D., Wang Y., He S. Multifunctional Gold Nanorods with Ultrahigh Stability and Tunability for In Vivo Fluorescence Imaging, SERS Detection, and Photodynamic Therapy // Angew. Chem. Int. Ed., 2013, V. 52. P. 1148–1151.
4. Deng W., Xie F., Baltar H. T. M. C. M., Goldys E. M. Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: here, now and beyond // Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, V. 15. P. 15695–15708.

УПРАВЛЯЕМЫЕ НАНОНОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ В ОНКОЛОГИИ
GUIDED NANOCARRIERS OF PHARMACEUTICALS FOR CANCER THERANOSTICS

Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Дженлода Р.Х.

Mokhodoeva O.B., Shkinev V.M., Dzhenloda R.Kh.

Россия, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, olga.mokhodoeva@mail.ru

Получение наночастиц и направленная модификация их поверхности является одной из ключевых стадий при разработке систем направленной доставки лекарственных средств нового поколения как для диагностики, так и терапии онкологических заболеваний. К синтезируемым наносистемам предъявляются требования неинвазивного управляемого транспорта и высокого цитотоксического действия с учетом совокупности сложных биохимических процессов, протекающих в организме в целом и в пораженных тканях в частности.

Существуют наноносители неорганической природы (оксиды металлов и неметаллов, наночастицы золота, серебра, углеродные наноматериалы и др.), полимерные наночастицы и мицеллы, квантовые точки, нанотранспортеры биологического происхождения (форменные элементы крови, ферменты, вирусы, бактерии). Перспективен поиск новых материалов и способов их функционализации, повышения биосовместимости, нетоксичности, биохимической и коллоидной устойчивости и эффективности действия.

В зависимости от природы действующего терапевтического агента предъявляются требования к локализации нанотранспортера, его фармакокинетике и накоплении в пораженных клетках, тканях. Так, в случае препаратов, вызывающих физическое воздействие на исключительно малых расстояниях, например, эмиттеров Оже-электронов с пробегом 2-500 нм, целесообразна их доставка непосредственно в ядра клеток-мишеней для достижения наибольшей цитотоксичности.

В докладе приведены примеры синтеза и покрытия функциональными оболочками магнитных наноносителей, представляющих интерес для тераностики благодаря ряду факторов: сочетанию пассивной (за счет наноразмеров) и активной (за счет магнитных свойств) адресной доставки, биосовместимости и приемлемой фармакокинетике, высокой диспергируемости, широким возможностям придания дополнительных органотропных свойств и стабилизации в физиологических средах, количественной детекции внешним индукционным зондом. С использованием полученных магнитных наночастиц разработаны два подхода терапевтического воздействия: альфа-радиотерапевтического и ферментного.

Короткоживущие альфа-излучающие радионуклиды отвечают требованиям высокого цитотоксического действия в течение заданного времени и на крайне малых расстояниях при минимальном воздействии на здоровые ткани. Пробег α-частиц в биологических средах составляет 50-90 мкм, при этом α-радионуклиды характеризуются высокой линейной плотностью ионизации (~100 кэВ/мкм). Исследования продемонстрировали безопасность и эффективность α-радиоиммунотерапии при лечении различных типов онкологических заболеваний, включая лейкемию, гинекологические опухоли, лимфомы, глиомы, меланому и др.

Большое количество доклинических и клинических испытаний показало преимущество использования короткоживущего альфа-радионуклида радия-223 для лечения раковых опухолей костных тканей и метастазов. Первый фармпрепарат «Alpharadin» был разработан и испытан в Норвегии и утвержден FDA (U.S. Food and Drug Administration) в форме коммерческого продукта «Xofigo» в 2013 г. Препарат представляет собой дихлорид радия $^{223}RaCl_2$, который вводится в организм внутривенно в растворе смеси хлорида и цитрата натрия и концентрируется на костной поверхности, имитируя поведение кальция вследствие близости химических свойств радия и кальция. При этом ^{223}Ra является in vivo генератором ряда короткоживущих α-радионуклидов; суммарная энергия α-частиц равна ~28 мэВ и составляет ~96% от введенной активности. Период полураспада ^{223}Ra (11.4 сут) позволяет производить и доставлять готовые фармпрепараты в различные учреждения, расположенные на значительном расстоянии от места производства.

Нами разработан метод прямого радиомечения магнитных наночастиц радием-223 с целью получения управляемых наноконструкций для радиотерапевтического использования. Исследована сорбция радия-223 на наночастицах магнетита в зависимости от состава раствора, pH, соотношения твердой и жидкой фаз (V:m), времени контакта фаз (рис. 1а и 1б). Выбраны оптимальные условия, обеспечивающие количественное извлечение радия-223 из раствора наночастицами Fe_3O_4. Исследован механизм и предложена математическая модель сорбции радия [1].

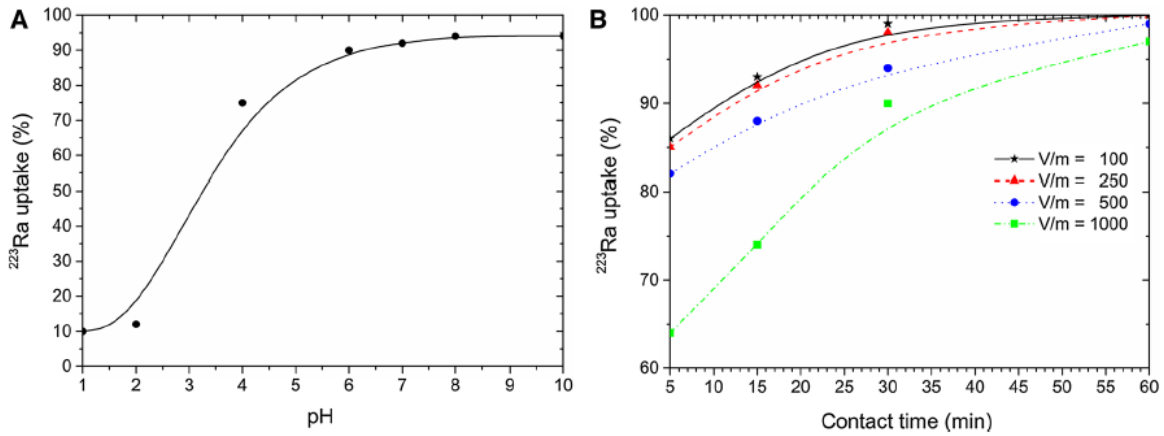


Рис. 1 Извлечение ^{223}Ra (%) наночастицами магнетита из фосфатного буфера в зависимости от pH раствора (V:m = 500 мл/г, время контакта фаз 15 мин) (а)
и времени контакта фаз при различных соотношениях V:m (pH=7.4) (б)

С целью повышения седиментационной и агрегационной устойчивости наночастиц нами разработаны способы их покрытия полимерными оболочками. Одним из наиболее перспективных стабилизаторов наночастиц железа в воде является полиэтиленгликоль (ПЭГ). ПЭГ различной молекулярной массы добавляли в исходный раствор солей железа, либо проводили синтез магнетита в экстракционной системе, представляющей собой двухфазный водный раствор ПЭГ и сульфата аммония [2]. Разработан также способ стабилизации магнетита в полимерной матрице полистирола (ПС) и получения магнитосодержащих полимерных микросфер. Согласно данным динамического светорассеяния средний размер гидродинамического радиуса синтезированных частиц – 100±10 нм (рис. 2), что соответствует размеру микросфер в интервале 120-230 нм, и хорошо согласуется с данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3).

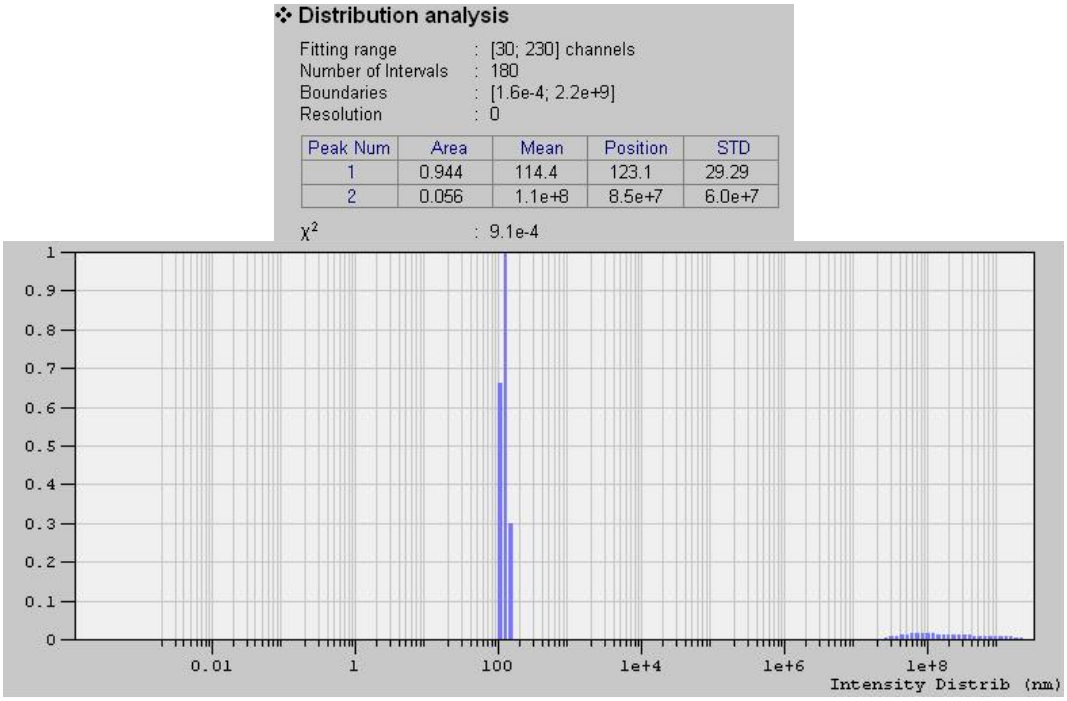


Рис. 2 Распределение наночастиц магнетита, стабилизированных полистиролом.

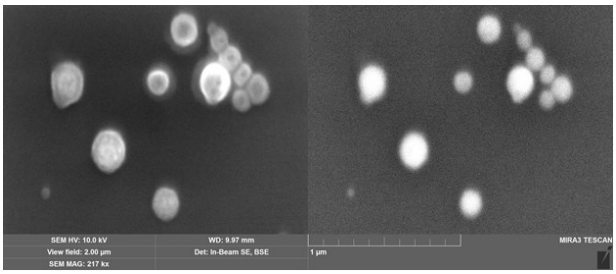
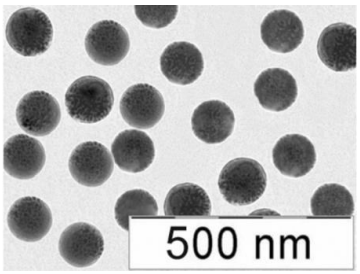
а)  б) 

Рис. 3 Снимки наночастиц Fe_3O_4@ПС, полученные методом (а) СЭМ при использовании детектора вторичных электронов (слева) и детектора отраженных электронов (справа), и методом (б) ПЭМ.

Для изучения стабильности магнитных наночастиц, содержащих радий-223, проведены эксперименты с рядом физиологических жидкостей: плазмой, сывороткой, раствором альбумина, а также фосфатным буфером, применяемым для биологических исследований, и изотоническим раствором для инъекций Geloplasma®. Установлено, что в течение 22.8 суток (период полураспада ^{223}Ra=11.4 сут) полученные магнитные нанокомпозиты Fe_3O_4@^{223}Ra достаточно устойчивы в физиологических растворах, что делает перспективным их применение в радиотерапевтических целях.

Другим вариантом использования магнитных наноносителей может быть доставка лекарственных средств в энзимотерапии. Основным требованием при этом является доставка энзимов на поверхность опухоли. В качестве примера использовали L-лизин-α-оксидазу, которая обладает противоопухолевой и противоинфекционной активностью [3]. Ранее была разработана мембранная технология выделения L-лизин-α-оксидазы из культуральной жидкости и очистки препарата [4]. Изучен механизм действия препарата, и показано, что действие обусловлено реакцией окисления l-лизина (незаменимой аминокислоты) [5]. Это определяет и противоопухолевое действие препарата. Применение препарата в сочетании в магнитным носителем может быть перспективным направлением для тераностики в онкологии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mokhodoeva O., Vlk M., Málková E., Kukleva E., Mičolová P., Štamberg K., Šlouf M., Dzhenloda R., Kozempel J. Study of ^{223}Ra uptake mechanism by Fe_3O_4 nanoparticles: towards new prospective theranostic *SPIONs // J. Nanopart. Res., 2016, vol. 18. P. 301-312.*
2. Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzhenloda R.Kh., Mokhodoeva O.B., Voshkin A.A. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol–ammonium sulfate–water extraction system // Mendeleev Commun., 2017, vol. 27. P. 485-486.
3. Березов Т.Т. Молекулярные и биохимические основы энзимотерапии опухолей // Биомед. химия, 2005, том 51, № 3. С. 235-247.
4. Смирнова И.П., Шкинев В.М., Шнейдер Ю.А., Кузовников А.Е., Руднев А.В. Технологии выделения и очистки L-лизин-α-оксидазы // Биотехнология, 2010, № 6. С. 52-60.
5. Смирнова И.П., Шкинев В.М., Руднев А.В., Кузнецова О.М., Каримова Е.В., Орлова В.С. Изучение действия противоопухолевого фермента L-Лизин-α-Оксидазы из культуры Trichoderma harzianum Rifai F-180 на окисление l-лизина методом капиллярного электрофореза // Антибиотики и химиотерапия, 2014, том 59, № 3-4. С. 12-15.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА AU-CU/MN_X-$CE_{1-X}O_2$, ГДЕ X=0,1 – 0,3 В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ CO

THE CATALYTIC PROPERTIES OF AU-CU/MN_X-$CE_{1-X}O_2$, WHERE X=0,1 – 0,3 IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION

Семенов А.Ф.[1], Либерман Е.Ю.[1], Рябова О.С.[1], Клеусов Б.С.[2]

Semenov A.F., Liberman E.Yo., Ryabova O.S., Kleusov B.S.

[1] Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, artem_cemenov2012@mail.ru

[2] Россия, АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИ Графит»

Аннотация. Синтезированы нанодисперсные катализаторы Au-Cu/$Mn_xCe_{1-x}O_2$, где x = 0,1 – 0,3 для процесса низкотемпературного окисления CO. Образцы идентифицированы методом рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и газовой хроматографии. Показано влияние химического состава носителя на активность катализаторов в реакции окисления CO.

Abstract.Nanodisperse catalysts Au-Cu/$Mn_xCe_{1-x}O_2$ were synthesized, where x= 0,1 – 0,3 for the low-temperature CO oxidation process. The samples were identified by x-ray phase analysis, transmission electron microscopy, low-temperature nitrogen adsorption and gas chromatography. The influence of the chemical composition of the carrier on the activity of catalysts in the CO oxidation reaction is shown.

Окись углерода является одним из наиболее часто встречающихся токсичных веществ в природе, загрязняющих окружающую среду. Основными источниками выделения CO являются неполное сгорание природного ископаемого топлива (угля, нефти, газа и др.) двигателей внутреннего сгорания автомобилей и промышленных предприятий [1]. Существует множество различных методов детоксикации монооксида углерода. Наиболее актуальным направлением в обезвреживании окиси углерода на данный момент является низкотемпературное каталитическое окисление [2].

В настоящее время большое внимание в процессе избирательного окисления CO в выхлопных системах автомобилей уделяется каталитическим свойствам золота, нанесенного на подложку из неблагородных металлов. Свойства таких катализаторов уникальны, поскольку они способны работать при низких температурах. При использовании биметаллических Au-Cu катализаторов в процессе детоксикации монооксида углерода происходит увеличение селективности данной системы по сравнению с монометаллическим золотым катализатором и в тоже время увеличивается активность по сравнению с монометаллическим медным катализатором [3].

Носитель CeO_2-MnO_x был синтезирован методом осаждения. Для осаждения использовали 0,5 М растворы кристаллогидратов нитрата церия ($Ce(NO_3)_3*6H_2O$) и ацетата марганца ($Mn(CH_3COO)_2*4H_2O$).В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака (NH_4OH). Растворы солей смешали в мольном соотношении Ce:Mn=90:10, 80:20 и 70:30 и затем добавляли осадитель. Полученная суспензия была подвергнута «старению» в течение 60 минут при комнатной температуре при постоянном перемешивании. Далее осадок отфильтровали на вакуум-фильтре, промыли дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат ионы, просушили в течение 20 часов при 100℃ и прокалили при 550℃ в течение 2-х часов.

Нанесение CuO на синтезированные Ce-Mn системы проводили методом пропитки по влагоемкости. Для этого к полученным ранее носителям добавили водный раствор кристаллогидрата нитрата меди ($Cu(NO_3)_2*3H_2O$). При этом количество нанесенной меди должно быть меньше 5% от общей массы. Данную смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем осадок фильтровали на вакуум-фильтре, просушили в течение 20 часов при 100℃ и прокалили при 600℃ в течение 2-х часов.

Нанесение частиц золота в наноразмерном виде на полученные CuO/CeO_2-MnO_x образцы проводили методом DP (нанесение осаждением). Нанесение проводили из 0,2 М водного раствора золотохлористоводородной кислоты ($H[AuCl_4]$). Количество нанесенного золота должно составлять меньше 1%. Для этого образцы CuO/CeO_2-MnO_x помещали в слабощелочную среду (pH=8), нагрели до 70-75℃ и по каплям в течение 1 часа добавляли тетрахлороаурат(III) водорода. Далее систему оставляли стареть при комнатной температуре в течение 60 минут. Затем осадок фильтровали на вакуум-фильтре, просушили в течение 20 часов при 100℃ и прокалили при 200℃ в течение 2-х часов.

Определение рентгенофазовых параметров синтезированных CeO_2-MnO_x образцов проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance. Все образцы представляют собой однофазные системы со структурой CeO_2 (Fm-3m). Пиков, соответствующих MnO_x, обнаружено не было в следствие его рентгеноаморфного состояния (рис.1). В то же время было установлено, что постоянная кристаллическая решетка образца $Au/CuO/CeO_2$-MnO_x с мольным соотношением Ce:Mn-80:20 намного меньше, чем параметр ячейки диоксида церия. Это явление можно объяснить замещением катионов Ce^{4+} на катионы Mn^{4+} с меньшим ионным радиусом, что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения CeO_2-Mn_2O_3.

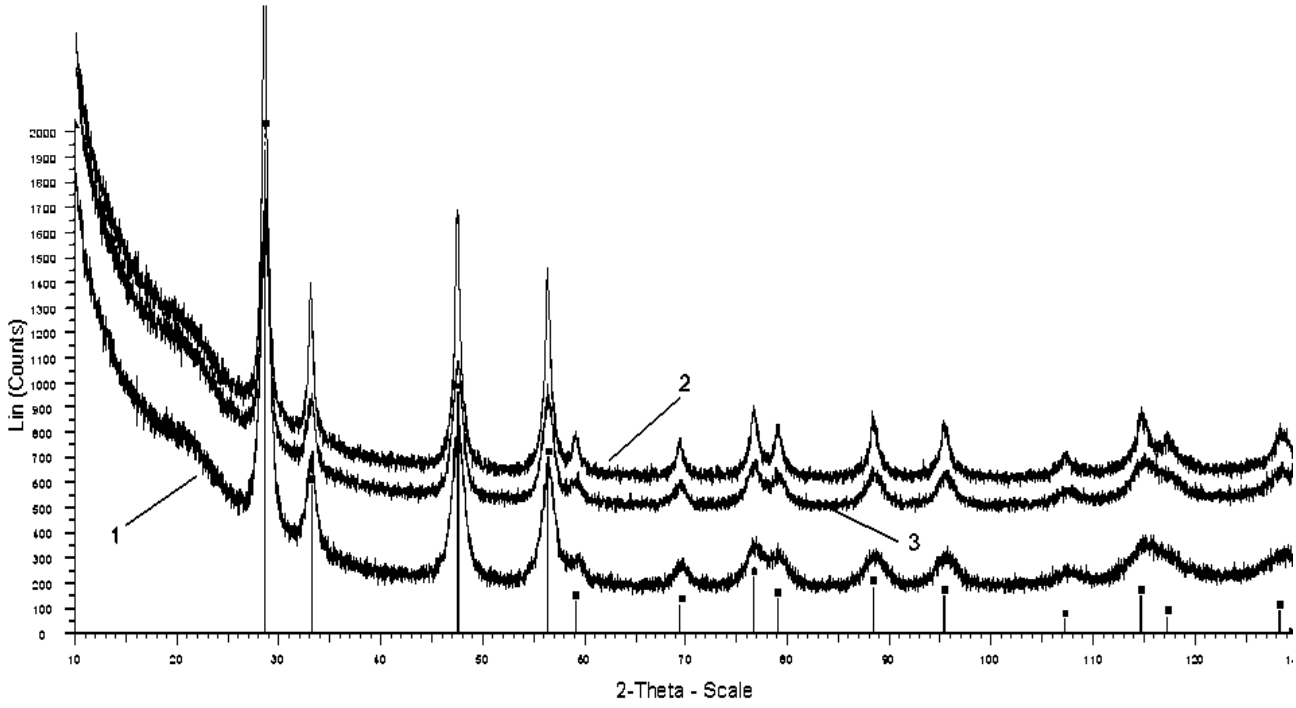


Рис.1 Рентгенограмма CeO_2-MnO_x образцов: 1 – Ce:Mn-70:30; 2 – Ce:Mn-80:20; 3 – Ce:Mn-90:10; 4 – CeO_2.

В ходе проведения адсорбционных исследований на анализаторе Quantachrome NOVA 1200e были получены текстурные характеристики синтезированных образцов (табл. 1). Из таблицы видно, что образец с мольным соотношением Ce:Mn-80:20 обладает наименьшей удельной поверхностью. Это явление объясняется образованием твердого раствора замещения, что коррелирует с результатами рентгенофазового анализа. Общее уменьшение удельной поверхности при нанесении меди на CeO_2-Mno_X связано с блокировкой пор CuO.

Таблица 1. Текстурные характеристики синтезированных катализаторов.

Образец	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{общ}$, $см^3/г$
$Mn_{0,3}Ce_{0,7}O_2$	40	0,107
$Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	20	0,055
$Mn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$	45	0,098
$Cu/Mn_{0,3}Ce_{0,7}O_2$	24	0,064
$Cu/Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	21,5	0,036
$Cu/Mn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$	41	0,031
$Au\text{-}Cu/Mn_{0,3}Ce_{0,7}O_2$	35	0,123
$Au\text{-}Cu/Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	25	0,066
$Au\text{-}Cu/Mn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$	50	0,083

С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) были исследованы дисперсионные свойства катализаторов $Au/CuO/CeO_2\text{-}MnO_x$. На ПЭМ снимках (рис. 2) можно различить несколько разных по форме и размерам фаз. Крупные округлые агломераты со средним размером 100-110 нм представляют собой систему $CeO_2\text{-}MnO_x$. На них можно отметить присутствие наночастиц золота со средним размером 5 нм.

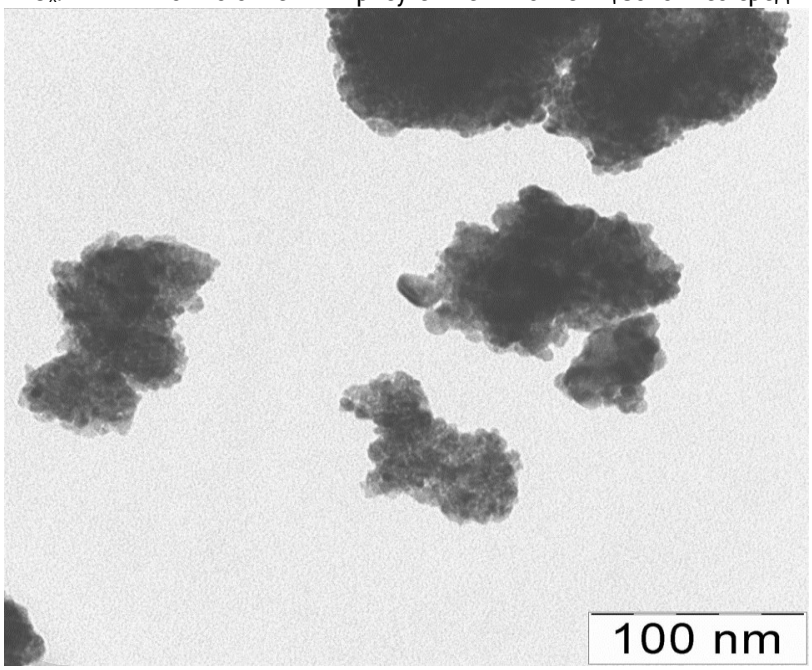


Рис.2 ПЭМ снимок образца $Au/CuO/CeO_2\text{-}MnO_x$ с мольным соотношением Ce:Mn-80:20.

В ходе проведения хроматографического метода исследования каталитической активности образцов было установлено, что допирование $CuO/CeO_2\text{-}MnO_x$ частицами золота приводит к значительному снижению температуры полной конверсии CO (табл.2). Это связано с синергетическим эффектом взаимодействия Au-Cu. Также, по полученным данным видно, что наибольшей активностью обладает катализатор $Au/CuO/CeO_2\text{-}MnO_x$ с мольным соотношением Ce:Mn-80:20. Объяснением высокой активности образца данного состава служит образование твердого раствора замещения $CeO_2\text{-}Mn_2O_3$.

Таблица 2. Температуры 50-% и 100-% конверсии CO на CuO/CeO_2-MnO_x и $Au/CuO/CeO_2$-MnO_x

Образец	*t 50-%,˚C*	*t 100-%,˚C*
$Cu/Mn_{0,3}Ce_{0,7}O_2$	*112*	*177*
$Cu/Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	*170*	*261*
$Cu/Mn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$	*92*	*144*
$Au-Cu/Mn_{0,3}Ce_{0,7}O_2$	*76*	*105*
$Au-Cu/Mn_{0,2}Ce_{0,8}O_2$	*58*	*86*
$Au-Cu/Mn_{0,1}Ce_{0,9}O_2$	*81*	*108*

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при использовании $Au-Cu/Mn_xCe_{1-x}O_2$ катализаторов в избирательном окислении монооксида углерода, увеличивается селективность и активность по сравнению с $Cu/Mn_xCe_{1-x}O_2$, что связано с наличием синергетического эффекта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Аксенов И.Я., Аксенов В.И. Транспорт и охрана окружающей среды. – М.: Транспорт, 1986.
2. Зайцев В.А. Промышленная экология: учебное пособие: – Москва, 2009. – 145 с.
3. Cardiff University. Scientists discover gold's hidden value, June 20, 2014.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОСТРОВКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ РОСТА В ВАКУУМЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

DISCONTINUOUS METAL NANOSTRUCTURES: METHOD OF CONTROL GROWTH IN VACUUM AND MATHEMATICAL MODELING

Сидорова С.В.

Ph.D. Sidorova S.V.

Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, sidorova_bmstu@mail.ru

Рассмотрены области применения островковых наноструктур. Представлены результаты исследования островковых наноструктур меди на диэлектрических подложках. Предложена методика контроля роста островковых тонких пленок и наноструктур в вакууме, получаемых методом термического испарения. Проведено математическое моделирование зависимости латерального размера островковой наноструктуры от параметров процесса формирования.

Areas of discontinuos nanostructures applications are considered. The results of study of discontinuos copper nanostructures on dielectric substrates are presented. A method of controlling the islet thin films and discontinuos nanostructures growth in vacuum obtained by thermal evaporation is proposed. The mathematical modeling of the lateral size of the discontinuos nanostructure dependence on the formation process parameters is carried out.

Актуальность применения островковых тонких пленок и наноструктур основана на уникальных свойствах, которые проявляются в приборах на их основе: миниатюризация, долговечность, низкое энергопотребление, повышенное быстродействие и др. Широко применение островковых наноструктур (ОНС) в различных областях науки и техники, что обусловлено особыми электронными процессами, протекающими в островковых наноструктурах. Применение находят как полупроводниковые квантовые точки, так и металлические островковые наноструктуры. Среди областей применения островковых наноструктур можно отметить медицину и биологию, оптику и фотонику, микро- и наноэлектронику [1–3].

Основной проблемой получения островковых нанструктур методами нанесения тонких пленок в вакууме является сложность контроля процесса формирования тонкой пленки в вакууме на ранней стадии, потому что время образования зародышей принебрежимо мало [1].

Предложено контролировать процесс образования и роста металличсеких островковых наноструктур на диэлектрических подложках по току, протекающему между сформированными контактными площадками [4]. Для решения этой задачи в МГТУ им. Н. Э. Баумана, кафедра МТ-11, на базе малогабаритной вакуумной установки модульного типа был организован стенд контроля начальных стадий роста тонкопленочных покрытий, в который вошли пикоамперметр и персональный компьютер со специализированным программным обеспечением.

Суть предложенной методики заключается в том, что на диэлектрической подложке заранее формируют контактные площадки. Подложку посредством контактных площадок подключают к специально спроектированной технологической оснастке, которая в свою очередь является участком цепи измерения тока. В данном случае речь идет о туннельном токе, который контролируется специальным высокочувствительным прибором – пикоамперметром Keithley 6485. По значению тока и характеру его изменения можно судить о процессе, происходящем на каждом временном интервале формирования покрытия, а также о размерах структур.

Островковые наноструктуры из меди на диэлектрических подложках получали методом термического испарения в вакууме, варьируя параметрами – время нанесения 20…40 с, расстояние испаритель–подложка – 40…80 мм (Таблица 1). Расстояние было ограничено конструктивными параметрами технологической оснастки.

Таблица 1. Значение среднего размера ОНС из меди на кремниевой подложке в зависимости от параметров процесса нанесения.

Параметр	*Значение*			
Время нанесения меди, с	*20*	*40*	*20*	*40*
Расстояние испариетль–подложка, мм	*40*	*40*	*80*	*80*
Средний латеральный размер структуры, нм	*160*	*260*	*60*	*180*

Ниже представлены АСМ-изображения островковых наноструктур из меди на диэлектричекой подложке, полученные методом атомно-силовой микроскопии на сверхвысоковакуумном зондовом микроскопе JSPM-4610A.

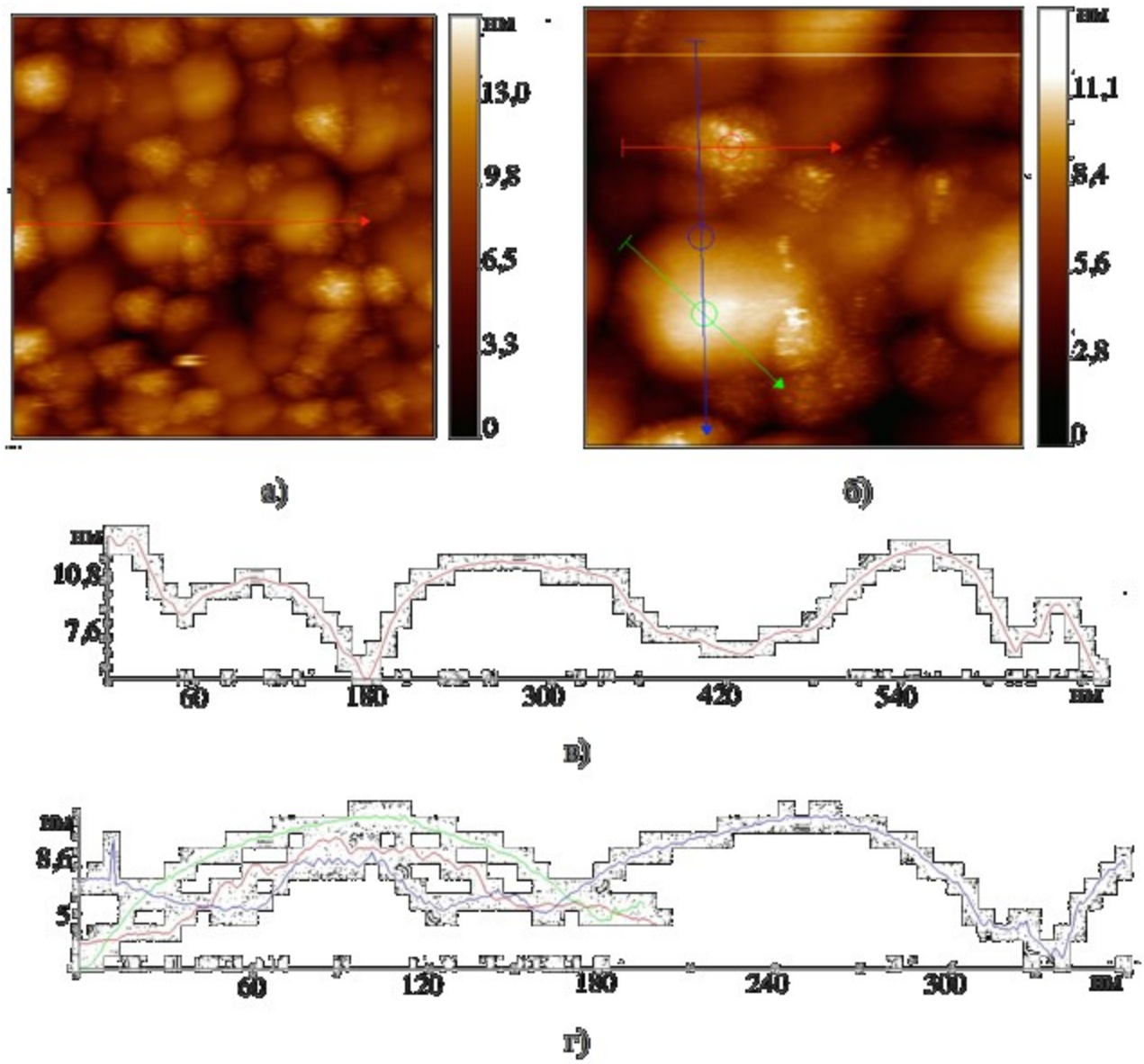


Рис.1 АСМ-изображение (а, б) и характерный профиль (в, г) островковых наноструктур меди.

Представленные на рис.1 топологии покрытия и профили сечения показывают, что при выбранных режимах и методе нанесения меди на диэлектрическую подложку, получается островковая пленка с размерами наноструктур меди: высота островка 8…12 нм, диаметр островка 60…180 нм. Что подтверждает результаты экспериментальных исследований формирования ОТП по контролю тока [5].

На оснвое полученных значений латеральных размеров островковых наноструктур была построена математическая модель зависимости латерального размера D островковой наноструктуры от параметров процесса x_1 – время нанесения, с; x_2 – расстояние испаритель–подложка, мм:

$D = 175 + 27x_1 - 22x_2 + 10x_1x_2$.

В результате проведения математического моделирования, подтвердился линейный характер зависимости латерального размера островковой наноструктуры от параметров процесса с помощью проверки по критерию Фишера. Из полученной модели видно, что наибольшее влияние на размер островковой наноструктуры оказывает время процесса формирования островков, немного меньше – расстояние испаритель–подложка. Для получения островков размерами не более 200 нм целесообразно проводить нанесение при условии минимизации температуры и увеличения расстояния.

Определенные в результате моделирования и обработки экспериментов режимы формирования ОНС были апробированы с другими материалами осаждения и подложки, а также на другом оборудовании [5]. Во всех случаях были получены островковые наноструктуры, наблюдалась закономерность в разбросе диаметральных размеров и высот образовавшихся ОНС. Для исследований были выбраны материалы нанесения: алюминий, олово, титан; подложки: ситалл и кремний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сидорова С.В. Методы формирования тонких пленок: начальная стадия формирования // Справочник. Инженерный журнал с приложением. 2011. № 9. С. 13–17.
2. Дисплеи с наноразмерными структурами. Начало положено / Н.Абаньшин [и др.] // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2007. № 5. С. 32–38.
3. Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Киев: Наукова думка, 1980. 240 с.
4. Сидорова С.В., Юрченко П.И. Исследование формирования островковых наноструктур в вакууме // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 5. С. 9–11.
5. Сидорова С.В. Расчет технологических режимов и выбор параметров оборудования для формирования островковых тонких пленок в вакууме: Автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.27.06: защищена 27.10.2016 / Сидорова Светлана Владимировна. Москва, 2016. 16 с.

НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ 1,3,5-БЕНЗОЛА
NEW NANOSTRUCTURED LUMINOPHORES BASED ON 1,3,5-BENZENE

Скоротецкий М.С.[1], Борщев О.В.[1], Сурин Н.М.[1], Пономаренко С.А.[1]

Skorotetcky M.S. [1], Borshchev O.V. [1], Surin N.M. [1], Ponomarenko S.A. [1]

[1] *Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Skoroteckiy@ispm.ru*

Востребованность органических люминофоров обусловлена их широким спектром применения в современных высокотехнологичных устройствах – органических светодиодах, люминесцентных концентраторах для солнечных батарей, лазерах с оптический накачкой, хемо- и биосенсорах, пластмассовых и жидких сцинтилляторах, спектросмещаюших оптических волокнах и т.д.

Недавно нами были разработаны кремнийорганические наноструктурированные люминофоры (КНЛ), состоящие из двух типов органических люминофоров, соединенных через атомы кремния, разрывающими сопряжение, в единую разветвленную или дендритную макромолекулу [1]. КНЛ проявляют уникальные оптические свойства, по сути, сочетая преимущества органических люминофоров и квантовых точек. Ранее было показано, что присоединение сопряженных фрагментов в положения 1,3,5 бензольного кольца приводит к разрыву сопряжения между ними [2].

В данной работе впервые были получены полностью органические аналоги КНЛ на основе 1,3,5-бензола – наноструктурированные органические люминофоры (НОЛ) в качестве центров ветвления, изучить их свойства и сравнить со свойствами КНЛ как в разбавленных растворах, так и в виде люминесцентных полимерных покрытий. Так же будут получены модельные соединения, которые путем изучения их электронных спектров поглощения и флуоресценции, помогут достоверно установить структурные фрагменты ответственные за поглощение и люминесценцию в молекулах НОЛ с разветвляющим центром на основе 1,3,5-трибромбензола.

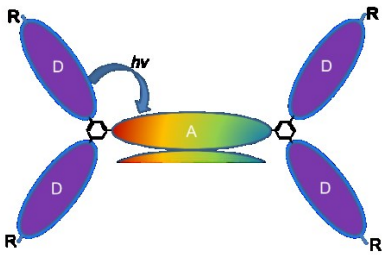


Рис.1 Схематическая структура люмиофоров на основе 1,3,5-бензола.

Ожидается, что в молекулах таких НОЛ будет происходить эффективный внутримолекулярный перенос энергии электронного возбуждения от периферийных люминофоров с большей шириной оптической щели к центральному люминофору с меньшей шириной оптической щели по механизму Фёрстера, а так же что как минимум некоторые из полученных в проекте НОЛ и люминесцентных полимерных покрытий на их основе покажут высокие значения сечения оптического поглощения, квантового выхода люминесценции и фотостабильности. Это позволит на основе фундаментальных результатов, полученных в данном проекте, перейти к поисковым и прикладным исследованиям, и в ближайшие 3-5 лет – к дальнейшей коммерциализации наиболее перспективных с практической точки зрения научных результатов.

Работа выполненна при финансовой поддрежке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» в рамках научной школы NSh-5698.2018.3

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. S.A. Ponomarenko, at.al., Nanostructured organosilicon luminophores and their application in highly efficient plastic scintillators, *Sci. Rep.* 2014, 4, 6549.
2. J.C. Hummelen, at.al., Molecules with linear π-conjugation pathways between all substituents: omniconjugation, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 215.

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ZRO2-AL2O3. SINTERING AND PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS OF EUTECTIC COMPOSITION BASED ON ZRO2-AL2O3.

Смирнов С.В., Смирнов В.В., Антонова О.С., Кочанов Г.П., Баринов С.М.
Smirnov S.V., Smirnov V.V., Antonova O.S., Kochanov G.P., Barinov S.M.
Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, serega_smirnov92@mail.ru

Синтезированы и исследованы композиционные материалы системы ZrO2 – Al2O3, содержащие третий компонент SiO2 и TiO2. Наиболее низкую температуру спекания имели материалы эвтектического состава ZrO2 - Al2O3 - SiO2 - 1410 С. Материалы системы ZrO2 - Al2O3 - TiO2 спекались при температуре 1500-1580 °С. При этом материалы, содержащие SiO2, характеризовались более однородной и мелкокристаллической микроструктурой.

Композиционные материалы системы ZrO2 - Al2O3 обладают высокими прочностью, трещиностойкостью, химической стойкостью и устойчивостью к истиранию [1]. Поэтому их применяют для ответственных деталей в машиностроении и медицине, а также в качестве огнеупоров. Широкому распространению данных материалов препятствует высокая стоимость, связанная с необходимостью использования горячего или изостатического прессования, специального термического оборудования для спекания при высоких температурах 1650-1800 °С. Понизить температуру спекания можно в результате использования добавок, образующих расплав, в том числе эвтектического состава.

В настоящей работе проводились исследования спекания материалов, образующих расплавы в системе ZrO2 - Al2O3 - SiO2 и ZrO2 - Al2O3 - TiO2 (табл.1). В материалы также вводили 4 мол.% Y2O3 с целью частичной стабилизации ZrO2 тетрагональной модификации.

Таблица 1. Составы керамических материалов.

№					Тпл, °С
	ZrO_2	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	
1	21	24		55	1620 (эвт)
2	33	37		30	1700-1710 (эвт)
3	39	56		5	-
4	31	58	11		-

Материалы получали химическим методом, заключавшимся в осаждении компонентов из водных растворов в результате добавления водного раствора аммиака. Полученный осадок сушили при 60 °С и затем прокаливали при 700 °С 2 часа. Синтезированные порошки формовали в виде балочек размером 40Х40Х4 мм в стальной пресс-форме, затем спекали на воздухе в печи с хромит-лантановыми нагревателями.

На полученных образцах определяли открытую пористость (ГОСТ 2409-95) и микроструктуру с использованием микроскопа (табл.2).

Таблица 2. Пористость керамических материалов в зависимости от температуры спекания.

№	1410 °С		1470 °С		1500 °С		1580 °С	
	П, %	Усадка, %	П, %	Усадка, %	П, %	Усадка, %	П, %	Усадка, %
1	25,2	19,5	9,6	25,1	6,7	26,9	8,7	25,6
2	21,9	25,2	16,6	27,8	4,8	29,1	6,9	30,0
3	42,0	22,4	17,3	27,2	0,3	32,0	4,5	30,7
4	0,1	27,6	0,6	28,1	0,3	29,9	0,0	28,6

Исследования показали, что наиболее плотные материалы при низких температурах спекания были получены на эвтектических материалах ZrO2-Al2O3-SiO2. Пористость составляла 0,1 % и размер кристаллов 2-3 мкм. При увеличении температуры происходит рост кристаллов. Например, при 1500 °С – размер увеличивается приблизительно в 2-3 раза. Керамические материалы системы ZrO2-Al2O3-TiO2 спекаются на более высокую температуру. При этом плотные образцы данной системы были получены только при 1500 °С. Материалы эвтектического состава №2 имели более кристаллическую структуру с размером кристаллов от 5 до 12 мкм.

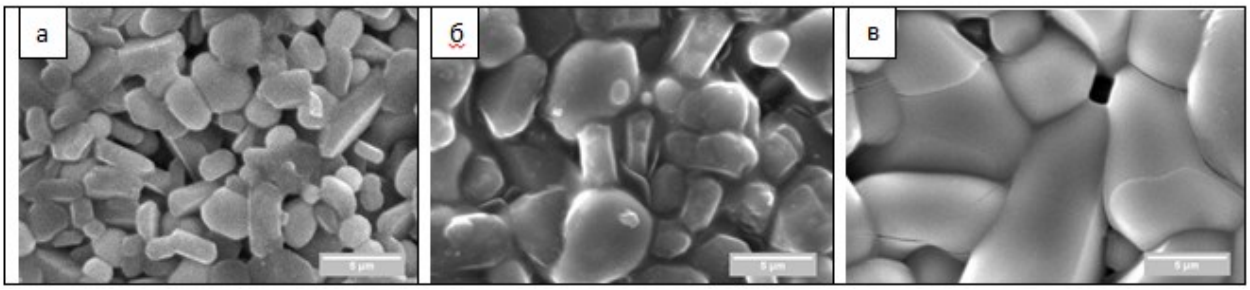


Рис. 1 Микроструктура образцов эвтектических составов, где ZrO2-Al2O3-SiO2:
а) 1410 °С, б) 1470 °С, в) 1500 °С.

Составы №3 и №4 характеризовались мелкокристаллической структурой с плотным прилеганием кристаллов, размер кристаллов от 0,5 до 5 мкм.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума Российской академии наук №34.

По проекту "Создание композиционных керамических материалов на основе дисперсных систем диоксида циркония с оксидом алюминия, содержащих компоненты, способствующие формированию структур на поверхности раздела, обеспечивающих повышение механических свойств и снижение температуры спекания".

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Андрианов Н. Т. и др. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов/Под ред. И.Я. Гузмана //М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012.–496 с. – 2012.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ГАММА-ОБЛУЧЕННОЙ СИСТЕМЕ TI-AL
THERMAL EXPLOSION IN MECHANICALLY ACTIVATED GAMMA-IRRADIATED SYSTEM TI-AL

Собачкин А.В.[1], Логинова М.В.[1], Яковлев В.И.[1], Ситников А.А.[1], Филимонов В.Ю.[1],., Иванов С.Г.[1], Мясников А.Ю.[1], Негодяев А.З.[1], Градобоев А.В.[2]

Sobachkin A.V., Ph.D., Loginova M.V., PhD, Yakovlev V.I., PhD, Sitnikov A.A., Dr.Sci., Filimonov V.Yu., Dr.Sci., Ivanov S.G., PhD, Myasnikov A.Yu., Negodyaev A.Z.,
Gradoboev A.V., Dr.Sci.

[1] Россия, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, anicpt@rambler.ru

[2] Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, anicpt@rambler.ru

В последнее время широкое распространение получил механостимулированный высокотемпературный синтез (МАСВС) [1-3]. В результате предварительной механической активации (МА) реализуется практически идеальный контакт реагентов в твердой фазе. В этом случае система чаще всего характеризуется матричной структурой, когда один из компонентов (более хрупкий) находится в объеме более пластичного [4]. В процессе механического воздействия на смесь поверхности реагентов очищаются от окислов и примесей, также происходит формирование неравновесных дефектов структуры, что приводит к интенсификации диффузионных процессов [5–7]. Указанные особенности позволяют инициировать процесс высокотемпературного синтеза в твердой фазе [8]. В данном случае, основными управляющими параметрами активационного воздействия являются с одной стороны, продолжительность механической активации, с другой, интенсивность силовой нагрузки на порошковую смесь [9]. Установлено, что рост времени МА приводит к снижению температуры воспламенения и энергии активации реакции [10]. В ряде случаев, при реализации высокотемпературного синтеза может формироваться монофазный продукт реакции [11]. Однако, возможности влияния режимов синтеза на процессы структурообразования ограничены. При синтезе в режиме теплового взрыва, источник мощности нагрева играет лишь роль инициатора реакции. Температура смеси достигает максимальных значений, далее образец охлаждается до комнатной температуры, затем анализируется его микроструктура и фазовый состав. Однако, преждевременное охлаждение смеси не дает возможности проследить динамику процессов фазообразования в области высоких температур. А так как в режиме теплового взрыва процесс твердофазного структурообразования является неравновесным, можно предположить, что при непрерывном переходе от теплового взрыва к высокотемпературному отжигу будет происходить изменение фазового состава посредством диффузионной релаксации неравновесных структур. В связи с этим температура и время отжига системы после реализации неравновесного процесса теплового взрыва могут определять фазовый состав и микроструктуру продукта в процессе перехода к состоянию термодинамического равновесия. Можно предположить, что отжиг образцов при высоких температурах будет способствовать структурной релаксации системы и, как следствие, быстрой диффузионной перекристаллизации и формированию продукта, близкого к монофазному [12].

Также следует заметить, что предварительная механическая активация является способом «грубого» воздействия на порошковую смесь. Действительно, продолжительность воздействия здесь измеряется минутами,

и возможности «тонкого» управления структурой весьма ограничены. Кроме того, при определенной продолжительности воздействия происходят процессы «отравления» смеси продуктами реакции (механохимический синтез) [13]. Поэтому, особый интерес для реализации «тонкого» управления структурой представляет использование γ-облучения систем, находящихся в неравновесном состоянии [14, 15]. Установлено, что во многих случаях γ-облучение может служить эффективным технологическим инструментом, который позволяет получать качественные материалы, существенно усовершенствовать и удешевить производство многих порошковых материалов, улучшить их качество, а также изменить свойства [16–18]. Важно, что при облучении быстрыми электронами или γ-квантами ^{60}Co радиационные дефекты формируются равномерно по объему образца. Первичные акты радиационной повреждаемости облучаемых материалов связаны с возбуждением их электронной и атомной подсистем, с протеканием ядерных реакций и со смещением атомов кристаллической решетки из первоначальных равновесных положений. По мере роста дозы облучения увеличение числа дефектов в первом приближении должно происходить постепенно и однородно в любом тонком слое, параллельном поверхности, пока эти слои не перейдут в аморфное состояние практически одновременно во всем объеме. Однако многие аспекты влияния параметров γ-облучения на механизмы радиационно-стимулированной диффузии в порошковых механоактивированных прекурсорах, требуют дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

В настоящей работе были проведены экспериментальные исследования по изучению влияния воздействия гамма-облучения на структуро- и фазообразование конечного продукта в предварительно механоактивированной порошковой смеси Ti+Al. При этом источниками внешнего воздействия являлись: механическая активация, быстрый СВЧ нагрев смеси с последующим высокотемпературным отжигом, γ-облучение механоактивированной шихты.

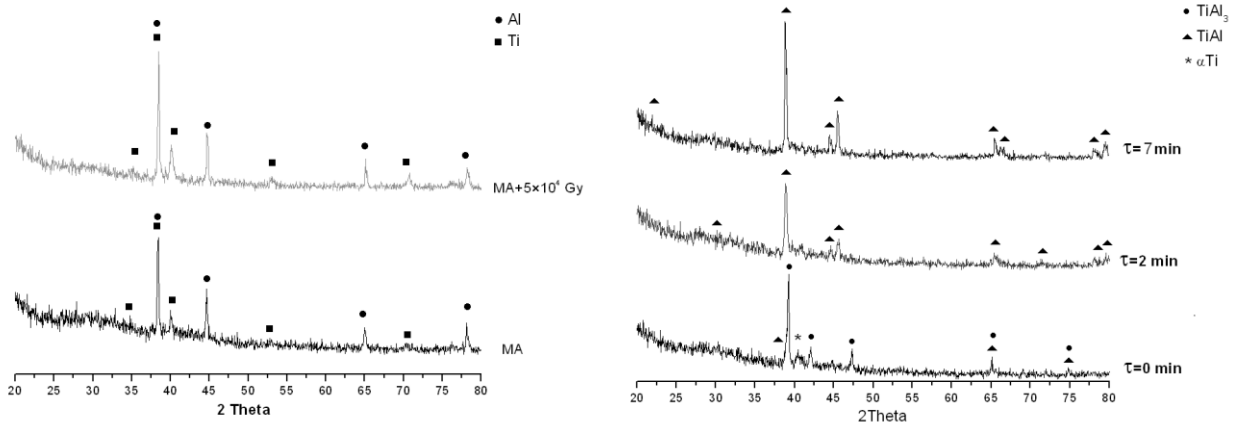
В качестве объектов исследований использовались порошки титана ПТХ и порошки алюминия АСД-1. Приготавливалась механическая смесь из порошков Al+Ti. Затем проводилась механоактивационная обработка исходной порошковой смеси [19].

Далее осуществлялось облучение механоактивированных порошковых смесей γ-квантами на установке «Исследователь» (изотоп ^{60}Co) при нормальных климатических условиях. Уровень воздействия γ-квантов характеризовалось поглощенной дозой Dγ: $5 \cdot 10^4$ Гр [20, 21].

Для реализации быстрого разогрева смеси до высоких температур использовался индукционный нагрев стенок графитового тигля [22, 23]. После достижения максимальных температур синтеза, отключение нагревательного элемента не проводилась, нагрев смеси продолжался вплоть до величины равновесной температуры.

Структурно-фазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-6 с применением пакета программ PDWin, с CuKα-излучением (λ=15,418 нм). Шаг сканирования h = 0,05 °, время экспозиции t = 3 с. Дифрактограммы всех образцов регистрировались в идентичных условиях, что позволило более корректно сравнивать полученные величины.

На рис. 1, а) приведены дифрактограммы смеси, механоактивированной 7 мин. и далее подвергнутых облучению γ-квантами. После воздействия γ-облучения на смесь интенсивности рефлексов увеличиваются, что качественно свидетельствует о повышении кристалличности структуры компонентов смеси в процессе γ-облучения. Однако, уширенные пики указывают на сохранение наноструктурного состояния кристаллитов и о наличии остаточных микродеформаций.



а) *б)*

Рис. 1 Результаты рентгенофазовогог анализа: а) порошковых смесей состава Ti + Al, механоактивированных в течение 7 мин. после воздействия γ -облучения с величиной дозы: Dγ =5·10⁴ Гр; б) синтезированных продуктов при реализации СВС с различным временем отжига τ.

Проанализировав весь массив экспериментальных данных, полученных в процессе синтезирования предварительно механоактивированных облученных реагентов, выяснено, что инициирование теплового взрыва происходит в твердой фазе, температура воспламенения механоактивированной смеси ниже температуры плавления легкоплавкого компонента и составляет T_{ig} = 530 ± 10 °C. Максимальная температура синтеза T_{max} = 1100 ± 20 °C. Инициирование теплового взрыва может наблюдаться в твердой фазе по причине высокой скорости предварительного нагрева [22], а скорость нагрева существенным образом влияет на фазовый состав продукта реакции. Однако следует заметить, что в работе [24], скорости нагрева составляли от 10 до 50 К/мин. В настоящем исследовании, благодаря индукционному нагреву, скорости разогрева почти на порядок выше.

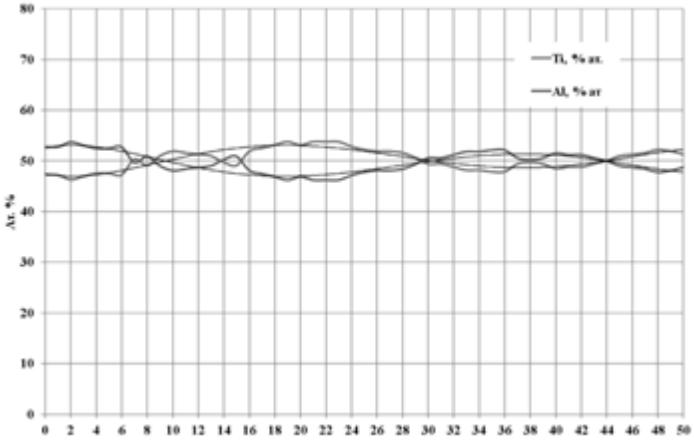
После достижения максимальных температур отключение нагревающего элемента не производилось, и нагрев смеси продолжался вплоть до величины равновесной температуры. Таким образом, процесс быстрого синтеза непрерывно переходил в процесс изотермического отжига. Отключение источника нагрева проводилось через определенные промежутки времени (время отжига τ), что позволяло исследовать микроструктуру и фазовый состав продукта после охлаждения на разных этапах процесса структурообразования.

На рис. 1, б) приведены характерные дифрактограммы продуктов, полученные при высокотемпературном синтезе предварительно механоактивированной в течение 7 мин. порошковой смеси Ti + Al при энергонапряженности мельницы 40 g, а затем облученной γ-квантами при Dγ = $5 \cdot 10^4$ Гр. Дифрактограммы представлены для времени изотермического отжига 0, 2 и 7 мин.

Из сравнительного анализа дифрактограмм следует, что при 0 мин. отжига продуктом синтеза является многофазный продукт. Уширенные пики, высокий уровень диффузного фона и появление рентгеноаморфного гало на малых углах качественно свидетельствуют о формировании неравновесного состояния фаз интерметаллидов. При двухминутном изотермическом отжиге продуктом синтеза является монофазный интерметаллид TiAl, наблюдается стабилизация системы, выражающаяся в уменьшении уровня диффузного фона. Следует отметить, что при увеличении времени отжига до 7 мин. распада фазы TiAl не происходит, как это наблюдалось при синтеза механоактивированных смесей Ti + Al без воздействия γ-облучения. Таким образом, при увеличении времени отжига до 7 мин. сохраняется монофазный продукт состава TiAl, более того, на дифрактограммах наблюдаются увеличение интенсивности отражений фазы, пики сужаются, уменьшается уровень диффузного фона, что свидетельствует о стабилизации TiAl.

На рис. 2 представлена характерная картина распределения компонентов в объеме механокомпозита для режима: 7 мин. МА, Dγ = $5 \cdot 10^4$ Гр, время отжига 7 мин.

Система характеризуется высокой степенью однородности распределения компонентов в объеме механокомпозита, в соответствии со стехиометрией соединения TiAl. Изменения состава составляют 50 ± 3 ат. % Ti, что находится в интервале области гомогенности фазы TiAl. Таким образом, после воздействия γ-облучения на механоактивированную смесь удалось синтезировать строго монофазный продукт γ(TiAl).



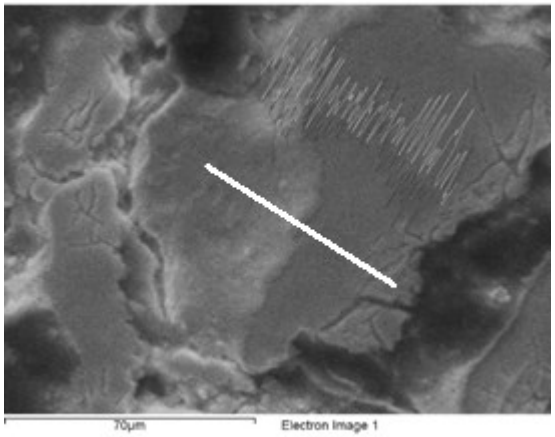


Рис. 2 Картина распределения компонентов в объеме продукта синтеза для режима 7 мин. механической активации, Dγ = 5·10⁴ Гр, τ = 7 мин.

Воздействие γ-облучения на механически активированную смесь состава Ti + Al приводит к изменению на микроуровне структурных состояний компонентов смеси. Указанные изменения носят несистематический характер и могут определяться процессами возврата, которые связаны, прежде всего, с высокой скоростью восходящей диффузии радиационно-индуцированных точечных дефектов. Предположительно, радиационно-стимулированная диффузия приводит к интенсификации процессов растворения титанового компонента в матрице и, как следствие, способствует гомогенизации системы. Однако эти вопросы требуют дополнительного исследования.

Анализируя особенности протекания процессов высокотемпературного синтеза в активированных и облученных смесях с последующим высокотемпературным отжигом, можно сделать вывод о том, что при дополнительном воздействии гамма-облучения на механоактивированную 7 мин. смесь, при поглощенной дозе $D\gamma = 5 \cdot 10^4$ Гр и времени высокотемпературного отжига с 2 мин., формируется строго монофазный продукт состава TiAl с высокой степенью однородности распределения компонентов в объеме механокомпозита. Чрезвычайно важным является тот факт, что длительный высокотемпературный отжиг не приводит к распаду соединения и формированию набора интерметаллидных равновесных фаз. Напротив, увеличение времени отжига способствует стабилизации соединения. Следовательно, влияние γ-облучения на исходную смесь, при определенных условиях, приводит к получению структурно однородных продуктов состава TiAl.

Можно предположить, что процессы радиационно-стимулированной диффузии способствуют процессам растворения и гомогенизации, изменяют области гомогенности фаз и твердых растворов в объеме механокомпозита, создают благоприятные условия для взаимной твердофазной диффузии на межфазных границах [25, 26]. Таким образом, воздействие γ-облучения можно рассматривать как тонкий инструмент для изменения структурного состояния активированных смесей. Следует заметить, что влияние γ-облучения на матричную структуру активированных смесей требует дальнейших исследований.

Работа проводилась в рамках государственного Задания № 11.1085.2017/4.6 на НИОКР в 2018 году Министерства образования и науки РФ по теме «Фундаментальные основы синтеза механоактивированных материалов с аморфной, нанокристаллической, интерметаллидной структурой под воздействием концентрированных источников энергии».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Итин В.И., Монасевич Т.В., Братчиков А.Д., Влияние механоактивации на закономерности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе титан-никель // Физика горения и взрыва, 1997,том 30. № 5. С. 48–51.
2. Григорьева Т.Ф., Корчагин М.А., Баринова А.П., Ляхов Н.З., Влияние механохимической активации на концентрационные границы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Доклады РАН, 1999,том 369. № 3. С. 345–347.
3. Bernard F., Gaffet E., Mechanical alloying in SHS research // International Journal of SHS, 2001. № 2. P. 109–131.
4. Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф., Влияние механоакивации на процессы фазо-и сруктурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск : Параллель, 2008. 168 с.
5. White J.D.E., Reeves R.V., Son S.F., Mukasyan A.S., Thermal explosion in Al-Ni system: Influence of mechanical activation // Journal of Physical Chemistry A, 2009,Vol. 113. P. 13541–13547.
6. Mukasyan A.S., White J.D.E., Kovalev D., Kochetov N., Ponomarev V., Son S.F., Dynamics of phase transformation during thermal explosion in the Al-Ni system // Influence of mechanical activation: Physica B, 2010,Vol. 405. P. 778–784.
7. Shteinberg A.S., Lin Ya-Cheng, Son S.F., Mukasyan A.S., Kinetics of high temperature reaction in Ni-Al System: Influence of mechanical activation // Journal of Physical Chemistry A, 2010,Vol. 114. P. 6111–6116.
8. Korchagin M.A., Dudina D.V. Application of self-propagating high-temperature synthesis and mechanical activation for obtaining nanocomposites // Combustion Explosion and Shock Waves, 2007,Vol. 43. P. 176–187.
9. Филимонов В.Ю., Корчагин М.А., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З. Макрокинетика твердофазного синтеза активированной смеси 3Ni+Al в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва, 2010,том 46. № 4. С. 90–98.
10. Popova A.A., Sobachkin A.V., Nazarov I.V., Yakovlev V.I., Loginova M.V., Sitnikov A.A., Sharafutdinov M.R., Lyakhov N.Z., Dynamic diffractometry of phase transformations during high-temperature synthesis in mechanically activated powder systems in the thermal explosion mode // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2013,vol. 77. № 2. P. 120-122.
11. Филимонов В.Ю., Ситников А.А., Логинова М.В., Негодяев А.З., Яковлев В.И., Шрейфер Д.В. Особенности структурно-фазовых переходов в механоактивированной порошковой смеси 3Ti+Al при высокотемпературном синтезе в условиях нагрева высокочастотными электромагнитными полями // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2015,том 12. № 1. С. 16-25.
12. Filimonov V.Yu., Sitnikov A.A., Afanas'ev A.V., Loginova M.V., Yakovlev V.I., Negodyaev A.Z., Schreifer D.V., Solov'ev V.A., Microwave assisted combustion synthesis in mechanically activated 3Ti + Al Powder Mixtures: Structure Formation Issues // International Journal of SHS, 2014,Vol. 23. № 1. P. 18–25.
13. Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринова А.П., Ляхов Н.З., Твердофазный режим горения в механоактивированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика горения и взрыва, 2003,том 39. № 1. С. 51–59.
14. Шалаев А.М., Структура и свойства металлов и сплавов. Свойства облученных металлов и сплавов. Киев : Наукова Думка, 1985. 307 с.
15. Андриевский Р.А., Влияние облучения на свойства наноматериалов // Физика металлов и металловедение. 2010,том 110. № 3. С. 243–254.
16. Мамонтов А.П., Чернов И.П., Эффект малых доз ионизирующего излучения. М. : Энергоатомиздат, 2001. 286 с.

17. Loginova M.V., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Negodyaev A.Z., Gradoboev A.V., The Evolution of Structural and Phase States of Titanium Aluminides after γ Irradiation in Small Doses // Physics of Metals and Metallography, 2017,Vol. 118. № 2. P. 170–175.
18. Логинова М.В., Собачкин А.В., Ситников А.А., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Иванов С.Г., Мясников А.Ю., Негодяев А.З., Градобоев А.В., Структурное состояние активированной порошковой смеси Ti+Al при изменении времени механоактивации и доз гамма-облучения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2018,том 15. № 1. С. 68–73.
19. Filimonov V.Yu., Sytnikov A.A., Yakovlev V.I., Loginova M.V., Afanasyev A.V., Negodyaev A.Z., The Features of Structure Formation in Mechanically Activated Powder Mixture 3Ti+Al in the Thermal Explosion Mode // Applied Mechanics and Materials, 2014,Vol. 621. P. 71-76.
20. Логинова М.В., Яковлев В.И., Филимонов В.Ю., Ситников А.А., Собачкин А.В., Иванов С.Г., Градобоев А.В., Морфология и структурные характеристики порошковых механокомпозитов Ti+Al после облучения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2017. Т. 14. № 4. С. 464-469.
21. Логинова М.В., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю., Собачкин А.В., Негодяев А.З., Градобоев А.В., Структурные превращения в механоактивированной порошковой смеси Ti+Al под действием γ-облучения // Актуальные проблемы в машиностроении, 2016. № 3. С. 398-403.
22. Loginova M.V., Filimonov V.Yu., Yakovlev V.I., Sitnikov A.A., Negodyaev A.Z., Shreifer D.V., Analysis of the Influence of High Temperature Synthesis Parameters on the Structure Formation in the Mechanically Activated 3Ti+Al Powder Mixture // Applied Mechanics and Materials, 2015,Vol. 788. P. 117–122.
23. Sobachkin A.V., Loginova M.V., Sitnikov A.A., Yakovlev V.I., Filimonov V.Yu., Gradoboev A.V., Stimulation of processes of self-propagating high temperature synthesis in system Ti + Al at low temperatures by influence of γ-quanta // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018,Vol. 327. P. 032051.
24. Yi H.C. Petric A., Moore J.J., Effect of heating rate on the combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds // Journal of Material Science, 1992,Vol. 27. P. 6797–6806.
25. Loginova M.V., Yakovlev V.I., Filimonov V.Y., Sitnikov A.A., Sobachkin A.V., Ivanov S.G., Gradoboev A.V., Formation of structural states in mechanically activated powder mixtures Ti + Al exposed to gamma irradiation // Letters on Materials, 2018,Vol. 8. № 2. P. 129–134.
26. Логинова М.В., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю., Собачкин А.В., Градобоев А.В., Рентгеноструктурное исследование влияния поглощенной дозы гамма-облучения на структурные характеристики Ti_3Al // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2018. № 5. С. 78–82.

ТЕПЛОПЕРЕНОС В НАНО ПЛЕНКАХ
HEAT TRANSFER IN NANO FILMS

Соболев С.Л.
Sobolev S.L. .
Россия, Институт проблем химической физики РАН, e-mail: sobolev@icp.ac.ru

При разработке новых технологий и создании современных устройств микроэлектроники, содержащих нано размерные элементы, существенное значение имеет умение адекватно предсказать тепловые нагрузки, испытываемые этими элементами во время работы. Известно, что на нано масштабах процессы теплопереноса не могут быть описаны в рамках классической термодинамики неравновесных процессов и требуется специальные модели, учитывающие отклонение процесса от локально равновесных условий. Существующие

подходы описания процессов теплопередачи в нано объектах основаны на приближенных решениях уравнений Больцмана или Фоккер-Планка. Такой подход достаточно сложен и требует больших временных затрат при численных расчетах, что затрудняет их использование для конкретных условий эксперимента в широком диапазоне изменения управляющих параметров. Одним из методов описания процесса теплопереноса является дискретный подход, предполагающий, что пространство и время являются дискретными переменными [1,2,4-8]. Такой подход учитывает, что процесс теплопереноса по своей природе нелокален как во времени, так и в пространстве, т.к. энергия переносится частицами из одной точки пространства в другую на расстояние h с задержкой по времени $\tau = h/v$, где h средняя длина свободного пробега, v групповая скорость частиц, τ время релаксации. Преимуществом данного подхода является возможность представить результаты в относительно простом аналитическом виде, дающим возможность их практического применения для описания процессов теплопереноса в нано размерных элементах в широком диапазоне управляющих параметров, необходимых при разработке новых технологий и устройств микроэлектроники на основе наноструктур (графит, графен и т.п.).

В 1926 В.А. Фок рассмотрел одномерную задачу теории диффузии используя метод дискретных переменных (метод конечных разностей) в приложении к диффузии света [1]. Фок отмечает, что «преимущество метода конечных разностей перед дифференциальными уравнениями состоит прежде всего в его большей наглядности: пользуясь им, мы ни на минуту не выпускаем из виду молекулярно-кинетическую сторону явления». Кроме того, метод дискретных переменных значительно облегчает постановку адекватных граничных и начальных условий для конкретных физических задач – «можно указать случаи, когда надлежащая формулировка предельных условий в форме дифференциальных уравнений встречается с затруднениями, которые совершенно не возникают, если пользоваться конечными разностями» [1,2]. Кроме того, сопоставление результатов дискретного и континуального методов «дает некоторые указания на те условия, при которых возможна и законна замена прерывно меняющихся (дискретных) величин непрерывными» [1].

Фок рассматривал одномерное движение частицы с постоянной скоростью по прямой, разделенной на одинаковые отрезки с номерами k [1]. На концах отрезка она либо сохраняет свое направление с вероятностью p_1 либо меняет его с вероятностью p_2, причем $p_1 + p_2 = 1$. Дискретные уравнения переноса Фока [1]

$$\Phi(k,n) = p_1\Phi(k-1,n-1) + p_2\overline{\Phi}(k+1,n-1) \quad (1)$$

$$\overline{\Phi}(k,n) = p_2\Phi(k-1,n-1) + p_1\overline{\Phi}(k+1,n-1) \quad (2)$$

где $\Phi(k,n)$ и $\overline{\Phi}(k,n)$ - вероятности нахождения частицы в дискретный момент времени n на отрезке с номером k и двигаться вправо или влево, соответственно. Следует отметить, что дискретная модель Фока (1)-(2) уже на стадии формулировки подразумевает конечную скорость движения диффундирующей частицы $v = h/\tau$, где h – длина отрезка, τ – время перехода частицы на соседний отрезок. Впоследствии это физически оправданное предположение, снимающее парадокс бесконечной скорости распространения возмущений, присущий классическому уравнению диффузии параболического типа.

В частном случае $p_1 = p_2 = 1/2$ дискретное уравнение переноса представимо в виде [2,4-7]

$$T(k,n+1) = [T(k-1,n) + T(k+1,n)]/2 \quad (3)$$

где для T – температура дискретной ячейки, равная среднему значению температур разнонаправленных потоков, и для удобства сделана замена $n \to n+1$. Соответствующее уравнение для потока тепла q имеет вид [2,4-7]

$$q(k+1/2, n+1/2) = vc_p[T(k,n) - T(k+1,n)]/2 \quad (4)$$

где c_p – теплоемкость. В континуальном переходе $h \to 0; \tau \to 0$ дискретная модель (3)-(4) в первом приближении редуцируются в классическое уравнение переноса параболического типа и закон Фурье-Фика если

$a = h^2/\tau$ (коэффициент диффузии или температуропроводности) остается конечной величиной [2,4-7]. При этом скорость теплового (диффузионного) сигнала $v = h/\tau \to \infty$. В случае конечной скорости сигнала $v = h/\tau = const < \infty$ дискретная модель дает уравнение переноса гиперболического типа и модифицированный закон Фурье-Фика [4-7]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{c_p \rho} + \frac{\tau}{c_p \rho} \frac{\partial Q}{\partial t}$$

$$q + \tau \frac{\partial q}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

где λ - коэффициент температуропроводности, $a = \lambda / c_p \rho$, Q – источник тепла.

Рассмотрим процесс стационарного теплопереноса поперек пластины толщиной L, помещенной между двумя термостатами с температурами T_1 и T_2, соответственно (см. рис.1). В квазистационарном режиме дискретное уравнение для теплового потока (4) дает следующее выражение для скачка температуры между дискретными элементами пленки и пленкой и термостатами на границах [6]

$$\delta T = \Delta T / (1 + L/h) \tag{5}$$

где $\Delta T = T_2 - T_1$. При этом тепловой поток имеет вид [6]

$$q = c_p v \Delta T / 2(1 + L/h) \tag{6}$$

Обычно для описания перехода процесса теплопроводности между двумя пластинами от классического диффузионного режима к баллистическому используют эффективный коэффициент теплопроводности λ_Δ^{eff}, который сохраняет вид теплового потока в форме Фурье как $q = \lambda_\Delta^{eff} \Delta T / L$. В этом случае уравнение (6) дает [6]

$$\lambda_\Delta^{eff} = \lambda / (1 + h/L) \tag{7}$$

В диффузионном режиме $L>>h$ уравнение (7) дает стандартное (объемное) значение коэффициента теплопроводности λ. При $L \to 0$, λ_Δ^{eff} уменьшается линейно с L [6], что соответствует коэффициенту теплопроводности Лифшица-Питаевского для сильно разреженных газов [3].

Если ввести эффективный коэффициент теплопроводности λ_∇^{eff} так, что закон Фурье сохраняет свой вид в зависимости от градиента температуры внутри нано пленки ∇T, то такой коэффициент принимает следующий вид [6]

$$\lambda_\nabla^{eff} = \lambda / (1 - h/L) \tag{8}$$

В диффузионном пределе $h<<L$ эффективная теплопроводность λ_∇^{eff}, так же как и λ_Δ^{eff}, стремится к λ. Однако, при уменьшении L эффективная теплопроводность λ_∇^{eff}, в отличие от λ_Δ^{eff}, увеличивается и стремится к бесконечности в баллистическом режиме $L \leqslant h$. Предел $\lambda_\nabla^{eff} \to \infty$ компенсирует уменьшение внутреннего градиента температуры $\nabla T \to 0$ для обеспечения конечного значения теплового потока в диффузионном режиме.

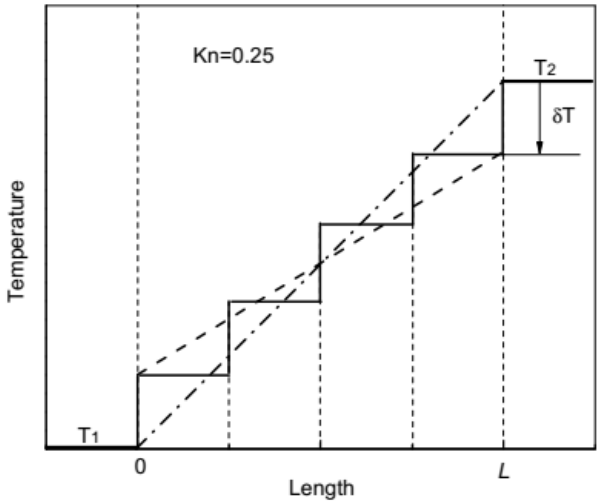


Рис.1 Зависимость температуры от координаты в пленке толщиной $L = 4h$ (критерий Кнудсена $Kn = 0.25$).

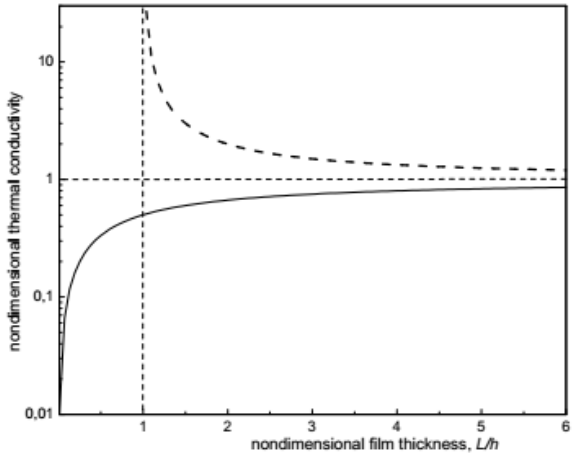


Рис.2 Зависимости эффективных коэффициентов теплопроводности от безразмерной толщины пленки L/h. Сплошная кривая - λ_{Δ}^{eff} , пунктирная - λ_{∇}^{eff} .

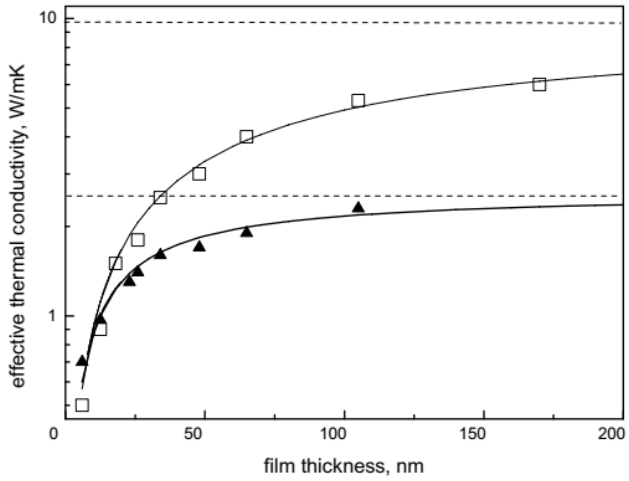


Рис.3 Зависимости эффективного коэффициента теплопроводности от толщины пленки. Сплошные кривые – расчет по формуле (7), точки – молекулярно динамический расчет [12].

Следует отметить, понятие температуры определено для равновесных системм. Процесс теплопереноса через нано пленку протекает в неравновесных условиях, причем отклонение от равновесия увеличиваетя с уменьшением толщины пленки при заданной величине топлового потока [10,11]. Поэтому, под температурой *T*,

рассматриваемой в данной неравновесной ситуации, понимается «кинетическая» температура, пропорциональная локальной плотности энергии [10,11]. При этом, возможно ввести «эффективную» температуру θ, отражающую тепловую часть локальной плотности энергии, связанной с хаотическим движением носителей тепла [10,11]:

$$\theta^2 = T^2 - q^2/(c_p v)^2$$

В равновесии $q = 0$ и $\theta = T$. При увеличении q отклонение от равновесия увеличивается и ϑ стремиться к нулю, т.е. эффективная температура ϑ может служить мерой отклонения системы от равновесия [10,11].

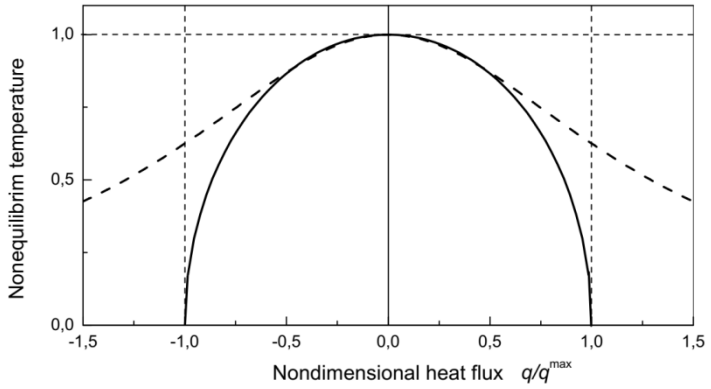


Рис.4 Зависимость безразмерной эффективной температуры ϑ от безразмерного теплового потока $\hat{q} = q / c_p v$ (сплошная кривая). Пунктирная кривая – результата «расширенной необратимой термодинамики» (см. ссылки в [10,11]).

Соответствующие неравновесные энтропия S_{neq}, теплоемкость c_p и производство энтропии σ_S имеют вид [10,11]:

$$S_{neq} = \ln 2 - \frac{1}{2}(1+\hat{q})\ln(1+\hat{q}) - \frac{1}{2}(1-\hat{q})\ln(1-\hat{q})$$

$$c_{neq} = c_p(1-\hat{q}^2)^{1/2}$$

$$\sigma_S = -\frac{\hat{q}}{2}\ln\frac{1+\hat{q}}{1-\hat{q}}$$

где $\hat{q} = q / c_p v$ - безразмерный тепловой поток. Следует отметить, что при $\hat{q} \to 1$ мы имеем $\theta \to 0$, $c_{neq} \to 0$ и $S_{neq} \to 0$, что соответствует третьему закону термодинамики в неравновесных условиях, причем кинетическая температура $T > 0$ [10,11].

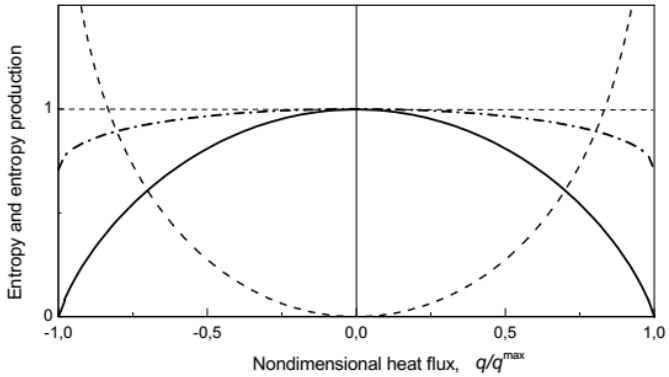


Рис.4 Зависимости энтропии S_{neq} (сплошная кривая) и производства энтропии σ_S (пунктирная кривая) от безразмерного теплового потока $\hat{q} = q / c_p v$. Штрихпунктирная кривая – результат теории максимума производства энтропии (см ссылки к [10]).

Таким образом, дискретная модель теплопереноса описывает переход от диффузионного режима теплопроводности к баллистическому при уменьшении толщины пленки, что соответствует результатам экспериментов. Кроме того, данная модель позволяет получить аналитические зависимости таких важных параметров как тепловой поток, градиент температуры внутри пленки, скачки температуры на границе с тепловым резервуаром и эффективные коэффициенты теплопроводности как функции её толщины и других параметров задачи.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ и Правительства Московской области № 17-43-500437 р_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Фок В. А., Решение одной задачи теории диффузии по методу конечных разностей и приложение его к диффузии света//Труды гос. оптич. инст. 1926, том 4. № 34. С.1-31.
2. Зельдович Я. Б., Мышкис А. Д., Элементы математической физики (М.: Наука, 1973).
3. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П., Физическая кинетика (М.: Физматлит, 2002).
4. Соболев С. Л., Процессы переноса и бегущие волны в локально неравновесных системах//УФН**,** 1991**,** том 161. № 3. С. 5-29.
5. Соболев С. Л. , Локально-неравновесные модели процессов переноса//УФН, 1997,том 167. №10. С. 1095-1106.
6. Sobolev S.L., Discrete space-time model for heat conduction: Application to size dependent thermal conductivity in nano-films// Int. J. Heat Mass Trans. 108 (2017) 933-939,
7. Sobolev S.L., Two-temperature discrete model for nonlocal heat conduction//J. Phys. III Fr. 3 (1993) 2261–2269.
8. Sobolev S.L., On hyperbolic heat-mass transfer equation// Int. J. Heat Mass Transf. 122 (2018) 629–630.
9. Sobolev S.L., Nonlocal two-temperature model: Application to heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses// Int. J. Heat and Mass Trans. 94 (2016) 138–144.
10. Sobolev S.L. Hyperbolic heat conduction, effective temperature, and third law for nonequilibrium systems with heat flux// Phys. Rev. E 97 (2018) 022122-13.
11. Sobolev S.L., Effective temperature in nonequilibrium state with heat flux using discrete variable model// Phys. Lett. A 381 (2017) 2893–2897.
12. Gomes C.J., Madrid M, Goicochea J.V., Amon C.H., In-plane and out-of-plane thermal conductivity of silicon thin films predicted by molecular dynamics// J. Heat Trans. 128 (2006) 1114 – 1121.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОСОБЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

ON EMPLOYING OF SPECIAL PHYSICAL PROPERTIES OF SUPERCRITICAL FLUID IN TECHNOLOGICAL APPLICATIONS

. Соболева Е.Б.

Ph. D. Soboleva E.B.

Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, soboleva@ipmnet.ru

Russia, Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of RAS, soboleva@ipmnet.ru

В различных современных технологиях, например, в фармацевтике, пищевой индустрии, материаловедении используется сверхкритическая жидкость (сплошная жидкая среда с температурой выше термодинамической критической точки) в качестве рабочего тела [1, 2]. Такая жидкость обладает особыми физическими свойствами (особенно в малой критической окрестности), благодаря которым можно оптимизировать технологический процесс или получать продукт со строго определенными параметрами, например, синтезировать микро- и наночастицы с заданным средним размером, формой, структурой. При приближении к критической точке теплоемкость при постоянном давлении, коэффициенты теплового расширения и изотермической сжимаемости неограниченно возрастают. Изучая химико-технологические процессы, необходимо учитывать гидродинамическое поведение сверхкритической жидкости, поскольку внутренние движения и теплообмен могут существенно влиять на доставку реагентов в зону химических реакций и на скорость реакций.

Одним из фундаментальных явлений в околокритической среде является поршневой эффект (адиабатический нагрев), который был обнаружен в космических экспериментах с веществами вблизи критической точки и позднее объяснен теоретически [3, 4]. Оказалось, что нагрев такой среды от источника тепла в замкнутом объеме происходит гораздо быстрее, чем это было бы при наличии только теплопроводности. Значит, наблюдается дополнительный механизм нагрева, который, как оказалось, заключается в следующем: около источника среда нагревается посредством теплопроводности и формируется тепловой пограничный слой, который при нагреве заметно расширяется и как поршень толкает остальную не нагретую жидкость. Последняя в свою очередь сжимается и при сжатии адиабатически нагревается; температура вне пограничного слоя растет одинаково. По сути, поршневой эффект – это проявление первого начала термодинамики.

Получено выражение для характерного времени поршневого эффекта τ_{pe} в свободной однокомпонентной жидкости в виде [3, 4]:

$$\tau_{pe} = \frac{c_v^2 \rho c_p l^2}{(c_p - c_v)^2 \lambda} \qquad (1)$$

Здесь, c_v, c_p, λ, ρ и l – теплоемкости при постоянном объеме и давлении, коэффициент теплопроводности, плотность и характерный размер сосуда. При приближении к критической точке $c_p \to \infty$, что обуславливает тенденцию $\tau_{pe} \to 0$, то есть, более быстрое протекание поршневого эффекта.

Найдено выражение для времени поршневого эффекта τ_{mpe} в жидкости, заполняющей твердый пористый скелет [5]:

$$\tau_{mpe} = \frac{(\rho_m c_{vm})^2 \rho_m c_{pm} l^2}{(\rho_m c_{pm} - \rho_m c_{vm})^2 \lambda}, \quad \rho_m c_{pm} = (1-\varphi)\rho_0 c_0 + \varphi \rho c_p, \quad \rho_m c_{vm} = (1-\varphi)\rho_0 c_0 + \varphi \rho c_v \qquad (2)$$

Использованы обозначения: ρ_0, c_0, φ – плотность, теплоемкость твердого вещества, образующего пористую матрицу, пористость матрицы (относительный объем, который занимает жидкая фаза). Видно, что

комплексы $\rho_m c_{pm}$ и $\rho_m c_{vm}$ включают в себя свойства твердой и жидкой фазы. При стремлении к критической точке, как говорилось, $c_p \to \infty$, остальные параметры не меняются. Однако, содержание жидкости в объеме пропорционально пористости φ, поэтому можно предполагать, что ускорение поршневого эффекта, обусловленное неограниченным возрастанием изобарной теплоемкости жидкости c_p будет меньше, чем в случае свободной жидкости.

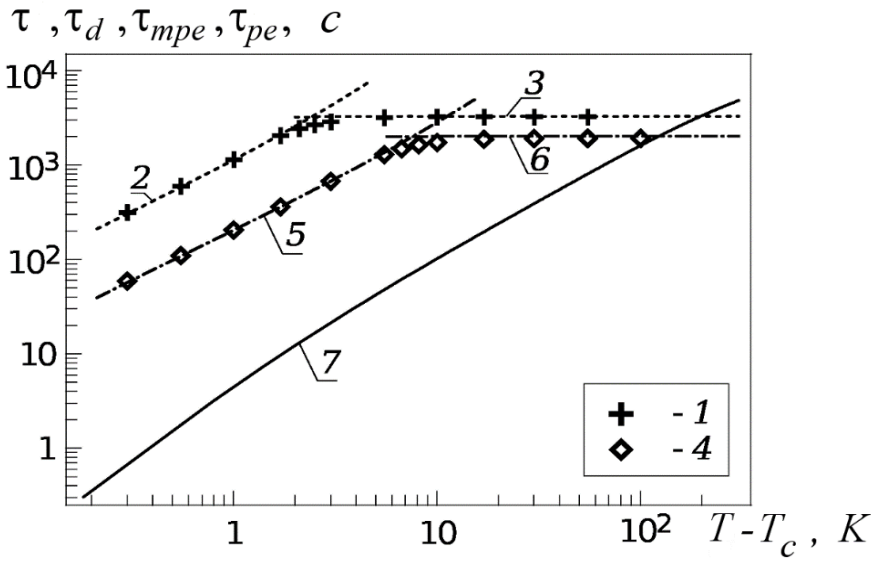


Рис.1 Характерные времена: нагрев в пористой среде с пористостью φ=0.4 в численном моделировании - τ (1), поршневой эффект - τ_{mpe} по уравнению 2 (2), теплопроводность - τ_d (3); в среде с пористостью φ=0.7 τ (4), τ_{mpe} (5), τ_d (6). Характерное время поршневого эффекта в чистой жидкости τ_{pe} по уравнению 1 (7).

В качестве примера приводятся результаты численного моделирования нагрева околокритической жидкости в слое между горизонтальными твердыми границами. Температура одной границы возрастает на ΔT=0.01 K, вторая – теплоизолированная. Средняя плотность равна критической, сила тяжести отсутствует, расстояние между границами l = 0.1 м. Рассмотрено вещество CO_2, состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса. Математическая модель включает полные уравнения Навье-Стокса и уравнение энергии. Исследована свободная жидкость и жидкость внутри пористого скелета. Результаты показывают [5], что в обоих случаях имеется диапазон температур вблизи критической точки, в котором нагрев за счет поршневого эффекта происходит быстрее, чем за счет теплопроводности (рис. 1): характерное время теплопроводности в пористой среде $\tau_d \approx l^2 \rho_m c_{pm} / \lambda_m$, где λ_m – эффективная теплопроводность пористой среды с жидкостью. Поршневой эффект в твердом скелете протекает медленнее (τ_{mpe} увеличивается) при уменьшении пористости φ, так как на единицу объема приходится меньше жидкой фазы. Замедление поршневого эффекта в пористой среде объясняется тем, что часть тепла отдается твердому скелету, который нагревается вместе с жидкостью. Таким образом, используя поршневой эффект, можно быстро и равномерно нагревать пористые материалы. Этот эффект можно использовать в технологических процессах. Проводилось моделирование поршневого эффекта в различных условиях [6-8].

Следует остановиться на интерпретации поршневого эффекта. Сжатие вне пограничного слоя происходит адиабатически, поэтому следует рассматривать коэффициент адиабатической сжимаемости

$$\chi_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s \qquad (3)$$

а не коэффициент изотермической сжимаемости

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \quad (4)$$

Здесь V=1/ρ, P, T, s – удельный объем, давление, температура, энтропия. Используя известное термодинамическое равенство [9]

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \quad (5)$$

и выполняя ряд преобразований, можно получить следующее выражение для производной, которая определяет коэффициент адиабатической сжимаемости:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s = \frac{-\mathrm{c}_v\rho^2\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho^2}{\mathrm{c}_v\rho^2\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_P - T} \quad (6)$$

При приближении к критической точке имеется особенность $\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \to \infty$, для обратной производной, соответственно, выполняется $\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_P \to 0$. Остальные величины в (6) при стремлении к критической точке особенностей не имеют. Таким образом, в критической окрестности выражение (6) преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_s = \frac{\mathrm{c}_v\rho^2}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho^2 \quad (7)$$

А коэффициент адиабатической сжимаемости определяется соотношением

$$\chi_s = \frac{\mathrm{c}_v\rho}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_\rho^2 \quad (8)$$

Видно, что коэффициент χ_S в критической точке не имеет особенностей и остается конечной величиной, в отличие от коэффициента изотермической сжимаемости, который стремится к бесконечности: $\chi_T \to \infty$, – поскольку $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T \to \infty$.

Получается, что говорить об аномально высокой сжимаемости околокритической жидкости вне пограничного слоя в адиабатическом процессе нет оснований в силу конечной (и невысокой) величины коэффициента χ_S. Поршневой эффект обуславливается особенностями теплообмена в пограничном слое, который из-за того, что $c_p \to \infty$, способен вбирать в себя гораздо больше тепла, чем это было бы в случае обычной жидкости. Пограничный слой расширяется гораздо больше и сильнее давит на остальную жидкость. Таким образом, испытывая увеличенное давление со стороны пограничного слоя, остальная жидкость сжимается больше и ее температура поднимается выше (рост температуры вне пограничного слоя соизмерим в разностью температур на источнике и в не нагретой среде), чем это наблюдалось бы в обычной среде (рост температуры пренебрежимо мал).

Работа выполнена по теме государственного задания «Волновые, конвективные и фрагментационные процессы в сложных жидкостях»; № госрегистрации АААА-А17-117021310375-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чепнышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритическме флюиды: теория и практика. 2006. Т. 1. № 1 С.27-51.
2. Knez Z., Markocic E., Leitgeb M., Primozic M., Hrncic M.Knez, Skerget M. Industrial applications of supercritical fluids: A review // Energy. 2014. V. 77. № 1. P.235-243.
3. Onuki A., Hao H., Ferrell R.A. Fast adiabatic equilibration in a single-component fluid near the liquid-vapor critical point // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 4. P. 2256-2259.
4. Onuki A., Ferrell R.A. Adiabatic heating effect near the gas-liquid critical point // Physica A. 1990. V. 164. P. 245-264.
5. Soboleva E. B. Adiabatic heating and convection in a porous medium filled with a near-critical fluid // Annals of the New York Academy of Sciences. 2009. V. 1161. P. 117-134.
6. E. B. Soboleva. Adiabatic Heating and Convection Caused by a Fixed-Heat-Flux Source in a Near-Critical Fluid. Phys. Rev. E. 2003. V. 68. 042201.
7. Soboleva E. B. Adiabatic heating (cooling) of a Supercritical Fluid with Variation in its Physical Properties // Fluid Dynamics. 2017. V. 52. № 1. P. 25-36.
8. Gorbunov A., Emelyanov V., Lednev A., and Soboleva E. Dynamic and Thermal Effects in Supercritical Fluids under Various Gravity Conditions // Microgravity Science and Technology. 2018. V. 30. № 1-2, P. 53-62.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1 М.: Наука, 1976. 584 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ ЦИАНАТ-ЭФИРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ДИЭЛЕКТРОСКОПИИ

STUDY OF RELAXATION PROCESSES IN PHOTOCURABLE CYANATE-ETHER NANOCOMPOSITES FOR 3D PRINTING BY BROADBAND DIELECTROSCOPY

Сорин Е.С., Гуров Д.А., Новиков Г.Ф.

Sorin E.S., Gurov D.A., Novikov G.F.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, gfnovikov@gmail.ru

В настоящее время технологии 3D печати стали неотъемлемой частью для многих отраслей науки и производства. При этом для авиакосмической промышленности основная задача состоит в поиске такого материала для 3D печати, который бы совмещал в себе хорошие качества (физическая прочность, термо- и размеростабильность) и простоту процесса формования деталей. На данный момент для решения подобной материаловедческой задачи используются акрилатные, эпоксидные и уретановые связующие, но отсутствуют данные по цианат-эфирным матрицам. Поэтому мы выбрали для исследований олигомер на основе бисфенола А дицианата (БАДЦи). Целью работы являлось исследование возможности применения ферроценового катализатора для 3D печати комбинированными методами термического и ультрафиолетового (УФ) отверждения олигомера БАДЦи.

Были иготовлены образцы нанокомпозиционного связующего на основе олигомера БАДЦи с конверсией 40% и ферроцена с концентрацией 1%. На спектрах полученных методом УФ спектроскопии, наблюдается максимум оптической плотности на длине волны 470 нм, отсутствующий на спектрах ненаполненных образцов связующего. При облучении УФ источником (ДРШ-250 с УФС-5) амплитуда максимума уменьшается, что говорит о фотоактивности катализатора.

На термограммах, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, обнаружено, что температура начала экзотермического эффекта, соответствующего началу реакции, сдвигается на 40 градусов.

По методике, предложенной авторами в [1, 2] были построены температурные зависимости значений амплитуды пика и фона электрической проводимости, полученных методом широкополосной диэлектрической спектроскопии для УФ активированных и неактивированных образцов. Были рассчитаны энергии активации процессов отверждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Гуров, Д. А. Изучение процесса отверждения цианат-эфирного олигомера методом диэлектрической спектроскопии / Д.А. Гуров, Е.В. Рабенок, Г.Ф. Новиков // Известия академии наук. Серия химическая. – 2018. - № 6. – С. 1045-1050
2. Гуров, Д. А. Микрофазное разделение при отверждении цианат-эфирного олигомера / Д.А. Гуров, Г.Ф. Новиков // Журнал физической химии. – 2018. -№7. – С. 1201-1204

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ БИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $YBA_2CU_3O_7$ С ИЗГИБОМ CUO –ПЛОСКОСТЕЙ ДО 90º

GOWTH AND INVESTIGATION OF BI-CRYSTALLINE HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVE FILMS $YBA_2CU_3O_7$ WITH CUO – PLANES BENDING UP TO 90º

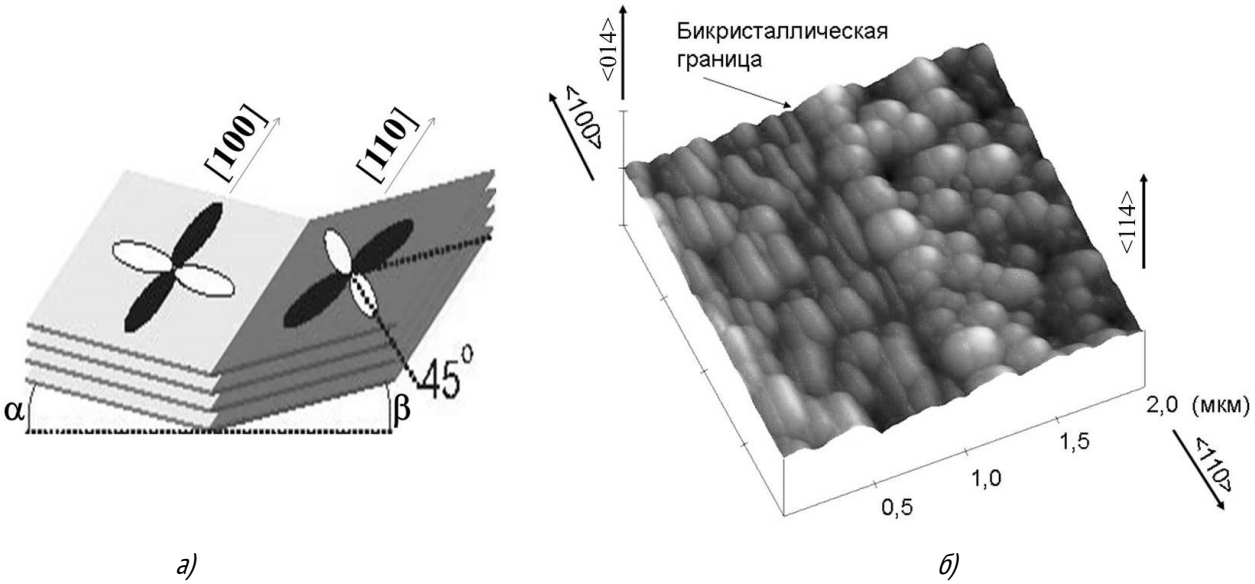
Степанцов Е.А.

Stepantsov E.A.

Россия, Институт кристаллографии РАН, e-mail: stepantsov@ns.crys.ras.ru

Повышение сверхпроводниковых характеристик бикристаллических джозефсоновских переходов в пленках высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ в целях создания новых приборов криогенной электроники требует методических разработок по расширению диапазона углов наклона CuO-плоскостей по отношению к поверхности в монокристаллических частях пленки [1,2]. Кроме того, этим обусловливается необходимость определения пределов данного диапазона, в рамках которых пленки вырастают эпитаксиально, а также показать до какой максимальной степени можно разворачивать CuO-плоскости по отношению друг к другу на бикристаллической границе. Решение этих задач является предметом настоящей работы.

Пленки выращивались методом лазерной абляции на бикристаллических подложках из $SrTiO_3$, которые изготавливались твердофазным сращиванием монокристаллических частей, заданным образом разориентированных относительно друг друга [3]. В процессе эпитаксиального роста пленки наследовали от них бикристаллическую границу. Схема такой пленки с изображением CuO-плоскостей в окрестности границы представлена на рис. 1а.



а) *б)*

Рис. 1.Бикристаллическая граница в пленке высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$: а) схема с изображением CuO-плоскостей и фигур параметра порядка; б) снимок поверхности пленки в окрестности бикристаллической границы, полученный с помощью атомно-силового микроскопа (Solver - Park Scientific Instrument).

На рис.1б показано изображение поверхности этого места, полученное с помощью атомно-силового микроскопа марки Solver фирмы Park Scientific Instrument в прерывистом контактном режиме.

Как видно, граница образовывалась наклонением CuO-плоскостей на некоторый угол одной монокристаллической части путем вращения кристаллической решетки вокруг оси [100] и на другой угол при повороте такой решетки вокруг [110] во второй части. Вращение проводилось вокруг разных осей с целью, как это представлено на рис. 1а, обеспечить на границе максимальную разориентацию фигур параметра порядка сверхпроводимости. Величины обоих углов варьировались от 0º до 70º.

Рентгено-дифракционным исследованием было показано, что при вращении кристаллической решетки одной монокристаллической части вокруг оси [100] до 41º и при вращении такой решетки второй части вокруг оси [110] до 49º пленка высокотемпературного сверхпроводника оставалась эпитаксиальной, а при их превышении они приобретали соответственно двух- и трех-доменную структуру с присутствием доменов $YBa_2Cu_3O_7$ иных кристаллографических ориентаций. На рис. 1б в качестве примера представлена бикристаллическая пленка, у которой одна монокристаллическая часть, образованная поворотом решетки вокруг оси [100], своей поверхностью параллельна плоскости (014), а вторая часть, закрученная вокруг оси [110], параллельна плоскости (114). Поэтому в первой части CuO-плоскости наклонены к поверхности на 36,7º, а во второй на 46,7º. В результате изгиб этих плоскостей на бикристаллической границе составляет 83,4º. При максимальных же углах наклона к поверхности CuO-плоскостей соответственно в 41º и 49º на бикристаллической границе эти плоскости перпендикулярны друг другу. Дальнейшее увеличение этого угла не имеет смысла, поскольку геометрия данной картины начинает повторяться в силу ее симметрии.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована возможность получения в бикристаллических пленках высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$, выращиваемых с наклоном CuO-плоскостей к поверхности, бикристаллических границ, на которых CuO-плоскости могут образовывать между собой любые угловые конфигурации, вплоть до перпендикулярных, без нарушения эпитаксиальности этих пленок.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Divin Y.Y., Poppe U., Jia C.L., // Physica C, v. 372-376, Part.1, pp. 115-118, 2002.
2. M.V.Liatti, U.Poppe, Y.Y.Divin, // Appl.Phys.Lett., v. 88, p. 152504-(1-3), 2006.
3. Z.G.Ivanov, P.A.Nilsson, D.Winkler, // Appl. Phys.Lett., 59, 3030-3032, 1991.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДА МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ МЕДИ

PECULIARITIES OF PROCESSES FOR FORMATION OF COPPER NITRIDE ON SURFACE OF NANO-DIMENSIONAL COPPER LAYERS

Суровая В.Э.[1], Бугерко Л.Н.[2], Суровой Э.П.[2]

Ph.D. Surovaya V.E., Ph.D. Bugerko L.N., D.Sc. Surovoi E.P.

[1] Россия, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф.Горбачева, sur.vik@mail.ru

[2] Кемеровский государственный университет, lbugerko@mail.ru

«Индустрия наносистем» - одно из приоритетных направлений развития научно-технологического комплекса Российской Федерации, включающая не только разработку перспективных для науки и техники наноразмерных материалов, покрытий, устройств, структур и систем, обладающих новыми, по сравнению с макромиром, свойствами (оптическими, электрофизическими, механическими, магнитными и т.д.) и функциональными возможностями, благодаря их размерным эффектам, а также проведение исследований, направленных на формирование опережающего научно-технологического задела, в диапазоне линейных размеров объектов порядка 1 – 100 нм.

Известно, что с уменьшением размеров (повышением компактности) объектов значительно уменьшается и продолжительность протекания технологических процессов в конкретной системе, то есть возрастает ее потенциальное быстродействие, что очень важно для электроники и вычислительной техники. Кроме того уменьшение структурных единиц металла до наноразмерного (менее 100 нм) позволяет решить важную проблему материаловедения – получение металлов и сплавов с однородной микроструктурой и прогнозируемыми, на этой основе физико-химическими, механическими и эксплуатационными свойствами [1, 2].

Медь – очень важный микроэлемент, который способствует анаболическим процессам в организме, участвует в функционировании некоторых ферментов, синтезе пигментов кожи, волос, глаз, гемоглобина, влияет на функции желез внутренней секреции, содействует синтезу белков, жиров и витаминов. Расширение областей применения меди выдвигает новые научно-технические задачи, в частности, изучение изменения свойств изделий на основе наноразмерных пленок меди в условиях агрессивного действия окружающей среды [3].

В работе представлены результаты исследований формирования нитрида меди на поверхности наноразмерных слоев меди толщиной (2 – 13 нм) в атмосферных условиях при T = 293 K.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (2 – 13 нм) слоев меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [4 – 7]. Подложками служили стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59). Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм. Толщину пленок меди определяли микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4»), гравиметрическим (кварцевый резонатор) и спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Аммиак получали термическим разложением концентрированного гидроксида аммония, сушили и напускали в экспериментальную ячейку из стекла. Образцы подвергали воздействию газообразного аммиака при T = 293 K до окончания процесса взаимодействия. Регистрацию эффектов до и после воздействия газообразного аммиака осуществляли

гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим в диапазоне длин волн 190-1000 нм (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фото-ЭДС ($U_ф$) проводили в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ Па) на установке [8]. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами меди, нитрида меди и электродом сравнения из платины измеряли в интервале давлений (P = $1{,}3 \cdot 10^{5}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина [9].

Воздействие газообразного аммиака приводит к существенным изменениям вида спектров поглощения образцов. На рис. 1 приведены спектры поглощения слоев меди толщиной d = 13 нм до и после взаимодействия с газообразным аммиаком при 293 К.

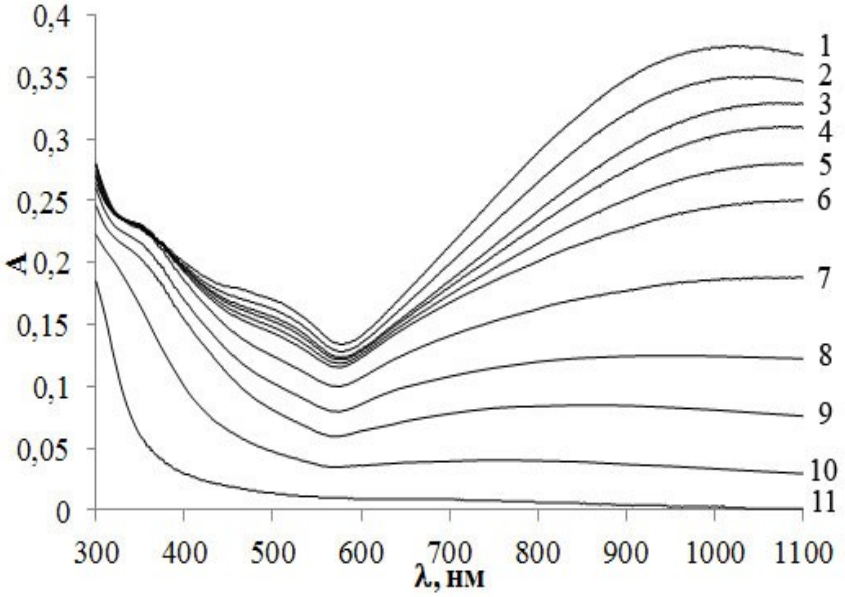


Рис. 1 Спектры поглощения пленки меди толщиной (d =13 нм) до (1) и после взаимодействия с газообразным аммиаком при T = 293 K в течение: 2 – 0,5 мин, 3 – 10 мин, 4 – 60 мин, 5 – 5 ч, 6 – 10 ч, 7 – 25 ч, 8 – 40 ч, 9 – 60 ч, 10 – 90 ч, 11 – 115 ч.

В процессе воздействия газообразного аммиака на наноразмерные слои меди формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при $\lambda \approx$ 363 нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E \approx$ 3,4 эВ. Было сделано предположение, что основным продуктом взаимодействия слоев меди с газообразным аммиаком является нитрид меди. Последующее продолжительное (в течение 2х лет) хранение нитрида меди в атмосфере газообразного аммиака, а также в атмосферных условиях не приводит к заметному изменению спектров поглощения и отражения.

Используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения слоев меди разной толщины были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). Степень превращения зависит от первоначальной толщины пленок меди и времени воздействия газообразного аммиака. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые степени превращения пленок меди разной толщины при температуре 293 К в процессе воздействия газообразного аммиака.

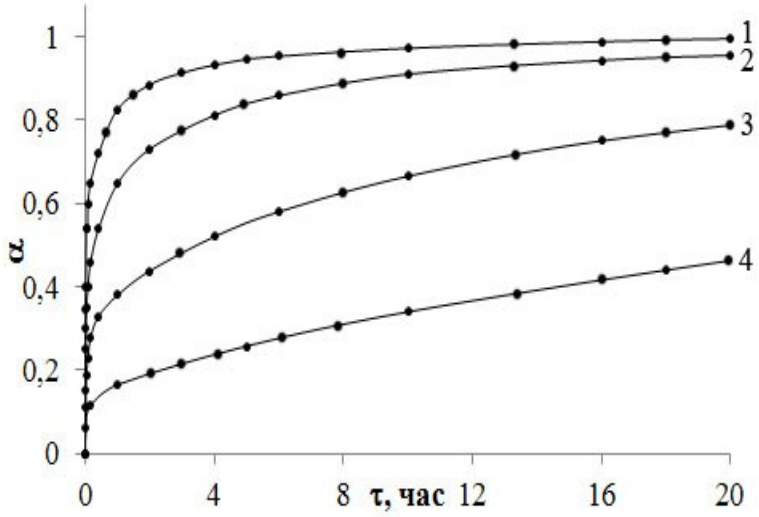


Рис. 2 Зависимость степени превращения от толщины пленок меди при T = 293 K при взаимодействии с газообразным аммиаком: 1 – 2 нм, 2 – 3 нм , 3 – 5 нм, 4 – 13 нм.

Видно, что с уменьшением толщины пленок меди наблюдается увеличение скорости процесса взаимодействия Cu с газообразным аммиаком.

Кинетические кривые степени превращения пленок меди разной толщины условно можно разбить на несколько участков (рис. 4): линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg\tau$), кубический ($\alpha^3 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$),

где K – константа скорости формирования нитрида меди, A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Продолжительность соответствующих участков определяется толщиной пленок меди. По мере увеличения толщины пленок меди наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также кинетических кривых степени превращения пленок меди в процессе воздействия газообразного аммиака были измерены $U_Ф$ систем Cu – Cu_3N и КРП для пленок Cu, Cu_3N. Из анализа результатов измерений КРП (табл. 1) было установлено, что в области контакта Cu – Cu_3N (из-за несоответствия между работами выхода из контактирующих партнеров) возникает антизапорный электрический слой.

Таблица 1. Контактная разность потенциалов между пленками меди, нитрида меди и относительным электродом из платины.

Образец	*КРП, В*	
	P = 1·10⁵ Па	*P = 1·10⁵ Па*
Слой Cu[1]	*+0,8*	*+0,8*
Слой Cu_3N[2]	*+1,2*	*+1,2*

[1]Слой меди толщиной (d = 13 нм) получена путем термического испарения в вакууме 2·10⁻³ Па.

[2]Образец Cu_3N получен путем нанесения пленок меди толщиной (d = 13 нм) и подвергнутый взаимодействию с газообразным аммиаком (T = 293 K) при 100 % превращении в конечный продукт – Cu_3N.

Напряженность электрического поля на границе контакта Cu – Cu_3N (для слоев меди различной толщины) составляет ~ 10^6 – 10^7 В/см. Полярность $U_Ф$ соответствует отрицательному знаку со стороны нитрида меди. Генерация $U_Ф$ прямо свидетельствует о формировании в процессе воздействия газообразного аммиака на слои меди гетеросистем Cu – Cu_3N, переходы носителей заряда, на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения (рис. 1) и отражения, а также кинетических кривых степени превращения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов: монография. – Томск, 2013. – 360 с.
2. Балобанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. –М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
3. Zhou G. Dynamics of copper oxidation investigated by in situ UHV-TEM // Dissertation Doctor of Philosophy degree. University of Pittsburgh. 2003. 146 p.
4. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журнал физической химии, 2012. Т. 86, № 4. – С. 702.
5. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Заиконникова Т.М. Кинетические закономерности формирования наноразмерной системы марганец – оксид марганца // Журнал физической химии, 2016. Т. 90. № 3. С. 628 – 634.
6. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э. Кинетические закономерности взаимодействия наноразмерных пленок висмута с аммиаком // Журнал физической химии, 2013. Т. 87. № 6. – С. 1020.
7. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца // Журнал физической химии, 2015. Т. 89. № 1. – С. 85.
8. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74.
9. Суровой Э.П., И.В. Титов, Бугерко Л.Н. // Материаловедение. 2005. № 7. С. 15.

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ПРОЦЕССЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ

FORMATION OF THE HEXAGONAL PHASE OF DIAMOND-LIKE SEMICONDUCTORS IN THE PROCESS OF HETEROEPITACY

Сушков А.А.[1], Павлов Д.А.[1], Мухаматчин К.Р.[1,2], Байдусь Н.В.[2], Рыков А.В.[2], Новиков А.В.[3], Юрасов Д.В.[3], Шенгуров В.Г.[2], Денисов С.А.[2], Чалков В.Ю.[2], Никольская А.А.[2]

Sushkov A.A., Pavlov D.A., Muhamatchin K.R., Baidus N.V., Rykov A.V., Novikov A.V., Yurasov D.V., Shengurov V.G., Denisov S.A., Chalkov V.Yu., Nikolskaya A.A.

[1] Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, sushkovartem@gmail.com

[2] Россия, Научно-исследовательский физико-технический институт, mykamil@yandex.ru

[3] Россия, Институт физики микроструктур РАН, anov@ipmras.ru

Si, Ge, AlAs традиционно используются в качестве буферных слоев для выращивания GaAs на подложках Si [1] и сапфира. При нормальных условиях эти полупроводники являются непрямозонными. Si и Ge имеют структурный тип алмаз, а AlAs – сфалерит. В процессе роста одного полупроводника на другом из-за рассогласования параметров решеток формируется большое количество дефектов, в том числе дефекты упаковки. При высокой плотности дефектов упаковки возможно изменение структурного типа материала, следовательно, и зонной структуры. Теоретические расчеты указывают, что гексагонализация алмазаподобных полупроводников, которая сопровождается снижением симметрии кристалла, зачастую приводит к выпрямлению зонной структуры или повышению вероятности прямых межзонных переходов.

В работе исследовалась кристаллическая структура слоев Si, Ge и AlAs на подложках Si(112) и сапфира(1¯("1")02). Теоретический расчет зонной структуры проводился первопринципным методом в рамках теории функционала плотности, с использованием пакета WIEN2k. Исследование поперечного среза структур осуществлялось на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе (ВРПЭМ) JEM-2100F (200 кВ).

На ВРПЭМ-изображениях поперечного среза структур AlAs/Ge/Si(112) и AlAs/Ge/Si/Al2O3(1¯("1")02) в слоях AlAs, Si и Ge обнаружены области с высокой концентрацией дефектов упаковки (рис. 1, 3 (а), 4 (а)).

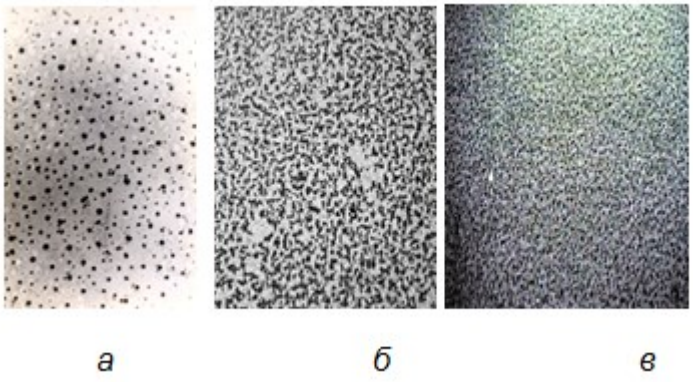


Рис. 1 ВРПЭМ-изображение поперечного среза структуры GaAs/AlAs/Ge/Si(112).



Рис.2 ВРПЭМ-изображение поперечного среза структуры GaAs/AlAs/Ge/Si(112). На вставке Фурье-преобразование (FT) от выделенной области.

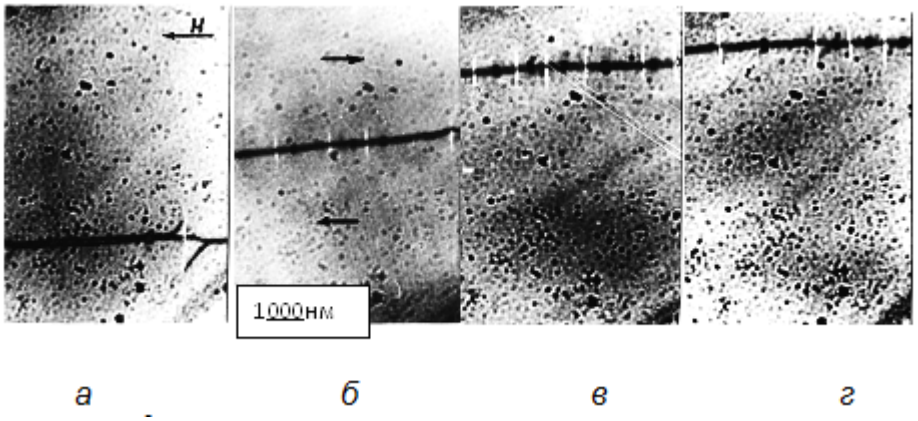
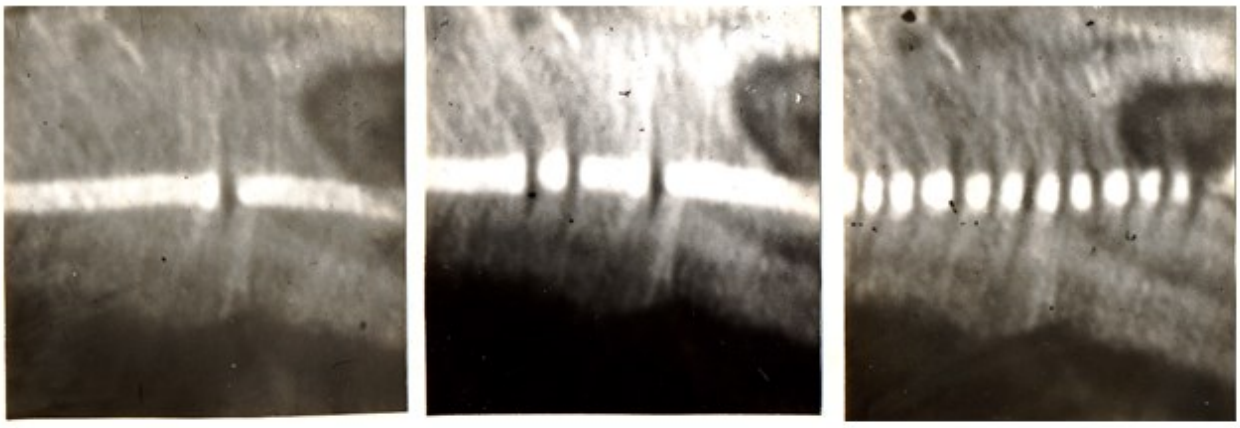


Рис.3. а) ВРПЭМ-изображение поперечного среза области Si с гексагональной фазой в структуре Si/A2O3(1¯("1")02); б) Фурье-преобразование (FT) от области на изображении (а).



а б в

Рис.4. а) ВРПЭМ-изображение поперечного среза области Ge с гексагональной фазой в структуре Ge/Si/A2O3(1¯("1")02); б) Фурье-преобразование (FT) от выделенной области на изображении (а).

Расшифровка этих областей на ВРПЭМ-изображениях с помощью расчета межплоскостных расстояний в направлении типа [111] и Фурье-преобразования (рис. 2, 3 (б), 4 (б)) указывает на преобладание политипа 9R, который имеет долю гексагонализации 66.66%. Компьютерное моделирование политипа 9R Ge показывает, что его зонная структура должна быть прямозонной. Что касается Si, то существуют публикации, в которых продемонстрировано, что при гексагонализации Si происходит изменение зонной структуры, приводящее к повышению вероятности прямых переходов и к появлению связанной с ними люминесценции [2]. Кроме этого литературные данные предсказывают, что AlAs со структурным типом вюрцит имеет прямозонную структуру [3].

Следовательно, для создания оптически активных приборов на подложке Si или сапфира не обязательно выращивать сложные структуры с различными буферными слоями, а может быть достаточно, добиться гексагонализации самих буферных слоев AlAs, Ge или Si с помощью выбора ростовых параметров (ориентация подложки, расхождение параметров решетки, температура и прочее) гетероэпитаксиальных процессов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Aleshkin V.Y., Baidus N.V., Dubinov A.A. et al., Monolithically integrated InGaAs/GaAs/AlGaAs quantum well laser grown by MOCVD on exact Ge/Si(001) substrate//Appl. Phys. Lett., 2016,Vol. 109. No 6. P.61111.
2. Bandet J., Despax B., Caumont M., Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon//J. Phys. D: Appl. Phys., 2002,Vol. 35. No 3. P.234-239.
3. De A., Pryor C.E., Predicted band structures of III-V semiconductors in the wurtzite phase//Phys. Rev., 2010,Vol. 81. No 15. P.155210.

ПРИДАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ МАТЕРИАЛАМ ОГНЕЗАЩИТНЫХ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ - ГЕЛЬ МЕТОДА

IMPARTING OF FIRE-PROTECTIVE AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES TO CELLULOSIC MATERIALS WITH THE USE OF SOL-GEL METHOD

Таусарова Б. Р., Жумахметова С. С.
Taussarova B.R. , Zhumakhmetova S. S.
Казахстан, Алматинский технологический университет
E-mail: birtausarova@mail.ru

В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных материалов для создания широкого ассортимента новых, высококачественных материалов, с полифункциональными свойствами как огнезащитные и антибактериальные[1-4]. Проблема придания огнезащитных свойств текстильным материалам различной природы и назначения в последние годы приобретает все большую актуальность. Это обусловлено тем, что они являются серьезным источником опасности во время пожаров, легко воспламеняется, способствует распространению пламени и при горении выделяют большое количество дыма и газов. Пожары с высоким уровнем выбросов дыма и токсичных газов являются источником серьезного вреда для людей и окружающей среды, и приводят к серьезным экологическим последствиям Текстильные материалы имеют широкую область применения: как военная, пожарная и промышленная защитная одежда, в быту, технике, общественных зданиях, на транспорте и как специальные защитные средства. Они используются в качестве штор, драпировок, занавесей, материалов при изготовлении мягкой мебели, спальных принадлежностей, а также компонентов внутри транспортных средств, включая встроенные подушки и спинки. Материалы с антимикробными свойствами используются для изготовления одежды, белья, перевязочных средств, санитарно-гигиенических изделий, эффективны в качестве защитных средств против инфекций. В настоящее время в области текстильных материалов с огнезащитными свойствами достигнуты определенные успехи. В различных странах широко проводятся исследования, направленные на повышение огнезащитных свойств как природных, так и синтетических волокон [5-8].

В последнее время внимание исследователей привлекают нанокомпозиты на основе наночастиц оксида цинка, которые обладают полезными оптическими, механическими, полупроводниковыми, ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими и антибактериальными свойствами [9-12]. Наноматериалы, содержащие наночастицы оксида цинка, проявляют биоцидную активность широкого спектра действия по отношению к различным бактериям, грибкам и вирусам и имеют явное преимущество перед обычными химическими противомикробными агентами.

Золь-гель технология в настоящее время является перспективным методом получения покрытий с воспроизводимой, контролируемой и упорядоченной структурой. Используя золь-гель процесс можно получать наночастицы, материалы с регулируемым размером пор, тонкие наноразмерные пленки, а также формировать неорганические, органические и органо-неорганические композиты, размер фаз которых находится в нанодиапазоне [13-15].

Целью настоящего исследования является получение целлюлозных материалов с огнезащитными и антибактериальными свойствами с применением золь - гель технологии.

В работе исследована возможность применения композиции на основе водного раствора силиката натрия, гипофосфита натрия, тиомочевины, наночастиц оксида цинка для огнезащитной отделки хлопчатобумажной ткани. Использование водорастворимых силикатов (жидкое стекло) в качестве пленкообразующей основы отвечает экологическим требованиям. Силикатное покрытие не способствует развитию микроорганизмов. Водный раствор силиката натрия плотностью 1,2 г/см3 смешивали с 0,5% (мас.) глицерина для повышения

эластичности покрытия. Образцы хлопчатобумажной ткани размером 200 × 170 мм после определения точной массы на аналитических весах подвергался пропитке водным раствором полимерных композиций. Далее на лабораторной двухвальной плюсовке с 90 % отжимом, а сушка и термообработка проводились на игольчатых рамках в сушильном шкафу с терморегулятором.

Дисперсию наночастиц оксида цинка получали путем реакции ацетата цинка и гидроксида натрия в среде этанола. Ацетат цинка полностью растворяли в воде, к раствору добавили 25 мл охлажденного этанола. Гидроксид натрия также растворили в этаноловом спирте (0.05М) и охладили на ледяной бане, а затем к раствору по каплям добавляли водный раствор ацетата цинка при постоянном перемешивании. Строение и размер наночастиц в большой степени зависит от условий реакции и концентрации ацетата цинка. Исследования показали образуются наночастицы с широким распределением по размерам диаметром от 5-49 нм, имеющие форму, близкую к сферической, (рис 1) стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких недель.

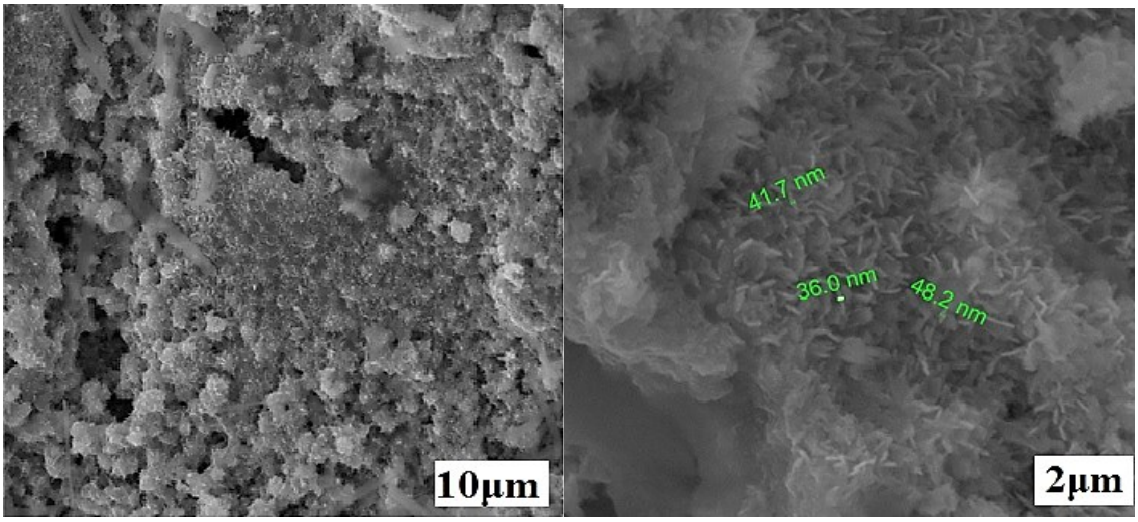


Рис. 1 Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные с помощью ЭСМ различного разрешения.

Исследования, проведённые методом электронно-сканирующей микроскопии (рис.2) подтвердили наличие наноразмерных частиц в структуре материала как в виде отдельных кластеров наночастиц оксида цинка. С возрастанием концентрации наночастиц оксида цинка на поверхности обработанной ткани количество адсорбированных наночастиц возрастает. Распределение частиц на поверхности не являлось равномерным.

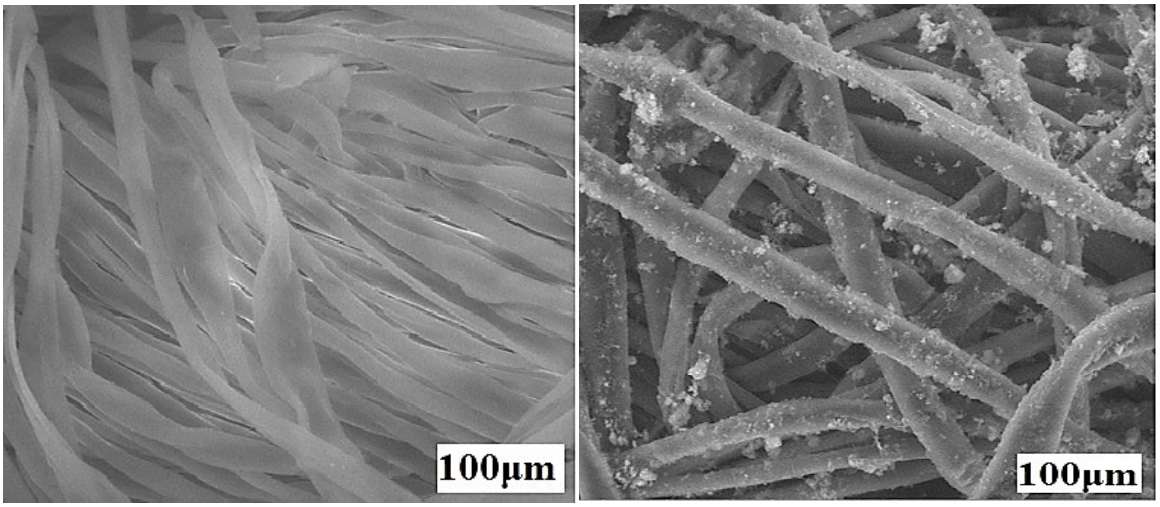


Рис. 2 Электронно-микроскопические снимки хлопчатобумажной ткани (а) обработанных огнезащитной композицией и наночастицами оксида цинка (б).

Согласно электронно-сканирующей микроскопии и проведенному энергодисперсионному микроанализу (табл.1) чистая хлопковая ткань содержит C - 64.69% O – 35.31%. После модификации на поверхности обработанной ткани образуются частицы: Na -12.76%, Si- 1.81%, P – 1.59%, S - 0.35%, Zn – 3.21% которые распределены достаточно неравномерно. Показано, что с повышением концентрации антипирена в модифицируюшем составе в обработанных образцах содержание фосфора и наночастиц оксида цинка возрастает до 2.05% и 4.32.% соответственно.

Таблица 1. Средний элементный состав необработанных и модифицированных хлопчатобумажных тканей, полученных на основе результатов энергодисперсионного микроанализа

№	Антипирен	Массовая доля, %						
		C	O	Na	Si	P	S	Zn
Контроль		64,69	35,31					
1	20	45,31	34,83	12,76	1,81	1,59	0,35	3,21
2	30	42,92	34,57	13,77	2,13	1,93	0,19	4,34
3	40	44,61	34,41	13,18	1,25	2,05	0,18	4,32

Обработанные огнезащитным составом образцы по сравнению с исходной тканью обладают показателями огнезащитных свойств. Необработанная ткань размером 220х170 мм при испытании на воспламеняемость при времени зажигания 15 с полностью сгорает за 60 секунд. У образцов, обработанных огнезащитным составом, так же размером 220х170 мм при времени зажигания 15 с время тления практически сводится к 0 при температуре обработки 75^{o}C. Антимикробное действие ткани оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами ткани. Установлено, что обработанная хлопчатобумажная ткань подобранным составом придает антимикробные свойства, улучшает физико-механические характеристики.

Разработан состав на основе водного раствора силиката натрия, гипофосфита натрия, тиомочевины и наночастиц цинка для придания целлюлозным материалам огнезащитных и антибактериальных свойств. Определены оптимальные условия обработки тканей. Исследовано влияние концентрации рабочего раствора, температуры пропитки и термофиксации на огнезащитные и антибактериальные свойства ткани. Показано, что обработка целлюлозных материалов предлагаемым составом улучшают огнезащитные и антибактериальные свойства.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Vasiljevic J., Zorko M. et al. Structural optimisation of a multifunctional water- and oil-repellent, antibacterial, and flame-retardant sol–gel coating on cellulose fibres // Cellulose, 2017, V. 24. P.1511–1528.
2. Basak S., Samanta K.K. Flame retardant and antimicrobial jute textile using sodium metasilicate nonahydrate //Pol. J. Chem. Tech., 2014, V. 16. № 2. P. 106-113.
3. Zhang D., Williams B.L. Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-gel and self-assembly techniques// Journal of Colloid and Interface Science, 2017, V. 505. P. 892-899.
4. Attia N. F., Morsy M.S. Facile synthesis of novel nanocomposite as antibacterial and flame retardant material for textile fabrics // Materials Chemistry and Physics, 2016, V. 180. P. 364-372.
5. Liu X., Zhang Q., Cheng B., Ren Y., Zhang Y., Ding C. Durable flame retardant cellulosic fibers modified with novel, facile and efficient phytic acid-based finishing agent// Cellulose, 2018, 25. P. 799–811.
6. Przybylak M., Maciejewski H., Dutkiewicz A. et al. Multifunctional, strongly hydrophobic and flame-retarded cotton fabrics modified with flame retardant agents and silicon compounds // Polymer Degradation and Stability, 2016, 128. P. 55 – 64.
7. Taussarova B. R., Abilkasova S. O. Flame-retardant modification of cellulose materials by n- and p-containing composites.// Fibre Chemistry, 2017, V. 49, No. 4. P.242-245.
8. Alongi J., Colleoni C., Giuseppe Rosace G., Giulio Malucelli G. Sol-gel derived architectures for enhancing cotton flame retardancy: Effect of pure and phosphorus-doped silica phases. //Polymer Degradation and Stability, 2014, V.99. P. 92-98.
9. Arputharaj A., Nadanathangam V.. Shukla S.R. A simple and efficient protocol to develop durable multifunctional property to cellulosic materials using in situ generated nano-ZnO //Cellulose, 2017, V. 24. P. 3399–3410.
10. Singh V. P. et al. Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites// Construction and Building Materials, 2018, V. 158. P. 285–294.
11. Ali A., Ambreen S., Maqbool Q. et al. Zinc impregnated cellulose nanocomposites: Synthesis, characterization and applications.// Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, V.98. P.174-182.
12. 12.Shankar S., Oun A.A., Rhim J.W. Preparation of antimicrobial hybrid nano-materials using regenerated cellulose and metallic nanoparticles // International Journal of Biological Macromolecules, 2018, V.107. P.17-27.
13. Rena Y., Zhang Y., Gu Y., Zeng Q. Flame retardant polyacrylonitrile fabrics prepared by organic-inorganic hybrid silica coating via sol-gel technique // Progress in Organic Coatings, 2017, V.112. P. 225–233.
14. Alongi, J., Colleoni G., M., Rosace G. Malucelli, G. Sol-gel derived architectures for enhancing cotton flame retardancy: Effect of pure and phosphorus-doped silica phases // Polymer Degradation and Stability, 2014, V. 99. P. 92-98.
15. Zhang D. et al. Flame retardant and hydrophobic coatings on cotton fabrics via sol-geland self-assembly techniques// Journal of Colloid and Interface Science, 2017, V. 505. P. 892–899.

ОБ ОЦЕНКЕ КОРРЕКТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ В ФИЗИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ
ON THE ESTIMATION OF THE CORRECTNESS OF MATHEMATICAL MODELS IN PHYSICAL MATERIALS SCIENCE

Туртин Д.В.[1], Поляков А.Н.[2], Серегина Е.В.[3], Степович М.А.[2]

Turtin D.V., Polyakov A.N.,Seregina E.V., Stepovich M.A.

[1] Россия, Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Ивановский филиал, turtin@mail.ru

[2] Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, andrei-polyakov@mail.ru

[1] Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Калужский филиал, evfs@yandex.ru

При математическом описании любых явлений и процессов необходимо решить ряд математических задач, наиболее важными из которых являются следующие: установление существования решения, доказательство единственности решения, обоснование непрерывной зависимости решения от данных задачи (начальных и граничных данных, свободного члена, коэффициентов операторного уравнения) – задачи, удовлетворяющие этим требованиям, называются корректно поставленными. При этом при моделировании изучаемых сред и последующем анализе разработанных моделей приходится учитывать особенности рассматриваемых явлений (физических, химических и т.п.), что весьма затруднительно для специалистов в области математики, равно как для специалистов в конкретной области науки (физиков, химиков и др.) затруднительно проведение математически корректного анализа разработанных математических моделей. Так, практически полностью отсутствует математически корректный качественный анализ явлений тепломассопереноса, возбуждаемых в различных конденсированных средах широким или сфокусированным киловольтным электронным пучком (электронным зондом), хотя именно эти пучки широко используются для диагностики локальных параметров различных материалов и структур, без чего проведение фундаментальных исследований в области технологий, в том числе нанотехнологий новых материалов, практически невозможно. А для катодолюминесценции (КЛ), одного из наиболее информативных методов исследований материалов и структур полупроводниковой оптоэлектроники, такие исследования не проводились вовсе, за весьма небольшим исключением – см., например, [1, 2]. Отсутствие математически корректных моделей во многих случаях не позволяет решить, а нередко даже сформулировать, обратную задачу идентификации параметров исследуемых объектов.

В настоящей работе рассмотрена математическая модель КЛ однородных прямозонных полупроводниковых материалов для случая линейной рекомбинации ННЗ и возбуждении КЛ излучения широким пучком электронов. Проведена оценка корректности прямой задачи: установление существования решения; доказательство единственности решения; обоснование непрерывной зависимости решения от данных задачи (начальных и граничных данных, свободного члена, коэффициентов операторного уравнения). Проведено сравнения результатов расчётов с использованием рассматриваемой модели КЛ с результатами экспериментов.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00515), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Поляков А.Н., Степович М.А., Туртин Д.В. Математическое моделирование катодолюминесценции экситонов, генерированных узким электронным пучком в полупроводниковом материале // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80, № 12. – С. 1629-1633.
2. Polyakov A.N., Smirnova A.N., Stepovich M.A., and Turtin D.V. Mathematical Model of Qualitative Properties of Exciton Diffusion Generated by Electron Probe in a Homogeneous Semiconductor Material // Lobachevskii Journal of Mathematics, 2018, vol. 39. No. 2. P. 259–262.

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ NA_xCOO_2
EVOLUTION OF CHEMICAL COMPOSITION OF ELECTRODE MATERIAL BASED ON NA_xCOO_2

Фатыхов Р.Р.[1], Хантимеров С.М.[1], Сулейманов Н.М.[1, 2], Шустов В.А.[1]
Fatykhov R.R.[1], Khantimerov S.M.[1], Suleimanov N.M.[1, 2], Shustov V.A.[1]
[1] Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского обособленное структурное подразделение ФГБУН «ФИЦ «КазНЦ РАН», nice.fatyhov@mail.ru
[2] Россия, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», nail.suleimanov@mail.ru

Портативные накопители энергии, например литий-ионные аккумуляторы, благодаря своим компактным размерам и высокой плотности энергии, широко используются в различных современных электронных устройствах. Характеристики аккумуляторов, такие как циклирумость, скорость заряд/разряда, определяются в основном свойствами электродных материалов. Циклируемость (или количество циклов заряда/разряда) аккумулятора зависит от устойчивости электродных материалов к действию химически-активного электролита, а также от устойчивости их структуры к процессам интеркаляции и деинтеркаляции ионов – носителей заряда. Скорость заряда/разряда определяется подвижностью ионов в структуре электродного материала. В последние десятилетия ведется поиск все новых электродных материалов на основе оксидов щелочных и переходных металлов для достижения улучшенных электрохимических характеристик таких аккумуляторов. Одним из перспективных материалов является кобальтит натрия Na_xCoO_2. Окислительно-восстановительный потенциал натрия (–2.71 В) близок к литию (–3.04 В), что позволяет рассматривать его в качестве альтернативы традиционно используемого Li_xCoO_2 [1]. Известно, что определяющим для магнитных [2], электронных [3] свойств и проводимости [4] соединения является уровень содержания натрия в Na_xCoO_2, т.е. значение коэффициента x.

Целью работы является изучение влияния на содержание натрия длительной экспозиции данного электродного материала при нормальных условиях температуры, влажности и давления.

Образцы Na_xCoO_2 разного отклонения от стехиометрии *x* (0,53; 0,58; 0,75; 0,79) были получены твердофазным методом, путем смешивания в соответствующих пропорциях Co_3O_4, Na_2CO_3, и нагрева в интервале температур 400–800 К. Образцы Na_xCoO_2 исследовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, электронного парамагнитного резонанса. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа, обработка спектров проводилась с использованием программы Maud [5].

На рисунке 1 приведена микрофотография образца $Na_{0.79}CoO_2$.

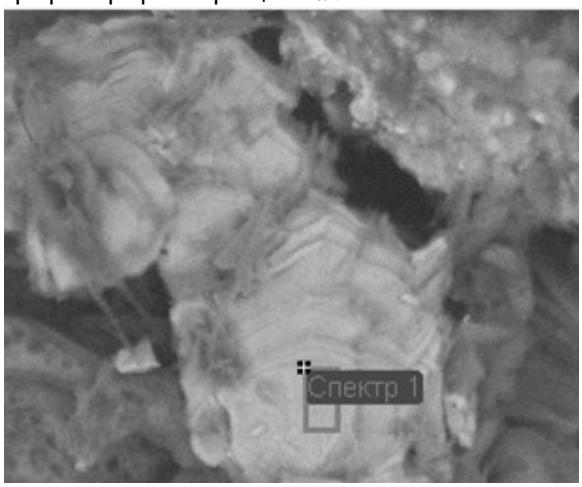


Рис.1 СЭМ - изображение образца $Na_{0.79}CoO_2$.

Проведенный через 12 месяцев энергодисперсионный анализ выделенных участков (рис. 1) показал, что в данных участках отношение Na/Co почти 2 раза отличается от исходного значения x и составляет 0.45-0.46. На

рис. 2 представлен фрагмент рентгенограммы, соответствующий рефлексу 002 образца $Na_{0.79}CoO_2$. Видно, что происходит смещение положения пика от 16.16° к 15.70°, которое свидетельствует об увеличении параметра ячейки *c*. Известно, что увеличение параметра ячейки *c* показывает уменьшение содержания натрия в $Na_{0.79}CoO_2$ [6].

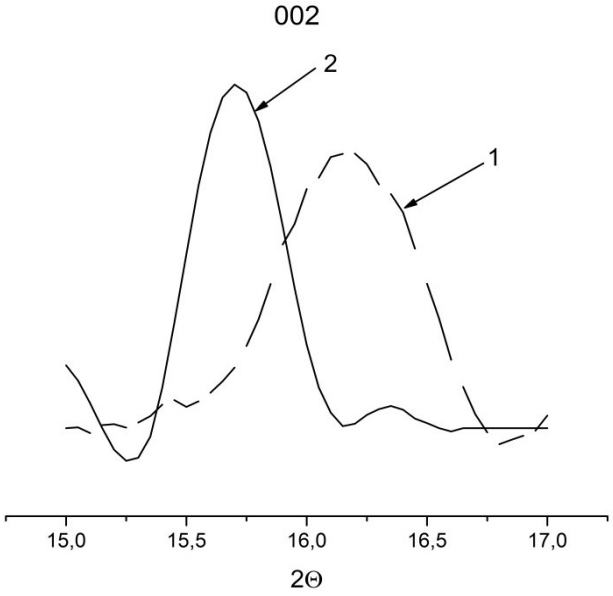


Рис.2 Участок рентгенограммы рефлекса, соответствующий [002], где 1 – исходный образец $Na_{0.79}CoO_2$; 2 – после хранения в нормальных условиях в течение 12 месяцев.

По результатам проведенного фазового анализа образца $Na_{0.79}CoO_2$ в программе Maud, обнаружено, что в данном образце содержание фазы Na_xCoO_2 составляет 0.081%, а 0.918% составляет гидроксид натрия (NaOH).

Таким образом, показано, что происходит эволюция состава образца $Na_{0.79}CoO_2$, которая связана с выходом ионов натрия из межслойного пространства кобальтита в результате диффузии и взаимодействия с содержащимися в атмосфернром воздухе парами воды и оксида углерода с образованием гидроксида натрия (NaOH) и карбоната натрия (Na_2CO_3), тем самым оказывая влияние на электрохимические свойства данного электродного материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
2. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of γ-NaxCoO2 (0.70≤x≤0.84) [Text] / S. Hiroya, T. Satoshi, T. Naohito, T.-M. Eiji // J. Phys. Soc. Jpn. – 2004. – Vol.73. – P. 2081-2084.
3. Precise Control of Band Filling in NaxCoO2 [Text] / Y. Daisuke, M. Yuji, O.Yoshihiko et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2007. – Vol.76. – P. 063705.
4. Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of NaxCo2O4 by controlling Na nonstoichiometry [Text] / T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda et al. // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol.79. – P. 1480-1482.
5. Rietveld texture analysis from diffraction images / L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia et al. // Z. Kristallogr., Suppl. – 2007. – Vol.26. – P. 125-130.
6. Role of Doping and Dimensionality in the Superconductivity Na_xCoO_2 / M. Bañobre-López, F. Rivadulla, R. Caudillo et al. // Chem. Mater. – 2005. – Vol.17. – P. 1965-1968.

АНТИ- И ПРООКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ - БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ
ANTI- AND PROOXIDANT PROPERTIES OF PLATINUM NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

Филиппов А.Г.
Filippov A.G.
Россия, ФГБНУ «Научно-исследовательский институт общей патологии и патофизиологии», ALGF@yandex.ru

В патогенезе воспалительных, нейродегенеративных заболеваний, реперфузионных поражений тканей существенную роль играет дизрегуляция редокс-баланса, сопровождающаяся избыточной продукцией активных форм кислорода (АФК). Уменьшить повреждение тканей, индуцируемое АФК, способны каталитические антиоксиданты, обладающие действием подобным супероксиддисмутазе, каталазе, пероксидазе. Наночастицы платины (НЧPt) рассматриваются как перспективный каталитический антиоксидант. Среди широкого спектра реакций, катализируемых НЧPt в условиях близким к физиологическим, наибольший интерес с биомедицинской точки зрения вызывают окислительно-восстановительные процессы с участием кислорода, в которых НЧPt могут проявлять, как антиоксидантное действие за счет хорошо известной каталазоподобной активности металлической Pt, т. е. способности катализировать разложение пероксида водорода, так и прооксидантный эффект за счет способности металлической Pt ускорять реакции окисления кислородом.

С целью изучения каталитической активности водных растворов НЧPt в условиях близких к физиологическим и на культуре эндотелиальных клеток EA.hy926 были получены препараты НЧPt среднего размера 3 нм стабилизированные поливинилпирролидоном посредством восстановления водного раствора гексахлороплатината (IV) водорода борогидридом натрия с последующей очисткой путем осаждения наночастиц ультрацентрифугированием (140 000 g / 35 мин) и ресуспензированием в фосфатно-солевом буфере (PBS). Такие препараты пригодны для изучения биоэффектов НЧPt, т. к. устойчивы в солевой среде и не содержат примеси реакционной смеси. Размер частиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе LEO 912 AB OMEGA.

Водные дисперсии НЧPt в PBS с концентрацией (c(Pt)) равной 12 мг/л показали каталазоподобную активность, при этом величина начальной скорости реакции (V_o) разложения пероксида водорода, определенная по падению оптической плотности при 240 нм, составила 5 мкмоль/л*с, начальная концентрация пероксида водорода ($c_0(H_2O_2)$) составляла 2,5 мМ. Растворы НЧPt проявили оксидазоподобную каталитическую активность к реакции автоокисления (окисление растворенным кислородом воздуха) растворов дофамина, серотонина, адреналина, которые изучали по росту интенсивности поглощения в полосе 500 - 700 нм, так НЧPt (c(Pt) = 12 мг/л) увеличивали V_o автоокисления серотонина (c_0(серотонина) = 1 мМ) в 43 раза. Также НЧPt (c(Pt) = 12 мг/л) катализировали автоокисление растворов аскорбиновой кислоты с V_o = 0,2 мкмоль/л*с (c_0(аск. к-ты) = 60 мкМ), определенной по падению оптической плотности при 265 нм, что в 30 раз больше, чем без НЧPt. Все описанные эксперименты проводились при 26 °C в растворе PBS (pH = 7,4). Также дисперсии НЧPt (c(Pt) = 12 мг/л) ускоряли автоокисление растворов тиольных антиоксидантов при 19 °C в растворе PBS (pH = 7,4): дитиотрейитола с V_o = 0,02 мкмоль/л*с (c_0(ДТТ) = 45 мкМ) и цистеина с V_o = 0,015 мкмоль/л*с (c_0(Cys) = 45 мкМ), что в семь раз выше, чем без НЧPt, при этом содержание свободных SH-групп определяли по методу Эллмана.

Однако преинкубация растворов НЧPt с раствором альбумина в PBS с конечной концентрацией белка 70 мг/мл, отвечающей содержанию общего белка в плазме крови, ингибировала каталитическую активность НЧPt, например, скорость окисления серотонина падала в 5 раз.

Вероятно, именно с этим связано отсутствие протекторного действия НЧPt в концентрации до 19 мг/л (0,1 мМ) от токсического действия пероксида водорода на эндотелиальные клетки линии EA.hy926. В этих экспериментах стандартно культивируемые клетки преинкубировали с НЧPt в течение 15 мин или 2 ч, или 24 ч, далее вносили пероксид водорода до концентрации 0,5 мМ, далее сутки инкубировали и определяли

выживаемость по митохондриальной активности по стандартному протоколу МТТ-теста. При этом в контроле на выживаемость клеток, определяемую в МТТ-тесте, НЧPt в концентрации до 0,1 мМ влияние не оказывали. Индукции апоптоза и некроза, определяемых методом проточной цитофлуориметрии с использованием FITC-меченного аннексина V и пропидий йодида, при воздействии НЧPt в концентрации до 0,1 мМ так же не наблюдалось. Таким образом НЧPt не токсичны для эндотелиоцитов в культуре.

В итоге можно сказать, что НЧPt обладают ярко выраженными анти- и прооксидантными свойствами, которые могут терять свою значимость в биосистемах, вследствие ингибирования каталитических свойств НЧPt белками плазмы. Тем не менее в ряде зарубежных публикаций показана возможность проявления антиоксидантных свойств НЧPt в биосистемах, главным образом in vivo, и предполагается использование НЧPt в терапии патологий сопровождающихся окислительным стрессом. Однако наличие у НЧPt прооксидантных свойств по отношению к нейромедиаторам, тиольным антиоксидантам, аскорбиновой кислоте делает терапию НЧPt «обоюдоострым оружием».

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КИНЕТИКА АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ NAOH И KOH
COMPARATIVE KINETICS OF ANODIZING ALUMINUM IN SOLUTIONS OF NAOH AND KOH

Филяк М.М.,. Каныгина О.Н., Найда В.В.
Ph.D. Filyak M.M., D. Kanygina O.N., Naida V.V.
Россия, Оренбургский государственный университет, ronymakarony@mail.ru

Интерес исследователей к созданию наноразмерных материалов является прямым следствием современной тенденции к миниатюризации микро- и наноэлектронных устройств. Такие упорядоченные структуры как наноточки, нанопоры, нанотрубки и массивы нанонитей представляют практический и научный интерес как для понимания фундаментальных электрических, магнитных, оптических, тепловых и механических свойств материалов, имеющих нанометровые размеры, так и с точки зрения создания на их основе приборов с принципиально новыми физическими свойствами [1].

В последнее время в качестве матрицы для получения наноструктурированных материалов широко применяется пористый анодный оксид алюминия. Оксидные пленки алюминия находят широкое применение в качестве диэлектрических материалов в приборостроении. Разработана и продолжает совершенствоваться электрохимическая технология создания алюминиевых подложек. Анодированные алюминиевые основания могут быть использованы для изготовления гибридных микросхем и многокристальных модулей по любой из известных тонкопленочных и толстопленочных технологий. Такие основания используются в технологии создания многоуровневых систем межсоединений и позволяют создавать подложки со встроенными в их объем пассивными тонкопленочными элементами, резисторами и конденсаторами [2, 3].

На поверхности алюминия при анодировании в растворах электролитов растет оксидная пленка двух типов: прилежащая к металлу тонкая сплошная пленка барьерного типа и внешняя пористая пленка.

Традиционными электролитами, анодирование в которых приводит к формированию пленок с регулярной пористой структурой, являются водные растворы кислот (серной, щавелевой и ортофосфорной), частично растворяющие анодный оксид.

В настоящее время известен ряд работ, описывающих получение пористых пленок в щелочных электролитах [4]–[6]. В работе [4] сообщалось о получении анодных оксидов в растворах NaOH, проводились исследования их оптических и химических свойств. Авторы делают вывод, что анодные оксиды алюминия, полученные в щелочных электролитах, не уступают по изученным характеристикам пленкам из традиционных

кислотных электролитов. В работе [5] сообщается о получении нанопористой пленки оксида алюминия в щелочном электролите при комнатной температуре.

Щелочные электролиты имеют ряд положительных преимуществ. Они менее токсичны, чем кислотные электролиты, тем более что концентрации щелочных электролитов, при которых происходит образование пористых пленок, существенно меньше, чем кислотных. Анодные пленки, полученные в щелочных электролитах, не содержат структурных анионов и, предположительно, должны иметь иные электрофизические свойства. Кроме того, такие пленки позволяют вводить в их состав необходимые анионы и, соответственно, широко варьировать свойства анодного оксида алюминия.

В работе [7] изучены закономерности формирования анодного оксида алюминия в щелочном электролите на основе гидроксида натрия. Выявлены особенности процесса электрохимического окисления алюминия в сравнении с кислотными электролитами. Установлена связь морфологии анодной пленки с режимами анодирования.

Целью данной работы является исследование закономерностей процесса анодного окисления алюминия в щелочных растворах на основе гидроксида калия в сравнении с гидроксидом натрия.

Образцы для анодирования изготавливали из алюминия листового с содержанием чистого алюминия не менее 97%. Рабочие электроды готовили в виде пластин толщиной 1,5 мм и рабочей поверхностью 30 мм х 15 мм. Перед анодированием проводили механическое шлифование, полирование, обезжиривание, химическое полирование и отмывка образцов. Анодное окисление алюминия осуществляли в двухэлектродной электрохимической ячейке в электролитах на основе гидроксида натрия и гидроксида калия. Вспомогательным электродом служила пластина из свинца.

Как показывают литературные источники, при анодировании в электролитах в потенциостатическом режиме на протяжении всего процесса наблюдается непрерывное изменение плотности тока. [4-6].

В первый момент происходит уменьшение плотности тока (образование пленки барьерного типа), далее плотность тока начинает возрастать (формируется пористая структура пленки), в зоне постоянства плотности тока такая структура сохраняется (толщина пористой части пленки растет).

Ранее было показано [7], что аналогичные зависимости можно наблюдать и при анодировании в электролитах на основе NaOH. Чтобы установить закономерности процесса анодного окисления алюминия в растворах на основе гидроксида калия в сравнении с гидроксидом натрия, провели серию процессов в растворах NaOH и KOH с концентрацией электролита 0,1 М при напряжении 30 В. Время анодирования составило 120 минут. В течение всего процесса анодирования снимали зависимости силы тока от времени (хроноамперограммы).

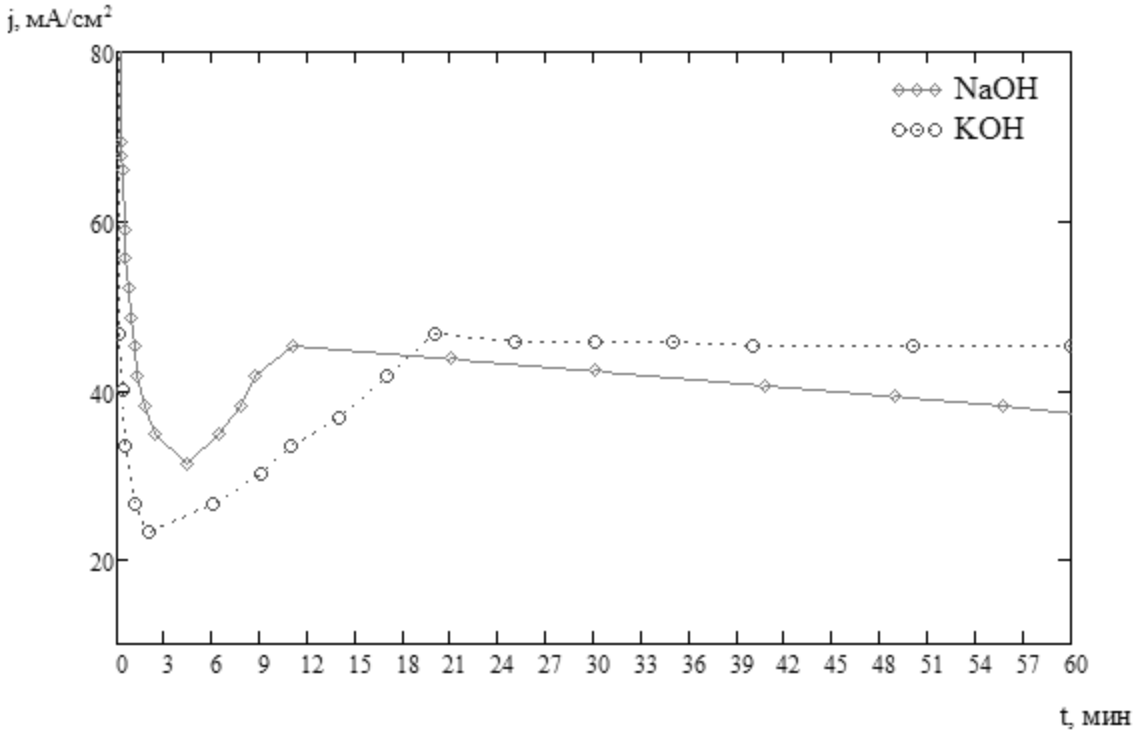


Рис.1 Хроноамперограммы образцов, анодированных в 0,1 М растворах NaOH и KOH при напряжении 30 В.

На рис.1 показаны экспериментально полученные зависимости плотности тока от времени для двух электролитов.

Наличие точки минимума на зависимости плотности тока от времени j(t) и последующий рост плотности тока свидетельствуют о том, что, как в растворе NaOH, так и в растворе KOH, формируется пленка пористого типа.

При этом очевидны следующие особенности: время t_{min}, при котором ток достигает минимального значения при постоянном напряжении, и которое соответствует началу формирования пор для потенциостатического режима, для KOH составляет 2 минуты, для NaOH – 4 минуты. Это свидетельствует о том, что в электролите на основе KOH скорость электрохимического окисления больше, чем на основе NaOH.

Время выхода на стационарный режим в растворе NaOH составляет 11 минут после начала анодирования, а в растворе KOH это время составило 20 минут. Объяснить это можно, по-видимому, тем, что скорость растворения анодного оксида алюминия под действием поля в растворе NaOH выше, чем в KOH.

Установленные кинетические особенности процесса анодирования в щелочных электролитах могут послужить основой для дальнейшего изучения механизмов самоупорядочения и формирования регулярной пористой структуры анодных оксидов алюминия.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Филяк, М.М. Особенности формирования анодного оксида алюминия в щелочных электролитах /М.М.Филяк, О.Н.Каныгина // Вестник ОГУ. – 2013. - том 150. - N 1. - С.154-159.
2. Mozalev, A. Anodic process for forming nanostructured metal-oxide coatings for large-value precise microfilm resistor fabrication / A.Mozalev, A.Surganov, S.Magaino // Electrochim. Acta. – 1999. – v. 44. – P. 3891–3898.
3. Сокол, В.А. Многокристальные модули на анодированной алюминиевой подложке / В.А.Сокол, А.И.Воробьев // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 2002. – N 2. – С.40 – 45.

4. Вихарев, А.В. Характеристика некоторых функциональных свойств анодных оксидов алюминия / А.В.Вихарев, А.А.Вихарев // Ползуновский Вестник. – 2008. – N 3. – С. 248–250.
5. Araoyinbo, A.O. Novel Process to Produce Nano Porous Aluminum Oxide Using Alkaline Sodium Phosphate Electrolyte / A.O. Araoyinbo [et al.] // Azian Journal of Materials Science. – 2010. – N 2. – P. 63–68.
6. Moon, Sung-Mo The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminum in alkaline solution / Sung-Mo Moon, Su-Il Pyun // Electrochimica Acta. – 1999. – N 44. – P. 2445–2454.
7. Филяк, М.М. Кинетические закономерности электрохимического окисления алюминия в электролитах на основе гидроксида натрия / М.М.Филяк, О.Н.Каныгина // Физика и химия обработки материалов. – 2015. - N5. - С.54-59.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

ELECTROCHEMICAL METHOD OF PRODUCTION AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF HIGH-DISPERSED OXIDE SYSTEMS

Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф
Khairullina A.I., Petrova E.V., Dresvyannikov A.F.
Казань, Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, alina17xaj@mail.ru

Аннотация: Приведены результаты исследования морфологии и фазового состава прекурсоров высокодисперсной алюмооксидной системы, полученных в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с растворимым анодом с введением ионов Zr(IV) и Mg(II) в электролит. Установлено, что в процессе синтеза тройной оксидной системы Al_2O_3-ZrO_2-MgO формируется шпинель Al_2MgO_4, увеличение содержания которой приводит к стабилизации тетрагональной фазы t-ZrO_2 вплоть до температуры 1600 °С.

Abstract: The results of a study of the morphology and phase composition of precursors of a highly dispersed alumina system obtained in a coaxial membrane-free diaphragm cell with a soluble anode and the introduction of Zr (IV) and Mg (II) ions during the synthesis are presented. It is established that during the synthesis of the Al_2O_3-ZrO_2-MgO triple oxide system an Al_2MgO_4 spinel is formed which increases the content of which leads to stabilization of the tetragonal phase of t-ZrO_2 up to a temperature of 1600 ° C.

В основе некоторых образцов современной технической керамики лежат оксидные системы Al_2O_3-ZrO_2. Как следует из результатов многочисленных исследований [1-2], для повышения физико-механических свойств керамики, важна стабилизация тетрагональной фазы оксида циркония, придающей материалу повышенные механические свойства. Размер зерен алюмоциркониевой оксидной системы может быть снижен за счет введения модифицирующих добавок, например MgO, способствующих увеличению дефектов и вакансий, вызывающих ускорение спекания за счет опережающего роста пор по сравнению с процессами роста кристаллитов.

Подобные оксидные системы традиционно получают золь-гель методом, соосаждением из растворов соединений или механическим смешением [2]. К недостаткам этих методов можно отнести недостаточную воспроизводимость физико-химических свойств.

Перспективным подходом является непрямой электрохимический синтез, сочетающий простоту, доступность и экологическую безопасность. Электрохимические методы позволяют осуществлять разнообразные реакции в растворах, например, электрогенерирование ионов металлов с последующим их гидролизом и образованием ультрадисперсных предшественников или без участия материала электродов в окислительно-восстановительных процессах [3-4].

Поэтому целью работы является является выявление условий получения низкоагломерированной дисперсной композиционной системы на основе оксида алюминия и возможности ее модифицирования ионами циркония и магния в процессе электролиза. Основой предлагаемого подхода является процесс анодного растворения алюминия и введение предшественника оксида второго металла в электролит непосредственно в процессе осаждения.

Синтез оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, где катодом служит стержень из стали Х18Н10Т, а анодом – алюминиевый цилиндр большего размера (алюминий марки А7, чистота не ниже 99,7 %). После окончания процесса осадок подвергали старению в маточном растворе. Далее его отфильтровывали и промывали бидистиллятом до нейтральной реакции.

При получении высокодисперсных предшественников тройных оксидных систем в качестве электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0,5 моль/л; при этом цирконий (IV) вводили в электролит в виде раствора $Zr(NO_3)_4$ с концентрацией 0,5 моль/л (табл. 1). Содержание ионов магния в электролите регулировали посредством введение хлорида магния с концентрацией 0,05-0,2 моль/л (табл. 1).

Таблица 1. Состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды (по результатам рентгенофлуоресцентного анализа).

№	ω (Al_2O_3), % масс.	ω (ZrO_2), % масс.	ω (MgO), % масс.
1	95	5	-
2	88	9	3
3	88	8	4
4	87	6	6

Исследование свойств, полученных образцов с помощью электронной микроскопии, выявило, зависимость морфологии и размеров частиц от режима получения. По данным сканирующей электронной микроскопии частицы алюмоциркониевой оксидной системы имеют форму близкую к сферической. Частицы смешанных оксидов алюминия, магния и циркония (Al_2O_3-ZrO_2-MgO) характеризуются пластинчатой формой с закругленными углами. Средний размер частиц при этом находится в пределах 20-80 нм.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы представлены фазами гиббсита, байерита и сложного гидроксида на основе Al и Mg. После термообработки образцов при 1100 °С на дифрактограмме наблюдаются четко выраженные рефлексы t-ZrO_2 и шпинели Al_2MgO_4 [в случае образцов, модифицированных оксидом магния] (рис. 1-2).

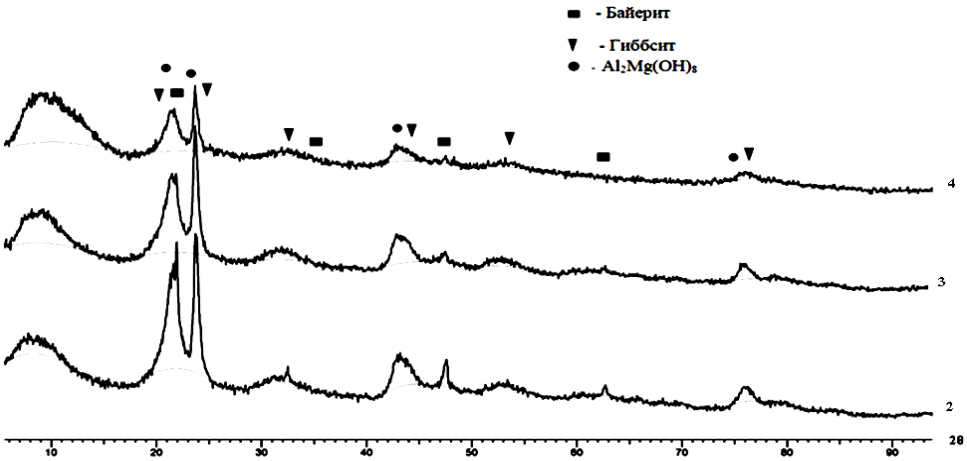


Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, высушенных при 80 °С (номера на рисунке соответствуют номерам образцов в табл. 1).

Рентгенофлуоресцентный анализ полученных гидроксидов демонстрирует наличие ZrO_2 в осадке, при этом отсутствие рефлексов фазы гидроксидов циркония и вид дифрактограммы указывает на аморфизованную

составляющую гидроксидной системы (рис.1), в которой и находится цирконий-содержащее гидроксидное соединение.

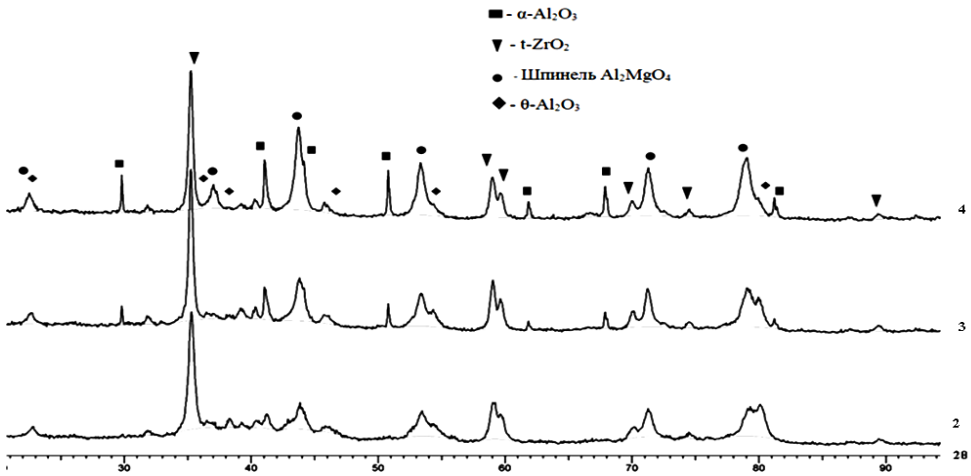


Рис. 2 Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, после термического воздействия при температуре 1100 °С (номера на рисунке соответствуют номерам образцов в табл. 1).

При введении небольшого количества Mg (II) (до 2 % масс.) (табл. 1) существенно увеличивается количество алюмомагнезиальной шпинели Al_2MgO_4, а также выход тетрагональной фазы t-ZrO_2. Последнее подтверждается ростом интенсивности рефлекса фазы диоксида циркония на дифрактограмме (рис. 2).

Таким образом, экспериментально установлена возможность управления размером и фазовым составом оксидных систем в процессе синтеза их предшественников путем осуществления электролиза в коаксиальном электрохимическом реакторе с существенно различающимися по площадям электродами и растворимым алюминиевым анодом в условиях гальваностатической поляризации. Введение в электролит ионов магния позволяет получить предшественники оксидных систем, образующих с оксидом алюминия метастабильные соединения, с размерами частиц до 100 нм. Установлено, что в процессе термообработки синтезированных прекурсоров оксидных систем протекают сложные фазовые превращения, которые, в конечном итоге, приводят к образованию шпинели Al_2MgO_4 и стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония t-ZrO_2.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета по гранту Российского научного фонда (проект № 17-13-01274)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhang P., Gao L., Peng H., Ren X., Zhang D. Crystallization Behavior and Performance of MgO-Al_2O_3-SiO_2 Glass-Ceramics by Sintering // Advanced Material Research. 2010. V. 92. P. 65–71.
2. S. Gallego, J.I. Beltrán, J. Cerdá, M.C. Muñoz. Magnetism and half-metallicity at the O surfaces of ceramic oxides // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. T.17. №43. P.451-457.
3. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. 52 с.
4. Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Vinokurov A.V. Morphology and physicochemical properties of nanosized particles of electrochemically obtained manganese oxide // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2013. Vol.87. No. 3. P. 727 - 732.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК СИСТЕМЫ BST, ЛЕГИРОВАННОЙ ЛАНТАНОМ

CRYSTALLINE STRUCTURE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF OF BST SYSTEM CERAMICS DOPED WITH LANTHANUM

Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.
Khasbulatov S.V., Pavelko A.A., Shilkina L.A., Reznichenko L.A.
Россия, Южный федеральный университет, aapavelko@sfedu.ru

В правительственных документах [1-3] отмечается, что в ближайшие 10 – 15 лет приоритетами научно-технологического развития РФ будут являться те направления, которые позволят получить научные и научно-технические результаты и создать технологии, являющиеся основой инновационного развития внутреннего рынка продуктов и услуг, устойчивого положения страны на внешнем рынке, а также обеспечат переход к цифровым, интеллектуальным производственным технологиям, новым материалам и способам их конструирования, к созданию систем хранения, обработки, передачи и надёжной защиты информационных массивов, так называемых, больших объёмов данных, и искусственного интеллекта, к экологичным доступным технологиям и ресурсосберегающей энергетике. Одним из основных инструментов достижения вышесказанного является национальная технологическая инициатива – долгосрочная комплексная программа по созданию условий для прорывного развития России. Среди таких материалов большими перспективами обладают твердые растворы (ТР) на основе бинарной системы $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BST), используемые в радиоэлектронике (фазовращатели, линии задержки, резонаторы, фильтры) [4] и в ускорительных кильватерных структурах с диэлектрическим заполнением [5]. Но, несмотря на стремительную динамику публикационной активности последних лет, касающейся названных сред, практически отсутствуют систематические детальные исследования, посвящённые установлению корреляционных связей состав – термодинамическая предыстория (условия приготовления) – кристаллическая структура (фазовые диаграммы равновесий) – электрофизические свойства. В связи с этим представляется актуальным восполнение этого пробела в представляемой работе, что и стало её целью.

Объектами исследования выступили ТР состава $(1-x)(Ba_{0.95}La_{0.05})TiO_3-xSrTiO_3$, (x=0,20; 0,50; 0,80).

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 и АДП (Сока – излучение; Mn – фильтр; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследовали объемные и измельченные керамические объекты, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчёт структурных параметров проводился по стандартной методике [6]. Рентгеновскую плотность (ρрентг.) определяли по формуле: ρрентг.= 1.66×M/V, где M – вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных Δa= Δb= Δc= ±(0.002…0.004) Å; угловых Δα=3'; объема ΔV=±0.05Å^3 (ΔV/V×100%=0.07%).

Определение экспериментальной ($\rho_{эксп.}$) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан. Относительную плотность ($\rho_{отн.}$) рассчитывали по формуле ($\rho_{эксп.}$ / $\rho_{рентг.}$)×100%.

Низкотемпературные диэлектрические измерения проводили в температурном диапазоне (10…300) К на частотах (20…5×10^6) Гц, с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B. Образцы охлаждали с помощью гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого типа CCS-150, производства Cryogenics. Регулировку температуры осуществляли посредством температурного контроллера LakeShore 331, позволяющего удерживать заданную температуру с точностью ±0,01 К. При измерении образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался турбомолекулярным насосом Boc Edwadrs. Изучение диэлектрических спектров проводили также в температурном диапазоне (160…300) К на 16 частотах из

интервала (10^{-2}…2×10^{7}) Гц с помощью универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High - Resolution Dielectric Analyzer, оборудованного системой Novocontrol QUATRO cryosystem для низкотемпературных измерений. Высокотемпературные диэлектрические спектры исследовали на специальном стенде, сконструированном в НИИ физики ЮФУ, с использованием прецизионных LCR- метров Agilent 4980A, WayneKerr 6500B. Измерения проводили в интервале температур (300…900) К и в частотном диапазоне (20…10^{6}) Гц.

Рентгенофазовый анализ показал, что все ТР кристаллизуются в структуре типа перовскита, примеси отсутствуют. В ТР с x=0,20 произошел переход из тетрагональной симметрии, свойственной исходному ТР, в кубическую, ТР с x=0,50 и x=0,80 сохранили симметрию немодифицированных ТР. В таблице приведены параметры и объем ячейки, полуширины линий 111, 200 и плотности керамик исходных и модифицированных ТР.

Таблица 1. Параметры и объем ячейки, полуширины линий 111, 200 и плотности керамик исходных и модифицированных ТР (1-x)($Ba_{0.95}La_{0.05}$)TiO_3-x$SrTiO_3$, x=0.20, 0.50, 0.80.

Химическая формула	a, Å	V, Å	B, угл. град.		$\rho_{эксп}$, г/см^3	$\rho_{отн}$, %
			111	200		
$Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$	a=3.977(4) c=4.000(3)	63.28	0.23		5.44	92.31
$Ba_{076}La_{0.04}Sr_{0.20}TiO_3$	3.977(3)	62.92	0.18	0.24	5.68	96.36
$Ba_{0.50}Sr_{0.50}TiO_3$	3.955(7)	61.90	0.27	0.38	4.68	83.39
$Ba_{0.475}La_{0.025}Sr_{0.50}TiO_3$	3.950(2)	61.64	0.23	0.28	5.29	94.23
$Ba_{0.20}Sr_{0.80}TiO_3$	3.925(7)	60.50	0.22	0.27	4.53	85.34
$Ba_{019}La_{0.01}Sr_{0.80}TiO_3$	3.923(9)	60.42	0.21	0.25	5.19	97.61

Объем ячейки модифицированных ТР уменьшился в соответствии с замещением $La^{3+}\longrightarrow Ba^{2+}$, ионные радиусы которых при координационном числе 6 равны 1.04 и 1.38 Å, соответственно (по Белову-Бокию). Относительные плотности керамик всех ТР повысились, особенно ТР с x=0.50 и 0.80 – на 11 и 12 %, соответственно.

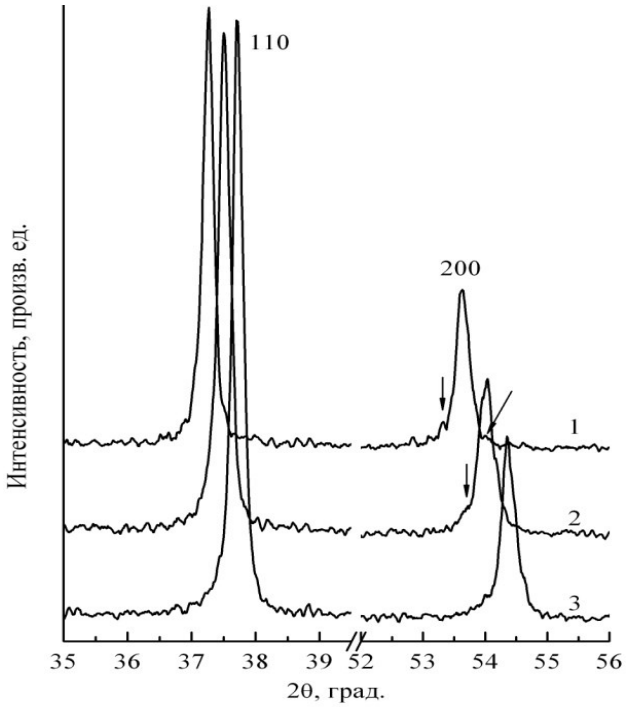


Рис.1 Рентгеновские линии 110 и 200 твердых растворов 0.80($Ba_{0.95}La_{0.05}$)TiO_3-0.20$SrTiO_3$ (1), 0.50($Ba_{0.95}La_{0.05}$)TiO_3-0.50$SrTiO_3$ (2), 0.20($Ba_{0.95}La_{0.05}$)TiO_3-0.80$SrTiO_3$ (3), стрелками отмечены диффузные максимумы-сателлиты линии и 200.

Полуширины рентгеновских линий модифицированных ТР уменьшились по сравнению с ними в исходных ТР. В ТР с x=0.20 и x= 0.80 уменьшение можно объяснить повышением химической однородности ТР. В ТР с x=0.50 полуширина линии 200 уменьшилась очень сильно либо вследствие перехода из псевдокубической фазы исходного ТР в кубическую при модифицировании, либо в результате сближения линий двух кубических фаз, образующихся в процессе спинодального распада ТР.

На рис. 1 представлены рентгеновские линии 110 и 200 модифицированных ТР. Линия 200 ТР с x=0.20 – одиночная, и в отличие от тетрагонального дублета в немодифицированном ТР имеет в основании четкие диффузные максимумы, которые появляются при модуляции структуры. В данном случае причиной модуляции может быть концентрационная волна в преддверии спинодального распада ТР. В ТР с x=0.50 и 0.80 в области крыльев линии 200 диффузное рассеяние асимметрично, что свидетельствуют о нарушениях порядка в направлениях <100>. Таким образом, замещение бария лантаном изменяет симметрию ТР $Ba_{0.80}Sr_{0.20}TiO_3$, фазовое состояние ТР $Ba_{0.50}Sr_{0.50}TiO_3$ (сдвиг на фазовой диаграмме в начальную стадию спинодального распада, что можно обозначить как Пск→К переход) и реальную структуру ТР $Ba_{0.20}Sr_{0.80}TiO_3$. Применение механоактивации синтезированного порошка перед спеканием позволило существенно увеличить плотность керамик.

На рис. 2-3 представлены зависимости действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) и мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости всех исследованных ТР от температуры, измеренные при частоте переменного сигнала 1000Гц.

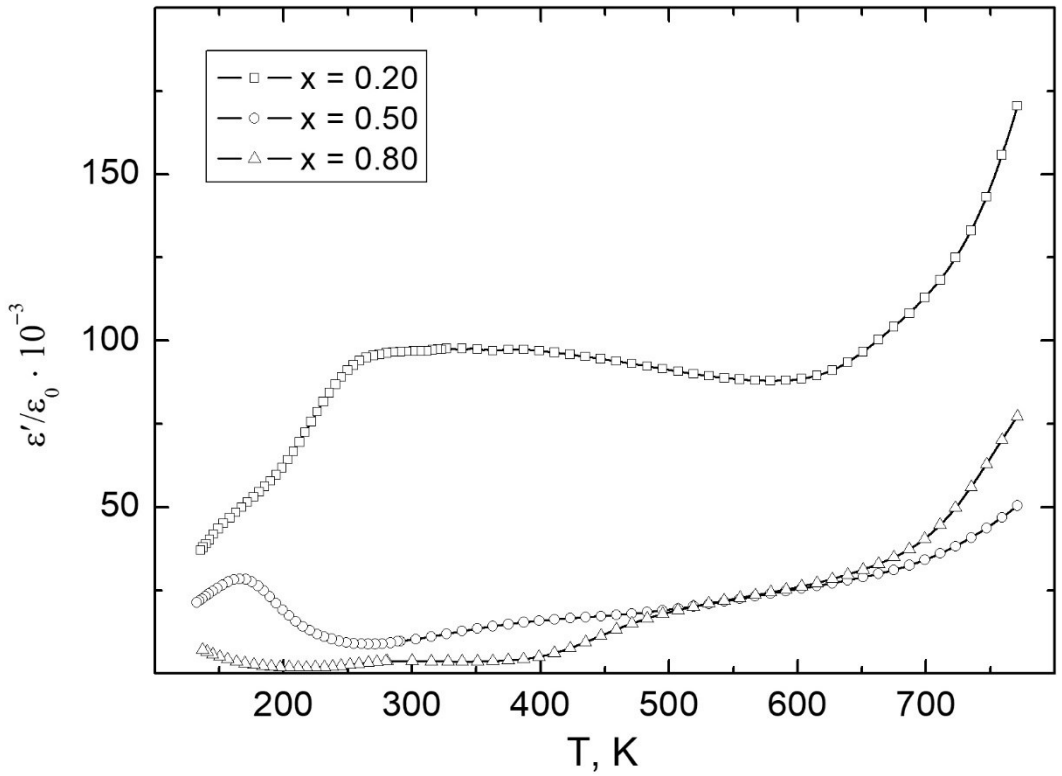


Рис. 2 Зависимости действительной ($\varepsilon'/\varepsilon_0$) части относительной комплексной диэлектрической проницаемости ТР $(1-x)(Ba_{0.95}La_{0.05})TiO_3$-$xSrTiO_3$ от температуры. Концентрация $SrTiO_3$ (x) указана на графике.

Из рисунков видно, что модификация исходных ТР приводит к сильному размытию аномалий, соответсвующих всем трём фазовым переходам, ФП, характерным для $BaTiO_3$. С другой стороны, обращает на себя внимание гигантский рост диэлектрической проницаемости вплоть до значений ≈ 100000 в случае состава с x=0.20. В последнем случае на зависимости $\varepsilon'/\varepsilon_0$(T) наблюдается широкий участок (250…650 K), в пределах которого её значения остаются практически неизменными. Поскольку рентгенофазовый анализ не выявил наличия примесей в исследуемых объектах, наблюдаемое можно объяснить особой температурной эволюцией кластеров, образующихся в области метастабильных состояний, обусловленных спинодальным распадом ТР.

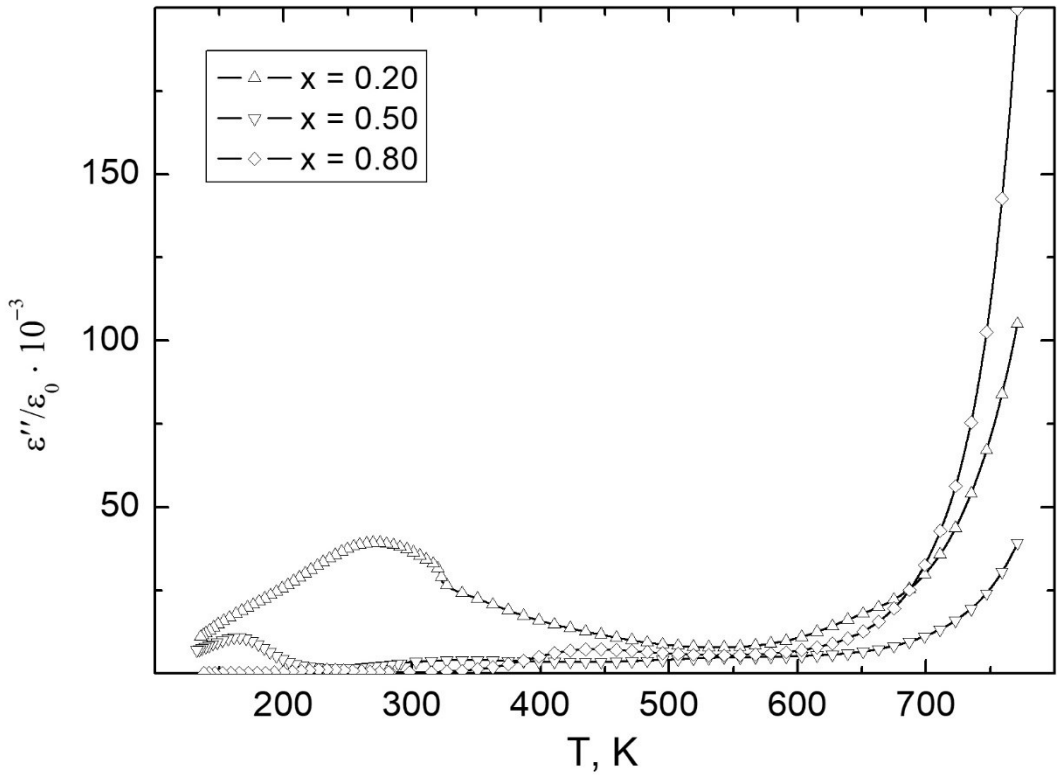


Рис. 3 Зависимости мнимой ($\varepsilon''/\varepsilon_0$) части относительной комплексной диэлектрической проницаемости ТР (1-x)($Ba_{0.95}La_{0.05}$)TiO_3-x$SrTiO_3$ от температуры. Концентрация $SrTiO_3$ (x) указана на графике.

Таким образом, используя метод модифицирования нам удалось многократно повысить значения и добиться значительной температурной стабильности диэлектрической проницаемости BST–керамик, что открывает перспективу их применения в миниатюрных и быстрых накопителях энергии, используемых в различных электронных устройствах [7].

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России: проекты №№ 3.6371.2017/8.9, 3.6439.2017/8.9, с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Послание Федеральному собранию Президента Российской Федерации 04 декабря 2014 года.
2. Указ Президента Российской Федерации «О стратегии научно – технологического развития Российской Федерации» от 01 декабря 2016 г. № 642.
3. Послание Федеральному собранию Президента Российской Федерации 01 марта 2018 года.
4. Мухортов В.М. Юзюк Ю.К. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства, применение. Ростов-на-Дону. Изд-во ЮНЦ РАН. 2008. –222с.
5. Дедык А.И. Канарейкин А.Д. Ненашева Е.А. и др. Вольт–амперные и вольт–фарадные характеристики керамических материалов на основе титаната бария–стронция // ЖТФ. 2006. Т.76. №9. С. 59–64.
6. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. 1972. - 248 с.
7. West A.R., Adams T.B., Morrison F.D., Sinclair D.C. Novel high capacitancematerials: BaTiO3:La and CaCu3Ti4O12 // J. Eur. Ceram. Soc., 2004, v. 24. P. 1439.

МЕХАНИЗМЫ ОТСЛАИВАНИЯ ГРАФЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЖИДКОМ АЗОТЕ

MECHANISMS OF GRAPHENE EXFOLIATION BY FEMTOSECOND LASER RADIATION IN LIQUID NITROGEN

Хорьков К.С., Кочуев Д.А., Ильин В.А., Прокошев В.Г., Аракелян С.М.

Khorkov K.S., Kochuev D.A., Ilin V.A., Prokoshev V.G., Arakelian S.M.

Россия, Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, freeod@mail.ru

В качестве исходных образцов для получения графена использовались мишени из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) ВОПГ-1,7-10x10x1-1 и стеклоуглерода СУ-2000. ВОПГ является принципиально наиболее хорошим материалом для отщепления графена, так как образован из высококачественных слоев графита. Стеклоуглерод же имеет достаточно сложную структуру. Она представляет собой клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, сшитых углеродными связями различной кратности. Очевидно, что стеклоуглерод не может быть источником плоских графеновых листов. Однако, для ряда применений графена, например, в качестве материала для электродов ионисторов (суперконденсаторов) или для армирования нанокерамики, необходимо, чтобы он имел сложную развитую поверхность.

Обработка поверхности мишеней осуществлялась излучением иттербиевого фемтосекундного лазера ТЕТА-10. Параметры воздействующего лазерного излучения: длина волны излучения λ = 1029 нм, длительность импульса излучения τ = 280 фс, частота повторения импульсов f = 10 кГц, энергия в импульсе ε = 150 мкДж. Поляризация лазерного излучения – линейная. Обработка поверхности графита производилась в среде жидкого азота, который покрывал ее слоем толщиной около 1 см. Диаметр пятна лазерного излучения на поверхности мишени достигал 100 мкм [1].

Скорость движения лазерного пучка по поверхности мишени составляла от 10 до 100 см/с. Соответственно, в зависимости от скорости сканирования пучка, каждая область поверхности мишени подвергалась воздействию от 1 до 10 импульсов фемтосекундного излучения. Отщепление графена происходит при скорости движения лазерного пучка 25 см/с, когда поверхность графита подвергается воздействию четырех лазерных импульсов (перекрытие – 75 %). При большем перекрытии начинается сильное разрушение поверхности мишени и одновременно отслоенного углеродного материала.

Микроскопические исследования углеродного материала отслоенного от поверхности ВОПГ под действием фемтосекундного лазерного излучения подтвердили получение графеновых листов различной формы. Выявлены графеновые ленты шириной до 50 мкм и длиной более 150 мкм, а также графеновые пластины произвольной формы с характерным размером более 150 мкм. Полученные в ходе экспериментов графеновые ленты хотя и имеют складки и изгибы, но обладают достаточно обширными (площадью до 2000 мкм2) ровными участкам поверхности. У синтезированных пластин (хлопьев) также наблюдаются как многочисленные складки и изгибы, так и значительные ровные участки поверхности.



Рис. 1 РЭМ-изображения области обработки лазерным излучением: увеличение 500x (а); увеличение 5000x (б).

Охлаждение графита до температур жидкого азота уменьшает колебания решетки исходного материала графита, таким образом, происходит сокращение межслоевого расстояния до 3.339Å, а при нагреве оно увеличивается до 3.465 Å (при 1000°C) [2]. Захолаживание образцов жидким азотом часто используется в виду доступности, удовлетворяющей температуры кипения и небольшого размера молекул азота, обеспечивающего его высокую текучесть. При низких температурах графитовая решетка становится менее «пластичной», что, вероятно, и позволят разрушать межплоскостные связи меньшим энергетическим вкладом в месте локального разогрева диффундированных в межплоскостное расстояние молекул азота.

При взаимодействии ультракоротких лазерных импульсов с графитовым образцом в жидком азоте можно выделить несколько вариантов протекания процессов структурных изменений материала. При мощности лазерного излучения недостаточной для протекания процессов лазерной абляции, происходит поглощение энергии фотонов решеткой углерода и интеркалированного азота. Имея меньший размер, молекулы азота проникают в межплоскостное расстояние в местах, имеющих дефекты (трещины, сколы, наслоения), а также с торцов самого образца [3].

В виду резкого увеличения колебаний решетки и молекул азота разрушаются слабые межплоскостные π - связи. Отщепление и расщепление графитовых слоев происходит преимущественно на дефектах обрабатываемой структуры. Соответственно, увеличение количества молекул азота в решетке материала способствует более интенсивному расслоению графеновых листов.

При энергии лазерного излучения свыше порога развития абляции происходит разрушение поверхности графита в области воздействия. В результате процессов, протекающих при лазерной абляции, образуется область высокого давления на стенках образованной каверны. В качестве возможного механизма расслоения структуры графита на многослойный графен может выступать результат действия ударных волн давления, образующихся в области лазерного воздействия.

Работа была выполнена в рамках государственного задания ВлГУ 3.5531.2017/8.9 ГБ-1106/17 и грантов РФФИ №№ 16-42-330651, 16-08-01226, 16-48-330031

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Abramov D., Arakelian S., Kochuev D., Makov S., Prokoshev V., Khorkov K. Interaction of femtosecond laser radiation with carbon materials: exfoliation of graphene structures and synthesis of low-dimensional carbon structures //Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. – V.7. – №1. – P.220-225.
2. Mortazavi S.Z., Parvin P., Reyhani A. Fabrication of graphene based on Q-switched Nd:YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen //Laser Physics Review Letters. – 2012. – V. 9. – №. 7. – P. 547.
3. Khorkov K.S., Kochuev D.A., Ilin V.A., Chkalov R.V., Prokoshev V.G., Arakelian S.M. Mechanisms of graphene exfoliation under the action of femtosecond laser radiation in liquid nitrogen //J. Phys. Conf. Ser. – 2018. – V.951. – №1. – P.12014.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ
STRUCTURAL-PHASE CHANGE OF NANOCARBON MATERIALS GRADE AT MACHENOCHEMICAL TREATMENT

Чайка В.А.[1], Савин В.В.[1], Савина Л.А.[1],. Осадчий А.В.[2], Жеребцов И.С.[1]

Ph.D. Chaika V.A., Doctor of phys.-ath. Savin V.V., Ph.D. Savina L..A., Ph.D. Osadchy A.V., Zherebcov I.S.

[1] Россия, ФГАОУ ВО «БФУ им.И.Канта», v_chayka8@rambler.ru

[2] Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, aosadchy@yandex.ru

В последние десятилетия проводится много исследований новых наноуглеродных материалов, их свойств и их применений.

В работе в качестве наноуглеродных материалов использовались углеродные наноматериалы серии «Таунит» (производитель ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Они представляют собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. Механохимической обработке подвергался порошок марки Таунит М имеющий следующие исходные характеристики [1]: внешний диаметр (8÷15) нм; внутренний диаметр (4÷8) нм; длина ⩾ 2 мкм; насыпная плотность (0,03-0,05) г/см^3; удельная поверхность не ниже (300÷320) м^2/г; термическая устойчивость на воздухе до 600 ^{o}C.

Для достижения минимальной длины трубок и максимальной поверхности наноуглеродного материала, производитель дополнительно измельчал Таунит М в роторной мельнице (до 5 мин.).

После такой обработки нанотрубки разворачиваются, разрушаются и образуют порошок пластинчатой формы (рис. 1).

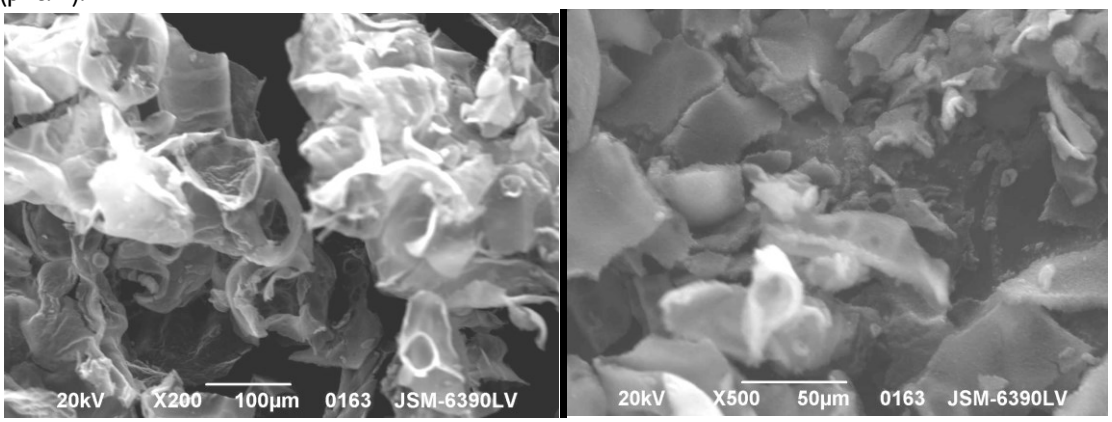


Рис.1 Изображения РЭМ подготовленного порошка Таунит М.

В дальнейшем такой порошок подвергался механохимической обработке в высокоскоростной мельнице E_{max} при частоте 1500 об/мин и временем обработки 2, 4, 6 и 8 часов.

Гранулометрический анализ материала после механохимической обработки (МХО) выполнялся методом количественной металлографии на станции сканирования SIAMS-800 для панорамных приложений в отраженном и проходящем свете, включая металлографический микроскоп OLYMPUS BX-51 и SIAMS Drive System.

На рис. 2 представлена динамика изменения максимального и среднего эффективного диаметра частиц в зависимости от времени обработки. Отмечено укрупнение частиц после 6 ч МХО. Это может быть связано с известной способностью различных наноматериалов объединяться в конгломераты при МХО [2]. Увеличение продолжительности МХО до 8 часов приводит к уменьшению размера частиц до ранее достигнутого минимального размера. При этом порошок сильно электризуется (до эффекта кипящего слоя), но плохо компактируется. Таблетки диаметром 15 мм и толщиной 4 мм изготовленные методом сухого прессования при усилии до 2,5 кПа легко разрушаются (при падении с высоты до 1 м).

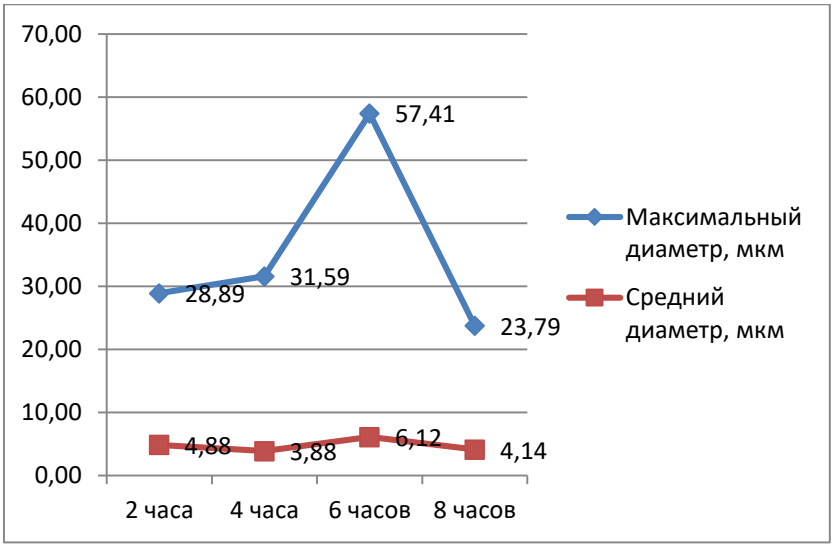


Рис.2 Изменение максимального и среднего диаметра частиц при МХО в $E_{max.}$

Для анализа морфологии образующихся при МХО частиц, их усредненного химического состава и неоднородностей распределения примесей по объему отдельных частиц в работе применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6390LV (JEOL, Япония), интегрированный с энергодисперсионным анализатором Oxford INCAEnergy (Oxford Instrument, Англия). Изменение химического состава порошка после различных МХО приведено в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения химсостав углеродных материалов.

Образец	*Содержание химических элементов в атомных %*						
	C	*O*	*Mg*	*Si*	*Cr*	*Fe*	*Ni*
Исходный Таунит М	*95.00*	*Общее количество примесей не больше 5 массовых %*					
2 ч МХО в E_{max}	*98.44*	*0.94*	*0.40*	*0.01*	*0.01*	*0.04*	*0.16*
4 ч МХО в E_{max}	*98.71*	*0.68*	*0.42*	*0.00*	*0.00*	*0.03*	*0.16*
6 ч МХО в E_{max}	*98.47*	*0.53*	*0.59*	*0.00*	*0.00*	*0.07*	*0.33*
8 ч МХО в E_{max}	*98.33*	*0.77*	*0.50*	*0.00*	*0.01*	*0.05*	*0.35*

Из таблицы видно, что содержание кислорода в обработанном материале существенно меньше, чем в исходном порошке. Это может быть связано с окислительными химическими процессами в системе при МХО приводящими к образованию газообразных продуктов реакции, например CO_2 [3]. Соответственно, изменения формы и размера частиц представлены на рис. 3. Из анализа изображений СЭМ следует, что на начальном этапе обработки частицы объединяются в слоистые структуры (рис. 3, а), а при дальнейшей обработке частицы разрушаются и измельчаются, сохраняя осколочную форму (рис.3, б, в, г).

Фазовые изменения в порошковом материале при МХО исследовались методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 DISCOVER фирмы Bruker AXS (Германия) с применением Cu-излучения при напряжении 40 kV и силе тока 40 mA в диапазоне углов дифракции по Брэггу $2\theta=(10\div110)$ угловых градусов.

На рис. 4 представлены дифрактограммы исследованного материала после разных времен МХО. На дифрактограмме исходного образца кроме пиков кристаллического углерода (на рисунке помечены буквой «С») и пиков «алмазоподобного» углерода (на рисунке помечены буквой «А») присутствуют неиндицируемые пики, которые могут принадлежать примесным соединениям [4]. С увеличением времени обработки наблюдается уменьшение интенсивности пиков кристаллического углерода. Часть пиков дифрактограммы, отнесенные к графиту, незначительно смещается и приобретает аморфноподобную форму. Пики, отнесенные к «алмазоподобному» углероду практически не изменяются по форме и положению. Обращает на себя внимание наличие дифракционных максимумов на углах $2\theta=(92{,}8\div93{,}0)$. Они нехарактерны для кристаллического

углерода, но могут быть интерпретированы как дифракционные максимумы, возникающие от плоскостей с индексом (311) «алмазоподобного» углерода [4]. Анализ дифрактограмм приведен в таблице 2.

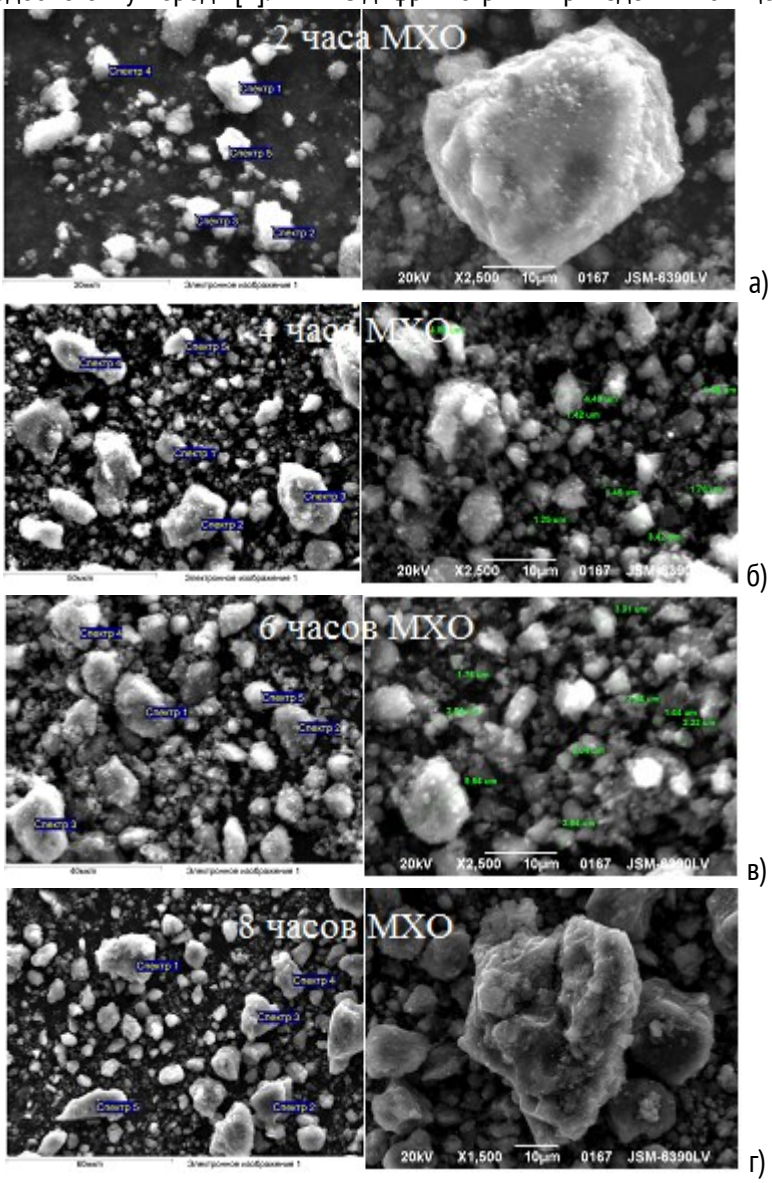


Рис.3 Изображения РЭМ порошка Таунит М после МХО $E_{max.}$

Для подтверждения возможного наличия в материале после МХО «алмазоподобного» углерода, в работе применялась Рамановская спектроскопия. Исследования проводились на Рамановском спектрометре HORIBA LabRam HR 800 (производитель: Horiba-Jobin Yvon, France).

На рис. 5 представлены спектрограммы исходного и МХО порошка. Были выявлены смещения D и G пиков. Анализ их смещения т представлен в таблице 2. Линия (1320÷1330) $см^{-1}$ действительно может быть отнесена к колебаниям атомов углерода в решетке алмаза [5]. Сдвиг максимума линии по сравнению с линией 1332 $см^{-1}$, характерной для крупных алмазных кристаллов, а также ее уширение до ~40 $см^{-1}$, связывается с малым размером кристаллитов в порошках. Согласно модели фононного конфайнмента [6] подобные величины уширения и сдвига линий соответствуют размеру кристаллитов (4÷5) нм, что совпадает с данными проведенного гранулометрического и электронно-микроскопического анализов. Максимум вблизи 1570 $см^{-1}$ связан с присутствием в образцах sp^2-связанного углерода («неалмазная» фаза). Раздвоение этого пика и выделение пика 1606 $см^{-1}$ указывает на переход sp^2-связанного углерода в sp^3 форму «алмазоподобного» углерода [7]. Наличие пиков в районе 600 $см^{-1}$ может быть связано с присутствием в исходном порошке технологических примесей.

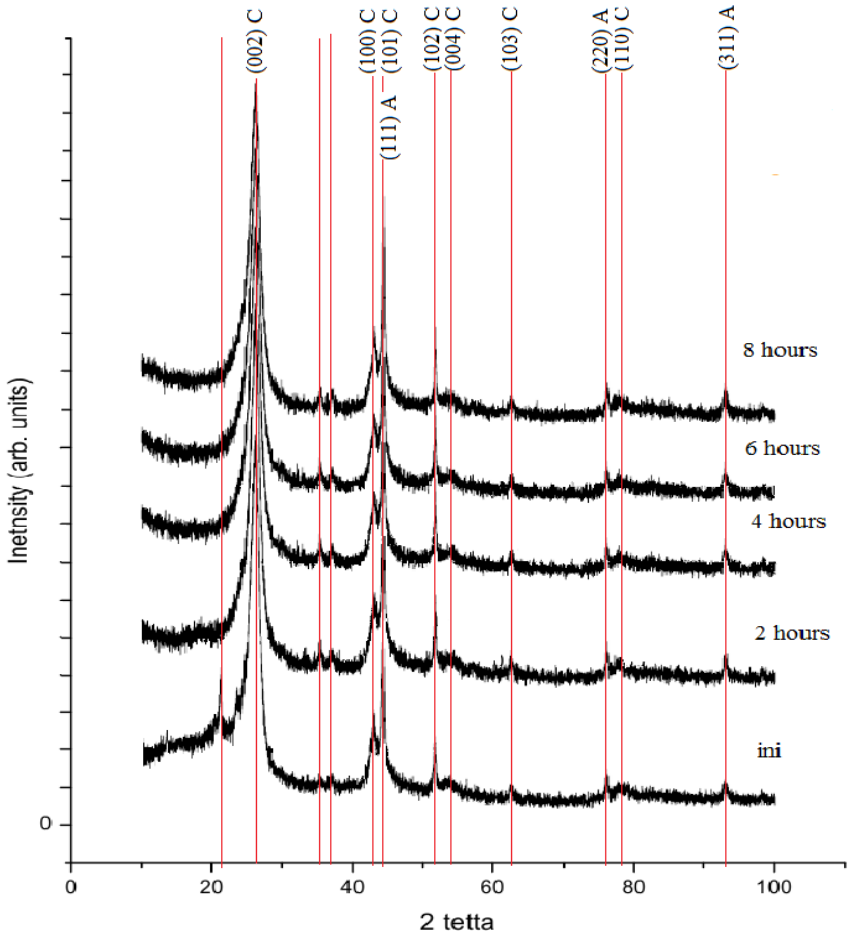


Рис.4 Дифрактограммы порошка Таунит М после МХО.

Таблица 2. Анализ смещения пиков Рамановских спектрограмм.

Образец	*600*		*1350*		*1580*		I_D/I_G	*1620*	
	см$^{-1}$	*I_D'*	*см$^{-1}$*	*I_D'*	*см$^{-1}$*	*I_D'*		*см$^{-1}$*	*I_D'*
Исходный Таунит М			*1320.0*	*44*	*1578.75*	*21*	*2.095*	*1606.25*	*17*
2 ч МХО в E_{max}	*606.67*	*5*	*1320.0*	*27*	*1566.67*	*14*	*1.929*	*1600.0*	*12*
4 ч МХО в E_{max}	*605.68*	*5*	*1324.32*	*55*	*1567.57*	*29*	*1.897*	*1608.11*	*20*
6 ч МХО в E_{max}			*1333.33*	*31*	*1566.66*	*16*	*1.938*	*1606.67*	*13*
8 ч МХО в E_{max}			*1330.81*	*136*	*1567.57*	*68*	*2.0*	*1606.0*	*54*

Выводы:

1. Экспериментально было доказано, что углеродные материалы типа Туанит могут быть использованы в качестве исходных материалов для синтеза углеродных «алмазоподобных» микро- и наноструктур.

2. Предварительная дезинтеграция материала Туанит М в роторных мельницах повышает эффективность механохимического синтеза в вибрационных шаровых мельницах типа Емах углеродных «алмазоподобных» микро- и наноструктур.

3. Показано существование нелинейной зависимости размера синтезируемого углеродного порошка с «алмазоподобной» микро- и наноструктурой от времени механохимической обработки в вибрационных шаровых мельницах углеродных матеилов типа Туанит М

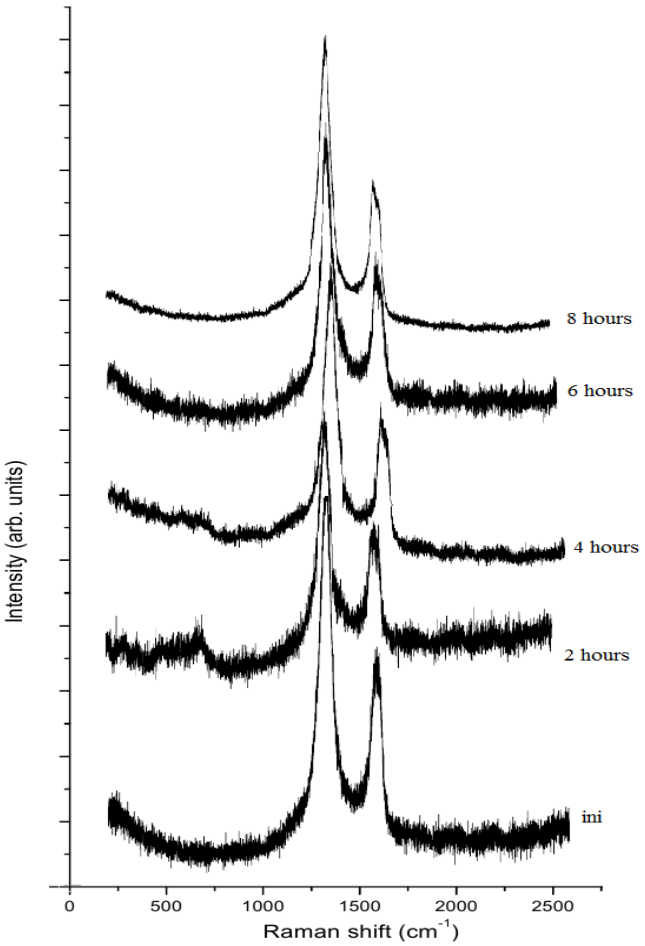


Рис.5 Рамановские спектры порошка Таунит М после МХО .

Авторы выражают благодарность ООО «НаноТехЦентр» за предоставленные образцы для исследований. Исследование было поддержано из средств субсидии, выделенной на реализацию Программы повышения конкурентноспособности БФУ им. И. Канта. Работа выполнены по проекту №16.1419.2017/ПЧ, финансируемого Министерством образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. ООО «НаноТехЦентр» http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit
2. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. М717 Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.; ил.
3. Калинкин, А.М. Взаимодействие оксида и гидроксида кальция с CO2 при механической активации / А.М. Калинкин, Е.В. Калинкина, О.А. Залкинд, Т.И. Макарова // Неорган. материалы. - 2005. Т. 41. - № 10. - С. 1218-1224.
4. Николаев Д.П. Физические и механические свойства, модель формирования и структура защитных пленок на основе углерода. Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2013, т.16 №2. С. 64-69.
5. Гусаков Г.А., Луговский А.А., Самцов М.П., Луговский А.П. Влияние вакуумного отжига на структуру ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза. Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы четвертой Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 11–12 мая 2017 г. / М-во образования Респ. Беларусь, НИУ «Ин-т приклад. физ. проблем им. А. Н. Севченко» Белорус. гос. ун-та. Минск, 2017. – С. 237-239.
6. Алексеенский, А.Е. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза/ А.Е. Алексеенский [и др.] // ФТТ.-1997.- Т.39.- С. 1125-1134.

7. A.C. Ferrari and J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. Physical Review B, 2001, V. 64.075414.

СОБАИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ
INVESTIGATION OF IRON SILICIDE THIN FILM DEPOSITION ON SILICON SURFACE

Чепкасов И.В. [1], Байдышев В.С. [1], Высотин М.А. [2], Попов З.И. [3]
Ph.D. Chepkasov I.V., Baidyshev V.S., Visotin M.A., Ph.D. Popov Z.I.
[1]Россия, Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, e-mail: ilya_chepkasov@mail.ru
[2]Россия,Сибирский Федеральный Университет, e-mail: cianol@mail.ru
[3]Россия,Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», e-mail: zipcool@bk.ru

В работе проводилось моделирование соосаждения атомов железа и кремния на поверхность Si(111) методом молекулярной динамики в программном пакете LAMMPS. Для описания межатомного взаимодействия атомов Fe и Si использовался потенциал Терсоффа [1]. Для численного интегрирования уравнений движения использовался алгоритм Верле с изменяемым временным шагом, значение которого рассчитывается на каждой итерации отдельно, и зависит от максимального перемещения каждого атома. В среднем временной шаг находился в интервале 0,2-0,3 фс. Подложка представляла собой прямоугольный блок кристаллического Si размером (39,62×55,46×32,02) Å, с поверхностью (111), а общее число атомов в подложке N=3854. В направлении осей y и z были применены периодические граничные условия. Напыления производилось вдоль оси x, на плоскость yz.

Атомы подложки были разделены на три группы. В первую группы входили атомы из двух нижних атомных плоскостей и в процессе моделирования на каждом временном шаге скорости этих атомов обнулялись, эта процедура позволяла избежать смещения подложки и ее деформацию. Вторая группа атомов представляла собой “термо-слой”, состоящий из 1536 атомов. К атомам этой группы применялся термостат Нозе-Гувера (NVT) при заданной температуре. Основное назначение данного слоя заключалось в поддержании постоянной температуры подложки путем поглощения энергии падающих атомов и теплоты выделяющейся в процессе образования связей. В третью группу входили атомы из 6 верхних плоскостей (1536 атомов), а также напыляемые атомы, в процессе моделирования атомы из данной группы не подвергались термостатированию, к ним применялся NVE ансамбль. Такой подход является физически адекватным, так как, в процессе напыления происходит образования связей между атомами, вследствие чего локально выделяется значительная энергия, что может являться существенным аспектом формирования напыляемой структуры.

Перед процессом напыления, подложка была отрелаксирована к заданной температуре. В начале с применением термостата NPT для снятия внутреннего напряжения в течении t=0,5 нс, а затем с применением термостата NVT также в течении t=0,5 нс. Напыляемые атомы располагались на расстоянии 55 Å от верхней плоскости подложки. Угол напыления составлял α=14 градусов к нормали подложки и задавался проекциями скоростей атома, причем, скорость осаждаемого атома подбиралась в соответствии с тепловой скоростью при температур e T=1000 K. Интервал между двумя столкновениями атомов Fe с подложкой составлял ⊠⊠=18 пс, а для атомов Si ⊠⊠=54 пс (в соответствии со стехиометрией 3Fe:1Si). Выбранный шаг осаждения позволял погасить локальные температурные флуктуации, вызванные падением атомов, между двумя последовательными столкновениями. Температура в формирующимся слое, соответствовала температуре термо-слоя (NVT слоя), в пределах 10 градусов.

Для изучения влияния температуры подложки на структуру напыленной пленки силицида железа было проведено моделирование осаждения атомов Fe и Si на подложку кремния имеющую температуру 26°C, 50°C,

100°C, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C. На рис. 2 и 3 представлены результаты моделирований при температурах 50°C и 250°C. Помимо общего вида напыленных структур, на рисунках также представлены результаты CNA анализа, (Common Neighbor Analysis) [2]. CNA анализ проводился в программном пакете OVITO, при определении соседних атомов использовался радиус обрезания 3.475 Å, соответствующий среднему между радиусами второй и третьей координационных сфер. В ходе проведения CNA анализа было выявлено, что при температуре подложки 250 °C, атомов, относящихся к ОЦК структуре, примерно на 13 % больше, чем в системе с температурой подложки 50 °C. Это свидетельствует о том, что более высокая температура подложки способствует лучшему росту ОЦК структуры в процессе напыления в вакууме и поверхность формирующейся пленки силицида имеет меньшую шероховатость. Также, в исследуемых ОЦК структурах были выявлены атомы Si, которые диффундировали из подложки, однако количество таких атомов было небольшим и составляло ~ 3 % от общего количества ОЦК атомов. Анализ распределения числа соседних атомов разных типов показал, что в процессе напыления образуется разупорядоченный сплав с ОЦК структурой со стехиометрией, близкой к Fe3Si.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-42-190308-р_а). Авторы выражают благодарность суперкомпьютерному комплексу МГУ имени М.В. Ломоносова (г. Москва) и Информационному вычислительному центру НГУ (г. Новосибирск) за предоставленные вычислительные ресурсы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Süle P. Bond order potential for FeSi //arXiv preprint arXiv:1401.1310. – 2014.
2. Honeycutt J. D., Andersen H. C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters //Journal of Physical Chemistry, 1987, V. 91. №. 19. P. 4950-4963.

МОДЕЛЬ МОНТЕ-КАРЛО МАССОПЕРЕНОСА ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

MONTE-CARLO MODEL OF THE VACUUM ARC PLASMA FLOW FOR THE STRUCTURAL ANALISIS OF MULTILAYERED COATINGS

Черногор А.В., д.т.н. Блинков И.В., к.т.н. Волхонский А.О., Иванцов М.С.
Chernogor A.V., Ph.D. Blinkov I.V., Ph.D Volkhonskiy A.O., Ivantsov M.S.
Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», avchernogor@gmail.com

Методы вакуумно-дугового осаждения покрытий нашли широкое применение в промышленности и большой интерес со стороны различных научных школ, поскольку в данных методах реализуются неравновесные соединения на основе тугоплавких металлов, характеризующихся уникальными механическими и физическими свойствами [1-3]. Однако свойства таких покрытий зависят не только от элементного и фазового состава, но и от их структуры. В зависимости от условий получения покрытий в них может реализовываться столбчатая или многослойная структура [4, 5]. Многослойная нанокристаллическая структура характеризуется повышенными трибологическими и физико-механическими свойствами, так как границы раздела слоёв служат барьером для роста трещины в глубь покрытия, а изнашивание происходит путём постепенного истирания поверхностных слоёв [6]. Кроме того, в покрытиях со столбчатой структурой процессы диффузии по границам раздела столбов обуславливают их относительно низкую жаростойкость.

Многослойная структура покрытий реализовывается при послойном осаждении элементов на поверхность вращающихся подложек, при этом параметры такой структуры (толщина слоёв и субслоёв) зависят от скорости вращения подложек, плотности потоков ионной компоненты на поверхности растущего покрытия, энергии ионов и температуры подложек. Однако при изучении такой структуры с учётом толщины субслоёв порядка нескольких

нанометров достаточно сложно произвести элементный и фазовый анализ каждого субслоя, так как данные при проведении РФА, РФЭС, ЭДС и ВЧ-ОЭСТР поступают сразу с нескольких близлежащих субслоёв.

В данной работе предложена модель массопереноса плазмы от испарителя до поверхности подложек на основе метода Монте-Карло, которая позволяет рассчитать концентрационные профили плазменных потоков на поверхности подложек и моделировать структуру покрытий [7]. Расчёт проводился для системы Ti-Cr-Mo-N, которая характеризуется формированием твёрдых растворов нитридов с ГЦК структурой с неограниченной растворимостью компонентов. Начальное положение ионов, их заряд, энергия и вектор скорости генерировались случайным образом так, чтобы значения соответствовали литературным и экспериментальным данным [8-11]. В предложенной модели учитывалось только упругое взаимодействие, поскольку вклад неупругих столкновений в диссипацию энергии ионов незначителен [12]. С учётом геометрических параметров камер вакуумно-дуговых установок, среднее время пролёта иона из катодного пятна до поверхности подложек составляет порядка 10^{-4} с, что также позволяет не учитывать рекомбинационные процессы [12]. Для расчёта длины свободного пробега и угла рассеяние ионов на атомах газа использовался модифицированный потенциал Борна-Майера в приближении квазижёстких сфер, представленный в работе [13].

Осаждение покрытий осуществлялось методом ионно-плазменного вакуумно-дугового нанесения при потенциале смещения -120 В. Катоды из молибдена и титана осаждались через криволинейные магнитные сепараторы с углом разворота 120 ˚, хромовый катод испарялся через прямоточный испаритель, установленный под углом 90 ˚ к оси выхода плазменных потоков из сепараторов. Распределение элементов в направлении роста и элементный состав покрытий изучались методами РФЭС с послойным травлением и ЭДС соответственно. Подложки устанавливались на столик с планетарным вращением, что приводит к формированию слоёв, образованных при полном вращении столика, и субслоёв, образованных в результате вращения подложек вокруг своей оси. Для данной конфигурации выполнялся расчёт с интегрированием процессов массопереноса одного миллиона частиц для каждого катода. На рисунке 1 представлены скорость осаждения элементов на подложки в зависимости от их положения в вакуумной камере (ось в радианах характеризует положение подложек в камере при их вращении вокруг оси столика с заданным радиусам). Данные результаты были получены путём предварительного исследования состава покрытий ЭДС анализом, глубина которого составляет несколько микрометров. Поскольку покрытие состоит из слоёв равных по составу, то можно принять состав покрытия равным составу одного слоя. Профили, полученные путём модельного расчёта, как функция плотности плазменного потока в относительных единицах от положения подложек пересчитывалась в скорость осаждения так, чтобы площадь под кривой для каждого элемента соответствовала его концентрации в слое. Из рисунка видно, что в результате вращения подложек вокруг своей оси формируются концентрационные пики, количество которых для каждого элемента соответствует количеству вращения подложек вокруг своей оси. При этом стоит отметить, что из-за концентрации магнитного поля возле внутренней стенки сепараторов у профилей титана и молибдена наблюдается перераспределение интенсивностей между двумя пиками, стоящими возле наиболее интенсивного пика данных распределений.

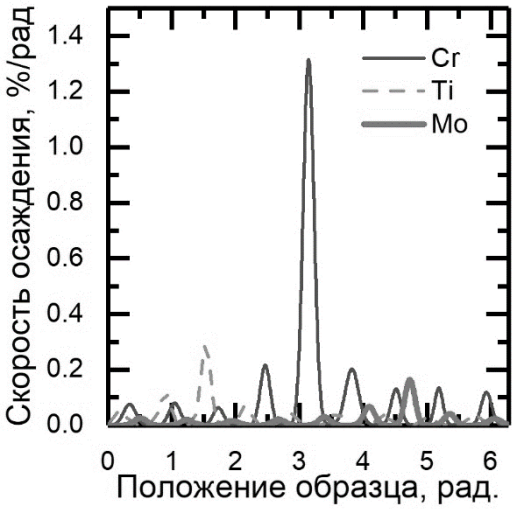


Рис.1 Скорость осаждения элементов в зависимости от положения подложек в координатах подложек, полученных численным интегрированием с помощью метода Монте-Карло.

На рисунке 2 представлены концентрационные профили, полученные методом РФЭС с послойным травлением (рис. 2а). Видно, что покрытие характеризуется волнообразным распределением элементов, отличным от модели. При этом в покрытии чередуются области, обогащённые титаном, хромом и молибденом. Однако стоит учитывать, что глубина анализируемых слоёв в методе РФЭС составляет до 5 нм, то есть размытие концентрационных профилей в характерное волнообразное распределение может быть вызвано не только диффузионными процессами перемешивания слоёв, но и неточностью метода анализа. В качестве иллюстрации указанного замечания на рисунке 2.б представлен концентрационный профиль покрытия, полученный модельным расчётом с учётом глубины анализа 5 нм. На данном рисунке видно, что несмотря на отсутствие диффузионных процессов на поверхности растущего покрытия, которые не учитывает модель, также наблюдается волнообразное распределение элементов, при этом происходит смещение концентрационных максимумов относительно положения наиболее интенсивных пиков, представленных на рисунке 1.

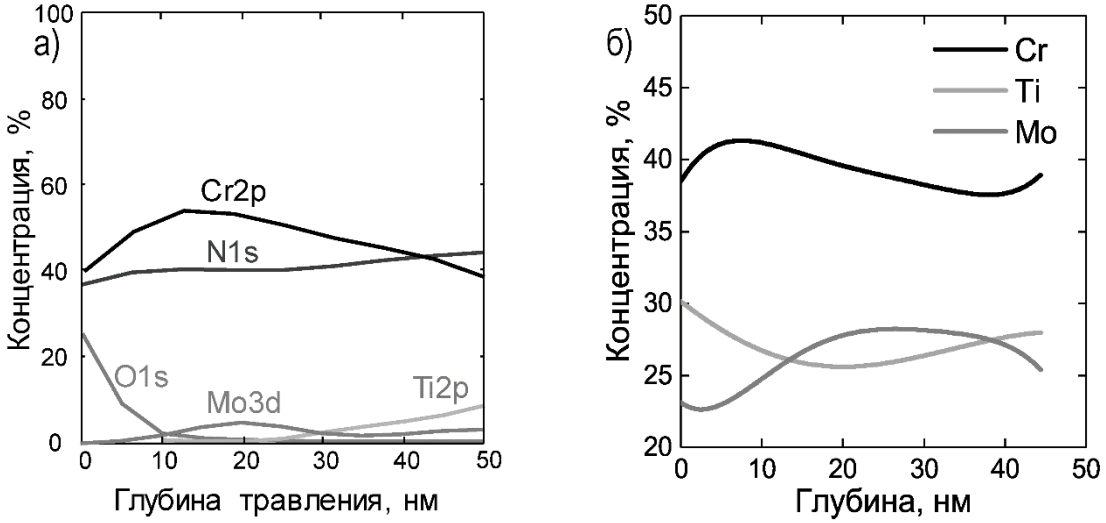


Рис.2 Распределение элементов по толщине покрытия, полученных (а) РФЭС с послойным травлением и (б) численным интегрированием с приведением расчётов к данным элементного состава и толщине слоёв, полученных методами ЭДС и ПЭМ соответственно.

Согласно данным ПЭМ (рис. 3.а), покрытие характеризуется многослойной структурой, состоящей из двух уровней: слои толщиной порядка 43 нм, сформированные в результате полного вращения подложек вокруг оси столика (0 – 2 π в координатах подложкодержателя), шесть тёмных субслоёв толщиной до 4 нм и одного светлого

субслоя толщиной примерно 26 нм. На рисунке 3.б показана модельная структура покрытия, которая также характеризуется формированием субслоёв толщиной порядка нескольких нанометров. При этом осаждение хромового катода через прямоточный испаритель приводит к формированию субслоя с наибольшей толщиной, соответствующей экспериментальным данным.

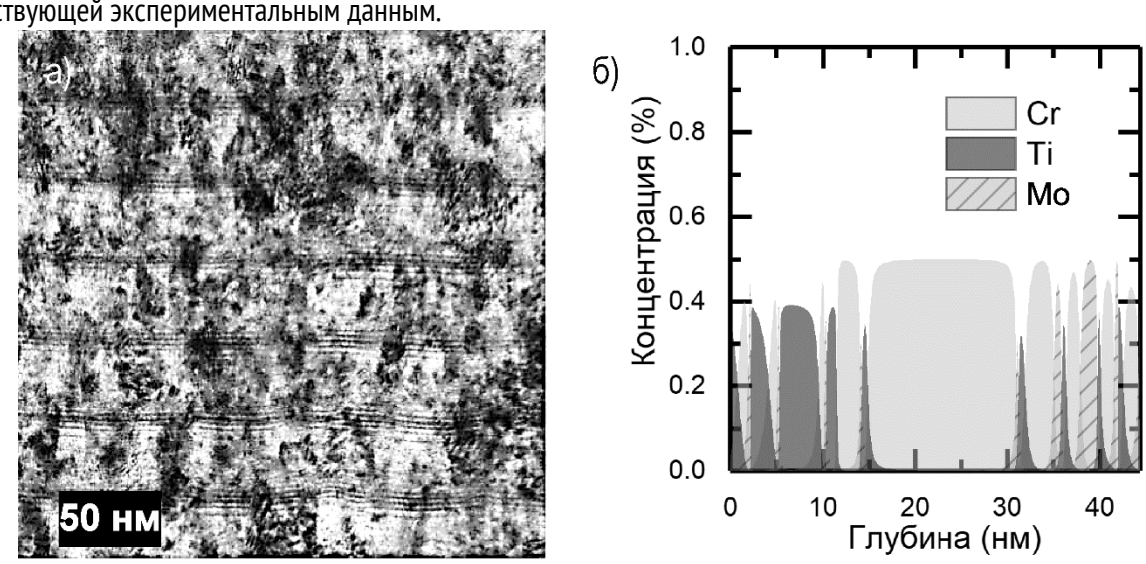


Рис.3 (а) Темнопольное изображение ПЭМ структуры покрытия в направлении, перпендикулярном направлению роста покрытия, и (б) структура покрытия согласно результатам численного интегрирования.

Также стоит отметить, что согласно модельным расчётом всего формируется 9 субслоёв состоящих как из TiN и MoN, так и из их смеси. Данные различия могут быть вызваны перемешиванием субслоёв в процессе роста покрытия за счёт диффузионных процессов. Также эти различия могут объясняться слабым контрастом между отдельными субслоями из-за близости их элементного состава в результате перекрывания плазменных потоков от разных испарителей.

Таким образом, предложена модель массопереноса плазмы вакуумной дуги, которая в совокупности с экспериментальными методами изучения состава и структуры (ПЭМ, ЭДС и РФА) позволяет исследовать распределение элементов, как по толщине всего слоя, так и внутри отдельных субслоёв. При этом различия в расчётной модели и экспериментальных данных возникает в результате диффузионных процессов перемешивания, которая не учитывает предложенная модель. Также по всей вероятности слабый контраст на темнопольных изображениях ПЭМ между субслоями с близким элементным составом приводит к уменьшению количества различимых субслоёв. Кроме того, на основе данной модели возможно прогнозирование структурных параметров многослойных покрытий, таких как толщина субслоёв; их порядок укладки в зависимости от скорости вращения подложек и расположения катодов; плотности плазменных потоков, которые можно регулировать за счёт изменение тока горения дуги на соответствующих испарителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-00372/18).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Akbarzadeh M., Shafyei A., Salimijazi H.R. Characterization of (Ti, Cr) N coatings deposited by Cathodic Arc Evaporation // Int. J. Eng. - Trans. A Basics . 2013. Vol. 27, № 7. P. 1127.
2. Sergevnin V.S. et al. Phase formation in the Ti–Al–Mo–N system during the growth of adaptive wear-resistant coatings by arc PVD // Inorg. Mater. 2016. Vol. 52, № 7. P. 735–742.
3. Nohava J. et al. Characterization of tribological behavior and wear mechanisms of novel oxynitride PVD coatings designed for applications at high temperatures // Tribol. Int. Elsevier, 2015. Vol. 81. P. 231–239.
4. Greene J.E. et al. Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering // Appl. Phys. Lett. 1995. Vol. 67. P. 2928.

5. Блинков И.В. и др. Фазовый состав, структура и механические свойства ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий систем Mo–Si–Al и Mo–Si–Al–N // Неорганические Материалы. 2017. Vol. 53, № 1. P. 105–114.
6. Inspektor A., Salvador P.A. Architecture of PVD coatings for metalcutting applications: A review // Surf. Coatings Technol. 2014. Vol. 257. P. 138–153.
7. Chernogor A., Blinkov I., Volkhonskiy A. Monte Carlo calculation of the energy parameters and spatial distribution of the cathodic arc ions while passing through the macro-particles filters // Int. J. Comput. Phys. Ser. 2018. Vol. 1, № 1. P. 30–34.
8. Eriksson A.O. et al. Characterization of plasma chemistry and ion energy in cathodic arc plasma from Ti-Si cathodes of different compositions // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2013. Vol. 113, № 16. P. 163304.
9. Zhirkov I. et al. Effect of Ti-Al cathode composition on plasma generation and plasma transport in direct current vacuum arc // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2014. Vol. 115, № 12. P. 123301.
10. Zhirkov I., Eriksson A.O., Rosen J. Ion velocities in direct current arc plasma generated from compound cathodes // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 114, № 21. P. 213302.
11. Mesyats G.A., Barengol'ts S.A. Mechanism of anomalous ion generation in vacuum arcs // Physics-Uspekhi. 2002. Vol. 45, № 10. P. 1001–1018.
12. Барвинок В.А., Богданович В.И. Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления. - Москва: Машиностроение, 1999. - 309 с.
13. Вольпяс В.А., Гольман Е.К. Модель квазижёстких сфер при моделировании процессов рассеяния частиц // Журнал технической физики. 2000. Vol. 70, № 3. С. 13–18.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ALSB
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES THIN FILMS OF ALSB

Чупров К.С.[1], Маренкин С.Ф.[1,2]
Chuprov K.S.[1], Marenkin S.F.[1,2]
[1] Россия, Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС), Pirlo21kos@yandex.ru
[2] Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, marenkin@rambler.ru

Антимонид алюминия (AlSb) – относится к широкозонным полупроводникам с величиной ширины запрещенной зоны 1,62 эВ и рассматривается, как перспективный материал для высокотемпературных элементов солнечной энергетики [1,2]. В качестве чувствительной составляющей солнечных элементов, обычно служат тонкие пленки, поэтому тема данной работы, посвященная синтезу, изучению структуры и электрическим свойствам, представляется актуальной. Для получения пленок AlSb был использован оригинальный метод синтеза, который заключался в раздельном испарении в условиях высокого вакуума металлов, соответственно алюминия и сурьмы, с последующим отжигом пленок. С целью получения стехиометрического состава был использован расчет плотности потоков испарения и конденсации алюминия и сурьмы, зависящий от температуры испарителя и расстояния между испарителем и подложкой [3] (рис.1). Результаты расчета позволили определить скорости конденсации пленок.

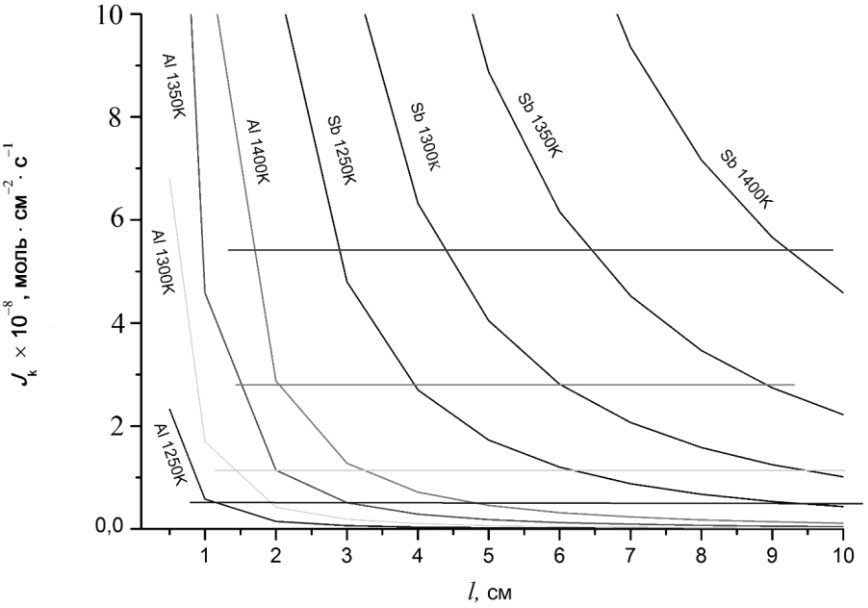


Рис.1 Зависимость плотности потоков конденсации Al и Sb от расстояния между подложкой и испарителем.

Горизонтальные линии показывают оптимальные условия, позволяющие получать стехиометрические составы.

Идентификация состава проводилась с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (рис.2), и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

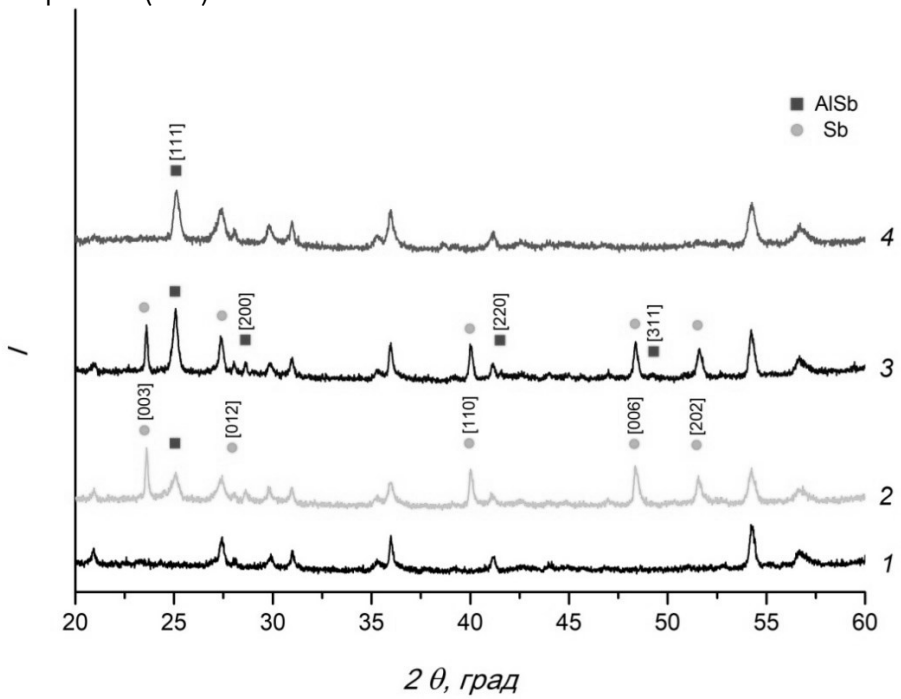


Рис.2 Результаты РФА: 1 – дифрактограмма ситалловой подложки; 2 – дифрактограмма пленки AlSb отожженной при 470 °С (сначала напылили Sb); 3 – дифрактограмма пленки AlSb отожженной при 540 °С (сначала напылили Sb); 4 – дифрактограмма пленки AlSb отожженной при 540 °С (сначала напылили Al)

На дифрактограмме 4 отсутствуют пики, относящиеся к сурьме, что демонстрирует наилучший вариант синтеза.

Качество и структуру пленок также контролировали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) (рис.3).

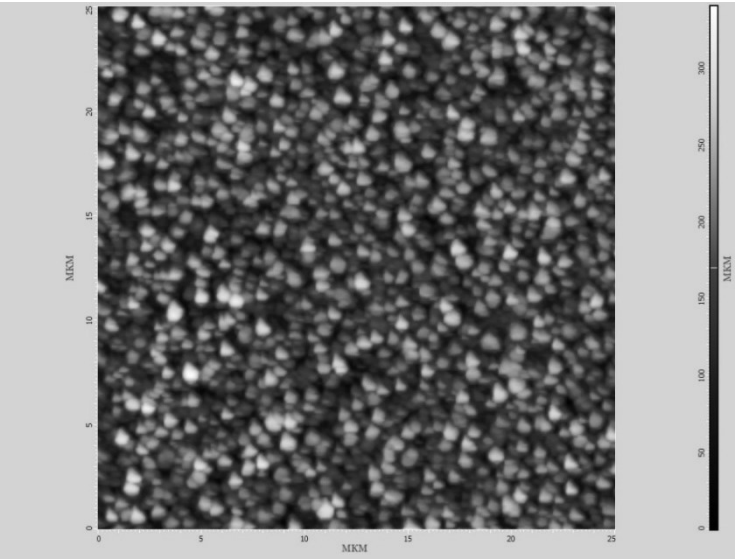


Рис.3 Результаты атомно-силовой микроскопии отожженной пленки AlSb.

На полученных пленках были исследованы температурные зависимости электропроводности.

Показано, что высокая химическая активность наноструктурных пленок Al и Sb существенно снижает температуру образования антимонида алюминия. Пленки обладают дырочным типом проводимости и высокой подвижностью носителей заряда и перспективны в качестве материалов для солнечной энергетики. Оптимальная температура отжига, при которой происходит взаимодействие – 540 ºС.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №16-03-00150).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. А.И. Риль, А.В. Кочура, С.Ф. Маренкин, М.Г. Васильев. Синтез и исследование структуры и свойств тонких пленок антимонида алюминия // Журн. Неорг. Химии, 2018. №9;
2. Chen W., Feng L., Lei Z. et al. // Int. J. Mod. Phys. B . 2008. V. 22. P. 2275.
3. Соколов И.А. Расчеты процессов полупроводниковой технологии.- М.: Металлургия, 1994.

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
ANODE MATERIALS BASED ON LITHIUM TITANATE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Шайдуллин Р.Р.[1], Стенина И.А.[2],Соболев А.Н.[3]
Shaydullin R.R., Stenina I.A., Sobolev A.N.
[1]Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,e-mail carbanod@mail.ru
[2]Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
[3]Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Титанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ представляется одним из перспективных анодных материалов для литий ионных аккумуляторов ввиду стабильности, безопасности и относительно высокой теоретической емкости. Одним из его недостатков является низкая электронная проводимость (10^{-13} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$), что приводит к резкому падению емкости при высоких скоростях заряда/разряда. Создание композиционных материалов титаната лития с высокопроводящими материалами, в частности, с углеродом, может решить данную проблему. Целью данной работы является синтез и исследование электрохимических свойств композитов на основе титаната лития и углеродных материалов ($Li_4Ti_5O_{12}$/C).

С помощью гидротермального метода синтеза получены нанокомпозиты на основе титаната лития и различных углеродных материалов: коммерческого мезопористого углерода, обратных углеродных реплик, полученных с использованием в качестве темплата мезопористого оксида кремния SBA-15, сажи Timcal. Полученные материалы аттестованы с помощью РФА, СЭМ, ПЭМ, ТГА, КР-спектроскопии. Проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ (цетилтриметиламмоний бромид, Triton X), а также природы и содержания углеродного материала на формирование, морфологию и электрохимические характеристики анодного материала на основе титаната лития. При введении поверхностно-активных веществ на стадии синтеза наблюдается некоторое улучшение циклируемости образцов, в т.ч. и при высоких плотностях тока. Однако величина их необратимой емкости на 1-ом цикле достигает 150-200%, а деградация в ходе циклирования составляет 20-25%. Высокие величины необратимой емкости на 1-ом цикле характерны также для композитов, полученных с использованием коммерческого мезопористого углерода. При высоком содержании (≥20%) углеродного материала наблюдается падение разрядной емкости и ухудшение циклируемости всех полученных образцов. При малых плотностях тока (20-200 мА/г) для образцов $Li_4Ti_5O_{12}$/C, полученных с использованием 5% углеродного материала, электрохимическая емкость изменяется следующим образом: $Li_4Ti_5O_{12}$/коммерческий мезопористый углерод > $Li_4Ti_5O_{12}$/сажа Timcal > $Li_4Ti_5O_{12}$/обратная углеродная реплика. С увеличением плотности тока (≥800 мА/г) обратимая электрохимическая емкость растет в ряду $Li_4Ti_5O_{12}$/коммерческий мезопористый углерод < $Li_4Ti_5O_{12}$/обратная углеродная реплика < $Li_4Ti_5O_{12}$/сажа Timcal. При 8000 мА/г обратимая разрядная емкость последнего образца составила 69 мАч/г. Деградация материалов, полученных без использования поверхностно-активных веществ, относительно невелика и составляет 4-7%. Наименьшей деградацией характеризуются материалы, полученные с использованием сажи Timcal.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

ОСОБЕННОСТИ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ

FEATURES OF STRENGTH AND DURABILITY OF CEMENT STONE MODIFIED DIFFERENT NANOADDITIVES

Шведова М. А., Артамонова О. В.
Shvedova M. A., Artamonova O. V.
Россия, Воронежский государственный технический университет, e-mail: marishwedowa@mail.ru

В настоящее время актуальной является проблема повышения срока эксплуатации конструкций и изделий на основе цемента, то есть проблема повышения их долговечности. Согласно [1] долговечность определяется как способность строительного объекта сохранять прочностные, физические и другие свойства, устанавливаемые при проектировании и обеспечивающие его нормальную эксплуатацию в течение расчетного срока службы. Долговечность цементного камня можно определить как способность не снижать набранную прочность в течение длительного периода эксплуатации, в течение которого он подвергается различным воздействиям окружающей среды.

Известно, что прочностные свойства цементных композитов определяются их структурой, которая обусловлена различными составляющими, но, главным образом, пористостью, а также видом и содержанием гидратных соединений [2, 3]. Так минералогический состав цементного камня в основном характеризуется наличием низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция, количество которых определяет его прочность. Помимо этого в цементных композитах также присутсвуют кристаллы гидроалюминатов и алюмоферритов

кальция, портландита, эттрингита, а также кристаллы некоторых других новообразований. Для получения цементного камня с минимальной пористостью и повышенной прочностью необходимо управление процессами формирования его структуры с целью повышения процесса гидратации, стабилизации образующихся гидратных новообразований и предотвращения их фазовых переходов. В связи с этим, в вопросе о повышении прочности и долговечности цементных композитов важное значение имеют понимание и управление процессами структурообразования, чего можно добиться путем введения в исходную сырьевую смесь нанодобавок различной морфологии и химико-минералогического состава. Так, положительное влияние на процессы структурообразования и набора прочности цементного камня могут оказывать как добавки органической природы, например, добавки-суперпластификаторы (СП) [2, 4], так и различные активные минеральные нанодобавки [5]. Кроме того, важным представляется исследование влияния на долговременную прочность цементного камня комплексных нанодобавок (КНД), в состав которых входит и СП, и минеральный компонент.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния нанодобавок различной природы и морфологии на долговременную прочность цементного камня. В качестве исходных компонентов для получения цементных композитов использовался цемент типа ЦЕМ I и техническая вода. В качестве модификаторов структуры цементного камня были выбраны КНД состава нанокремнезем – СП Sika®ViscoCrete® 20HE, синтез которой подробно описан в работе [7], углеродные нанотрубки (УНТ) марки Nanocyl-7000 (l = 0,7 – 3 мкм, Ø = 5 – 35 мкм), полученные с помощью химического осаждения из газовой фазы [8] и нанотрубки хризотила (НТХ) (l = 100 – 700 нм, Ø = 25 – 50 нм), полученные гидротермальным синтезом [9].

Определение фазового состава цеменного камня и оценку прочностных свойств (прочность при сжатии) проводили для образцов в возрасте 28 суток и 1 год. Определение фазового состава образцов цементного камня производили на дифрактометре Siemens D-500HS. Измерения проводили при температуре 25 °C, угол 2Θ варьировали от 10 до 70 °, использовали CuKα – излучение (медная рентгеновская трубка, λ = 1,541788 Å). Результаты фазового анализа для исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых цементных систем

№ п/п	Система	$\omega_{НРЧ}$ (SiO_2, УНТ, НТХ), %	Химический состав / морфология фаз	
			28 суток	1 год
1	Ц – В	0	$CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ / иглы; $6CaO{\cdot}4SiO_2{\cdot}3H_2O$ / волокна; $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / пластинчатые кристаллы;	Твёрдый раствор CSH (I): $0.8 - 1.5CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}0.5 - 2.5H_2O$ / волокна; тоберморит 11.02 Å: $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$; $x \approx 1$; $z \approx 1$ / волокна; CSH (C): $2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}0.3 - 1H_2O$ / волокна;
2	Ц – КНД	0,01	$2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ / волокна; $6CaO{\cdot}4SiO_2{\cdot}3H_2O$ / волокна; $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / пластинчатые кристаллы;	тоберморит : $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / волокна; $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ (I) / волокна; $3CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}2H_2O$ / иглы; $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$ / прямоугольные удлиненные кристаллы или гексагональные пластинки;
3	Ц – УНТ		$2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ / волокна; $3CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}2H_2O$ / иглы; $3(2CaO{\cdot}SiO_2){\cdot}2H_2O$ / волокна; $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / пластинчатые кристаллы;	тоберморит 11 Å: $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / волокна; $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ (II) / волокна; $3CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}2H_2O$ / иглы; консолит / волокнистые агрегаты; $3CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$ / игольчатые кристаллы или удлиненные призмы;
4	Ц – НТХ		$2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ / волокна; $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}xH_2O$ / кристаллы кубической или октаэдрической формы; $3(2CaO{\cdot}SiO_2){\cdot}2H_2O$ / волокна; $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / пластинчатые кристаллы;	тоберморит 12 Å: $xCaO{\cdot}SiO_2{\cdot}zH_2O$ / волокна; $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$ / прямоугольные удлиненные кристаллы или гексагональные пластинки ; $CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$ (I) / волокна, иглы; $3CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}2H_2O$ / иглы; $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$ / волокна.

Поскольку минеральный состав цементного хамня характеризуется сложным составом, происходит смещение и наложение линий одной фазы на линии других фаз. Поэтому расшифровку рентгенограмм проводили на основе отдельных, наиболее характрных для каждой фазы линий.

При рентгенометрическом исследовании фазового состава модифицированного цементного камня были выявлены следующие закономерности. Во всех исследуемых системах к 28 суткам твердения присутствуют низко- и высокоосновные гидросиликаты кальция волокнистой или игольчатой морфологии, а также тоберморитоподобная фаза, представляющая собой пластинчатые кристаллы. Стоит отметить, что в системе «Ц - НТХ» уже к 28 суткам твердения также присутствуют кристаллы гидроалюмината кальция кубической (или октаэдрической) формы.

В возрасте 1 года в системах присутсвуют преимущественно низкоосновные гидросиликаты кальция и тоберморитоподобная фаза. Однако, дополнительно в системе «Ц – КНД» фиксируется фаза гидроалюмината кальция, в системе «Ц - УНТ» - фаза трехсульфатного гидроферрита кальция, а в системе «Ц - НТХ» - фаза эттрингита. Наличие данных фаз указывает на более полное протекание процессов гидратации минералов цементного клинкера. Важным моментом является отсутсвие во всех исследуемых образцах кристаллических фаз кальцита и портландита, которые как известно понижают прочностные характеристики цементного камня.

Иссдедование кинетики набора прочности производили с помощью универсальной 4-х колонной напольной гидравлической испытательной системы INSTRON Sates 1500 HDS. Наномодифицированные образцы для испытаний изготовляли в виде стандартных образцов-кубиков размером 5×5×5 см.

В таблице 2 представлены результаты экспериментальных испытаний прочностных характеристик исследуемых цементных систем.

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний цементных систем на прочность при сжатии

№ п/п	Система	$\omega_{НРЧ}$ (КНД, УНТ, НТХ), %	Предел прочности при сжатии, МПа	
			28 суток	1 год
1	Ц – В	0	53,0	68,0
2	Ц – КНД	0,01	91,0	110,8
3	Ц – УНТ		80,0	103,1
4	Ц – НТХ		150,4	171,6

Из анализа экспериментальных данных следует, что все исследуемые модификаторы положительно влияют на прочностные свойства цементного камня – прочность исследуемых систем увеличивается с течением времени. При этом по сравнению с эталонной системой системой «Ц – В» наибольшей как начальной, так и долговременной прочностью обладает система «Ц - НТХ», а наименьшей – система «Ц - УНТ», система «Ц - КНД» характерезуется промежуточными значениями прочности на сжатие между указанными системами. Полученные результаты коррелеруют с данными рентгенофазового анализа. Так, присутсвующая в системе «Ц - НТХ» фаза эттрингита с вытянутыми волокнистыми кристаллами армирует структуру цементного камня, за счет чего достигается максимальное упрочнение системы.

Стоит отметить, что влияние КНД обусловлено входящим в её состав нанодисперсным кремнеземом, который выполняет каталитическую роль, выступая в качестве центров кристаллизации, а также может принимать непосредственное участие в химическом взаимодействии с минералами цементного клинкера при гидратации цемента. В тоже время, частицы нанокремнезема находятся в аморфной фоме, за счет чего обладают высокой удельной поверхностью, что позволяет им проявлять высокую пуццолановую активность.

Введеные в цементные системы наночастицы трубчатого строения (УНТ, НТХ) также могут выполнять роль дополнительных активных центров кристаллизации, нано- и микроармирующих элементов, и как следствие,

значительно зонировать пространство кристаллизационной структуры цементного камня, что ведет в итоге к его упрочнению при модифицировании. При этом НТХ проявляют высокую химическую активность, т.к. имеют родственную кристаллохимическую структуру и, вероятно, участвуют в реакциях гидратации клинкерных минералов. Их высокая удельная поверхностная энергия изменяет термодинамические условия химических реакций, что приводит к появлению продуктов твердения измененного, по сравнению с эталонной системой твердения минералогического и морфологического составов.

Стоит отметить, что применение нанодобавок КНД и НТХ обеспечивается формирование кристаллических сростков низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением C/S ≤ 1,0 вместо первичных кристаллогидратов типа портландита или высокоосновных гидросиликатов кальция, что способствует также повышению прочности модифицированного цементного камня.

Таким образом, исследуемые нанодобавки могут быть эффективны при модифицировании цементного камня, поскольку оказывают положительное влияние на его структурообразование и долговременную прочность.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. ГОСТ Р 54257-2010 Надежность строительных конструкций и оснований основные положения и требования. М: Стандартинформ, 2011. 18 с.
2. Макридин Н.И., Максимова И. Н., Овсюкова Ю. В. Долговременная прочность модифицированной структуры цементного камня. Часть 1 // Строительные материалы. 2010, № 10. С. 74 – 77.
3. Плугин А. Н., Плугин А.А. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций // Строительные материалы. 2007, № 7. С. 68 – 71.
4. Ахметжанов А.М., Корчунов И.В., Потапова Е.Н. Повышение долговечности изделий на основе цемента // Успехи в химии и химической технологии. 2017, том 31. № 3. С. 13 – 15.
5. Добшиц Л. М., Кононова О.В. Влияние цементного камня при различной дисперсности цемента и наполнителя на долговечность бетонов // Технологии бетонов. 2014, № 5. С. 37 – 43.
6. Коротких Д.Н., Артамонова О.В., Чернышов Е.М. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. 2009, № 2. С. 42 – 49.
7. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
8. Nanocyl [Электронный ресурс] / http://www.nanocyl.com (дата обращения 20.04.15 г.)
9. Артамонова О.В. Исследование процессов структурообразования в цементных системах модифицированных нанотрубками хризотила // Вестник центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук. 2015, № 14. С. 154 – 162.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ГИДРООРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)
FORMATION AND PROPERTIES OF AMORPHOUS CERIUM(IV) HYDROORTHOPHOSPHATES

Шекунова Т.О.[1,2], Теплоногова М.А.[1,2]

Shekunova T.O., Teplonogova M.A.

[1] Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

[2] Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, taisia.shekunova@yandex.ru

Наиболее известными среди фосфатов церия являются кристаллические фосфаты церия(III), которые существуют в виде монацита $CePO_4$ и рабдофана $CePO_4 \cdot xH_2O$. В то же время, информация о фосфатах церия(IV) является крайне скудной [1].

Первые фосфаты церия(IV) были синтезированы Хартли в 1882 г [2], однако интерес к таким соединениям возник только спустя век. Так, начиная с исследований Альберти [3] и Ларсена [4], проведенных в 1970-х годах, было установлено, что кислые фосфаты церия(IV) обладают катионобменными свойствами, способны к интеркаляции аминов, сорбции радиоактивных изотопов, и обладают протонной проводимостью. Тем не менее, условия и закономерности формирования кислых фосфатов церия(IV) до настоящего времени остаются практически неизученными.

Настоящее исследование направлено на установление свойств аморфных гидроортофосфатов церия(IV), получаемых из церийсодержащих фосфорнокислых растворов.

В ходе синтеза навеску нанокристаллического диоксида церия растворяли в концентрированной ортофосфорной кислоте при 80°C в течение 45 минут. Мольное соотношение Ce:P составляло около 1:125. После остывания раствора к нему при интенсивном перемешивании добавляли либо дистиллированную воду, либо раствор 3 M HNO_3. При добавлении воды гелеобразование происходит практически мгновенно, а при добавлении азотной кислоты процесс формирования геля может занимать более суток. Установлены условия формирования монолитных гелей. Так, в случае использования воды монолитный гель формировался при объемных соотношениях раствор:вода = 1:3 ÷ 1:8, а при использовании азотной кислоты - 1:7 ÷ 1:20. Согласно данным растровой электронной микроскопии получаемые гели обладают волокнистой микроструктурой с толщиной волокон около 20-40 нм и длиной несколько микрометров. Материалы (в частности, аэрогели), содержащие такие анизотропные 1D структурные единицы, представляют значительный интерес. Внимание к монолитным материалам, имеющим подобную архитектуру и характеризующихся наличием не только микро- (<2 нм) и мезо- (2–50 нм), но и макропор, связано с тем, что они обладают высокой удельной поверхностью.

Нами была проведена оценка эффективности сорбции радинуклидов получаемыми аморфными фосфатами церия(IV). В ходе сорбционных экспериментов к церийсодержащему фосфорнокислому раствору добавляли либо дистиллированную воду, либо 3 M раствор азотной кислоты с радионуклидом (^{137}Cs(I), ^{90}Sr(II), ^{152}Eu(III), ^{237}Np(V), ^{233,232}U(VI), ^{232,234}Th(IV)). Образующуюся суспензию тщательно перемешивали в течение 1 ч, затем отделяли надосадочную жидкость центрифугированием. Радиоактивность маточного раствора определяли методом жидкостно-сцинтиляционной спектрометрии.

Было выявлено, что извлечение радионуклидов из 3 M HNO_3 ниже, чем из водной среды. При этом в обоих случаях максимальное извлечение наблюдается для Th(IV) (примерно 30% в растворе азотной кислоты и около 93% в воде). Ненулевая степень извлечения тория в разбавленной азотной кислоте при столь высокой кислотности раствора, скорее всего обусловлена тем, что имеет место не только процесс сорбции, но и соосаждения.

Кроме того, нами впервые были получены 1D аэрогели на основе гидроортофосфатов церия(IV) [6]. Для синтеза аэрогелей к церийсодержащему фосфорнокислому раствору добавляли либо дистиллированную воду, либо 3 M HNO_3. Гели выдерживали в течение нескольких суток, и после этого проводили замену растворителя на ацетонитрил. Для получения аэрогелей образцы подвергали сушке в сверхкритических условиях. Было показано, что сверхкритическая сушка в CO_2 приводит к успешному получению монолитных аэрогелей. При этом геометрическая плотность монолитного аэрогеля, полученного с использованием воды, составляла ~ 0,01 г/см^3, в то время как геометрическая плотность аэрогеля, синтезированного с применением азотной кислоты – всего около 0,003 г/см^3. Рассчитанная пористость монолитных аэрогелей составила ~ 99%. Рентгеновская дифракция полученных аэрогелей показала наличие во всех случаях выраженного уширенного пика в области 7–8°(2θ), что может свидетельствовать о существовании в них упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием ~1,2 нм. Удельная площадь поверхности образцов составила около 70 м^2/г. Результаты растровой и просвечивающей электронной подтвердили, что аэрогели, как и исходные ксерогели, состоят из анизотропных частиц, имеющих форму волокон.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований к.х.н. А.Ю. Романчук (кафедра радиохимии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00275

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Achary S.N., Bevara S., Tyagi A.K., Recent progress on synthesis and structural aspects of rare-earth phosphates// Coordination Chemistry Reviews, 2017, V. 340. P. 266-297.
2. Hartley W.N., Contributions to the chemistry of cerium compounds// J. Chem. Soc., 1882, V. 41. P. 202-209.
3. Alberti G., Constantino U., Gregorio F.D., Galli P., Torracca E., Crystalline insoluble salts of polybasic metals III. Preparation and ion exchange properties of cerium (IV) phosphate of various crystallinities// J. inorg. nucl. Chem., 1968, V. 30. P. 295-304.
4. Larsen E., Cilley W. A., The exchange of Li^+, Na^+ and K^+ on cerium (IV) phosphate// J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, V. 30. P. 287-293.
5. Nazaraly M., Wallez G., Chaneac C., Tronc E., Ribot F., Quarton M., Jolivet J.-P., The first structure of a cerium (IV) phosphate: ab initio Rietveld analysis of $Ce^{IV}(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$// Angew. Chem. Int. Ed., 2005, V. 44. P. 5691-5694.
6. Yorov K. E., Shekunova T. O., Baranchikov A. E., Kopitsa G. P., Almásy L., Skogareva L. S., Kozik V. V., Malkova A. N., Lermontov S. A., Ivanov V. K., First rare-earth phosphate aerogel: sol–gel synthesis of monolithic ceric hydrogen phosphate aerogel// J. Sol-Gel Sci. Technol., 2018, V.85. P. 574-584.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF TRANSITION METAL CARBOXYLATE COORDINATION POLYMERS

Шершнев В.А., Кудрявцев П.Н., Соловьев С.Д., Кнерельман Е.И., Давывода Г.И., Джардималиева Г.И.
Shershnev V.A., Kudryavtsev P.N., Solovyov S.D., Knerelman E.I., Davydova G.I., Dzhardimalieva G.I.
Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук, femtos@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОК или MOF – Metal-Organic Frameworks) – это соединения, состоящие из ионов металлов или кластеров, соединённых между собой жесткими органическими молекулами таким образом, чтобы формировались одно-, двух- или трехмерные структуры. Иными словами, это координационные сети с органическими лигандами, содержащие пустоты – поры. Различают микропористые (линейные размеры поперечного сечения не превышают 2 нм), мезопористые (поперечное сечение пор от 2 нм до 50 нм) и макропористые (поперечное сечение пор более 50 нм) материалы. При получении МОК часто образуются микропористые соединения, реже – мезопористые. Карбоксилаты переходных металлов за последние годы показали свою эффективность в хранении [1,2,3] и разделении газов [4,5,6], катализе [7,8], обнаружении и поглощении токсичных веществ [9,10]. Природа иона металла и лигандов определяют строение MOFs, его свойства, размер пор и, соответственно, область применения.

В данной работе рассматриваются МОК на основе переходных металлов (Co(II), Zn(II), Ni(II)) и ацетилендикарбоновой, фумаровой, итаконовой кислот. Целью работы было изучить изменение структуры и свойств координационных полимеров, а именно, ацетилендикарбоксилатов, фумаратов и итаконатов, при введении дополнительных лигандов, таких как 4,4'-бипиридил и 1,2'-ди(4-пиридил)этилен.

Разработаны способы получения, и охарактеризованы спектральными методами соли ацетилендикарбоновой, фумаровой и итаконовой кислот, комплексы на основе этих солей, 4,4'-бипиридила, и

1,2'-ди(4-пиридил)этилена. Полученные соединения представляют собой порошкообразные вещества, нерастворимые в воде и органических растворителях. Обсуждаются спектральные характеристики (ИК, КР, ЯМР) карбоксилатов и координационное окружение ионов металлов.

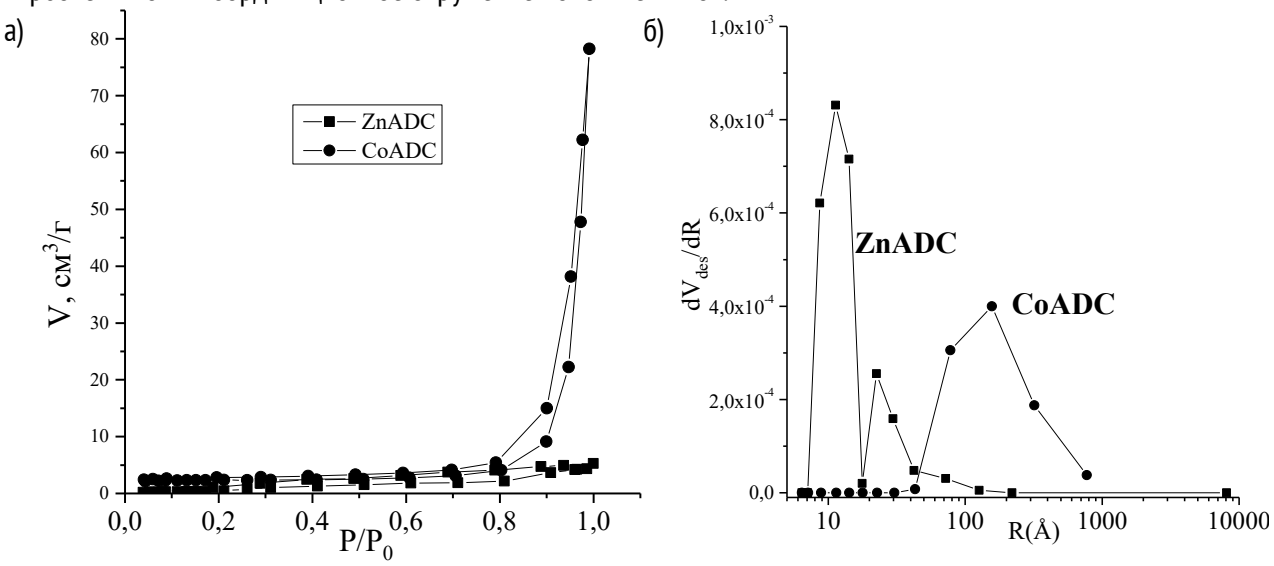


Рис. 1 а) Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для ацетилендикарбоксилатов цинка(II) и кобальта(II); б) Распределение относительных объёмов пор в зависимости от радиуса для ацетилендикарбоксилатов цинка(II) и кобальта(II).

С помощью термического анализа (ДСК, ТГА) выявлено различное поведение данных соединений при нагреве, обусловленное принципиальными различиями в формирующихся кристаллических решётках координационных полимеров. Показана возможность проведения термической полимеризации для некоторых комплексов с разрушением структуры координационной сетки. Показано влияние размера лиганда на площадь удельной поверхности координационного полимера.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gomez-Gualdron, D. A. et al. Evaluating topologically diverse metal-organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage. Energy Environ. Sci. 9, 3279–3289 (2016).
2. Mason, J. A. et al. Methane storage in flexible metal–organic frameworks with intrinsic thermal management. Nature 527, 357–361 (2015).
3. Tian, T. et al. A sol–gel monolithic metal–organic framework with enhanced methane uptake. Nat. Mater. 17, 174 (2017).
4. Rodenas, T. et al. Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation. Nat. Mater. 14, 48–55 (2015).
5. McDonald, T. M. et al. Cooperative insertion of CO2 in diamine-appended metal-organic frameworks. Nature 519, 303–308 (2015).
6. Li, J.-R., Kuppler, R. J. & Zhou, H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. Chem. Soc. Rev. 38, 1477–1504 (2009).
7. Mondloch, J. E. et al. Destruction of chemical warfare agents using metal–organic frameworks. Nat. Mater. 14, 512–516 (2015).
8. Liu, J. et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. Chem. Soc. Rev. 43, 6011–6061 (2014).
9. Kreno, L. E. et al. Metal–organic framework materials as chemical sensors. Chem. Rev. 112, 1105–1125 (2012).

10. DeCoste, J. B. & Peterson, G. W. Metal–organic frameworks for air purification of toxic chemicals. Chem. Rev. 114, 5695–5727 (2014).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК FE-ZR

INFLUENCE OF MAGNETRON SPUTTERING CONDITIONS ON STRUCTURE AND STATIC MAGNETIC PROPERTIES OF FE-ZR FILMS

Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Теджетов В.А., Усманова Г.Ш.
Sheftel E.N., Harin E.V., Tedzhetov V.A., Usmanova G.Sh.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, harin-eugene@ya.ru

Перспективным материалом для миниатюрных высокочувствительных датчиков слабых магнитных полей широкого спектра применения являются высокоиндукционные магнитно-мягкие плёнки с двухфазной структурой αFe-MeX нанокомпозитного типа. Структура представлена основной магнитно-мягкой фазой на основе Fe с распределенными в ней наночастицами твёрдой, термодинамически стабильной неферромагнитной фазы MeX – высшие окислы металлов IIIA группы Периодической системы элементов (Al, Sc, Y, La) или оксиды, карбиды, нитриды, бориды металлов IVA группы Периодической системы элементов (Ti, Zr, Hf) [1]. Плёнки с подобной структурой способны обеспечить уникальный комплекс свойств – высокую индукцию насыщения, низкую коэрцитивную силу, высокую твёрдость и термическую стабильность [2]. Метод магнетронного осаждения с использованием рабочей среды, состоящей из нейтрального аргона (Ar) и одного из кислород-, азот- или углеродсодержащих газов, является на сегодня основным способом получения подобных плёнок [3]. Однако в реальных условиях магнетронного осаждения, как правило, происходит дополнительное неконтролируемое поступление в формирующуюся плёнку в виде примесей одного или нескольких элементов из ряда O, N, C, что приводит в зависимости от условий осаждения к формированию фазово-структурного состояния, соответствующего не тройной системе Fe-$Me_{III/IV}$-X, а многокомпонентной и, как следствие, к изменению концентрационных областей существования двухфазного состояния αFe-MeX.

В этой связи необходимо, получив массив экспериментальных данных о влиянии условий магнетронного осаждения на структуру плёнок Fe-$Me_{III/IV}$-X, определить условия, обеспечивающие получение двухфазной нанокомпозитной структуры αFe-$Me_{III/IV}$X.

Настоящая работа направлена на решение такой задачи применительно к плёнкам системы Fe-Zr, полученным методом магнетронного осаждения в режиме постоянного тока (DC).

Плёнки для исследований получены на установке для магнетронного DC распыления УРМ-50, оснащенной масляным диффузионным насосом. Составная мишень представляла собой Fe диск диаметром 100 мм с равномерно расположенными в зоне эрозии чипами металлического иодидного Zr (3x3x1 мм), таблица 1. В качестве подложек использовались стеклянные пластины толщиной 1,5 мм.

Элементный состав плёнок определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС), используя сканирующий электронный микроскоп Hitachi TM3000 с EDS-приставкой Bruker Quantax 70. Для определения толщины плёнок использовали рентгено-флюоресцентный спектрометр-толщиномер Fischerscope.

Исследования фазово-структурного состояния осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии (РД) с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV оснащенного графитовым монохроматором в геометрии Брэгга-Бретано, используя CuKα-излучение. Для регистрации излучения использовались сцинтилляционный и полупроводниковый детекторы. Для первоначальной обработки экспериментальных данных, качественного и

количественного фазового анализа был задействован пакет оригинальных программ [4], использующих полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. По рентгеновским дифрактограммам были определены фазовый состав (объемные доли кристаллических фаз), периоды решетки фаз и тонкая структура плёнок (размер области когерентного рассеяния, соответствующий диаметру зерна $2R_c$, и среднеквадратичная микродеформация Гаусса ε кристаллической решетки на масштабе зерна).

Кривые намагничивания и петли магнитного гистерезиса измерены на вибрационном магнитометре LakeShore 7407 в полях до 16 кЭ.

Таблица 1. Параметры получения плёнок из мишени Fe-Zr.

Плёнка	*Мишень*	*P_0, Па*	*$P_{раб}$, Па*	*U, В*	*I, А*	*Время, мин*
Fe-Zr(I)	*Fe*	*$6{,}27\cdot10^{-3}$*	*0,68*	*280-300*	*1*	*40*
Fe-Zr(II)	*Fe + 3 чипа Zr*					
Fe-Zr(III)	*Fe + 6 чипов Zr*					
Fe-Zr(IV)	*Fe + 9 чипов Zr*					
Fe-Zr(V)	*Fe + 12 чипов Zr*					

По результатам химического анализа (таблица 2) количество Zr в плёнках Fe-Zr находится в хорошем согласии с количеством чипов Zr в мишени. При этом плёнки Fe-Zr(I-III), содержат в значительном количестве O (13÷28 ат.%), N (5÷12 ат.%), несмотря на отсутствие N_2 в газовой среде, что, по-видимому, связано с недостаточно высокой степенью предварительной откачки камеры магнетрона (10^{-2}÷10^{-3} Па), обусловленной использованием в напылительной системе УРМ-50 масляного диффузионного насоса. Толщина плёнок Fe-Zr, измеренная на рентгено-флюоресцентном спектрометре-толщиномере Fischerscope, составляет 1,35÷1,53 мкм (таблица 2).

Таблица 2. Результаты химического анализа плёнок Fe-Zr, полученные методом ЭДРС (ошибка измерения – менее 2,5%) и толщина, измеренная на рентгено-флюоресцентном спектрометре-толщиномере Fischerscope.

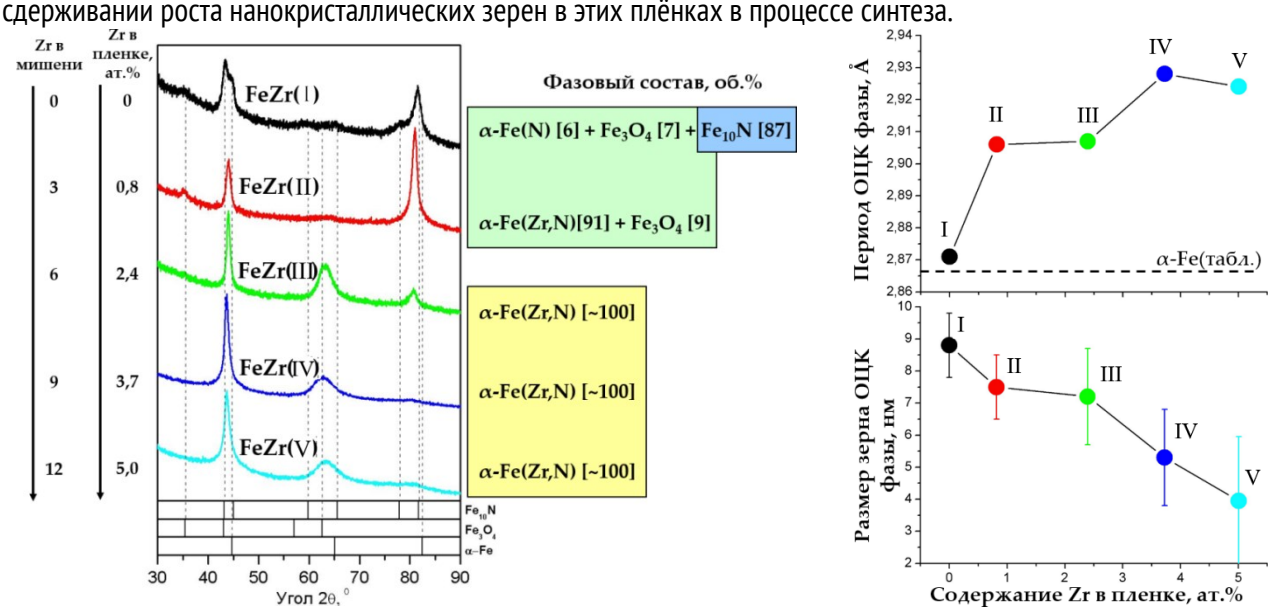
Плёнка	*Количество Zr чипов в мишени*	*Содержание элементов, ат.%*				*Толщина, мкм*
		Fe	*Zr*	*N*	*O*	
Fe-Zr(I)	*0*	*77,4*	*0*	*9,9*	*12,6*	*1,35±0,09*
Fe-Zr(II)	*3*	*82,0*	*0,8*	*9,3*	*7,8*	*1,46±0,07*
Fe-Zr(III)	*6*	*86,0*	*2,4*	*9,7*	*1,8*	*1,40±0,13*
Fe-Zr(IV)	*9*	*84,5*	*3,7*	*11,8*	*0*	*1,43±0,20*
Fe-Zr(V)	*12*	*83,9*	*5,0*	*11,1*	*0*	*1,53±0,07*

Плёнки Fe-Zr(I,II) с нулевым и малым содержанием Zr (таблица 3), по результатам РД характеризуются двухфазной или трехфазной нанокристаллической структурой на основе ОЦК твёрдого раствора N и Zr в α-Fe, оксида и нитрида Fe с размерами зерна менее 10 нм (Рис. 1а).

Увеличение содержания Zr в плёнках Fe-Zr(III,IV,V) приводит к формированию в них при осаждении однофазной структуры – ОЦК твёрдого раствора Zr и N в α-Fe, о чем свидетельствует период решетки ОЦК фазы существенно превышающий табличное значение для α-Fe (рис. 1б). Дифрактограммы этих плёнок (рис. 1а) демонстрируют значительное физическое уширение линий, соответствующих фазе ОЦК α-Fe(Zr,N), что соответствует малому размеру нанокристаллического зерна (вплоть до 4 нм). Отсутствие в плёнках Fe-Zr(II-V) Zr-содержащих фаз, несмотря на содержание Zr ≈ 1÷5 ат.%, с одной стороны, связано с растворением Zr в ОЦК фазе, а с другой стороны, может быть объяснено недостаточной чувствительностью метода РД при идентификации фаз с объемной долей менее 10 об.%.

Концентрационные зависимости периода кристаллической решетки и размера ОЦК фазы в плёнках Fe-Zr(I-V, рис. 1б) показывают одновременное увеличение периода решетки и уменьшение размера зерна, что является свидетельством твердорастворного упрочнения в данных плёнках. Поскольку размер зерна в плёнках

уменьшается при изменении фазового состава от трёхфазного (α-Fe + Fe_3O_4 + $Fe_{10}N$) к двухфазному (α-Fe + Fe_3O_4) и далее к однофазному α-Fe(Zr,N), можно предположить, что механизм дисперсного упрочнения не участвует в сдерживании роста нанокристаллических зерен в этих плёнках в процессе синтеза.



а *б*

Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы плёнок Fe-Zr (а) и зависимости периода кристаллической решетки и размера зерна ОЦК фазы от концентрации Zr в плёнках Fe-Zr (б).

Таблица 3. Результаты фазового анализа исследованных плёнок.

Плёнка	*Содержание элементов, ат.%*			*Фазовый состав [об.%]*	*Параметры фаз*		
	Zr	*N*	*O*		*a/c, Å*	*$2R_c$, нм*	*<ε>, %*
Fe-Zr(I)	*0*	*9,9*	*12,6*	*ОЦК α-Fe [6,0±0,6]*	*2,871*	*8,8*	*0,140*
				ГЦК Fe_3O_4 [6,6±0,7]	*8,387*	*9,2*	*0,104*
				$Fe_{10}N$ [87,4±0,9]	*2,866/3,057*	*5,6*	*0,209*
Fe-Zr(II)	*0,8*	*9,3*	*7,8*	*ОЦК α-Fe [91,0±0,6]*	*2,906*	*7,5*	*0,036*
				ГЦК Fe_3O_4 [9,0±0,6]	*8,396*	*6,1*	*0,056*
Fe-Zr(III)	*2,3*	*9,7*	*1,8*	*ОЦК α-Fe [~100]*	*2,907*	*7,2*	*0,486*
Fe-Zr(IV)	*3,7*	*11,8*	*0*	*ОЦК α-Fe [~100]*	*2,928*	*5,3*	*0,844*
Fe-Zr(V)	*5,0*	*11,1*	*0*	*ОЦК α-Fe [~100]*	*2,924*	*4,0*	*0,300*

Таким образом, о структуре плёнок можно сделать следующие выводы. Плёнки, полученные в газовой атмосфере аргона при использовании УРМ-50, оснащенной диффузионным насосом, демонстрируют высокое содержание кислорода и азота, равно как кислород- и азотсодержащих фаз.

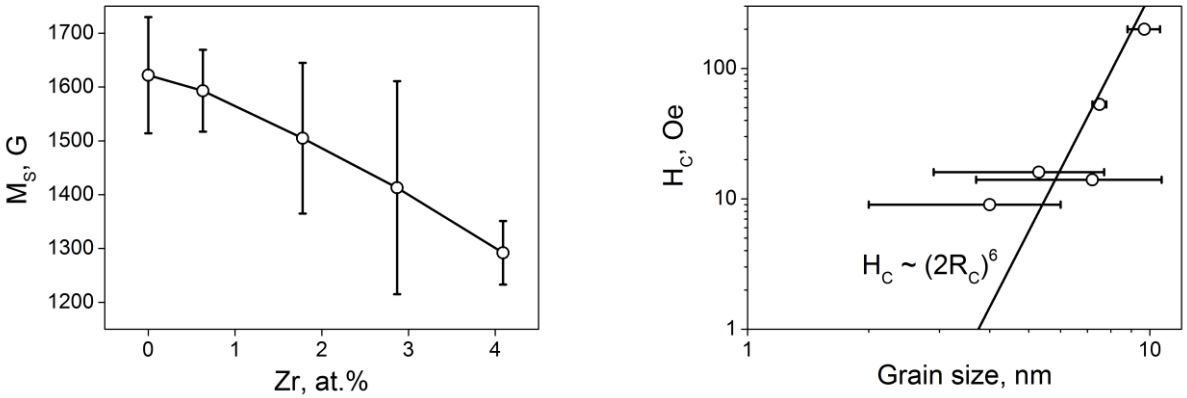
«Двухкомпонентная» система Fe-Zr(I-V), полученная при недостаточной предварительной откачке камеры магнетрона (10^{-2}–10^{-3} Па) в действительности является четырёхкомпонентной Fe-Zr-N-O. Фазовый состав этих плёнок представлен трёх- двух- или однофазной нанокристаллической структурой на основе фаз ОЦК α-Fe(N,Zr), ГЦК Fe_3O_4 и $Fe_{10}N$, образование которых обусловлено термодинамическими факторами и растворением легирующих элементов в ОЦК фазе.

Образование твердого раствора Zr и/или N в ОЦК α-Fe, подтвержденное концентрационными зависимостями периода решетки ОЦК фазы, влияет на сдерживание роста нанокристаллических зерен (твердорастворное упрочнение), что находит отражение в уменьшении размера зерна ОЦК фазы с увеличением

содержания Zr в плёнках Fe-Zr(I-V). Zr-содержащие фазы не идентифицируются в плёнках Fe-Zr вследствие внедрения Zr в ОЦК твердый раствор и, возможно, в связи с недостаточной чувствительностью метода РД.

Основываясь на результатах предыдущих исследований [5] можно предположить, что для образования двухфазной нанокристаллической структуры α-Fe + ZrN, осаждения плёнок Fe-Zr-N нужно проводить в газовой атмосфере с содержанием N_2, необходимым для получения химического состава близкого к $Fe_{80}Zr_{10}N_{10}$.

Намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c (рис. 2) монотонно уменьшаются с увеличением содержания Zr (от 1622±108 до 1292±59 Гс и от 200±10 до 9±1 Э, соответственно). В согласии с моделью случайной магнитной анизотропии [6], коэрцитивная сила исследованных плёнок следует соотношению для размера зерна $H_c \sim (2R_c)^6$, которое показано на рис. 2б сплошной линией.



а *б*

Рис. 2 Намагниченность насыщения (а) и коэрцитивная сила (б) исследованных плёнок.

Формы петель гистерезиса указывают на наличие в плёнках двух основных макроскопических магнитных анизотропий. Для определения коэрцитивной силы каждой из магнитных анизотропий (H_{c1} и H_{c2}) и их объёмных долей M_{s1} и M_{s2} петли были описаны эмпирической функцией (Рис. 3) с использованием подгоночных параметров P_1, P_2 и χ:

$$M(H) = M_{s1}[cth\{P_1(H \pm H_{c1})\} - \{P_1(H \pm H_{c1})\}^{-1}] + M_{s2}[cth\{P_2(H \pm H_{c2})\} - \{P_2(H \pm H_{c2})\}^{-1}] + \chi H.$$

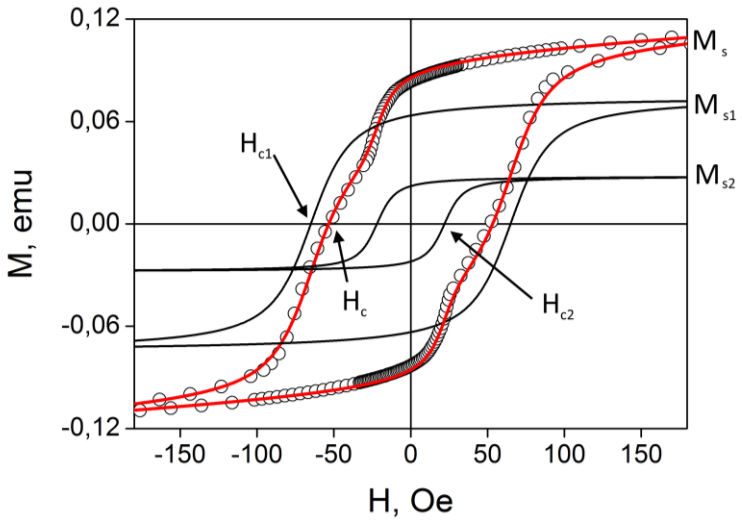


Рис. 3 Петля гистерезиса плёнки II и её слагаемые.

Таким образом, твёрдый раствор Zr в количестве 1-5 ат.% в α-Fe значительно снижает как размер зерна, так и коэрцитивную силу. Формы петель магнитного гистерезиса указывают на присутствие в исследованных плёнках Fe-Zr двух основных мод коэрцитивной силы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-32-00485мол_а "Эффективные параметры магнитной структуры нанокристаллических ферромагнитных плёнок на основе ОЦК-Fe").

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Шефтель Е.Н. Магнитомягкие нанокристаллические пленки сплавов Fe - тугоплавкая фаза внедрения для применения в устройствах магнитной записи //Материаловедение, 2009. №4. С.10-15.
2. Шефтель Е.Н., Шалыгина Е.Е., Усманова Г.Ш., Утицких С.И., Мукашева М.А., Inoue M., Fujikawa R. Влияние отжига на магнитные свойства и микроструктуру нанокомпозитных Fe-ZrN пленок //Письма в ЖТФ, 2007, Т.33. №20. С.64-71.
3. Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Sheftel' E.N., Usmanova G.Sh., Vasil'ev A.L., Carlsson A. Electron microscopy of phase and structural transformations in soft magnetic nanocrystalline Fe-Zr-N films //Crystallogr. Rep., 2013, Vol. 58. Iss. 2. P.344-354.
4. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов //МиТОМ, 2000, №8. С.16-19.
5. Sheftel' E.N., Utitskikh S.I., Ivanov A.N., Inoue M., Fujikawa R. X-ray diffraction study of the effect of annealing temperature on the phase and structural states of Fe79Zr10N11 films produced by magnetron sputtering //Phys. Met. Metallogr., 2008, Vol. 105. Iss. 5. P.471-476.
6. Herzer G. Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials //Acta Materialia, 2013, Vol. 61. P.718-734.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА
STUDY OF THE METHOD OF FORMATION OF PERIODICAL MICROSTRUCTURES ON THE SURFACE OF MOLYBDENUM

Шимин В.А., Вознесенская А.А., Давыдов Н.Н., Кочуев Д.А., Кононов Д.М.
Shimin V.A., Kochuev D.A., Davydov N.N., Voznesenskaya A.A., Kononov D.M.
Россия, Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,___ @mail.ru

Лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры (ЛИППС) являются уникальным явлением, которое можно наблюдать на практически любом материале после облучения его линейно поляризованными лазерными лучами, особенно при использовании фемтосекундного лазерного излучения [1-3]. За последние несколько лет значительно увеличилась исследовательская деятельность в области ЛИППС, поскольку их генерация в одноэтапном процессе обеспечивает простой способ наноструктурирования и функционализации поверхности для контроля оптических, механических или химических свойств. После воздействия на металл фемтосекундным излучением, поверхность образца приобретает меньший коэффициент трения и износа, что подчеркивает огромный потенциал ЛИПСС в трибологических применениях. Коэффициент трения уменьшается более чем в два раза [4].

На фрикционные качества влияет микроструктура поверхности, а именно определённая степень шероховатости или пористости, при которых масло удерживается в углублениях и порах. Проявлению антифрикционных свойств в условиях сухого трения способствует наличие в материале таких компонентов, которые, сами обладая смазочным действием и присутствуя на поверхности трения, обеспечивают низкое трение [5]. Распространён подход для снижения коэффициента трения путем применения смазок. За счет имеющихся на

поверхности канавок и шероховатостей, смазка остается в канавках. Данный эффект позволяет смазке дольше удерживаться между трущимися плоскостями.

В качестве источника излучения, в данной работе была использована фемтосекундная лазерная система ТЕТА-10. Параметры лазерного излучения с длительность импульса излучения τ = 300 фс и энергией в импульсе ε = 150 мкДж.

Образцом являлась круглая пластинка молибдена. Подготовленный к эксперименту образец помещался на предметный столик и был подвергнут лазерному воздействию. Наиболее оптимальным значением средней мощности для формирования поверхностных структур можно отметить 1.5 Вт. При мощности меньше этого значения, периодические поверхностные структуры формируются не достаточно явно. Далее устанавливалась зависимость образованных рипл структур от скорости перемещения образца. Поверхность материала была обработана фемтосекундным лазерным излучением с средней мощностью 1.5 Вт, частотой следования импульсов 10 кГц и скоростью передвижения образца 1 мм/с. При обработке с меньшей скоростью, образующиеся переодически-поверхностные структуры начинают плавиться. При обработке с большей скоростью, структукры не успевают сформироваться на поверхности. После обработки была получена «линия» длиной 20 мм и шириной 1 мм. В качестве системы фокусировки использовалась цилиндрическая линза для в области фокусировки «линии».

Исследования сформировавшихся периодических поверхностных структур получившихся вследствие воздействия фемтосекундного лазерного излучения производились на основе полученных изображений с растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (рис.1). Критерием определения наилучших режимов обработки являлось получения четко сформированных периодических структур, без каких-либо выраженных дефектов в виде откольной абляции расплава или фазового взрыва.

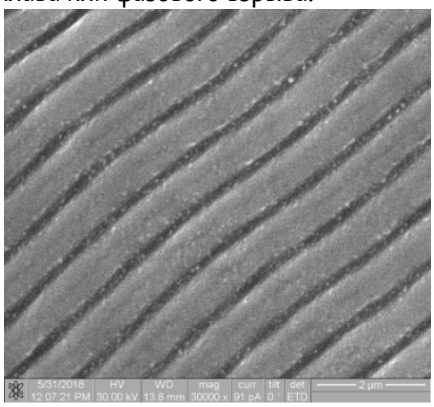


Рис. 1 РЭМ-Изображение полученных структур на поверхности молибдена в результате воздействия фемтосекундным ЛИ при значении мощности 1,5 Вт, скорость передвижения образца 1 мм/с.

Исследование коэффициента трения на поверхности молибдена до и после обработки проводились на трибометре фирмы CSM.

Образец был закреплен на подвижном столике. Налажена подвижная штанга и закреплено в качестве контр тела шарик. В нашем случае контр телом выступал стальной шарик марки ШХ15. Усилие, с которым контр тело действовало на образец, равнялось 10 ньютонам. Между контр телом и образцом была смазка - индустриальное масло. В рабочей программе были заданы параметры скорости и расстояния, которое пройдет контр тело двигаясь по образцу. Скорость была равна 10 см/с, а расстояние 40 метров.

Происходило трение контр-тела о поверхность необработанного молибдена с использованием масла. Коэффициент трения здесь был примерно равен 0.11. После обработки молибдена лазерным излучением, коэффициент трения контр-тела о поверхность исследуемого образца снизился в 2 раза, и стал равен 0.055. Резкое сокращение коэффициента трения получается вследствие того, что лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры представляют собой чередующиеся канавки в которых масло

удерживается в углублениях, что в свою очередь обеспечивает низкое трение, также данный эффект может достигаться за счет снижения площади контактирующей поверхности за счет образования некоторой шероховатости.

Образованные на поверхности молибдена лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры сократили коэффициент трения на 50 %. После воздействия на металл фемтосекундным лазерным излучением, поверхность образца приобрела меньший коэффициент трения и износа, что подчеркивает огромный потенциал лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур в трибологических применениях. Развитый микрорельеф поверхности помимо функций удержания смазки способствует снижению контактной площади при контак т е сопряженных пар трения. Рассмотренный метод формирования периодических поверхностных структур может быть использован в промышленности при обработке пар трения для повышения антифрикционных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Хорьков К.С., Абрамов Д.В., Кочуев Д.А., Башкиров Е.Р., Черников А.С., Аракелян С.М., Прокошев В.Г. Лазерное фемтосекундное наноструктурирование поверхности вольфрама // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2017. –Т.81. – №12. – С.1619-1623.
2. Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Маков С.А., Прокошев В.Г., Хорьков К.С. Формирование системы микрократеров на поверхности титана при воздействии фемтосекундным лазерным излучением в условиях быстрого охлаждения //Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т.39. – №16. – С.14-22.
3. Barberoglou M. et al. The influence of ultra-fast temporal energy regulation on the morphology of Si surfaces through femtosecond double pulse laser irradiation // Applied Physics A. – 2013. – V. 113. – №. 2. – P. 273-283.
4. Bonse J. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications //Applied physics A. – 2014. – V. 117. – №. 1. – P. 103-110.
5. Кононов Д. М., Жданов А. В., Королев А. Н. Изучение свойств наноструктурированных PVD-покрытий на основе углерода //Современные проблемы науки и образования. – 2011. – №. 6. – С. 130-130.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ АМОРФНЫХ СТЕЛЕЙ И СПЛАВОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

APPLICATION OF MAGNETIC PULSED PROCESSING OF AMORPHOUS STEELS AND ALLOYS FOR CONTROLLING THEIR OPERATIONAL PROPERTIES

Шипко М.Н.[2], Коровушкин В.В.[1], Степович М.А.[3], Савченко Е.С.[1], Тихонов А.И.[1]

Shipko M.N., Korovushkin V.V., Stepovich M.A., Savchenko E.S., Tikhonov A.I.

[1] Россия, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, michael-1946@mail.ru

[2] Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», krvsch@mail.ru

[3] Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского, m.stepovich@rambler.ru

Изучено влияние магнитоимпульсной обработки (МИО) на позиционный порядок атомов и магнитные свойства аморфной электротехнической стали и железо-алюминиевых сплавов. Аморфные материалы в виде фольги, толщиной 10-50 мкм, были получены методом спинингования. Исследования ближнего порядка в структуре сплавов выполнены при 300 К методом мёссбауэровской спектроскопии на установке MS-1104 Em с обработкой спектров по программе UnivemMS. Исследование структуры и микроанализ фольг в микрометровом диапазоне проведены в растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU, оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight. Магнитные свойства материалов изучали с использованием вибрационного магнетометра VSM-250 в магнитном поле 20 кЭ при температуре 300 К. МИО

стали и сплавов осуществляли на установке МИУ(S) при следующих параметрах импульсах: $\tau_{имп.}$=0,1-0,5 с, $\tau_{паузы}$=0,1-0,5 с, амплитуда импульсов 8-10 кА/м, число импульсов 0-30.

В результате микроскопических исследований было установлено, что на поверхности аморфной стали имеются участки с ярко выраженной текстурой. После магнитоимпульсной обработки структура поверхности материалов практически не изменялась. Вместе с тем существенно изменялись магнитные свойства материалов. Наиболее отчётливо это прослеживалось на значениях намагниченности насыщения, коэффициента прямоугольности и площади петли магнитного гистерезиса. Наблюдаемые изменения магнитных параметров можно связать с изменениями ближнего порядка в расположении магнитоактивных атомов, что находится в соответствии с результатами мёссбауэровских исследований. По данным мёссбауэровской спектроскопии после обработки стали уменьшается количество атомов железа, имеющих в ближайшем окружении 8 атомов Fe и увеличивается количество атомов Fe, имеющих в ближайшем окружении лишь 4 магнитоактивных атома. Изменение позиционного порядка в расположении атома железа после МИО может быть связано с упорядочением атомных вакансий и атомов Si, B. Направленное упорядочение атомов обеспечивает повышение анизотропии фольги и её магнитных свойств. Аналогичные явления наблюдаются и для сплавов Fe-Al, Fe-Al-Ni. Появление наведённой магнитной анизотропии в процессе их МИО сопровождается возникновением перетяжки на петле магнитного гистерезиса при одновременном уменьшении коэрцитивной силы более чем на порядок и росте намагниченности насыщение в 7-10 раз. Полученные результаты указывают на возможность использования слабых импульсных магнитных полей в технологии, обеспечивающей повышение эксплуатационных свойств аморфных материалов и наноматериалов.

Исследования выполнены при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012) и гранта РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

Авторы благодарят А.А. Вирюс за проведение микроскопических исследований.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА

PREPARATION HIGHLY POROUS COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE) WITH HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES

Широких С.А., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю, Юртов Е.В.

Shirokikh S.A., Karakatenko E.Y., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

Россия, Российский химико-технологический университет, eyrfad@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА), обладает сорбционными свойствами по отношению к некоторым катионам и анионам, а также к тяжелым металлам и радионуклидам. ГА применяется в хроматографии для осуществления разделения аминокислот и белков. Для эффективного и удобного применения ГА в качестве адсорбента, он может помещаться в пористый матрикс из полимера. Одним из способов получения высокопористого полимерного материала является полимеризация обратных высококонцентрированных эмульсий (с долей дисперсной фазы выше 0,74). В качестве дисперсной фазы выступает вода, которая затем удаляется из системы термической или лиофильной сушкой [1]. Преимуществом получаемых данным способом материалов является высокая доля открытых пор, что позволяет эффективно использовать его в качестве сорбента.

Целью настоящей работы являлось получение высокопористых полимерных материалов с наночастицами ГА, а также определение оптимального способа введения наночастиц ГА в полимерный каркас для равномерного распределения наполнителя.

Цитрат натрия использовался в качестве стабилизатора при синтезе наночастиц гидроксиапатита [2, 5]. На рисунке 1 представлена микрофотография наночастиц ГА, использованных в качестве наполнителя полимерного композита, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа. Средний размер наночастиц ГА составлял 60 – 70 нм.

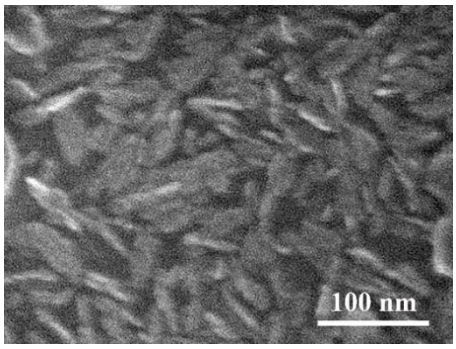


Рис.1 СЭМ-микрофотография наночастиц гидроксиапатита, полученных в присутствии цитрата натрия.

Образцы высокопористого полимерного композиционного наноматериала получали методом полимеризации высококонцентрированной обратной эмульсии [3,4]. Смесь сомономеров стирола и дивинилбензола в объёмном соотношении 9:1представляла собой дисперсионную среду исходной высококонцентрированной эмульсии. Поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3) в количестве 0,5 об.% использовали для стабилизации эмульсии. Дисперсная фаза эмульсии составляла 95 об.% и представляла собой водный раствор персульфата аммония, являющегося инициатором радикальной полимеризации. Массовая доля инициатора составляла 3 мас.% от массы сомономеров. Порошок наночастиц ГА в количестве от 5 до 20% от массы мономеров диспергировали в водной фазе непосредственно перед получением обратной эмульсии. После получения сосуд с эмульсией помещали в печь при температуре 65°С и оставляли до окончания процесса полимеризации и последующего удаления водной фазы. На рисунке 2, в качестве примера приведена СЭМ-микрофотография композитного материала с содержанием ГА равным 20% от массы сомономеров.

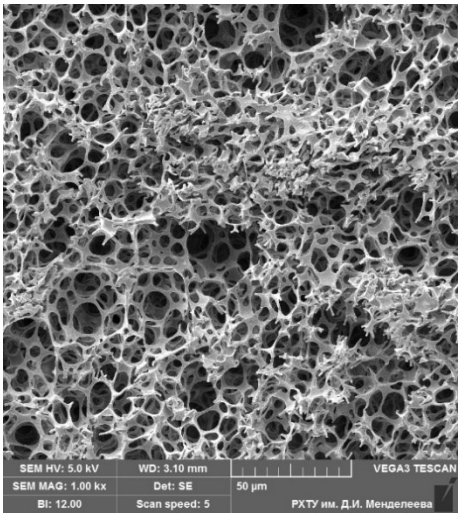


Рис.2 СЭМ-микрофотография композитного полимерного материала с наночастицами гидроксиапатита (10 мас.%).

Иследование показало, что изменение концентрации наполнителя не оказывало влияние на пористость полученных композитных материалов. Во всех случаях наночастицы ГА распределялись в стенках матрикса вблизи поверхности раздела фаз. При концентрации наполнителя выше 20 мас.% наблюдали образование агломератов наночастиц ГА на стенках матрикса. Наличие гидроксиапатита в образцах было подтверждено с помощью ИК-спектроскопии.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27, № 6 (146). С. 128-131.
2. Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии, 2015, Т. 29. № 6. С. 128-129
3. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Получение наноматериалов на основе высокопористого полистирола // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 22 - 25 ноября 2016 г.). Москва, 2016. С. 506-507
4. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе// Коллоидный журнал. 2018. Т. 80, № 3, С. 290-299
5. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 710–716.

МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА И ВОДОРОДА
CARBON NANOTUBE ARRAYS FOR METHANE AND HYDROGEN STORAGE

Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.
Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, e-mail: shkolin@bk.ru

Начиная с 90-х годов XX века, когда были открыты углеродные нанотрубки и установлены основные закономерности их структуры и свойств, стало известно, что эти материалы демонстрируют выдающиеся механические, электронные и химические свойства. Это стимулировало существенный интерес к развитию прикладных технологий, способных эффективно эксплуатировать свойства углеродных нанотрубок. Одним из перспективных направлений функционального применения углеродных нанотрубок является получение адсорбентов с высокоразвитой микропористой структурой, которые могут быть использованы, например, для аккумулирования технически важных газов, в частности, метана и водорода, для мобильных источников энергии. Другой немаловажной задачей является создание молекулярных сит – адсорбционных материалов, обладающих развитой микропористой структурой и узким распределением пор по размерам способных, например, селективно сорбировать молекулы метана из природного газа и тем самым сохранять адсорбционную емкость систем хранения газа при многоцикловых нагрузках.

Проведенные исследования показывают, что прямое использование открытых углеродных нанотрубок, как аккумуляторов газа неэффективно, так как адсорбция их крайне мала, из-за малого объема микропор, однако в случае упорядочивания углеродных нанотрубок в массивы, сформированные в виде пучков, где нанотрубки располагаются на определённых расстояниях друг от друга, таким образом, что адсорбция в большей мере протекает в пустотах между нанотрубками, то есть во вторичной пористости, такие структуры могут быть крайне эффективны для аккумулирования газов, в частности метана и водорода [1-3].

В работе численным методом молекулярной динамики исследована возможность образования супрамолекулярных структур из углеродных нанотрубок и молекул координаторов – углеводородов различной

структуры. Моделирование проводилось в микроканоническом (*N,V,E*) ансамбле при постоянной температуре. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента выбиралась в диапазоне от 200 до 400 К на основе физико-химических свойств исследуемого для координации нанотрубок вещества. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

В процессе численного моделирования было установлено, что молекулы адсорбата «раздвигают» и ориентируют нанотрубки относительно друг друга, преимущественно в триангулярной упаковке. Количество молекул адсорбата и температура опыта при которых происходит самоорганизация углеродных нанотрубок в массив зависит от физико-химических свойств адсорбтива. При этом расстояние между нанотрубками в образованных супрамолекулярных структурах определяются, прежде всего, структурными параметрами и ориентацией относительно поверхности нанотрубок молекул координаторов. Установлено, что линейные молекулы алканов ориентируются планарно поверхности углеродных нанотрубок, поэтому для любого углеводорода нормального ряда С3+ и выше, способного образовать с нанотрубками супрамолекулярную структуру, среднее расстояние между нанотбрубками в массиве будет сохраняться. Различаться массивы нанотрубок будут только количеством молекул-координаторов способных скоординировать и сохранить их от разрушения. Для молекул циклических углеводородов, а также для молекул, имеющих в структуре бензольное кольцо, характерно расположение между нанотрубками преимущественно нормально к их поверхности. В связи с этим существует прямая зависимость между диаметром молекулы в плоскости углеродного цикла или ароматического кольца и средним расстоянием между нанотрубками.

В таблице 1 представлены результаты расчета предельно возможных параметров дополнительной пористости супрамолекулярных структур образованной при использовании различных молекул координаторов УНТ/МК определенных по данным численного моделирования. Параметры пористой структуры W_0, E_0 и X_0, приведенные в таблице 1, соответствуют теории объёмного заполнения микропор М.М. Дубинина [4].

Таблица 1. Предельные параметры пористых супрамолекулярных структур УНТ/МК для разных молекул-координаторов.

Молекулы координаторы		W_0, $см^3/г$	E_0, *кДж/моль*	X_0, *нм*
Наименование	*Хим. формула*			
Этилен	C_2H_4	*0.76*	*22.3*	*1.08*
Ацетон	C_3H_6O	*1.11*	*18.5*	*1.30*
Циклопентан	C_5H_{10}	*0.84*	*21.2*	*1.13*
н-пентан	$n\text{-}C_5H_{12}$	*0.76*	*22.3*	*1.08*
i-пентан	$i\text{-}C_5H_{12}$	*1.17*	*18.0*	*1.33*
Бензол	C_6H_6	*0.95*	*20.0*	*1.20*
Циклогексан	C_6H_{12}	*1.02*	*19.2*	*1.25*
Метилциклогексан	C_7H_{14}	*0.89*	*20.6*	*1.17*
Этилциклопентан	C_7H_{14}	*1.26*	*17.3*	*1.39*
1,1-диметилциклопентан	C_7H_{14}	*0.99*	*19.5*	*1.23*
н-гептан	$n\text{-}C_7H_{16}$	*0.76*	*22.3*	*1.08*
Кумол	C_9H_{12}	*1.17*	*18.0*	*1.33*
н-нонан	$n\text{-}C_9H_{20}$	*0.76*	*22.3*	*1.08*
Нафталин	$C_{10}H_8$	*1.31*	*17.0*	*1.41*

где W_0, $см^3/г$ – объем микропор; E_0, кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола при 293 К; ρ_{ads}, $г/см^3$ – плотность полученного материала, X_0, нм – эффективный диаметр пор, образованных при использовании молекул координаторов (данный параметр напрямую связан со средним расстоянием между нанотрубками в образованном массиве).

Для оценки предельных адсорбционных свойств, смоделированных супрамолекулярных структур по метану и водороду, использовали основанные на ТОЗМ [4] подходы, предложенные в [5,6] с учетом последних исследований в данной теоретической области [7]. Оценку проводили для предельного случая, когда нанотрубки находятся в массиве, на расстоянии, определенном в численном эксперименте, но без объединяющих их молекул-координаторов в системе моделирования.

В результате анализа было показано, что для разных термодинамических условий аккумулирования газов (температур и давлений), требуются различные пористые структуры, которые формируются при использовании соответствующих молекул-координаторов. Для аккумулирования метана при комнатных температурах и давлениях 3.5 МПа требуется использовать структуры, скоординированные нормальными углеводородами, а при 7.0 МПа циклическими и ароматическими, например, циклопентаном. Для аккумулирования водорода при давлении 200 бар во всем исследованном температурном интервале максимальную массовую плотность аккумулированного водорода можно получить при координации нанотрубок при использовании углеводородов нафтенового ряда, в анализируемых случаях – нафталина.

Полученные результаты открывают новое направление развития исследований в области синтеза перспективных нанопористых материалов. Помимо перспективных адсорбционных характеристик, предложенные материалы обладают уникальной для адсорбентов возможностью изменения пористой структуры без извлечения из технологической емкости – адсорбера, что в перспективе может позволить менять или восстанавливать свойства адсорбента без извлечения его из технологического оборудования, просто проведя его регенерацию и соответствующую подготовку.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-1312.2016.1.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. A.C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben Carbon nanotube materials for hydrogen storage // Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
2. S.J. Mahdizadeh, S.F. Tayyari Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays // Theor. Chem. Acc. 2011. V.128 P.231–240.
3. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.
4. M.M. Dubinin Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V.9. P.1-70.
5. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 227.
6. В.Ю. Яковлев, А.А. Фомкин Адсорбция водорода на модельных адсорбентах с позиции объемного заполнения микропор. Сообщение II. Адсорбция водорода в межтрубном пространстве углеродных однослойных нанотрубок // 2009. Коллоидный журнал. Т. 71. Р. 860-864.
7. В.Ю. Яковлев, А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньщиков Адсорбция неона в модельных щелевидных углеродных микропористых адсорбентах // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 444.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСОВ CO/H-BN/PT
QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF CO/H-BN/PT INTERFACES

Щугорева И.А.[1], Николаева К.М.[1], Томилин Ф.Н.[2], Ph.D. Ковалева Е.А.[1]

M.sc. Shchugoreva I.A., M.sc. Nikolaeva K.M., Ph.D. Tomilin F.N., Ph.D. Kovaleva E.A.

[1]Россия, Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, shchugorevai@mail.ru

[2]Россия, Институт физики им. Л.В.Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, felixnt@gmail.com

В последние годы продолжается быстрый прогресс в развитии квантовых технологий, основанных на манипулировании спинами. Хемосорбция неорганических носителей электрического и спинового токов на переходных металлах приводит к гибридизации углеродных пи-систем с d-орбиталями подложки и часто приводит к формированию спин-поляризованных интерфейсов. Эти интерфейсы могут использоваться как спиновые фильтры для повышения эффективности спиновой инжекции.

Было проведено внедрение атома Co на ленту BN, при этом атом кобальта располагался над атомом азота (рисунок 1);- над атомом бора; - посередине связи между атомом азота и бора - над шестиугольником из бора и азота.

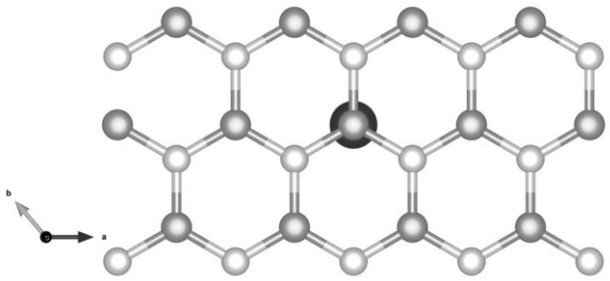


Рис. 1 Структура Co/h-BN/ с расположением Co над атомом азота.

Таблица 1. Величины полной энергии и энергии образования системы с различным расположением переходного металла.

Система	*E_0, эВ*	*E_{bond}, эВ*
NRh-BN/Pt(111)	*-1398,54*	
Co_N	*-1399,61*	*-1,07*
Co_B	*-1399,46*	*-0,92*
Co_BN	*-1399,65*	*-1,11*
Co_hex	*-1399,18*	*-0,64*

Согласно полученным результатам, наиболее выгодными являются структуры с расположением металла над атомом азота, по сравнению со структурой, где атом кобальта находился над атомом бора. Она более энергетически стабильная, поскольку характеризуются большей энергией образования.

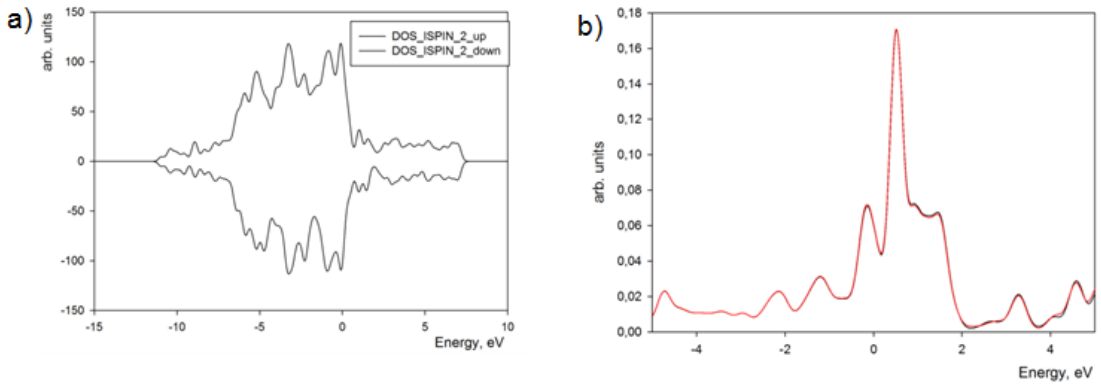


Рис. 2 a) DOS с ISPIN=2 полной системы с кобальтом, b) pDOS чистого кобальта.

Согласно полученным графикам (рисунок 2), валентные электроны кобальта также находятся на уровне Ферми. Чем выше концентрация атомов кобальта на пластине h-BN, тем выше интенсивность пика атома кобальта. В результате было установлено, что подложка из атомов платины и атомы кобальта являются полупроводниками и отвечают за свойства проводимости. Что в свою очередь говорит о возможности использования данного материала в отрасли спинтроники, так как слой h-BN является барьером между двумя проводящими слоями.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ukpong A. M., Tunable magnetotransport in Fe/hBN/graphene/hBN/Pt (Fe) epitaxial multilayers // Journal of Physics, 2018, tom 51. № 9. С. 095302.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ДОПИРОВАННОГО ГРАФЕНА
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF N-DOPED GRAPHENE

Юсин С.И.[1], Горенская Е.Н.[2], Очиров Б.Д.[2], Буинов А.С.[2]

Yusin S.I., Gorenskaia E.N., Ochirov B.D., Buinov A.S.

[1] Россия, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, yusin.s@ya.ru

[2] Россия, Байкальский институт природопользования СО РАН, gorenskaia.elena@mail.ru

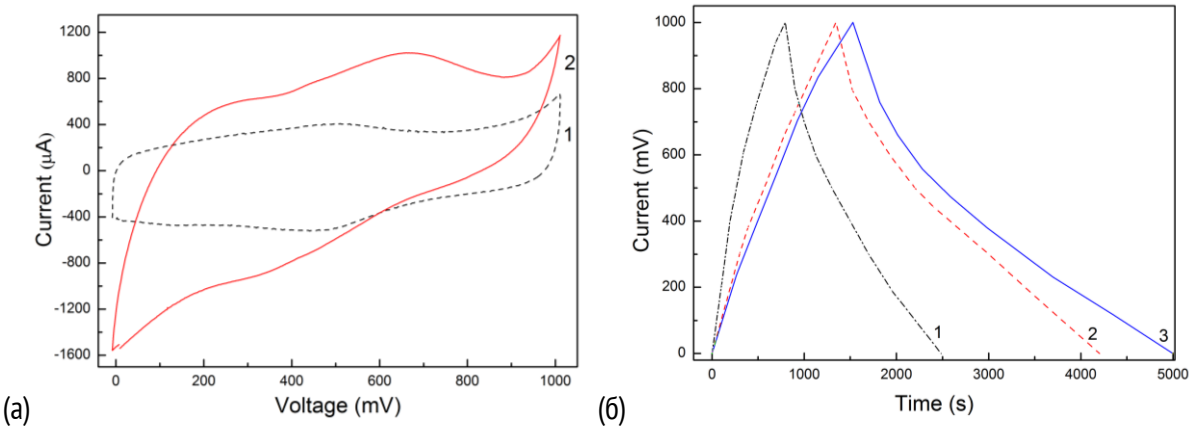
Рост численности населения, а также развитие научно-технического прогресса ведут к резкому увеличению количества потребляемой энергии. В связи с этим, все большую актуальность приобретают технологии преобразования и сохранения энергии, среди которых наибольший интерес у исследователей вызывают суперконденсаторы за счет таких характеристик, как высокая плотность мощности, высокая скорость зарядки, длительное время эксплуатации и безопасность [1]. В этой связи актуальным представляется разработка материалов для электродов суперконденсаторов. Одним из таких материалов может служить N-допированный

графен (N-ДГ), который благодаря наличию ковалентно связанных атом азота может обладать улучшенными электронотранспортными свойствами. Кроме того, для подобных материалов характерна больша удельная емкость ввиду участия атомов азота в обратимых redox-оеакциях. Целью настоящей работы является исследование электрохимических свойств серии N-ДГ, а также оценка влияния содержания азота на емкостные, заряд-разрядные характеристики и циклическую стабильность.

N-ДГ с различным содержанием азота (таблица 1) получены в режиме гидротермального синтеза взаимодействием оксида графена (ОГ) и 3,3',4,4'-тетраминодифенилоксида (ТАДФО) [1]. Для сравнения был также получен образец восстановленного оксида графена (ВОГ).

Таблица 1. Данные элементого анализа и удельная емкость N-ДГ.

Образец	*w(C) (%)*	*w(H) (%)*	*w(N) (%)*	*w(O) (%)*	*$C_{уд.}$ (Ф/г)*
ОГ	*50,1*	*2,2*	*-*	*47,7*	*-*
ВОГ	*74,3*	*1,8*	*-*	*23,9*	*169*
N-ДГ-1	*66,5*	*2,8*	*12,3*	*18,4*	*286*
N-ДГ-2	*66,4*	*3,1*	*13,8*	*16,7*	*330*
N-ДГ-3	*66,8*	*3,1*	*14,6*	*15,5*	*337*
N-ДГ-4	*66,9*	*3,0*	*14,7*	*15,4*	*340*



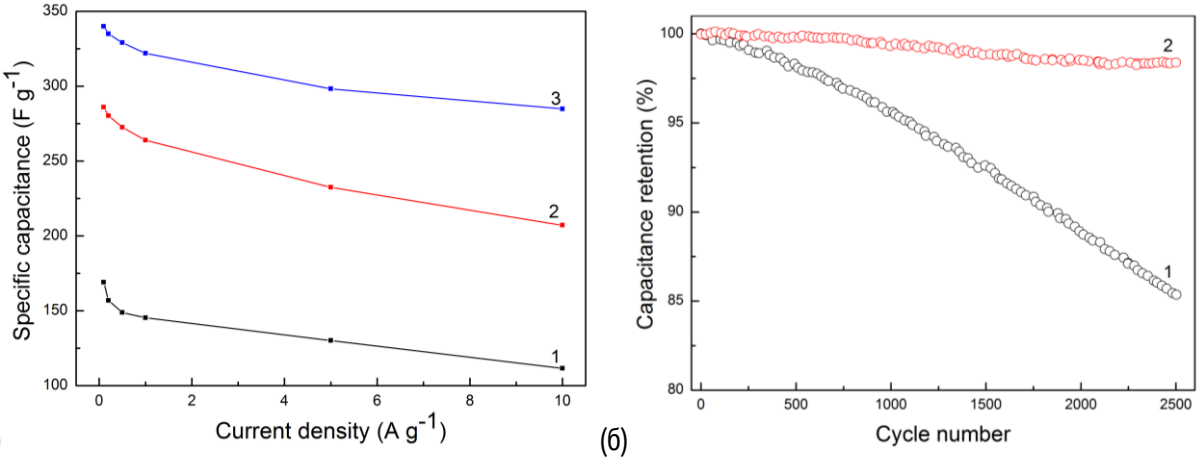
(а) (б)

Рис.1 (а) ЦВА-кривые ВОГ (1) и N-ДГ-4 (2). (б) Гальваностатические кривые заряд-разряд ВОГ (1), N-ДГ-1 (2), N-ДГ-4 (3) при плотности тока 0.1 А/г.

Для исследования электрохимических свойств материалов использовали метод циклической вольт-амперометрии (ЦВА) и гальваностатический анализ заряда-разряда, которые проводили с использованием стандартной трехэлектродной ячейки с 3,5%-ном раствором H_2SO_4 в качестве электролита. ЦВА-кривые ВОГ и N-ДГ-4 со скоростью развертки 2 мВ/с показаны на рисунке 1(а). На ЦВА-кривой ВОГ присутствует одна пара окислительно-восстановительных пиков, связанных с переходом между хинонными и гидрохинонными группами при ~500 мВ на зарядной кривой и ~450 мВ на кривой разряда. ЦВА-кривая N-ДГ-4 имеет грушевидную форму с отчетливыми окислительно-восстановительными пиками при ~660 мВ на кривой заряда и при ~320 мВ на кривой разряда, что может быть связано с окислительно-восстановительным переходом азотсодержащих групп. Эти результаты показывают, что емкость полученных модифицированных материалов связана с комбинацией электрической двухслойной емкости и псевдоемкости.

Далее были проведены гальваностатические заряд-разрядные исследования материалов. Удельные емкости графеновых материалов, рассчитанные по гальваностатическим разрядным кривым, представлены в таблице 1. Типичные зарядно-разрядные кривые ВОГ, N-ДГ-1 и N-ДГ-4 при постоянной плотности тока 0.1 А/г показаны на рисунке 1 (б). Содержание азота существенно влияет на $C_{уд.}$ материалов. С увеличением содержания азота емкость увеличивается с 286 Ф/г для N-ДГ-1 до 340 Ф/г для N-ДГ-4. Все модифицированные графены демонстрировали существенно более высокую емкость по сравнению с ВОГ. Наибольшая емкость достигалась

для N-ДГ-4, которая более чем в два раза выше, чем у ВОГ. Эти данные показывают, что допирование азотом существенно улучшает электрохимическую активность графенового материала. Кроме того, значения $C_{уд.}$ образцов N-ДГ остаются на достаточно высоком уровне (207-285 Ф/г) даже при высокой плотности тока (10 А/г) (рисунок 2 (а)).



(а) (б)

Рис.2 (а) Зависимость удельной емкости от плотности тока образцов ВОГ (1), N-ДГ-1 (2), N-ДГ-4 (3). (б) Циклическая стабильность ВОГ (1) и N-ДГ-4 (2) при скорости развертки 100 мВ/с.

Циклическая стабильность электродных материалов является одним из наиболее важных параметров с точки зрения практического применения. В этой связи N-ДГ-4 и ВОГ тестировали на протяжении 2500 циклов при скорости сканирования 100 мВ/с (рисунок 2(б)). N-ДГ-4 обладает стабильными электрохимическими характеристиками и сохраняет около 98% от исходной $C_{уд.}$ после 2500 циклов, в то время как ВОГ сохраняет лишь 85%. Результаты показывают, что N-ДГ-4 демонстрирует превосходную циклическую стабильность по сравнению с ВОГ.

Таким образом, результаты исследования демонстрируют, что ввиду redox-активности азотсодержащих фрагментов модифицированные графеновые материалы обладают высокой удельной емкостью, достигающей 340 Ф/г, и превосходной циклической стабильностью, что позволяет рассчитывать на их успешное применение для создания высокотехнологичных суперконденсаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ проекта 18-33-00655 мол_а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gorenskaia E.N., Kholkhoev B.Ch., Ochirov B.D., Makotchenko V.G., Yusin S.I., Fedorov V.E., Burdukovskii V.F., Three-dimensional grids based on graphene oxide and 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl oxide for supercapacitor electrodes// Mendeleev Communications, 2018, vol. 28. № 2. C.184-186.

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

SELF-ASSEMBLED HYBRID SYSTEMS BASED ON POLYFUNCTIONAL MACROCYCLES AND SILICA NANOPARTICLES

Якимова Л.С., Нугманова А.Р., Шурпик Д.Н., Падня П.Л., Стойков И.И.
Yakimova L.S., Nugmanova A.R., Shurpik D.N., Padnya P.L., Stoikov I.I.
Россия, Казанский федеральный университет, e-mail mila.yakimova@mail.ru

Установление закономерностей процессов самосборки надмолекулярных структур особенно интересно ученым, поскольку может привести к созданию новых материалов, которые будут использоваться для разработки инновационных технологий, в частности, в создании наноразмерных архитектур для конструирования

интеллектуальных материалов, молекулярных машин, устройств записи/считывания информации, электромеханических ключей, сенсоров. Склонность к молекулярной самосборке (самоассоциация, самоорганизация) изначально заданы функциональными параметрами молекулярных составляющих, либо содержатся в характеристиках их взаимодействий. Для создания супрамолекулярных ансамблей органические соединения (рецепторы) должны обладать соответствующим типом, количеством и пространственным расположением центров связывания, комплементарных структуре «гостя». Одним из наиболее результативных подходов к синтезу рецепторных структур, способных к супрамолекулярной самосборке, является целенаправленная функционализация макроциклической платформы и поверхностная модификация неорганических оксидов.

В настоящей работе путем ковалентной или нековалентной самосборки получены гомогенные и гетерогенные смешанные гибридные самособирающиеся структуры путем комбинирования двух из трех платформ ((тиа)каликс[4]арены, пиллар[5]арены и диоксид кремния), а также выяавлено различное сродство этих систем как к низкомолекулярным субстратам, так и к биополимерам, позволит на уровне геометрии (конформация конус, частичный конус, 1,3-альтернат) и функциональных групп производных (тиа)каликс[4]арена и пиллар[5]арена и типа модификатора наночастиц диоксида кремния управлять такими характеристиками как сорбция, распознавание и разделение групп белков и нуклеиновых кислот, повышение растворимости лекарственных средств. с возможностью применения в растворе и твердой фазе.

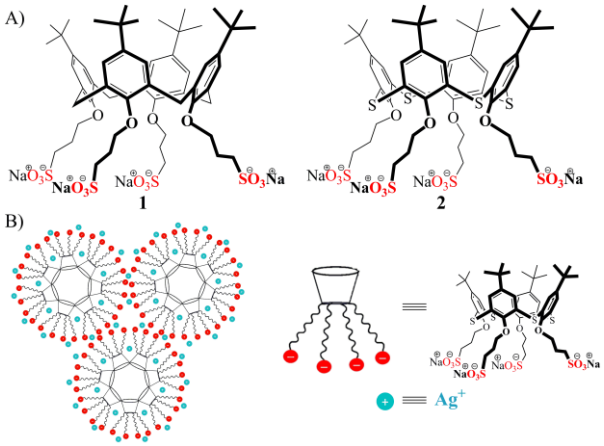


Рис.1 Нековалентная самосборка производных (тиа)каликс[4]арена 1 и 2 в присутствии Ag^+.

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского федерального университета.

Секция II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В ДИФРАКЦИОННО-АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ
IDENTIFICATION OF NANOCRYSTALLITES IN DIFFRACTION AMORPHOUS METAL ALLOYS

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.
Aleynikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeykin A.A.
Россия, Воронежский государственный университет, xenale@mail.ru

Атомную структуру аморфных металлических сплавов $Al_{84}Ni_6La_{10}$, $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ и $Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$ изучали, анализируя экспериментальную функцию радиального распределения атомов (ФРРА). В соответствии с [1] ее рассчитывали по формуле:

$$\text{ФРРА эксп.} = 4\pi r^2\rho_0 + \frac{2r}{\pi j}\sum_{i=1}^{\phi.с.} K_i^2 \int_0^{S_{\max}} S\cdot i(S)\sin(Sr)dS,$$

где дифракционный вектор $S = 4\pi\frac{\sin\vartheta}{\lambda}$, $\rho_0 = \frac{d_г/см^3}{1.65M_{усл.ед.}}\left(\sum_{i=1}^{\phi.с.} K_i\right)^2$, d – рентгеновская плотность алюминия, K_i – относительные рассеивающие способности атомов по отношению к рассеянию самым легким элементом сплава, в данном случае алюминием. Их определяли в соответствии с [2] по формуле: $K_i^2 = \frac{\int_0^{S_{\max}} S^2 f_i^2(S)dS}{\int_0^{S_{\max}} S^2 f_{лег.}^2(S)dS}$. Интегрировали по всей области значений атомных амплитуд f, одинаковой для всех атомов. Интерференционную функцию $i(S)$ извлекали из экспериментальных значений интенсивности по методике, предложенной в [3], в соответствии с выражением: $i(S) = \frac{MI_э(S)}{\sum_{i=1}^{\phi.с.} f_i^2(S)} - \frac{\overline{MI_э(S)}}{\sum_{i=1}^{\phi.с.} f_i^2(S)}$. Здесь M – масштабный коэффициент, позволяющий приводить экспериментальные значения интенсивности к величинам, близким к $\sum_{i=1}^{\phi.с.} f_i^2(S)$. Суммирование проводили по всему формульному составу сплава. Среднюю линию проводили вручную (графически) и с помощью компьютерных программ. Одновременно находили нормировочный множитель j.

Решение поставленной задачи – идентификации нанокристаллитов – будет тем правильней, чем четче и информативней экспериментальная ФРРА в области упорядочения ~ 1 нм. Хорошо разрешенную экспериментальную ФРРА можно получить при использовании, двух излучений: «мягкого» медного и «жесткого» молибденового. Использование двух излучений позволяет расширить диапазон интегрирования по дифракционному вектору S в выражении (1), что приводит к обострению максимумов ФРРА. Кривые интенсивности, полученные на двух излучениях (медном и молибденовом), обрабатывали независимо друг от друга, а затем комбинировали нормированные интерференционные функции $\frac{1}{j}i(S)$.

Экспериментальная ФРРА представляет собой радиальное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний в исследуемом образце. Ее максимумы соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям с учетом рассеивающей способности атомов, находящихся на концах межатомного

вектора. Обнаружить в экспериментальной ФРРА межатомные расстояния той или иной кристаллической фазы можно, если иметь в своем распоряжении модельные ФРРА, построенные по полным кристаллоструктурным данным этих фаз. Построение модельных ФРРА с последующим сопоставлением их с экспериментальной ФРРА и есть суть фрагментарной модели. С точки зрения фрагментарной модели аморфные сплавы представляют собой мозаику из кристаллических зародышей тех фаз, образование которых возможно при данном элементном составе. Обычно в линейных размерах таких зародышей укладывается 2-3 элементарные ячейки. Именно в этих пределах (1-2 нм) в нанокристаллитах сохраняются все межатомные расстояния, свойственные их структуре. Модельные ФРРА рассчитывают по формуле [1, 4]:

$$\text{ФРРА мод} = \frac{2r}{\pi}\sum_{ij}\sum_{l}\frac{2N_{ij}^{l}}{\overline{r_{ij}^{l}}}K_i K_j \int_0^{S_{\max}} \sin(S\overline{r_{ij}^{l}})\sin(Sr)\exp\left(-\frac{\sigma_{ij}^{l2}S^2}{2}\right)dS.$$

Кристаллическая симметрия позволяет не только сравнительно просто рассчитать все межатомные расстояния по координационным сферам для всех атомов, но и определить число каждого межатомного расстояния, приходящееся на единицу состава, $2N_{ij}$. Модельная ФРРА, построенная по полным кристаллоструктурным данным, так же однозначно характеризуют кристалл в нанодисперсном дифракционно-аморфном состоянии, как порошковая рентгенограмма обычный поликристалл. Чтобы найти в экспериментальной ФРРА межатомные расстояния, свойственные той или иной кристаллической фазе, на нее накладывают модельные ФРРА.

Модельные и экспериментальную ФРРА рассчитывают на единицу состава, разную для разных фаз. Колеблются модельные ФРРА вокруг параболы, вид которой задает рентгеновская плотность кристаллической фазы, которая может сильно отличаться от плотности исследуемого вещества. Поэтому для удобства анализа экспериментальную и модельные ФРРА приводят к одному атому, простым делением на количество атомов в формульном составе и к одной плотности, вычитая из модельных ФРРА собственную параболу и заменяя ее параболой экспериментальной ФРРА.

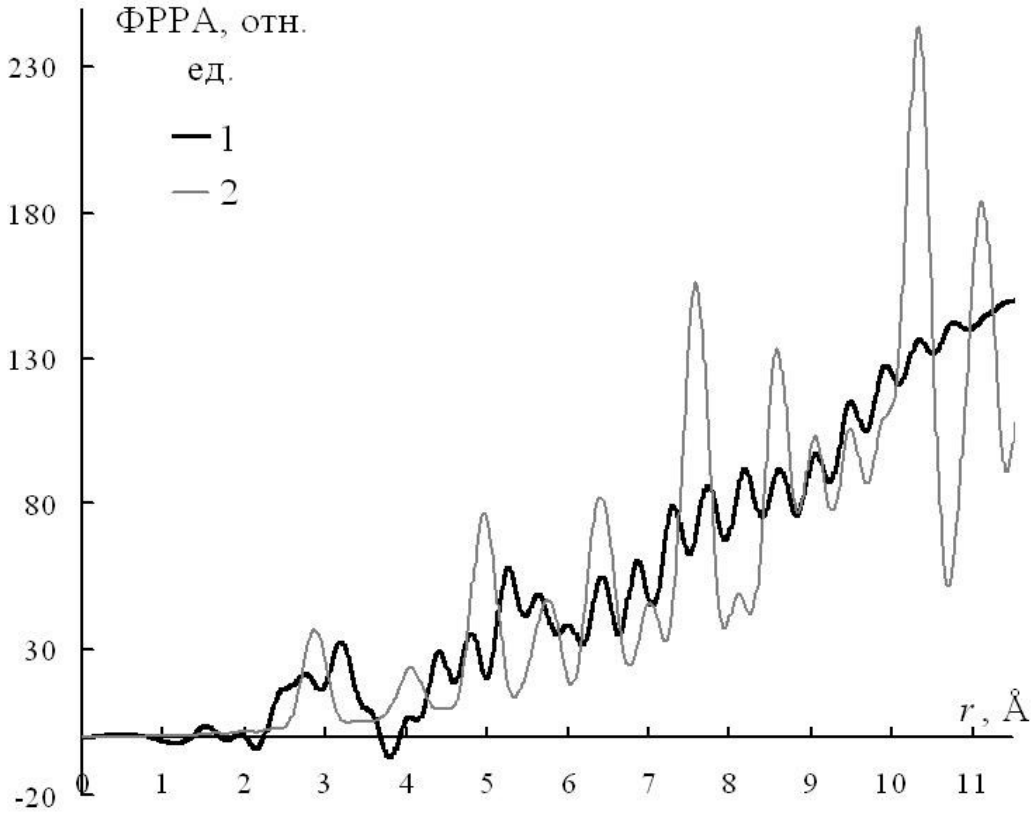


Рис.1 Экспериментальная ФРРА сплава $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ (1) и модельная ФРРА Al (2).

С помощью фрагментарной модели были проанализированы экспериментальные ФРРА всех ранее перечисленных сплавов. Для проведения анализа рассчитали модельные ФРРА всех соединений систем Al – La, Al – Ni и Al – Nd. При расчете модельных ФРРА верхний предел интегрирования по дифракционному вектору *S* брали таким же, как при расчете экспериментальной ФРРА.

Несмотря на то что алюминий является основой сплавов, положения максимумов модельной ФРРА алюминия и экспериментальных ФРРА расходятся в первых координационных сферах и совпадают только в области больших межатомных расстояний. На рис. 1 приведены экспериментальная ФРРА сплава с неодимом и модельная ФРРА алюминия. Для остальных сплавов картина выглядит также. Это можно объяснить слабой рассеивающей способностью атомов алюминия по сравнению с рассеянием более тяжелыми атомами сплава.

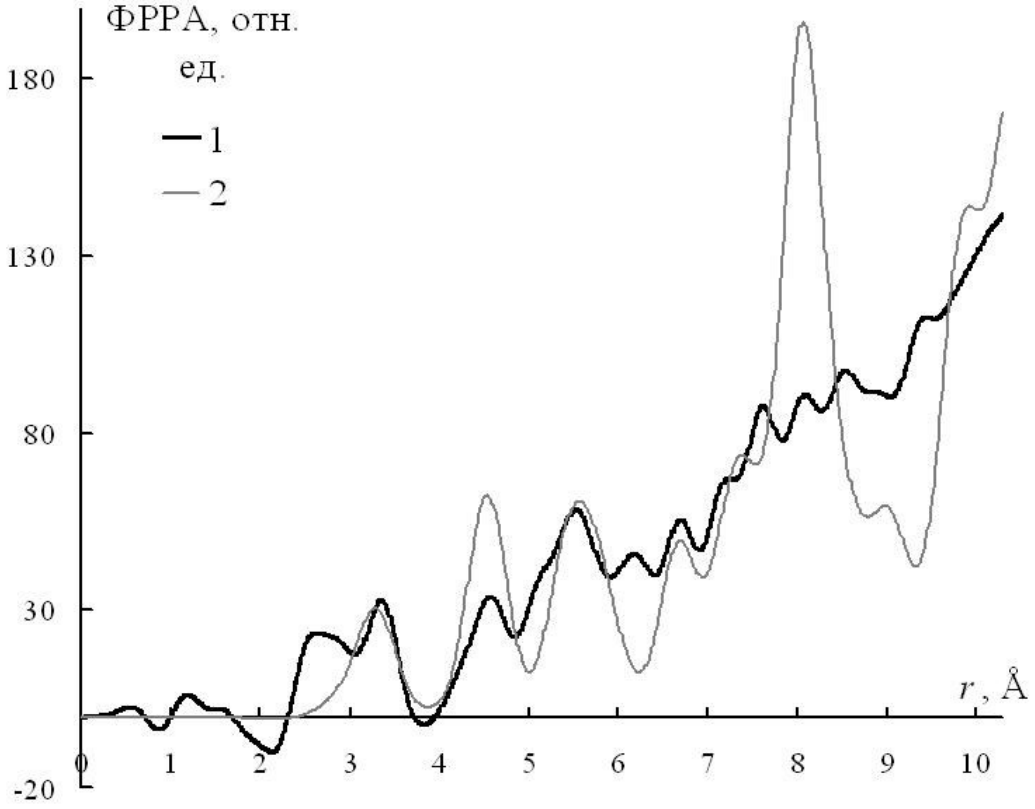


Рис.2 Экспериментальная ФРРА сплава $Al_{84}Ni_6La_{10}$ (1) и модельная ФРРА Al_3La (2).

В сплаве $Al_{84}Ni_6La_{10}$ первые координационные сферы лучше всего могут быть описаны межатомными расстояниями соединения Al_3La (рис. 2). Ни алюминий, ни соединения алюминия с лантаном не могут объяснить наличие на экспериментальной ФРРА максимума при r ~2.5 Å. Такие значения межатомных расстояний характерны только для соединений алюминия с никелем. Сравнение экспериментальной ФРРА сплава $Al_{84}Ni_6La_{10}$ с модельными ФРРА всех соединений системы Al – Ni показало, что лучше всего максимумы экспериментальной ФРРА описывает модельная ФРРА, построенная на основе кристаллоструктурных данных соединения Ni_3Al. Небольшой максимум экспериментальной кривой при 6.18 Å можно объяснить только присутствием небольших по размеру (~7 Å) кристаллических зародышей соединения Al_4La. Таким образом, можно сделать вывод, что основными кристаллическими зародышами в этом сплаве являются Al, Al_3La, Al_4La и Ni_3Al.

Анализируя аналогичным образом сплав $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$, получили, что лучше всего экспериментальную ФРРА можно описать, предположив наличие в сплаве кристаллических зародышей Al_3Nd, алюминия и двух фаз системы Al – Ni: Al_3Ni и Al_3Ni_5. На рис. 3 представлена экспериментальная ФРРА сплава с наложенными на нее модельными ФРРА, построенными на основе кристаллоструктурных данных Al_3Ni и Al_3Ni_5.

Сплав, содержащий наряду с никелем и лантаном кремний, показал более сложное строение [5]. В нем обнаружены кристаллические зародыши Al, Al_3La, Ni_3Al и еще двух фаз $Al_{2.12}La_{0.88}$ [6] и Al_3Ni_5.

Таким образом, показано, что с помощью фрагментарной модели можно сделать предположение о сложном «фазовом» составе аморфных сплавов, в которых могут присутствовать зародыши многих кристаллических фаз.

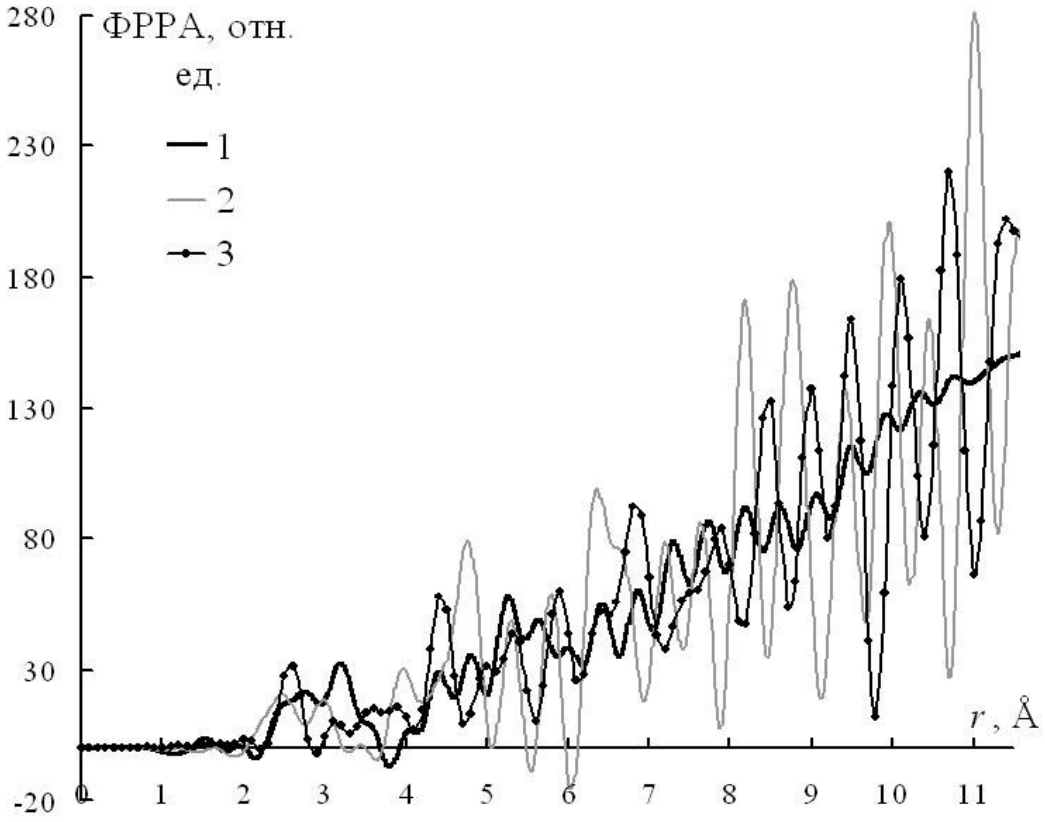


Рис.3 Экспериментальная ФРРА сплава $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ (1) и модельные ФРРА Al_3Ni (2) и Al_3Ni_5 (3).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Алейникова, К. Б. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов / К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко // Журнал структурной химии. – 2009. – Приложение. – С. 100.
2. Вайнштейн, Б. К. К теории метода радиального распределения / Б. К. Вайнштейн // Кристаллография. – 1957. – № 1. – С. 29.
3. Набитович, И. Д. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов / И. Д. Набитович, Я. И. Стецив, Я. В. Волощук // Кристаллография. – 1967. – № 4. – С. 584.
4. Алейникова, К. Б. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов / К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко, Н. И. Лихач // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2005. – № 4. – С. 27.
5. Алейникова, К. Б. Атомное строение аморфного металлического сплава $Al_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6}$ / К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко, А. А. Змейкин // Физика и химия стекла. – 2018. – № 4. – (в печати).
6. Buschow, K. H. J. The lantanum-aluminium system / K. H. J. Buschow // Philips Research Reports. – 1965. – V. 20. – P. 337.

ВЕТВЛЕНИЕ ТРЕЩИНЫ В ПОЛИМЕРАХ И СТАЛИ (ОБЗОР)
CRACK BRANCHING IN POLYMERS AND STEEL (REVIEW)

Алексеев А.А., Сыромятникова А.С.
A.A. Alexeev, A.S. Syromyatnikova
Россия, ФГБУН Институт физико-технических проблем Севера СО РАН им. В.П. Ларионова, spinor03@gmail.com

Одной из малоизученных проблем современной механики и физики разрушения твердого тела является ветвление трещины, которое наблюдается в материалах различной природы: стекле, металлах, полимерах и скальных породах и др.

Основополагающим по экспериментальному исследованию закономерностей разрушения при быстром распространении и ветвлении трещины является цикл работ K. Ravi-Chandar, W.G. Knauss [1, 2], в которых в качестве объекта исследования применялся материал Homalite-100 (аморфный полимер-аналог полиметилметакрилата). Проведены эксперименты по динамическому нагружению плоских прямоугольных образцов с боковой трещиной на установке электромагнитного нагружения. Проводилось измерение скорости трещины и коэффициента интенсивности напряжений K_{ID} высокоскоростным фотографированием и теневым методом каустик. Установлено, что поверхность разрушения разделяется на зеркальную, матовую и перьевую зоны. Скорость трещины составляет в этих зонах: зеркальная – 220 м/с, в матовой и перьевой зонах – от 220 до 500 м/с при ветвлении трещины. Скорость трещины остается постоянной и независимой от возрастания, убывания или постоянства K_{ID}. Коэффициент интенсивности напряжений K_{ID}, напротив меняется значительно. Скорость, с которой трещина распространяется, определяется уровнем интенсивности напряжений при инициации. Рассмотрены такие критерии, как динамический коэффициент интенсивности напряжений (КИН) и скорость трещины. Показано, что ветвление трещины наступает при постоянной скорости трещины, и нет однозначной связи между КИН и скоростью трещины.

В работе С.В. Серенсена, Я. Немеца [3] были проведены эксперименты по статодинамическому нагружению тонких плоских образцов из полиметилметакрилата (далее ПММА) и эпоксидной смолы. Статодинамическое нагружение обеспечивалось оригинальной установкой, которая обеспечивала статическое нагружение, и в этом состоянии производилось динамическое воздействие. Эксперименты производились при различных уровнях напряжения и силы удара. Проводилось измерение скорости распространения трещины с помощью индикаторов, работающих по принципу разрыва токонесущих проводников при пересечении их краем трещины. Ветвление трещины в образцах из ПММА не было получено, при равномерно распределенных номинальных напряжениях σ=4,15 МПа и σ=62,5 МПа трещина достигала скорости 450 м/с. При этих значениях напряжения не достигалась скорость, необходимая для ветвления трещины, и трещина распространялась по прямой. В образцах из эпоксидной смолы было получено ветвление трещины, с повышением уровня номинального напряжения увеличивалось начальное ускорение края трещины и скорость распространения. При достижении скорости V^*=400 м/с возникает тенденция к разветвлению трещины. Это означает, что разветвление начинается тем раньше, чем выше уровень номинального напряжения σ. Также увеличивается и число разветвлений трещины. Если σ<38 МПа, то разветвлений нет. При более высоких напряжениях $\sigma > \sigma_B/10$ на поверхности излома образца заметны следы интенсивного микроразветвления трещины и вырывание частиц материала.

В работе E. Sharon, J. Fineberg [4] проведены эксперименты по квазистатическому нагружению на растяжение тонких плоских образцов из ПММА с боковой трещиной, инициация трещины проводилась лезвием. Геометрия образцов изменялась для обеспечения стабильного распространения трещины при постоянной плотности энергии в пределах образца или непрерывно меняющейся скорости в течение эксперимента. Проводилось измерение скорости трещины покрытием стороны образца тонким проводящим слоем. Показано,

что при V<340 м/с (0,36 V_R) разрушение описывается одиночной трещиной, выше критической скорости появляются маленькие боковые ветви, это сопровождается изменением поверхности разрушения. При V≈550 м/с меняется поверхность разрушения трещины, образуется шероховатая зона, ширина ветви становится равной ширине образца и трещина становится практически двумерной.

В работе И.Н. Бедия [5] проведены экспериментальные исследования кинетики быстрых трещин в пластинах из ПММА при нагружении импульсным давлением с вариацией амплитуды и длительности импульса. Использовались методы фотоупругости и каустик для регистрации динамических процессов при помощи сверхскоростной кинокамеры. Установлена связь между скоростью роста трещины и макроструктурными особенностями поверхности разрушения: при V≤270 м/с рельеф поверхности разрушения - зеркальный, 270 м/с≤V≤450 м/с – матовый, V≥450 м/с – шероховатый. Показано, что ветвление трещины происходит при достижении коэффициентом интенсивности напряжений K_{ID} критической величины (K_{ID}=K_{IB}), которая соответствует предельной скорости распространения трещины V=730 м/с – для пластины толщиной 5 мм K_{IB}=4,5 МПа√м, толщиной 7,5 мм K_{IB}=5…5,5 МПа√м, толщиной 10 мм KIB=6,3…7,1 МПа√м. Установлена однозначная связь между динамическим коэффициентом интенсивности напряжений K_{ID} и скоростью трещины V при малых скоростях, показано, что при высокой скорости V≥270 м/с однозначность между K_{ID} и V нарушается воздействием отраженных волн.

В последние годы в работах О.Б. Наймарка [6], С.В. Уварова [7] экспериментально обнаружено существование критических скоростей распространения трещин в ПММА: предельная скорость распространения трещины в квазистатическом режиме V_C=220 м/с и скорость начала микроветвления V_B=450 м/с, при скорости 0,4 V_R=530 м/с происходит резкий переход от прямолинейного распространения трещины к ее ветвлению. Каждой скорости соответствует качественное изменение поверхности разрушения и поля напряжений. При испытаниях трещина инициировалась в предварительно нагруженном образце острым предметом, регистрировалось поле напряжений при движении трещины, скорость трещины в диапазоне начальных нагрузок 10-70 МПа.

Подводя итоги, трещина при ветвлении в номинально хрупких материалах – хрупких пластиках достигает предельной скорости распространения V=500–800 м/с [1-7]. На рис. 1 приведены экспериментально измеренные значения скорости роста трещины в хрупких пластиках на различных этапах ее распространения.

Таким образом, в настоящее время можно считать до конца не установленным физический механизм перехода трещины от прямолинейного распространения к ветвлению, объясняющий существование экспериментально наблюдающейся предельной скорости распространения трещины V [9, 14-16] Следует отметить, что ветвление трещины изучалось в основном на модельном материале – хрупких пластиках полиметилметакрилат, эпоксидная смола, Homalite-100 [1-7, 8, 9], и из-за технических сложностей в получении ветвления трещины при разрушении образца в единичных работах исследовалось ветвление трещины в конструкционном материале – сталь [10-11, 12, 13].

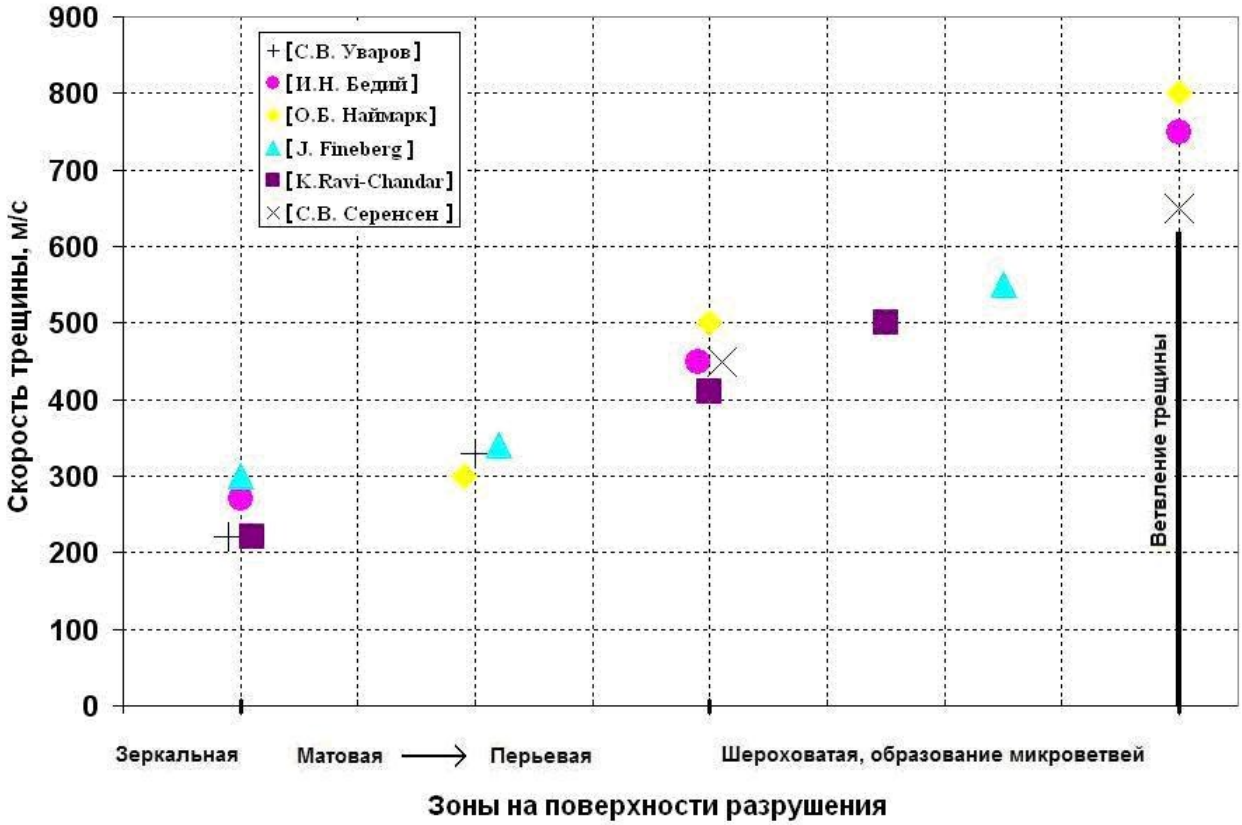


Рис.1 Скорость трещины в хрупких полимерах на различных этапах распространения трещины.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ravi-Chandar K. Dynamic fracture of nominally brittle materials / K. Ravi-Chandar // International Journal of Fracture. – 1998. – №90. – P.83-102.
2. Ravi-Chandar K. An experimental investigation into dynamic fracture. III. On steady-state crack propagation and crack branching / K. Ravi-Chandar, W.G. Knauss // International Journal of Fracture. – 1984. – №26. – P.141-154.
3. Немец Я., Серенсен С.В., Стреляев В.С. Прочность пластмасс. – М.: Машиностроение, 1970. - 335 с.
4. Sharon E. Microbranching instability and the dynamic fracture of brittle materials / E. Sharon, J. Fineberg // Physical Review B. – 1996. – V.54, №10. – P.7128-7139.
5. Бедий И.Н. Кинетика быстрых трещин и их ветвление: Автореф. дисс. … канд. техн. наук / ИПП АН УССР. – Киев, 1990. – 17 с.
6. Динамическая стохастичность и скейлинг при распространении трещины / О.Б. Наймарк, В.А. Баранников, М.М. Давыдова и др. // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т.26, Вып. 6. – С.67-77.
7. Уваров С.В. Экспериментальное исследование эффектов нелинейной динамики распространения трещин: Автореф. дисс. … канд. физ.-мат. наук / ИМСС УрО РАН. – Пермь, 2000. – 16 с.
8. Механизмы разрушения полимерного материала при распространении и ветвлении трещины / А.С. Сыромятникова, А.А. Алексеев, А.И. Левин и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2008. - №2. – С.33-39.
9. Алексеев А.А. Экспериментальное исследование закономерностей разрушения при быстром распространении и ветвлении трещин: Автореф. дисс. … канд. техн. наук / ИФТПС СО РАН. – Якутск, 2009. – 22 с.
10. Финкель В.М. Физика разрушения. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.

11. Даффи А.Р., МакКлур Дж.М., Айбер Р.Дж., Мэкси У.А. Практические примеры расчета на сопротивление хрупкому разрушению трубопроводов под давлением / Разрушение. В 7 т, т. 5. – М.: Машиностроение, 1977. С. 146-209.
12. Ветвление трещины при разрушении цилиндрических оболочек из углеродистой стали внутренним давлением / А.А. Алексеев, А.И. Левин, А.С. Сыромятникова и др. // Деформация и разрушение материалов. – 2008. - №12. – С.33 – 39.
13. Ветвление трещины в углеродистой стали. Механизмы разрушения / А.С. Сыромятникова, А.А. Алексеев, А.И. Левин, А.В. Лыглаев // Деформация и разрушение материалов. – 2009. - №2. – С.25-30.
14. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Научные основы техногенной безопасности. Абросимов Н.В., Агеев А.И., Адушкин В.В., Акимов В.А., Алешин А.В., Алешин Н.П., Асмолов В.Г., Афиногенов Д.А., Ахметханов Р.С., Баландин Д.В., Пермяков В.Н., Баранов В.В., Бармин Н.В., Барышов С.Н., Белов П.Г., Белозеров А.С., Беляев И.И., Берман А.Ф., Болотник Н.Н., Большаков А.М. и др. – Москва, 2015.
15. Безопасность России. Правовые, социально-экономические и научно-технические аспекты. Научные основы техногенной безопасности. Сводный том Фундаментальные и прикладные проблемы комплексной безопасности. Абросимов Н.В., Агеев А.И., Адушкин В.В., Акимов В.А., Аксютин О.Е., Алдошин С.М., Александров А.А., Алешин А.В., Алешин В.А., Алешин Н.П., Асмолов В.Г., Артамонов В.С., Афиногенов Д.А., Ахметханов Р.С., Баландин Д.В., Балуевский Ю.Н., Баранов В.В., Баришполец В.А., Бармин Н.В., Барышов С.Н. и др. – Москва, 2017.
16. А.А. Алексеев, А.С. Сыромятникова, А.М. Большаков, А.Р. Иванов / Катастрофические разрушения трубопроводов и резервуаров с ветвлением трещины // Безопасность труда в промышленности. – 2013. - №1. – С. 42-46.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭМИССИ

PREDICTION OF FRACTURE OF BRITTLE HETEROGENEOUS MATERIALS BY PULSED ELECTROMAGNETIC EMISSION

АлексеевД.В., дКазунинаГ.А., ЧередниченкоА.В.
Ph.D. AlekseevD.V., Ph.D. KazuninaG.A.,Ph.D.CherednichenkoA.V.
Россия, ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», allacherednichenk@rambler.ru

Импульсная электромагнитная эмиссия широко применяется в качестве неразрушающего метода контроля прочности твердых гетерогенных материалов[1]. При этом регистрируется выделение энергии при образовании новых повреждений, но отсутствует информация о пространственном распределении повреждений и объединения их в кластеры, что является важным при прогнозировании разрушения. Последнее обусловлено тем, что на современном уровне развития техники эксперимента невозможно провести в динамике одновременное наблюдение процесса накопления повреждений и формирования их кластерной структуры. В то же время методы компьютерного моделирования процесса разрушения предоставляют такую возможность и развивают новые подходы для интерпретации данных эксперимента.

Предложенные в работах [2,3,4] двумерная и трехмерная стохастические клеточно-автоматные модели накопления повреждений и формирования их кластерной структуры с учетом внутренней динамики позволили исследовать разрушение хрупких материалов как единый пространственно-временной случайный процесс. Это дало возможность обоснованно сравнить данные моделирования с данными физического эксперимента,

установить соответствие между ними и выявить в статистических характеристиках процесса накопления повреждений особенности, которые свидетельствуют о близости системы к разрушению.

Ниже на рис.1 представлен вид кластерной структуры системы перед разрушением.

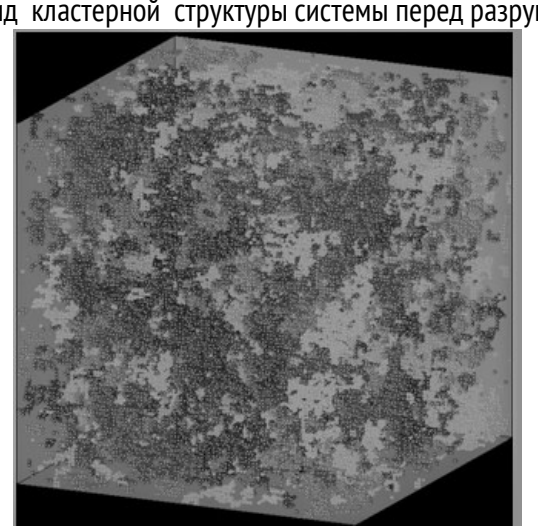


Рис.1 Кластернаяструктурана решетке100÷100÷100 перед разрушением системы.

В предлагаемой модели одновременно исследуется и сопоставляется кинетика вновь образующихся повреждений и образуемых ими кластеров повреждений. Как показано в [2,3,4], переход системы на стадию, предшествующую разрушению, наиболее четко проявляется в кинетических зависимостях числа кластеров элементарных повреждений:переход кинетической кривой числа кластеров на стадию спада (рис.2). На рис.2, 3 на оси абсцисс приведено время до окончания процесса разрушения в относительных координатах.

а)



б)

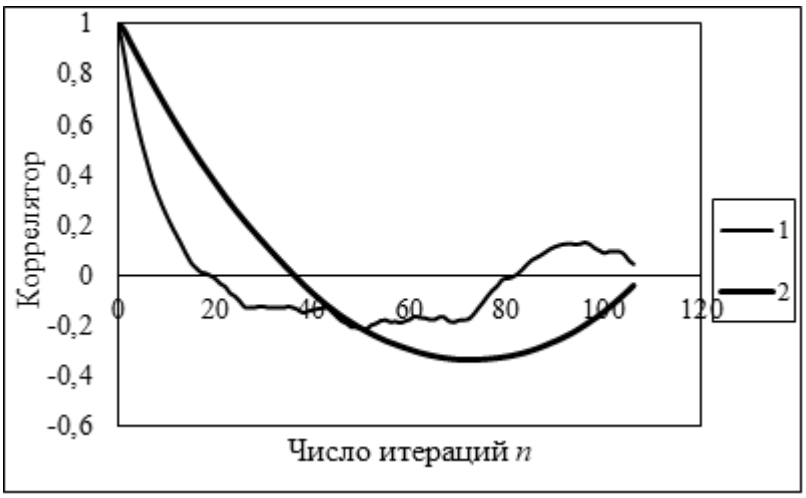


Рис.2 Кинетические зависимости 9(а) и автокорреляционные функции (б) временных рядов: 1- «число элементарных повреждений», 2- «число кластеров элементарных повреждений».

В то же время в экспериментах по импульсной электромагнитной эмиссии поток импульсов характеризует только число вновь образующихся микротрещин. Поэтому непосредственное сопоставлениестатистических характеристик экспериментально измеренного потока электромагнитных импульсов (кинетических кривых, корреляционных функций, статистик нормированного размаха Херста)проводилосьдля соответствующих характеристик временного ряда «число элементарных повреждений», полученного моделированием.На рис.3 представлено сравнение экспериментальных результатов измерения импульсной электромагнитной эмиссии [4,5] с данными модельного эксперимента, которое показывает хорошее качественное согласие. При этом середина области отрицательной корреляции во временном ряду «число элементарных повреждений», которая наблюдается на временах 65-75% от времени до разрушения, соответствует началу резкой перестройки кластерной структуры перед разрушением системы.

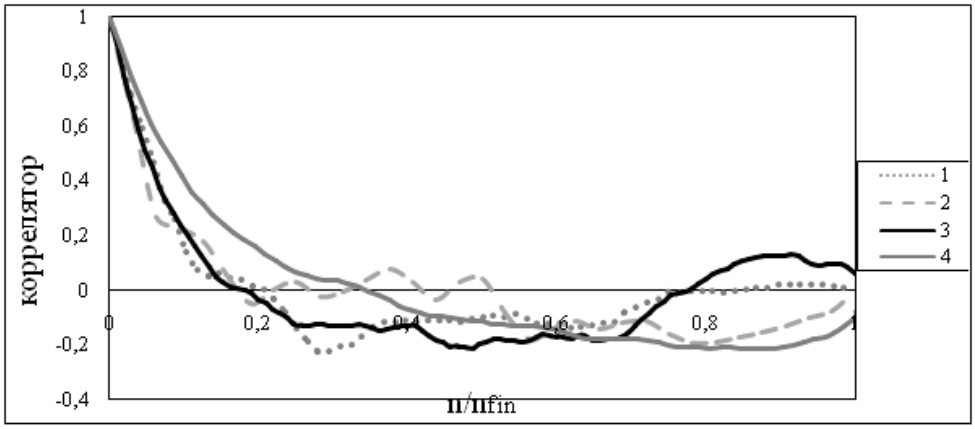


Рис.3 Автокорреляционные функции временного ряда «число элементарных повреждений»: 1- порфирит (электромагнитная эмиссия), 2-кварцевый диорит (электромагнитная эмиссия), 3- данные3D- моделирования, 4- данные 2D-моделирования.

Результаты анализа автокорреляционных функций подтверждаются исследованием кинетики накопления повреждений методом нормированного размаха Херста[3]. Для временного ряда «число элементарных повреждений» на временных зависимостях статистики нормированного размаха Херста в дважды логарифмических координатах наблюдаются два прямолинейных участка (рис.4). При этом второй линейный участок начинается на временах, составляющих прмерно 70% от времени до разрушения, что согласуется с особенностями кинетики числа кластеров, поведением корреляционных функций и результатами физического эксперимента.

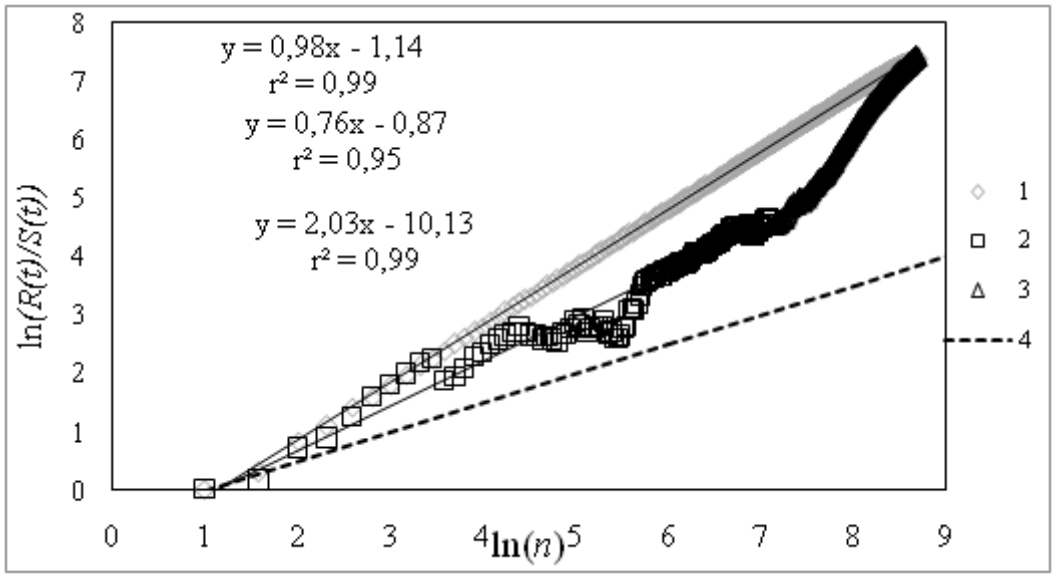


Рис.4 Временная зависимость размаха Херста от числа итераций: 1– кластеры; 2,3 – элементарные повреждения (первый и второй участки соответственно); 4 – линия, соответствующая значению. H=0,5.

Предложены новые статистические критерии перехода системы на стадию, непосредственно предшествующую разрушению, основанные на изломе нормированного размаха Херста и переходе выборочной временной корреляционной функции в отрицательную область, которые вместе с современными методами регистрации, накопления и компьютерной обработки накопленной информации могут служить основой методов непрерывного мониторинга с целью прогнозирования разрушения хрупких материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Курленя М.В., Вострецов А.П., Кулаков Г.И., Яковицкая Г.Е. Регистрация и обработка сигналов электромагнитного излучения горных пород. Новосибирск: СО РАН, 2000. 232 С.

2. Алексеев Д.В.,КазунинаГ.А. Моделирование кинетики накопления повреждений вероятностным клеточным автоматом//Физика твердого тела , 2006,том 48. № 2. С.255-261.
3. АлексеевД.В., КазунинаГ.А., Чередниченко А.В. Клеточно-автоматное моделирование процесса разрушения хрупких материалов//Прикладная дискретная математика, 2015,том28. № 2. С.103-118.
4. АлексеевД.В., КазунинаГ.А., Чередниченко А.В. Кинетика накопления элементарных повреждений в нагруженных материалах 3D вероятностным клеточным автоматом // Деформация и разрушение материалов, 2014, № 11. С. 2-7
5. Казунина Г.А., Мальшин А.А. Исследование кинетики накопления повреждений в нагруженных материалах по импульсной электромагнитной и фотонной эмиссии //Известия ВУЗов. Физика, 2009. № 6. С.46-49

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

EXPERIMENTAL EVALUATION OF MODIFIED SURFACE LAYERS EFFICIENCY OF STRUCTURAL STEELS AND ALLOYS

Алексеева М.С.[1,2], Куксенова Л.И.[1]

Ph.D. Alekseeva M.S., S.D. Kuksenova L.I.

[1] Россия, Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, lkukc@mail.ru

[2] Россия. ВИАМ, alekseeva_ms@list.ru

Требования к новой технике постоянно повышаются из-за более форсированных режимов ее эксплуатации, ужесточения силового воздействия на исполнительные детали и узлы машины, возрастания скорости, грузоподъемности, нагрузки, мощности. Создавать машины нового поколения с высокими техническими характеристиками стало труднее еще и по причине отсутствия комплексного металловедческого и трибологического обеспечения конструкторских разработок. Известно, что одной из базовых основ трибологии как науки является металловедение, которое изучает законы формирования структуры материалов, их поведения в условиях эксплуатации. Поэтому разработка и развитие структурных основ трибологии как науки была, есть и остается острой необходимостью.

Традиционно триботехническую эффективность поверхности деталей оценивают характеристиками потерь на трение и износ, задиростойкостью, величиной адгезии, т.е. критериями макроскопического масштаба. Их получают при триботехнических испытаниях и анализе процесса трения на макроскопическом уровне. Каждый из указанных критериев (характеризующих в целом качество сопряжения, а при сравнительных испытаниях – эффективность поверхностного модифицированного слоя) является необходимым триботехническим параметром, но не достаточным.

Известны рентгенографические характеристики – физическое уширение рентгеновских линий $\beta_{(hkl)}$и период кристаллической решетки *a*, как самостоятельные критерии качества материала приповерхностного объема образцов, получаемые после испытаний при трении [1]. В [2] проанализированы и установлены связи между указанными выше феноменологическими и структурными критериями качества сопряжения в рамках системно-структурного анализа и показано, что для оценки эффективности модифицирования необходима совокупность макроскопических и микроскопических показателей, характеризующих физику и механику процесса трения материала на разных иерархических уровнях, состояние его самоорганизации.

Разработана последовательность процедуры оценки триботехнической эффективности модифицированных поверхностей, состоящая в следующем [3]:

- неразрушающим методом послойного анализа зоны пластической деформации при трении выявляются характерные параметры структурного состояния материала: $\beta_{(hkl)} = f(h)$, $\left|grad\beta_{(hkl)}\right|$, $\beta cos\vartheta / \lambda = f(ksin\vartheta/\lambda\gamma)$, $\Delta a = f(h)$, где ϑ – угол дифракции, h – размер по нормали зоны деформации, λ – длина волны излучения, $\gamma -$ коэффициент анизотропии. На этом этапе выбираются режимы технологической обработки, обеспечивающие оптимальные структурные характеристики;

- оцениваются триботехнические характеристики пары с оптимальными структурными параметрами по схеме, выбранной из условия максимального приближения к реальной эксплуатации;

- выявляются наиболее значимые характеристики структурного состояния зоны деформации на стадии испытаний в установившемся режиме. По совокупности макроскопических характеристик, отражающих механизм контактного взаимодействия, и микроскопических, выявляющих уровень самоорганизации системы, прогнозируется работоспособность пары трения в условиях реальной эксплуатации узлов и обосновываются режимы технологии модификации поверхности.

Особое место в методах модифицирования поверхностей трения занимает химико-термическая обработка. Приведем пример структурной оценки эффективности азотирования стальных поверхностей трения.

Исследовали азотируемые стали разных классов и модельные сплавы на основе железа с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. Для оценки способности поверхностных слоев воспринимать пластическую деформацию без разрушения их подвергали дробеструйной обработке. Триботехнические испытания проводили по схемам скольжения ролика по плоскости и реверсивного скольжении плоских поверхностей. Для оценки триботехнической эффективности модифицирования предложены два структурных метода.

Первый основан на определении способности азотированного слоя воспринимать пластическую деформацию без разрушения. В табл. 1 приведены результаты оценки приращения микротвердости ΔHV и физического уширения рентгеновских линий матрицы $\Delta\beta_{(220)}$ в результате дробеструйной обработки азотированной стали 38Х2МЮА и ее относительной износостойкости ε. Видно, что существует прямая связь между эффектом деформационного упрочнения стали, износостойкостью и величиной $\Delta\beta$, отражающей уровень микродеформации кристаллической решетки матрицы, связанной с разной степенью ее когерентности с упрочняющими частицами и изменением механизма перераспределения дислокаций. Физическая сущность метода основана на том, что процесс поверхностного разрушения представляет собой последовательные этапы упрочнения материала до некоторого максимума и последующего разрушения, когда исчезает способность воспринимать пластическую деформацию. В связи с этим металл, имеющий больший запас пластичности, имеет большую способность аккумулировать энергию без разрушения, что и определяет его большую износостойкость.

Таблица 1. Влияние дробеструйной обработки на свойства стали 38Х2МЮА

Температура азотирования, °С	*ΔHV, МПа*	*Δβ, мрад*	*ε*
620	*2500*	*11*	*4,5*

Второй подход предполагает средство оптимизации технологического процесса модифицирования с позиций трибологической эффективности. Как показали проведенные исследования [4], наиболее значимыми характеристиками структурного состояния азотированных слоев, влияющих на уровень поверхностного разрушения при трении, являются размер частиц нитридов легирующих элементов и расстояние между ними

(плотность распределения), микродеформация кристаллической решетки твердого раствора матрицы, значения физического уширения рентгеновских линий сплава, твердость азотированного слоя, запас пластичности.

Рассмотрение связи между структурой и износостойкостью основано на работе [5], в которой предложен безразмерный физико-механический комплекс для оценки износа цементованных деталей. Разработан обобщенный структурный параметр модифицированного слоя, деформированного в условиях трения $K_{стр}$, выражение которого имеет вид

$$K_{стр} = \frac{\left(H_0 + k_2\left(\frac{\Delta d}{d}\right)\right)^{1,75}\left(Дb\text{A}\left(\beta_{пр}^2 - \beta_0^2\right)\right)^2}{\left(k_1 + \frac{\pi Д\delta}{L^2}\right)^2},$$

где k_1, k_2 – постоянные; Д – средний размер блоков мозаики, ε, А, L – размер, концентрация и расстояние между частицами упрочняющей фазы соответственно; $\frac{\Delta d}{d}$ – микродеформация решетки матрицы; b – вектор Бюргерса; $\beta_{пр}^2, \beta_о^2$ – критическое и исходное значения физического уширения линий. Из приведенного соотношения следует, что основные величины, входящие в обобщенный структурный параметр поверхностных слоев азотированных сталей и сплавов при трении, могут быть определены с помощью современных металлофизических методов анализа. Специфика состоит в том, чтобы методически решить вопрос об аппаратурной возможности исследования зоны поверхностной пластической деформации при трении.

Рис. 1 иллюстрирует связь между значениями структурного параметра $K_{стр}$ и их относительной износостойкостью ε. Видно, что между ε и $K_{стр}$ имеет место линейная зависимость. Величина относительной износостойкости исследуемых сталей и сплавов изменяется в диапазоне 0,9…4,5, при этом параметр $K_{стр}$ принимает значения от $0{,}1.10^5$ до $0{,}9.10^5$. Два крайних значения соответствуют модельным сплавам типа Fe + 29 % Ni + 4 % (Cr + Al + Ti) при температуре азотирования 500…620 °С и стали 38Х2МЮА при температуре азотирования 620 °С соответственно. Остальные значения $K_{стр}$ и ε, соответствующие разным сплавам и разным условиям азотирования, укладываются в единую линейную зависимость, указывая на высокую чувствительность разработанного структурного параметра к триботехнической характеристике. Важно отметить, что величины, входящие в выражение $K_{стр}$, и определяемые экспериментально: размер зоны сдвига, размер частиц второй фазы, их концентрация, твердость НВ, микродеформация кристаллической решетки матрицы, исходное и критическое значения плотности дислокаций (физические параметры структурного состояния), формирующиеся в процессе технологической обработки, в комплексе оказывают влияние на условия деформации и разрушения при трении. Поэтому в общем случае выбор режима технологии модифицирования поверхностей деталей пар трения не может быть основан на контроле какого-то одного параметра (в качестве которого на практике чаще всего используют твердость), он должен учитывать как характеристики механических свойств, так и характеристики структуры поверхностных азотированных слоев, поэтому зависимость $K_{стр}$ является аналитико-экспериментальным инструментом для оптимизации технологического процесса обработки с позиций трибологии для достижения высокого триботехнического эффекта.

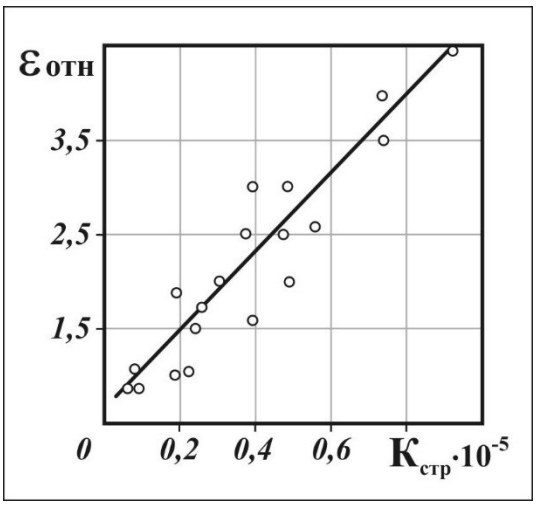


Рис. 1 Взаимосвязь относительной износостойкости ε азотированных сталей и обобщенного структурного параметра $K_{стр}$ зоны поверхностной пластической деформации азотированных сталей и сплавов при трении

Таким образом, есть основания полагать, что рассмотренный комплексный подход к изучению и оценке свойств и состояния поверхностных слоев, базирующийся на совмещении металлофизического (структурного) и триботехнического методов контроля модифицирования поверхностей трения, позволит значительно сократить и упростить цикл доведения оптимальной технологии триботехнического назначения до промышленной практики; он может быть также полезен при решении многих задач трения, износа и смазки машин.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Структура и износостойкость металла. М.: Машиностроение, 1982. 212 с.
2. Савенко В.И., Щукин Е.Д. О соотношениях между феноменологическими и структурными критериями работы узлов трения // Трение и износ, 1987, том 8. № 4. С.581–589.
3. Куксенова Л.И., Рыбакова Л.М. Рентгеноструктурный и триботехнический методы контроля качества антифрикционных покрытий // Заводская лаборатория, 1999, № 1, с.19-24.
4. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2014, 518с.
5. Дроздов Ю.Н., Рыбакова Л.М., Литвинов И.П., Павлик Б.Б., Сидоров С.А. Кинетика разрушения конструкционных сталей при трении // Трение и износ, 1989, № 5, С.773–778.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ КАК ОСНОВА КРИТЕРИЯ НАДЕЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

THE RATIO BETWEEN SURFACE ENERGIES OF METALS IN SOLID AND LIQUID STATES AS THE BASIS OF THE CRITERIA OF EXPERIMENTAL DATA RELIABILITY

Алчагиров Б.Б., Кясова О.Х., Хибиев А.Х.
Alchagirov B.B., Kyasova O.Kh., Khibiev A.Kh.
Россия, Кабардино-Балкарский государственный университет, oksikyas160993@gmail.com

Критическое рассмотрение накопленных в литературе опытных данных о поверхностной энергии (ПЭ) и натяжении (ПН) металлов в твердом и жидком состояниях [1–6] приводит к выводу о том, что их точность существенно меньше заявляемых авторами погрешностей измерений. Более того, за последнее время в ряде работ получены настолько завышенные величины ПЭ для ряда легкоплавких р-металлов в жидком состоянии [7,8], что их надежность вызывает сомнения [9–10]. В связи с этим, опираясь на анализ имеющихся в

литературе полуэмпирических и достаточно строгих термодинамических уравнений, связывающие ПЭ металлов в твердом (σ_T) и жидком ($\sigma_Ж$) состояниях, а также опытные данные о скачке поверхностной энергии на температурной зависимости $\sigma(T)$ при фазовом переходе твердое тело – жидкость [11], в работе рассматривается проблема оценки надежности экспериментальных данных о ПЭ жидких металлов, табл. 1.

Известно, что многие структурно-чувствительные свойства металлов и сплавов испытывают скачкообразные изменения при фазовом переходе из твердого состояния в жидкое (плотность, электросопротивление, работа выхода электрона и др.). На рисунке 1 показана температурная зависимость поверхностной энергии ПЭ $\sigma(T)$ чистой меди [11], на которой видно, что ПЭ данного металла в твердой фазе превышает на ~ 20 % ПЭ меди в жидком состоянии. Заметим только, что в работе [12] известным методом нулевой

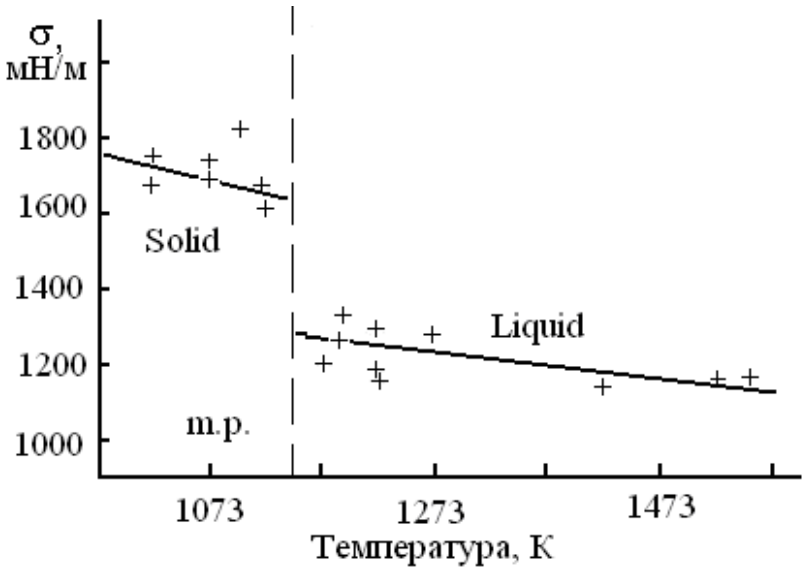


Рис. 1 Температурная зависимость поверхностной энергии чистой меди в области фазового перехода «твердое-жидкое» [11].

ползучести проведены измерения поверхностной энергии высокочистой (99,999%) меди при 1354±2 К, в которой обнаружено очень сильное влияние малейших количеств остаточного кислорода в измерительной камере на получаемые результаты, поскольку при парциальном давлении кислорода P >10^{-11} Па начинает сказываться влияние окисления поверхности меди на ее ползучесть. Данные измерений величины поверхностного натяжения стали Х18Н10Т [] в твердом состоянии, полученные в работе В. Кумыкова с сотр. [13], на 13% выше экспериментальных значений ПН для этой же стали в жидком состоянии.

Из сравнительного анализа большого количества данных, приводимых в работах [14], следует, что ПЭ металлов в твердой фазе также больше, чем их же поверхностные энергии в жидком состоянии. Более того, в литературе имеются полуэмпирические и

*Таблица 1. Поверхностная энергия металлов (мДж/м²) в твердом (σ_T) и жидком ($\sigma_Ж$) состояниях**

Ме	$\bar{\sigma}_T$ ($T_{пл}$)	Лит-ра	Рекомен. знач. ПЭ, $\bar{\sigma}_T$		Рекоменд. знач. $\bar{\sigma}_Ж$ при $T_{пл}$				Настоящая работа			$\bar{\sigma}_T / \bar{\sigma}_Ж$	$\bar{\sigma}_T / \bar{\sigma}_Ж^{нов}$
			[4], 1983	[3], 2001	[6], 1981	[5], 1993	[15], 1994	[3], 2001	$\bar{\sigma}_T$	$\bar{\sigma}_Ж$	$\bar{\sigma}_Ж^{нов}$, [7,8]		
Bi	496	[16]	501	500	375	389	390	390	500	385	474	1,30	1,05
Ga	767	[17]	767	766	714	724	715	714	766	718	860	1,07	0,89
In	631	[18]	633	631	565	561	556	565	632	568	701	1,11	0,90
Sn	683 555 670	[19] [20] [18]	673	671	544	586	580	544	672	571	645	1,18	1,04
Tl	555	[16]	562	555	458	465	462	458	558	461	565	1,21	0,99
Pb	556 600	[18] [21]	560	557	455	471	470	470	580	453	536	1,20	1,08

**Примечание: В данной таблице повышенные значения поверхностной энергии легкоплавких металлов в жидком состоянии, полученные в работах [7,8], для краткости обозначены как $\bar{\sigma}_{Æ}^{iiâ}$ («новые»).*

достаточно строгие термодинамические соотношения между ПЭ металлов в твердом (σ_T) и жидком $(\sigma_Ж)$ состояниях [22–24]. В частности, в работе Л. Щербакова [22] получено соотношение, связывающее удельные свободные поверхностные энергии металлов в твердом и жидком состояниях:

$$\sigma_T = \sigma_Ж (\rho_T / \rho_Ж)^{2/3} \cdot L_T / L_Ж , \quad (1)$$

в котором ρ_T и $\rho_Ж$ – плотности кристалла и его расплава, а $L_Т$ и $L_Ж$ – соответственно их теплоты сублимации и испарения.

Расчеты по (1) показывают, что при затвердевании металлов поверхностная энергия повышается скачкообразно настолько, что $\sigma_T \cong 1.07 \cdot \sigma_Ж$.

Исходя из концепции распределения энергии по связям ближайших соседей, С.Н. Задумкиным в [23] было получено соотношение

$$\sigma_T = \sigma_Ж \left(1 - \xi + \sqrt{\eta - 2\xi}\right)^2 , \quad (2)$$

в котором $\eta = \sigma_{TЖ} / \sigma_Ж$, $\sigma_{TЖ}$ – межфазная энергия границы раздела твердая фаза – расплав, $\xi = Q_{пл} / 2L_Ж \exp(Q_{пл} / 3kT)$, где $Q_{пл}$ и $L_Ж$ – соответственно теплоты плавления и испарения металлов.

Поскольку для большинства металлов $Q_{пл}/2L_Ж \cong 0.04$, $Q_{пл}/3kT = 0.4 – 0.5$ и $\eta = 0.05 \div 0.1$, то, подставляя соответствующие значения величин, входящие в соотношение (2), для металлов соотношение (2) между σ_T и $\sigma_Ж$ можно переписать в виде $\sigma_T \cong 1.15 \cdot \sigma_Ж$.

Для установления связи между ПЭ металлов в твердой и жидкой фазах вблизи температуре плавления Тадеуш Горецки исходит из вакансионного механизма плавления. Им показано [24], что отношение $\sigma_T / \sigma_Ж$ является постоянной величиной для всех металлов, имеющих одинаковую структуру в твердом состоянии при

температурах немного ниже точки плавления: для металлов с ОЦК структурой $\sigma_T = 1.20 \cdot \sigma_Ж$, а для металлов 1А и 3А – групп $\sigma_T = 1.18 \cdot \sigma_Ж$, что находится в согласии с результатами [22–23].

Таким образом, согласно рассмотренным экспериментальным данным и теоретическим оценкам σ_T и $\sigma_Ж$, при кристаллизации жидких металлов их поверхностная энергия возрастает скачкообразно примерно на 20 %, т.е. $\sigma_T = 1.2 \cdot \sigma_Ж$.

Но, как следует из табл. 1 и рис.1, напротив, поверхностные энергии Ga, In, Tl и других легкоплавких металлов в жидком состоянии [7,8] существенно превышают их же значения ПЭ в твердом состоянии. Например, для жидкого In поверхностная энергия ПЭ составила 701 мДж/м^2 [8], тогда как в твердой фазе она равна лишь 633 $\pm$ 4 мДж/м^2 [14]. Таким образом, ПЭ жидкого индия по данным не только не меньше, а, наоборот, на 20 % превышает ПЭ индия в твердом состоянии, что противоречит всему вышеизложенному. Это же относится к Ga и Tl. При этом следует подчеркнуть, что погрешность определения ПЭ металлов в твердой фазе (например, компенсационным методом нулевой ползучести) в настоящее время практически такая же, как и при измерениях поверхностной энергии металлов в жидком состоянии, т.е. около 1–2% [4,14,18].

Таким образом, все имеющиеся данные о ПЭ металлов, за исключением данных работ [7,8], удовлетворяют неравенству $\sigma_T > \sigma_Ж$. Это означает, что завышенные значения ПЭ ряда металлов в жидком состоянии (In, Ga, Tl и др.) не согласуются не только с данными большинства экспериментальных исследований ПЭ этих же металлов, но и противоречат термодинамическим соотношениям между поверхностными энергиями металлов в твердом и жидком состояниях. Поэтому, на наш взгляд, критерием для оценки достоверности экспериментальных данных о ПЭ жидких металлов может служить неравенство $\overline{\sigma}_T > \overline{\sigma}_Ж$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Aqra, F. Surface energies of metals in both liquid and solid states / F.Aqra, A.Ayyad // Applied Surface Science. – 2011. – 257 т. – N 15. – С.6372–6379.
2. Mills, K.C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1–Pure metals / K.C.Mills, Y.C.Su // International Materials Reviews. – 2006. – 51 т. – N 6. – С.329–351.
3. Alchagirov, A.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values. / B.B.Alchagirov, T.M.Taova, Kh.B.Khokonov // In: Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. Vol.30 (2001), Special Issue. P.287 – 291.
4. Kumikov, V. K. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals / V.K.Kumikov, K.B.Khokonov // Journal of Applied Physics. – 1983. –54 т. – N 3. – С.1346–1350.
5. Keene, B.J. Review of data for the surface tension of pure metals / B.J.Keene // International Materials Reviews. – 1993. – 38 т. – N 4. – С.157–192.
6. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно и двухкомпонентные системы) / В.И.Ниженко, Л.И.Флока // М.: Металлургия. – 1981. –208 т. – С.14.
7. Ашхотов, О.Г. Поверхностное натяжение сплавов индий–свинец / О.Г.Ашхотов, М.В.Здравомыслов, Р.В.Плющенко, А.В.Сардлишвили // ЖФХ. 1997. – 71 т., N 1. – С.129–132.
8. Ашхотов, О. Г. Поверхностное натяжение жидких металлов / О.Г.Ашхотов, А.О.Ашхотов // Расплавы. – 2008. – N 1. – С.22–35.
9. Alchagirov, B.B. The analysis of the reported elevated values of surface tension of pure metals / B.B.Alchagirov // High Temperature Capillarity (HTC – 2007). 5 International Conference. ABSTRACTS. Alicante, Spain. March 21 – 24, 2007. P.108.
10. Ниженко, В.И. Применение критериев поверхностной активности к оценке надежности данных о поверхностном натяжении бинарных металлических расплавов / В.И.Ниженко // Сб. научных трудов АН УССР. Наукова думка, Киев: 1988.

11. Flint, O. Surface tension of liquid metals / O.Flint // Journal of Nuclear Materials. – 1965. – 16 т. – N 3. – С.233–248.
12. Bauer, I. Surface energy of copper as function of oxygen activity / I.Bauer, R.Speiser, J.P.Hirth // «Met. Trans.», 1976, A7, N 1, P.75–79.
13. Кумыков, В.К. Исследование поверхностного натяжения, работы выхода электрона стали Х18Н10Т и адгезии к ней ртути и амальгамы таллия / В.К.Кумыков, Х.М.Гукетлов // Изв. вузов. Чер. металлургия. 2004, N 3., С.43–44.
14. Хоконов, Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии / Х.Б.Хоконов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца. – 1974. – С.190–261.
15. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И.Попель // – М.: Металлургия, 1994. 440 с.
16. Шебзухова, И.Г. Поверхностное натяжение некоторых легкоплавких металлов в твердом состоянии / И.Г.Шебзухова, Х.Б.Хоконов, С.Н.Задумкин // ФММ, 1972. – 33 т. – N 5. – С.1112–1113.
17. Кокова, А.Х. Поверхностное натяжение галлия, цинка и кадмия в твердом состоянии / А.Х.Кокова, Х.Б.Хоконов // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1972. – Вып. 3. – С.34—35.
18. Хоконов, Х.Б. Измерение поверхностного натяжения олова, индия и свинца в твердом состоянии / Х.Б.Хоконов, И.Г.Шебзухова, Х.Н.Коков // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова думка, 1972. – С.156– 159.
19. Greenhill, E.B. Surface Free–Energy of Solid Paraffin Wax / E.B.Greenhill, S.R.McDonald // Nature. – 1953. – 171 т. – N 4340. – С.37–37.
20. Rice, C.M. Surface Tension of Solid Tin / C.M.Rice, D.S.Eppelsheimer, M.B.McNeil // Journal of Applied Physics. – 1966. – 37 т. – N 13. – С.4766–4768.
21. Heumann, T.H. Determination of the surface tension, grain boundary energy, the viscosity and the diffusion coefficient of solid lead from creep characteristics in the vicinity of the melting point / T.H.Heumann, J.Johannisson // Acta Metallurgica. – 1972. – 20 т. – N 4. – С.617–625.
22. Щербаков, Л.М. Термодинамика микрогетерогенных систем / Л.М.Щербаков // В сб. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии/АН УССР, Киев. – 1963. – С.38–46.
23. Задумкин, С.Н. Связь между поверхностными энергиями металлов в твердой и жидкой фазах / С.Н.Задумкин, А.А.Карашаев // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. книж. Изд-во. – 1965. – С.85–88.
24. Gorecki, T. Vacancies and changes of the surface free energy of metals at the melting point / T.Gorecki // Zeitschrift fur Metallkunde. – 1979. – 70 т. – N 2. – С.121–124.

РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ФРИКЦИОННЫХ ДИСКОВ
CALCULATION OF POWER PARAMETRES OF DYNAMIC STABILISATION OF FRICTION DISCS

Анисимов В.А.[1], Антонюк В.Е.[2]
Anisimov V.A.[1], Antonjuk V.E.[2]
[1] Российская Федерация, Закрытое акционерное общество «САБА МАШИНИНГ СОЛЮШЕНС», sms.msk.ru@gmail.com
[2] Республика Беларусь, Государственное научное учреждение «ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»,vladi@tut.by

Динамическая стабилизация является принципиально новым технологическим методом повышения качества детали малой жесткости. Технология динамической стабилизации фрикционных дисков позволяет улучшить свойства трансмиссий гусеничных и колесных машин, является наиболее эффективным и дешевым способом улучшения их качества, а по достигаемым результатам по точности пока не имеет конкурентов.

Использование технологии динамической стабилизации при изготовлении фрикционных дисков гусеничных и колесных машин предназначено не только для повышения точности, но и для повышения эксплуатационных свойств фрикционных узлов.

При проектировании фрикционных устройств исходные свойства фрикционных дисков условно считаются неизменными в процессе эксплуатации. В действительности в процессе эксплуатации происходит существенное изменение геометрических параметров дисков и их свойств, что влияет на параметры фрикционного узла не только по долговечности, но и по полноте включения, «чистоте» выключения и легкости управления.

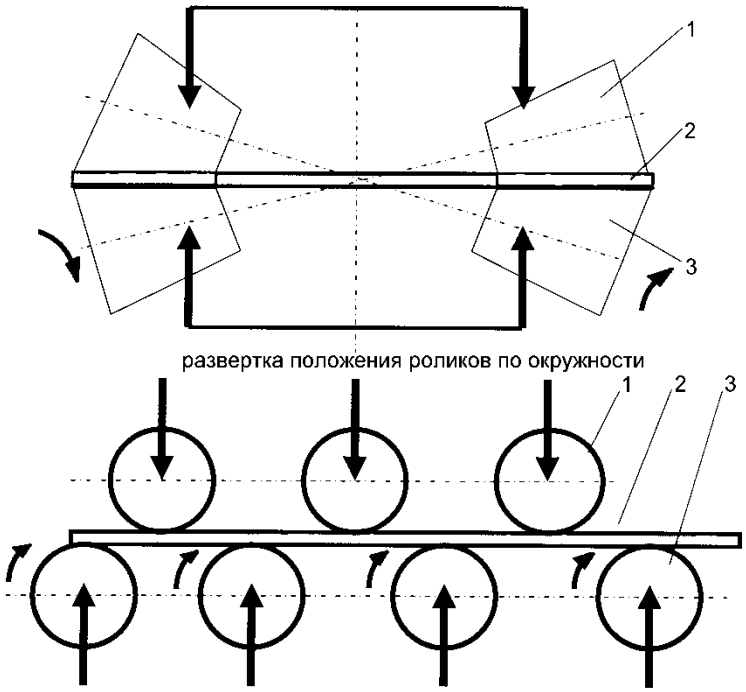
При проектировании фрикционных узлов с небольшим количеством дисков это различие не оказывает существенного влияния на изменение параметров фрикционного узла в процессе эксплуатации. Однако в современных гусеничных и колесных машинах в одном фрикционном узле может быть 14…20 дисков, и изменение их геометрической формы окажет существенное влияние на все показатели фрикционного узла: передаваемый крутящий момент, время на включение-выключение фрикциона, температурный режим.

В итоге фактическое время на включение-выключение фрикциона может быть выше расчетного, что становится причиной нарушения цикла переключения передач, при изменении времени на переключение фрикционов в механизмах поворота гусеничных машин будут меняться радиусы поворота машины и т.д.

От гусеничных и колесных машин специального назначения требуется высокая подвижность и маневренность, нечеткое срабатывание даже одного фрикционного узла может стать причиной потери тех долей секунд, которые определяют живучесть машины. Поэтому важнейшим условием качества изготовленных фрикционных дисков является не только обеспечение заданной точности, но и сохранение этой точности в процессе эксплуатации.

Именно технология динамической стабилизации позволяет обеспечить эти два требования при изготовлении фрикционных дисков.

Динамическая стабилизация основана на том, что при нагружении детали знакопеременной циклической нагрузкой с амплитудными значениями в диапазоне от предела пропорциональности до предела текучести происходит стабилизация геометрической формы детали относительно оси или плоскости приложения знакопеременной нагрузки[1-5]. Рекомендуемая схема нагружения диска для осуществления динамической стабилизации представлена на рис. 1.



1-верхние нажимные ролики, 2-диск,3-нижние приводные ролики

Рис.1 Схема нагружения диска для осуществления динамической стабилизации.

При выборе конструктивной схемы устройства и режимов нагружения для реализации динамической стабилизации необходимо учитывать следующие требования:

- обеспечить возможность динамической стабилизации дисков как после окончательного изготовления, так и на промежуточных стадиях изготовления,

- обеспечить возможность динамической стабилизации на одной установке различных типоразмеров дисков,

- для «широких» дисков с относительной шириной *d/D* менее 0,675 обеспечить образование минимальной «тарельчатости»,

- обеспечить достижение отклонения от плоскостности в заданных допусках при сохранении этих допусков при последующей эксплуатации дисков.

Помимо этих требований при разработке конструкции установок для динамической стабилизации с ЧПУ необходимо обеспечить выполнение таких условий, как:

- обеспечить быструю переналадку режимов нагружения для различных типоразмеров дисков,

- обеспечить возможность корректировки режимов нагружения, при необходимости уточнения условий поставки материала дисков или технологического процесса изготовления.

При создании установки для динамической стабилизации дисков с использованием конструктивной схемы, представленной на рис.1, необходимо определить силовые параметры установки, включающие определение суммарного усилия на верхних нажимных роликах и требуемой мощности на вращение нижних приводных роликов.

Расчет силовых параметров заключается в том, что максимальное суммарное напряжение $\sigma_{рас,}$ создаваемое в процессе нагружения, должно быть в диапазоне (1,0…0,95) σ_T предела текучести, суммарное число циклов нагружения принимается в пределах 800…1200, циклограмма нагружения рассчитывается по уровню накопления усталостных повреждений, оптимальное количество нагружающих роликов определяется по величине допустимой «тарельчатости» фрикционного диска.

В качестве исходной информации используются такие параметры фрикционного диска, как механические свойства материала диска (твердость,предел прочности,предел текучести,предел усталости,показатель уравнения кривой усталости, модуль упругости, модуль сдвига),наружный и внутренний диаметры,толщина поперечного сечения,число роликов.

По результатам расчета определяются максимальная деформация (прогиб) под нагружающим роликом, суммарная вертикальная сила перемещения верхних роликов, напряжение изгиба, угол «тарельчатости», суммарное напряжение, доля использования ресурса на реализацию процесса динамической стабилизации.

Расчетная схема суммарного усилия на верхних нажимных роликах и величины прогибов дисков представлена на рис. 2.

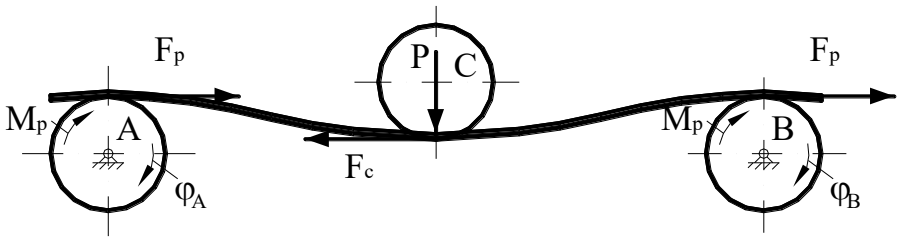


Рис.2 Схема нагружения диска между двумя приводными роликами A и B.

Расчетный фрикционный диск будет представлен в виде плоского кольца с сечением *b*x*h*(ширина сечения фрикционного диска во впадине зубьев х толщина кольца) без зубчатых венцов.

Максимальный прогиб диска под роликом равен

$$f_{\max} = \frac{\sigma_{pac}\, l^2 W_x}{12\, E J_x} \quad , \tag{1}$$

где $\sigma_{pac} = \frac{\sigma_T}{\kappa}$ - расчетное напряжение,σ_T - предел текучести материала диска,

κ – коэффициент, учитывающий совместное действие изгиба и кручения, $l = \frac{\pi}{2n}(D+d)$ – расчетная длина между роликами при n-роликовой схеме нагружения, $J_x = \frac{bh^3}{12}$ - момент инерции сечения кольца, $W_x = \frac{bh^2}{6}$ - момент сопротивления сечения кольца**.**

Усилие нагружения одного нажимного ролика для достижения заданного прогиба диска равно

$$P = \frac{48 E J_x}{l^3} f \quad , \tag{2}$$

суммарное усилие для нагружения верхнего блока роликов равно

$$\Sigma P = n \cdot P \quad . \tag{3}$$

Учитывая то, что ролики, которые деформируют диск, сходятся в радиальном направлении к центру диска, при изгибе диска возникнут различные напряжения на наружном и внутреннем диаметре, что является причиной возникновения «тарельчатости» диска (рис. 3).

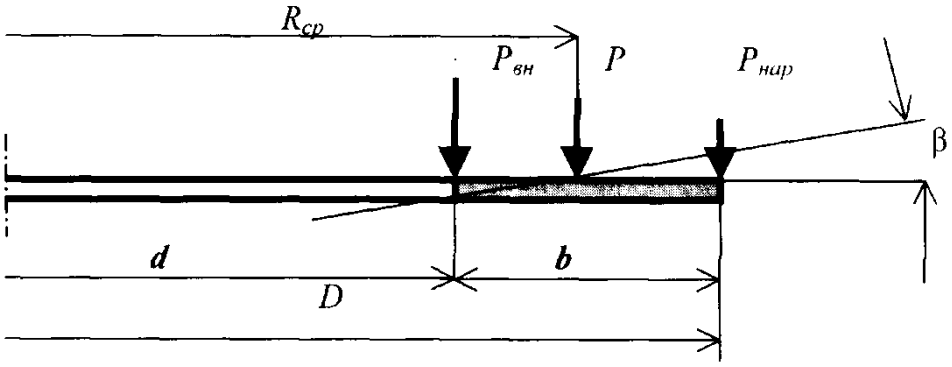


Рис.3 Схема возникновения «тарельчатости».

Для определения угла «тарельчатости» предлагается зависимость

$$\beta_{тар} = \frac{M_{тар}\, l}{GJ_k} \quad , \tag{4}$$

где $M_{тар} = Qb$ - крутящий момент, $Q = P_{вн} - P_{нар} = P\,(\frac{l_{нар}^3}{l^3} - \frac{l^3}{l_{вн}^3})$ - дополнительное усилие, $J_k = \frac{1}{3}(\frac{b}{h} - 0{,}63)\, h^4$ - момент инерции сечения кольца при кручении.

Для определения мощности электродвигателя для привода вращения нижнего приводного ролика предлагается зависимость

$$N_{\text{дв}} = \frac{0{,}105 M_P n_p k_{\text{з}} k_{\text{н}}}{\eta_{\text{ред}}}, \tag{5}$$

где $\mathrm{M_Р}$ - момент, необходимый для проворачивания приводного ролика и определяемый по сумме потенциальной энергии деформации на участке между двумя роликами и работой сил трения, n_p - частота вращения ролика, *мин*$^{-1}$, $\eta_{ред}$ - к.п.д. редуктора, $k_ç = 1{,}1 \ldots 1{,}5$ - коэффициент запаса, учитывающий динамические режимы электропривода, $k_{\text{н}}$ - коэффициент запаса, учитывающий неравномерность распределения нагрузки между роликами.

Изложенная методика расчета силовых параметров динамической стабилизации силовых параметров фрикционных дисков использована при проектировании установок с ЧПУ для динамической стабилизации фрикционных дисков Уралвагонзавода.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Антонюк, В.Е. Динамическая стабилизация в производстве маложестких деталей / Антонюк, В.Е. – Минск : Беларуская навука, 2017. - 190 с.
2. Антонюк, В.Е. Основные положения динамической стабилизации геометрических форм деталей / В.Е. Антонюк, О.В. Берестнев / Доклады Национальной Академии наук Беларуси. – 2005. – Т.49. – № 3. – С. 98-102.
3. Антонюк, В.Е. Возможности динамической стабилизации при изготовлении фрикционных дисков / В.Е. Антонюк, В.В.Рудый // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: сб. матер. Второй междун. конф., Москва, 8-11 октября 2007. / Под ред. акад. О.А.Банных. – М. : Интерконтакт Наука, 2007. – Т. 1. – С. 195-197.
4. Расчет мощности привода для осуществления процесса динамической стабилизации фрикционных дисков / В.Е. Антонюк [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2007. –Т.12. – № 4 .– С. 5-9.

5. Выбор рациональных параметров установок для динамической стабилизации фрикционных дисков / В.Е. Антонюк[и др.]// Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер.фіз. – тэхн. навук. – 2009. – № 4. – С. 27-31.

САМОЛЕТЫ С ДВИГАТЕЛЯМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ (ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ)
AIRCRAFTS WITH ENGINES OF A NEW GENERATION (PROBLEMS AND SOIUTION)

Бакланов В. С.
Baklanov V. S.
Россия, ПАО «Туполев», baklanov@tupolev.ru.

Стратегическое развитие самолетов нового поколения идет в направлении дальнейшего уменьшения шума на местности, снижения вредных выбросов и повышения топливной эффективности, где определяющая роль принадлежит двигателям. За прошедшие годы четко обозначилась эволюция двигателей в сторону увеличения степени двухконтурности от двигателей большой степени двухконтурности (4,5…6,0) к двигателям увеличенной степени двухконтурности (8…12). Самолеты, оснащенные такими двигателями, могут успешно выполнить новые шумовые стандарты 2017 года (Chapter 14), обеспечить снижение вредных выбросов и существенное повышение топливной эффективности. Опыт эксплуатации этих двигателей показал, что произошло существенное перераспределение источников шума. При значительном снижении шума струи двигатель остается основным источником шума, но теперь это шум вентилятора как в передней, так и в задней полусферах.

Повышенная степень двухконтурности двигателя приводит не только к значительному увеличению акустической мощности вентилятора, но и к изменению спектра шума, излучаемого из передней и задней полусфер силовой установки. Значительный рост степени двухконтурности двигателей ведет к увеличению диаметра вентилятора. С увеличением диаметра вентилятора концы лопаток вращаются со сверхзвуковой скоростью, генерируя ударные волны. Взаимодействие ударных волн с колесом вентилятора образует полигармонический ряд дискретных составляющих вокруг основных частот следования лопаток (первая и вторая гармоники), отличающихся на частоту вращения вала вентилятора, названный «пилообразным» шумом (рис.1) [1,2,3]. Современные звукопоглощающие конструкции в воздухозаборном устройстве успешно справляются с «пилообразным» шумом в диапазоне высоких частот (рис. 1), но ниже 600 Гц эффекта не наблюдается.

Одна из необходимых мер борьбы с ударными волнами – снижение частоты вращения вала вентилятора, в результате чего вибрационный спектр двигателей существенно расширяется со сдвигом в низкочастотную часть спектра вследствие пониженной частоты вращения ротора вентилятора. Некоторые гармоники газовоздушного тракта (например, вращающегося вихря), связанные определенным соотношением с частотой вращения вала вентилятора, уже оказываются в области инфразвука (рис.2) [4].

Эти составляющие и будут определять спектр динамического воздействия двигателей, передаваемый через узлы крепления на конструкцию планера.

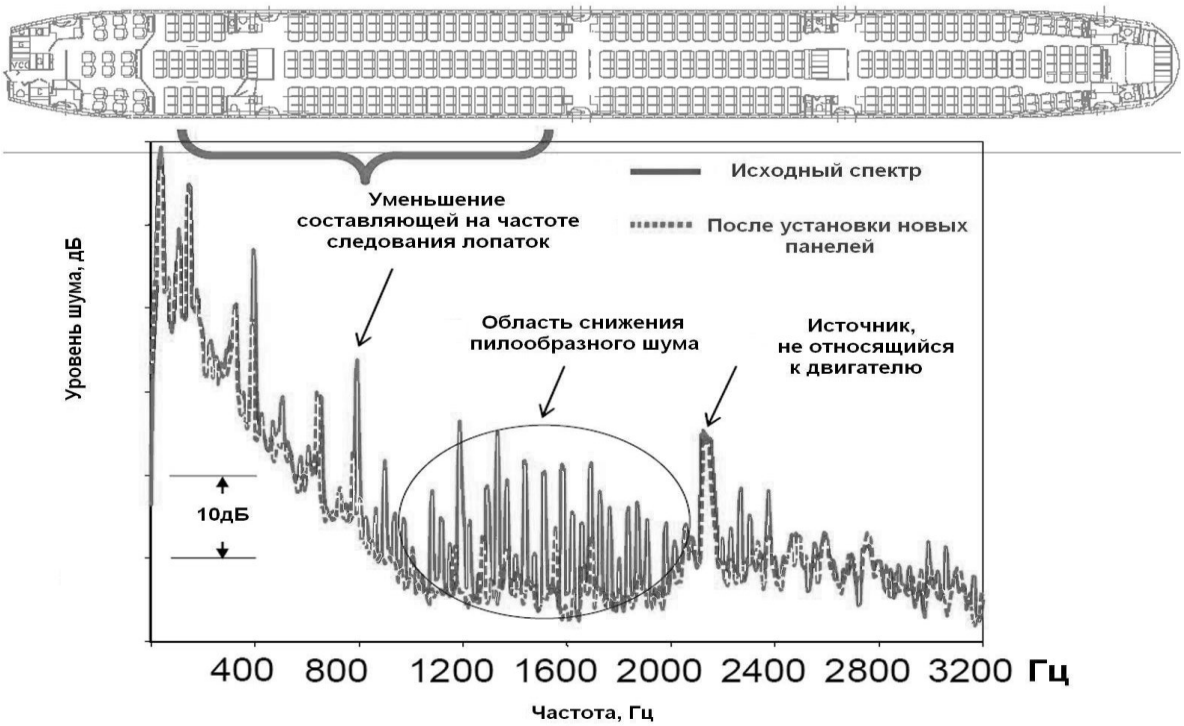


Рис.1 Спектр шума в передней части кабины самолета-демонстратора QTD2 - B777 300ER с двигателями GE90-115B, степень двухконтурности – 8,7 [3].

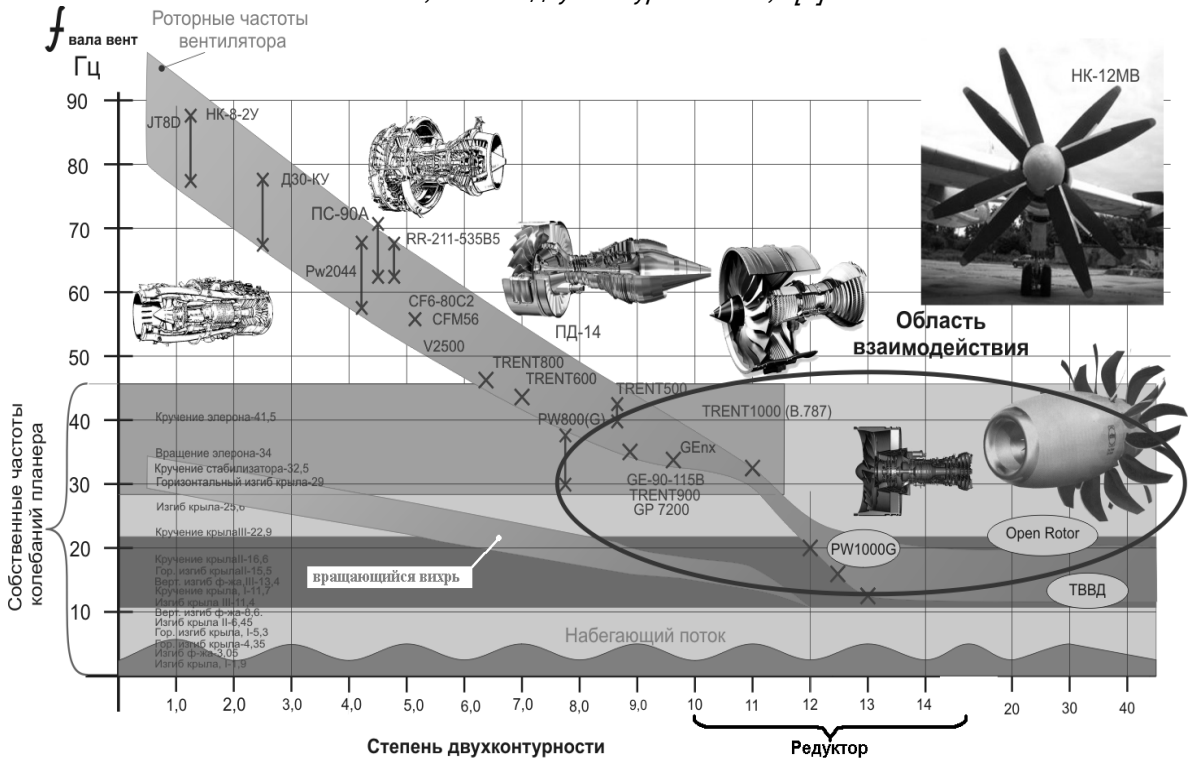


Рис.2 Частоты (вращения вала вентилятора и вращающегося вихря) двигателя и собственные частоты планера самолета в процессе эволюции двигателей [4].

Для планера современного самолета характерно наличие нескольких десятков собственных форм колебаний в низкочастотной части спектра (рис.2), взаимодействие некоторых из них с возмущающим воздействием силовой установки может привести к генерированию в кабинах самолетов дискретных низкочастотных составляющих шума высокого уровня [4,5].

Акустическое поле гермокабины претерпевает существенное изменение с применением двигателей повышенной степени двухконтурности, что подтверждено измерениями на самолете-демонстраторе QTD2 (B777-300ER с двигателями GE90-115B, степень двухконтурности – 8,7), где низкочастотные составляющие возвышаются в общем спектре на 30-40 дБ (рис.1) [3].

Частота 1-ой лопаточной гармоники шума вентилятора снижается в 1,5 – 2 раза не только за счет снижения частоты вращения вала вентилятора, но и уменьшения числа широкохордных лопаток (например, для GE9X с 22 до 16). Уровень этих составляющих в большой степени определяется условиями на входе в вентилятор (возможностью генерирования аэродинамического дисбаланса длинных лопаток вентилятора). Поэтому шум, излучаемый из воздухозаборников двигателей увеличенной степени двухконтурности в дальнее поле (шум на местности) и по направлению к стенке фюзеляжа, состоит из многократных тонов более низких частот, что отмечалось в спектре шума переднего пассажирского салона самолета-демонстратора QTD2 (Рис.1).

Решение проблем шума на местности, видимо, потребует переноса внимания с традиционных методов (установки низкочастотных ЗПК, для которых требуется повышенная высота, так как частоты 1-ой лопаточной гармоники вентилятора двигателей нового поколения снижаются до 500 Гц) на методы борьбы с шумом в источнике (широкохордные лопатки вентилятора, технология блиск, актуаторы) [6, 7].

Решение проблем защиты планера самолета от низкочастотной части спектра структурного шума потребует создания нового поколения вибропоглощающих покрытий.

Опыт эксплуатации самолетов с двигателями повышенной степени двухконтурности (9-12) показывает:

-новые нормы шума на местности будут успешно выполнены;

-уровень низкочастотных составляющих структурного шума в кабине экипажа может превысить рекомендации санитарных норм и вызвать вопросы о безопасности полетов.

Решение проблем структурного шума, вызванного вибрационным воздействием двигателей, потребует создания нового поколения крепления двигателей (видимо, с встроенными низкочастотными блоками виброизоляции) [8].

В ОКБ А.Н.Туполева разработка СУ каждого нового поколения двигателей сопровождалась комплексными исследованиями по решению виброакустических проблем. Исследования включали определение динамических характеристик (типа динамических податливостей) планера и корпусов двигателей в местах опорных связей ряда двухконтурных двигателей НК-8-2У, НК-144, Д30КУ, ПС90, существенно отличавшихся степенью двухконтурности (от 0,5-1,1 до 2,5-5,0), а также планеров ряда магистральных самолетов ТУ-154, ТУ-154М, ТУ-204/214. Полученные динамические характеристики позволили существенно уточнить динамическую модель авиационного турбовентиляторного двигателя, особенно в диапазоне роторных частот. Корпус двигателя большой степени двухконтурности не отвечает принятой модели твердого тела (прямая линия с наклоном 12 дБ на октаву на рис.3) уже в районе 30 Гц, а для корпусов двигателей нового поколения повышенной степени двухконтурности граница модели твердого тела сдвигается к 10 Гц. На основе проведенных исследовательских работ разработана и проверена на самолете Ту-154М методика оптимального выбора виброизолирующего крепления двигателей с учетом реальных динамических характеристик двигателя и планера (рис. 3) [8].

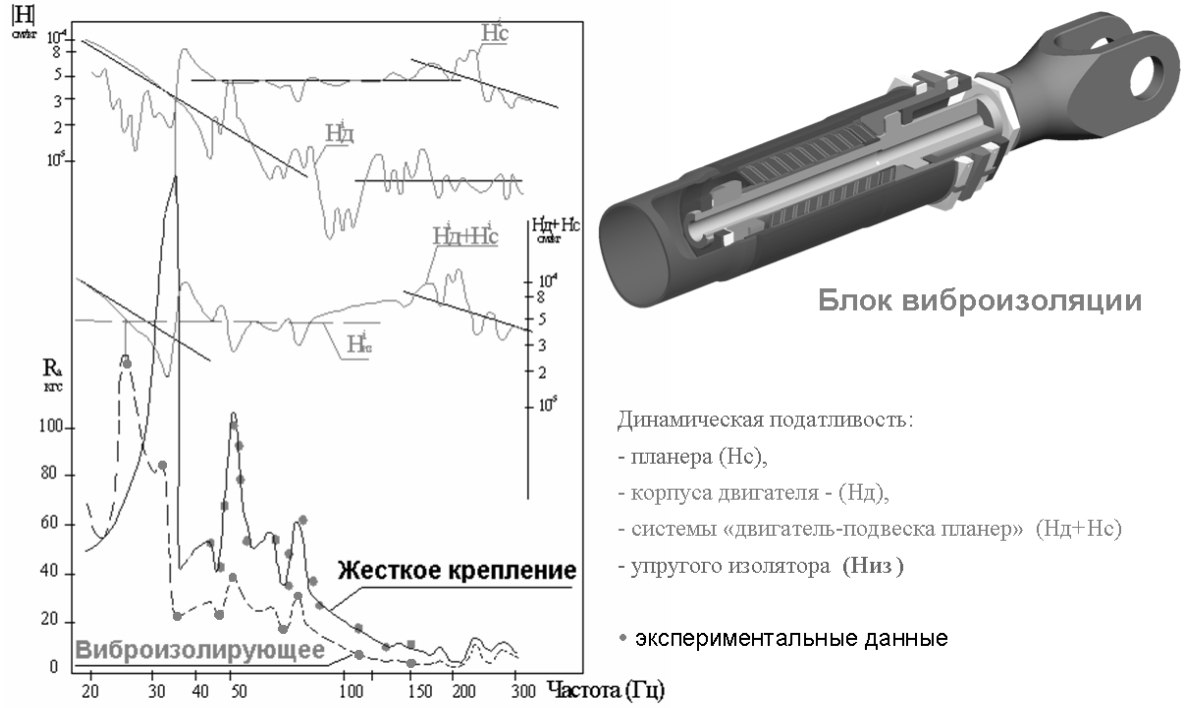


Рис. 3 Эффективность виброизолирующего крепления двигателей [8].

Крепление двигателей, разработанного с учетом реальных динамических характеристик двигателя и планера, обеспечивает снижение динамических сил, передаваемых по подкосам крепления двигателей, в 2,0 – 2,5 раза в диапазоне роторных частот (рис. 3), что приводит к снижению шума в гермокабине на 6 – 8 дБ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Shivashankara B. Recent Advances in Aircraft Noise Reduction and Future Technology Needs.// International Symposium: Which technologies for future aircraft noise reduction? //Proc., Arcachon, France, 9-11 October, 2002.
2. Бакланов В.С. Анализ виброакустических процессов в турбореактивном двигателе и других агрегатах силовой установки по результатам исследования частотных характеристик системы «двигатель-крепление-планер». // Ученые записки ЦАГИ, т XLI, 2010 №1. С.78-85.
3. Nesbitt E., Jia Yu, Quiet Technology Demonstrator 2 Intake Liner Design and Validation. // Proc. 12th AIAA/CEAS Aeroacoustic Conference, 2006, Cambridge, Massachusetts.
4. Baklanov V.S. Interaction of power plant with airframe of new generation aircrafts. // EUCASS book series advances in aerospace sciences. 2012. Volume 4. Progress in Propulsion Physics. P.395-416.
5. Бакланов В. С. Роль структурного шума в гермокабине самолета от вибрационного воздействия двигателей нового поколения. // Акустический журнал, 2016, т 62. № 4. С.451-456.
6. Eugene Kors Roadmap Brick for Aircraft Noise Reduction. // Int. Conf. Greener Aviation : Clean Sky breakthroughs. Belgium. Brussels. 2014.
7. Marcus Smith. Integrated Propulsion System Design Summar. // Int. Conf. Greener Aviation : Clean Sky breakthroughs. Belgium. Brussels. 2014.
8. Бакланов В. С. Виброизолирующее крепление авиационных двигателей нового поколения. // Техника воздушного флота. 2012.Т 86.№ 2 (707) С.49-60.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДЕФЕКТОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ

DIAGNOSTIC METHODS APPLICATION FOR THE MICROSTRUCTURE DEFECTS ANALYSIS ON THE EXAMPLE OF COMPOSITE SAMPLES

Бакулин Д.В. [1], Бакулин В.Н.[1], Артемьев А.В. [2], Неутов И.Д.[1] ,Потопахин В.А., Резниченко В.И. [2], Репинский В.В., Санжаровский А.Ю. [3]

Bakulin D.V., Ph.D. Bakulin V.N., Artem'ev A.V., Neutov I.D., Ph.D. Potopakhin V.A., Ph.D. Reznichenko V.I. , Repinskij V.V., Sanzharovskij A.Yu

[1]Россия, ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук, vbak@yandex.ru

[2]Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

[3]Россия, ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук, vl-bakulin@mail.ru

В настоящее время перед такими отраслями промышленности, как авиа-, вертолето- и ракетостроение стоят задачи повышения надежности изделий из новых, том числе композиционных материалов, находящих всё большее применение в различных деталях, узлах и агрегатах из-за высоких показателей весовой эффективности, удельной прочности и жесткости, тепло-, звуко-, виброизоляционных и многих других важных характеристик.

Наличие дефектов микроструктуры новых материалов может негативно сказываться на физических, механических, ресурсных и иных эксплуатационных свойствах конструкции, в связи с чем имеется необходимость в мониторинге состояния внутренней структуры перспективных, в том числе композиционных материалов и элементов конструкций.

В связи с этим выдвигаются требования проведения неразрушающего контроля конструкций с высокой точностью и чувствительностью к выявлению и позиционированию дефектов внутренней структуры композитов [1-4].

Для оценки степени изменения прочностных, жесткостных и ресурсных свойств изделий из композиционных материалов возможно использование результатов неразрушающего контроля конструкций, что позволит получить исходную информацию о степени дефектности материала. Выявление дефектов вида "расслоение", "трещина", "порообразование", "инородное включение", "разрыв армирующей структуры" и т.д. позволяет после проведения неразрушающего контроля подготовить входные данные для расчета оценки прочности и жесткости поврежденных изделий из композиционных материалов.

В настоящее время для проведения неразрушающего контроля (НК) применяются различные методы – акустические, тепловые, магнитные, оптические, радиоволновые и др. Данные методы позволяют выявить дефекты изделия, однако не дают возможность с необходимой точностью определить их положение в объеме объекта контроля. Существующие и широко применяемые методы НК не являются универсальными, каждый из них имеет свою область наиболее эффективного применения при решении диагностических задач.

Получить трехмерное объемное изображение микроструктуры материалов и элементов конструкций позволяет компьютерная томография (КТ) – достаточно высокоточный метод неразрушающего контроля [1,4-12].

Рассмотрено применение современных методов диагностики для анализа дефектов микроструктуры на примере композитных образцов

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бакулин В.Н., Дмитриев А.Е., Бурков В.А. и др. Анализ геометрических оболочечных биологических структур с помощью компьютерной томографии. Труды 1 Всесоюзного симпозиума Нелинейная теория тонкостенных конструкций и биомеханика, Кутаиси-Ткибули, 1985.

2. Бакулин В.Н., Рассоха А.А. Метод конечных элементов и голографическая интерферометрия в механике композитов. М.: Машин-е, 1987. - 312с.
3. Bakulin V.N., Kaverov A.T, Kazakov M.E. and oth. Fibre Science and Technology. Editor: V.I.Kostikov. Soviet Advanced Composites Technology Series. Series editors: J.N.Fridlyander, Academician of Russian Academy of Sciences, Russia, I.H. Marshall, University of Paisley, Paisley, UK, London, Chapman & Hall, 1995, 694p.
4. Бакулин В.Н., Ларин А.А., Резниченко В.И. Применение компьютерной рентгеновской вычислительной томографии для неразрушающего контроля и оценки состояния многослойных композитов.// Материалы X Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ 2014), 25-31 мая 2014 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2014., с. 532-535
5. Bakulin V.N., Larin A.A., Reznichenko V.I. Improving the Quality of Manufacture of Polymer-Composite Products Using Computed Tomography as a Nondestructive-Testing Method//J. of Engineering Physics and Thermophysics. 2015.v. 88. № 2. 556-560.
6. Васильев С.Л., Артемьев А.В., Бакулин В.Н., Юргенсон С.А. Контроль образцов методом вычислительной рентгеновской томографии под нагрузкой. Дефектоскопия. 2016, №5, с.52-61
7. Бакулин В.Н, Ларин А.А. Резниченко В.И. Повышение точности значений физико-механических характеристик образцов полимерных композиционных материалов за счет применения компьютерной рентгеновской томографии // Материалы XIX Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам, 22-31 мая 2015 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2015 С.576-578
8. Ларин А.А., Бакулин В.Н., Резниченко В.И. Повышение точности определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов за счет применения компьютерной рентгеновской томографии. XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник трудов (Казань, 20 - 24 августа 2015 г.). Казань: Издательство Казанского (Приволжского) федерального университета, 2015. С. 2247 - 2248.
9. Юргенсон С.А., Васильев С.Л., Бакулин В.Н. Анализ развития изменений структурной неоднородности в композиционных материалах, применяемых в летательных аппаратах // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Труды. Том 1 (Тезисы докладов) XXVI Международной конференции. Санкт-Петербург 28-30 сентября 2015г. ИД ФАРМиндекс, Санкт-Петербург, 2015, с.365-366
10. Ларин А.А., Бакулин В.Н. Оценка снижения механических характеристик слоистых полимерных композиционных материалов с помощью компьютерной рентгеновской томографии // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Труды. Том 1 (Тезисы докладов) XXVI Международной конференции. Санкт-Петербург 28-30 сентября 2015г. ИД ФАРМиндекс, Санкт-Петербург, 2015, с.195-196
11. Bakulin V.N., Larin A.A., Reznichenko V.I. USING X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY AS A METHOD OF NONDESTRUCTIVE TESTING OF COMPOSITE MATERIALS. XXVII INTERNATIONAL CONFERENCE - MATHEMATICAL AND COMPUTER SIMULATION IN MECHANICS OF SOLIDS AND STRUCTURES - MCM 2017. FUNDAMENTALS OF STATIC AND DYNAMIC FRACTURE. BOOK OF ABSTRACTS. SEPTEMBER 25-27, 2017. ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2017, P. 106-107
12. В.Н. Бакулин, Д.В. Бакулин, А.В.Артемьев, В.Г.Марков, И.Д.Неутов, В.В Репинский, В.И.Резниченко. Проведение диагностики микроструктуры на примере образцов композиционных материалов. Материалы XII Международной конференции по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (NPNJ'2018), посвященной памяти академика Ю.А. Рыжова. 24-31 мая 2018 г. Алушта, Крым. МАИ. 2018. С 477-479

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ И МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТРЕНАЖЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL FOUNDATIONS OF A SIMULATOR BASED ON THE COMBINED TECHNOLOGICAL METHODS FOR PREDICTING PERFORMANCE OF PROTECTIVE COATINGS

Балдаев С.Л.[1], Усов С.В.[1], Балдаев Л.Х.[1], Ильинкова Т.А.[2], Смоленцев В.П.[3], Болдырев А.И.[3], Мухаметова С.С.[1], Гаврилова Р.Р.[1], Федорова М.О.[1]

Baldaev S.L., Usov S.V., Baldaev L.H., Il'inkova T.A., Smolentsev V.P., Boldyrev A.I., Muhametova S.S., Gavrilova R.R., Fedorova M.O.

Россия, ООО «Технологические системы защитных покрытий» (ООО «ТСЗП»), s.baldaev@tspc.ru

Россия, Казанский Национальный Исследовательский Технический Университет Им. А. Н. Туполева (КАИ)

Россия, Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования «Воронежский Государственный Университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)

Повышение эффективности современных газотурбинных двигателей является в настоящее время одной из важнейших задач, решение которой тесно связано с созданием новых высокоэффективных уплотнительных материалов, работоспособных в широком интервале температур и скоростей газового потока в проточной части двигателя. Одновременно с этим повышение КПД двигателей достигается путем создания практически нулевых зазоров в узлах уплотнений, т.е. работа двигателей будет сопряжена не только с касаниями рабочих лопаток и гребешков лабиринта об уплотнительные материалы, но и будут возникать явления врезания деталей ротора в материал на глубину до 1 мм. Уплотнительные материалы, используемые в настоящее время и представляющие собой каким-либо образом нанесенную на рабочие детали механическую смесь металлической основы и твердой смазки, не удовлетворяют возрастающим потребностям. Для материалов такого рода свойственен ряд недостатков, заложенных в самой структуре:

– большая неоднородность материала, приводящая к образованию зон с повышенным содержанием металла, играющих отрицательную роль при врезании;

– невозможность создания в структуре покрытия повышенного объемного содержания твердой смазки из-за ухудшения прочностных характеристик материала;

– нетехнологичность материалов, введение операции гранулирования на жидком стекле, что существенно снижает эксплуатационные свойства покрытий;

– необходимость проведения длительной термической обработки нанесенного покрытия для удаления полиэстера из пор, играющего отрицательную роль при врезании.

Кроме того, на работу уплотнительных покрытий в условиях температур выше 800°С влияет процесс интенсивного распада твердой смазки (например, нитрида бора), сопровождающегося образованием различных соединений, которые могут существенного увеличиваться при нагревании в объеме, что приводит как к увеличению твердости материала, так и к разбуханию и расслаиванию покрытий в процессе эксплуатации. В настоящее время разработка новых уплотнительных материалов ведется в направлении создания материалов со специальной заданной структурой – покрытия на основе плакированных и композиционных порошков, а также высокопористые уплотнительные материалы.

Опыт разработки и внедрения уплотнительных материалов показывает, что основным критерием оценки их работоспособности являются результаты натурных испытаний. Однако эти испытания длительны и дорогостоящи, поэтому возникает необходимость создания научных и методических основ проектирования тренажеров на основе комбинированных технологических методов, позволяющих прогнозировать работу уплотнительных покрытий в двигателе и сократить число натурных испытаний.

Одним из путей увеличения ограниченной долговечности деталей машин, работающих в условиях усталостного износа при трении скольжении, является применение комбинированных методов нанесения покрытий [1], формирующих на поверхности детали диффузионный, матричный и рабочий слои.

В исследованиях, касающихся обеспечению требуемого уровня надежности деталей машин [2], предприняты попытки оптимизировать технологические процессы: как за счет построения специальной теории, так и посредством стохастического построения. Для описания состояния предложено измерение параметров поверхностного слоя, таких как напряжение, структура, фазовое состояние, микро- и макрорельеф, параметры субструктуры. В результате исследований обнаружена и подтверждена взаимосвязь параметров поверхностного слоя с эксплуатационными характеристиками, которые определялись на основе имитационного моделирования, в основу которого положен многократный выбор условий функционирования деталей с учетом физико-механических особенностей механизма износа их поверхностей.

Осуществлены попытки проектирования тренажерных систем, которые нашли широкое применение в различных областях научно-технической деятельности: в авиации, ракетно-космической технике, железнодорожном транспорте, здравоохранении и др. [3, 4]. В настоящее время целостной конструктивной теории создания тренажеров нет, как нет такой теории и для других человеко-машинных систем. Опытный путь синтеза и разработки тренажеров весьма дорого обходится и приводит к крупным просчетам и потерям. Новые тенденции создания и развития обучающих систем тренажеров только усиливают необходимость теоретического базиса [5]. В технологии машиностроения накоплен определенный опыт в подготовке кадров на базе различных обучающих тренажеров [6]. Специфика в разработке и применении методов нанесения защитных покрытий для обеспечения требуемого уровня надежности и долговечности изделий связана с рядом параметров [1]:

- многокомпонентностью и многофакторностью состава параметров воздействий при формировании защитных покрытий;

- наличию синергетического взаимодействия таких характеристик методов как когитивность, мультипликативность и гибридность;

- отсутствие согласований в исходных финансово-экономических показателях и достигаемой цели в виде критерия долговечности при необходимости достижения минимального уровня затрат.

Существующие работы основаны на анализе обобщенных подходов для формирования требуемых сочетаний методов с созданием соответствующих принципов и алгоритмов управления сформированными комплексами оборудования [2, 7]. Однако эти материалы не содержат научных подходов формирования тренажерных систем, целенаправленно способствующих достижению требуемых согласно НТД показателей надежности и долговечности.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что конструкционные материалы (как металлы, так и керамика) при их нагреве до определенной температуры приобретают свойство ползучести (увеличение деформаций при постоянной нагрузке) и релаксации (уменьшение напряжений при постоянной деформации) [8]. При этом характер развития деформации во времени при постоянной нагрузке близок к экспоненциальному или степенному.

Для повышения прочности сцепления покрытия с основой актуальной является задача снижения уровня остаточных напряжений в покрытии при напылении или создания наиболее благоприятного их уровня по отношению к внутренним напряжениям, возникающим в условиях эксплуатации. С другой стороны, изменение параметров поверхностного слоя происходит не только при нанесении защитных покрытий, но и под влиянием внешнего воздействия, включающего усталостный износ в сочетании с ударом (врезанием), высокими температурами, а также условия установления долговечности в условиях сложных форм эрозионного износа в газовом высокотемпературном потоке.

Известные технологические приемы (оптимизация режимов напыления с целью получения минимального уровня остаточных напряжений; нанесение подслоев; предварительный нагрев подложки; интенсивное охлаждение подложки при напылении; наложение упругих напряжений на систему покрытие – основа), позволяющие регулировать остаточные напряжения в покрытиях, а следовательно и прочность сцепления, не всегда обеспечивают получение требуемых результатов [9].

Эффективность применения тренажеров на основе комбинированных технологических методов для прогнозирования служебных характеристик защитных покрытий возрастает в случае коррелирования результатов лабораторных и натурных испытаний образцов и деталей. Создание базы данных применения тренажеров на основании рассчитанных и апробированных результатов позволит выйти на новый уровень прогнозирования служебных характеристик защитных покрытий за счет комбинирования технологических методов нанесения покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. кол. авторов; под общей ред. Балдаева Л.Х., Газотермическое напыление: учебное пособие М.:Маркет ДС. 2007, 344 с.
2. Дроздов Ю.Н., Усов С.В., Использование комбинированных технологических методов для повышения износостойкости деталей машин // Вестник. Машиностроение, 1985. № 10. с. 9-10.
3. Литвиненко А. Российский рынок авиационных тренажеров: реалии и перспективы // Аэрокосмический курьер. 2010. №5. с. 22-23.
4. Бондаренко А.С., Палкина Е.С., Обоснование использования тренажеров на базе электропневматического привода для профилактики профессиональных заболеваний работников железнодорожного транспорта // Известия Тульского государственного университета, 2017.
5. Наумов Б.Н., Теоретические положения по разработке и созданию космических тренажеров // Научные чтения памяти К.Э. Циолковского.ФГБУК «ГМИК им. Циолковского», Калуга, 2012.
6. Абрамов А.Е., Использование тренажеров при подготовке инженерных кадров // Современная техника и технологии, 2014. № 10.
7. Смоленцев В.П. и др., Управление системами и процессами // Издательство «Академия», 2010 г.
8. Глинский М.А., Пузряков А.Ф., Кравченко И.Н., Разработка CAE-системы проектирования технологических процессов упрочнения и восстановления деталей машин с использованием плазменных методов // Технология машиностроения, 2012. № 2. с. 55-59.
9. Пузряков А.Ф., Теоретические основы технологии плазменного напыления // М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана,. 2003.360 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С НЕОРГАНИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ: ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ, ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF A COMPOSITE MATERIAL WITH INORGANIC FILLER: SIZE-CONSIST, CHEMICAL AND PHYSICAL CHARACTERISTICS

Билалова Э.А.[1,2], д.х.н. Прут Э.В.[1], Кузнецова О.П.[1].
Bilalova E.A., Ph.D. Prut E.V., Kuznetsova OP
[1] *Россия, ИХФ РАН им. Семенова, bilalova@phystech.edu*
[2] *Россия, МФТИ (ГУ), bilalova@phystech.edu*

Проблема влияния дисперсности наполнителя в композиционном материале остается актуальной и по сей день. При разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ) основной задачей является создание оптимальной структуры, которая соответствует условиям эксплуатации изделия из ПКМ. Это достигается путем выбора компонентов ПКМ, их соотношения, способа получения ПКМ и изделия из него. С помощью этого регулируются упруго-прочностные свойства, и другие актуальные эксплуатационные характеристики конечной продукции.(1) Для прогнозирования свойств ПКМ с мелкодисперсными наполнителями принципиально важно установить зависимости механических и реологических характеристик от дисперсности наполнителя.

Дисперсный состав карбоната кальция был определён методом лазерной дифракции на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Analysette 22 MicroTec plus с блоком диспергирования в жидкости – Wet Dispersion Unit (диапазон размеров: 0,08 - 2000 мкм). Результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1. Диапазоны размеров частиц фракций жесткого наполнителя.

Наполнитель	*Размер частицы (мкм)*	*Размер частицы min (мкм)*	*Размер частицы max (мкм)*
1. $CaCO_3$ нормальный	*4,1 ± 0,2*	*0,13 ± 0,03*	*44,1 ± 0,4*
2. $CaCO_3$	*3,3 ± 0,1*	*0,046 ± 0,002*	*36,1 ± 0,3*

Для получения ПКМ в работе был использован изотактический полипропилен (ПП) марки Moplen HP 5008 (Poly Murae, Basell, Corea) и карбонат кальция различной дисперсности. Смеси ПП-$CaCO_3$ получали в смесителе закрытого типа («Брабендер», Германия) в течение 10 мин. При температуре 190°С и скорости вращения роторов 100 об/мин. Содержание карбоната кальция в композициях варьировалось от 0 до 25 вес. %. Диапазон использованных размеров частиц составлял от 0,1 мкм до 80 мкм.

Реологические испытания проводили на вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 190ºС и нагрузке от 1.9 кг до 14 кг с шагом 0.5 кг, 1 кг и 1.5 кг. А также испытание на получение ПТР проводили на вискозиметре ИИРТ-5 при температуре 190ºС. Нагрузка варьировалась по ГОСТ на 2.16 кг, 5 кг и 10 кг при временах измерения - 10 мин, 2 мин, 1 мин и 30 сек (для 10 кг), соответственно.

В изученном сдвиговом диапазоне вязкость, как ПП, так и ПКМ, монотонно убывает с увеличением напряжения сдвига (рис. 1), что характерно для неньютоновского течения. При этом с ростом содержания наполнителя, наблюдается усиление отклонения от ньютоновского течения. (2)

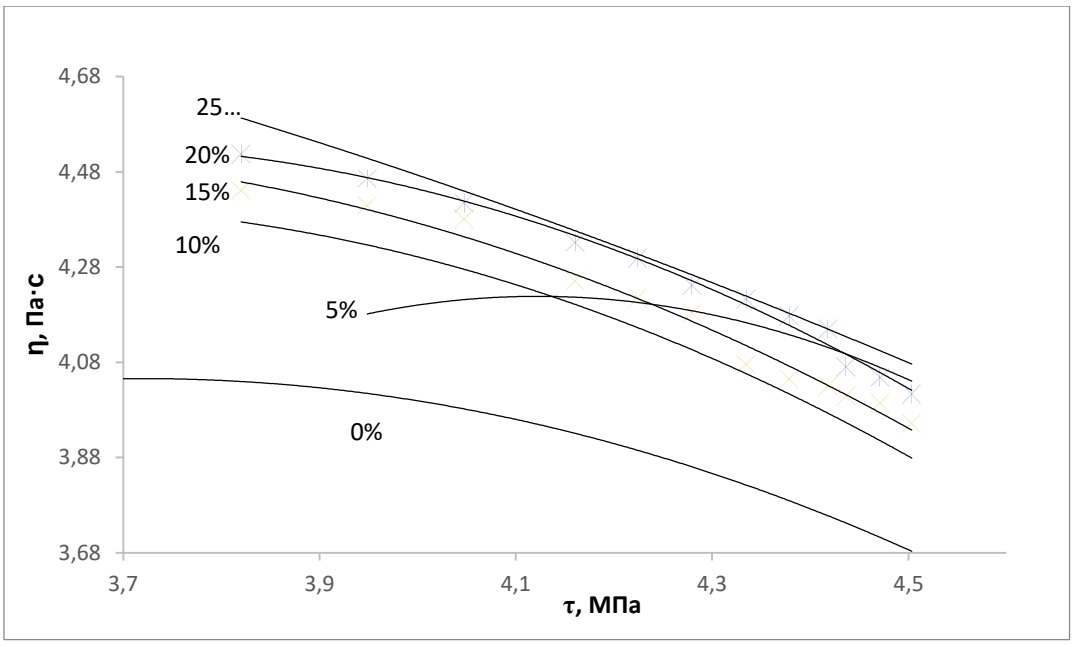


Рис.1. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ в логарифмических координатах при различной концентрации наполнителя карбоната кальция $CaCO_3$ с диаметром d_2 = 3,3 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

- Исследована дисперсность жестких порошковых наполнителей методом лазерной дифракции.
- Получены наполненные композиционные материалы на основе ПП и различной дисперсности наполнителя карбоната кальция $CaCO_3$.
- В зависимости от дисперсности наполнителя наблюдались диаграммы вязкости η от напряжения сдвига τ , описываемые неньютоновским течением.
- Для дисперсно наполненных полимеров установлена взаимосвязь между закономерностями деформационных значений модуля упругости, деформации при пределе текучести, прочности и относительного удлинения при разрыве.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (Тема 46.14, 0082-2014-0006, № АААА-А17-117-117032750202-6).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Principles of Polymer Composites; ISBN 978-3-540-15051-0 Authors: Berlin, A.A., Volfson, S.A., Enikolopian, N.S., Negmatov, S.S
2. “Влияние дисперсной фазы на реологические и механические свойства дисперсно-наполненных композитов” - Э.В. Прут, О.П. Кузнецова, Д.В. Соломатин, М. В. Укк

ВОВЛЕЧЕНИЕ НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ В ПРОИЗВОДСТВО БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ
USE OF NEUTRALIZED ACID TARS IN THE PRODUCTION OF BITUMINOUS MATERIALS

Булавка Ю.А., Москаленко А.С., Ляхович В.А.
Ph.D. Bulauka Y.A., Maskalenka H.S., Liakhovich V.A.
Беларусь, Полоцкий государственный университет, ulia-1917@yandex.by

Кислые гудроны образуются при сернокислотной очистке минеральных масел, получении сульфонатных присадок, в процессах алкилирования с использованием серной кислоты в качестве катализатора и др. Данный вид отходов относятся к наиболее трудно утилизируемым и представляет

серьезную экологическую проблему для многих НПЗ. Кислый гудрон накапливается в отвалах и открытых прудах-накопителях, где с течением времени происходит вымывание кислоты атмосферными осадками и выделение SO_2 и SO_3, в результате чего загрязняются водный и воздушный бассейны. В тоже время кислый гудрон является ценным вторичным материальным ресурсом для получения товарных нефтепродуктов [1]. Анализ патентных исследований показал, что существуют различные методы переработки кислых гудронов с получением битумных материалов в качестве обязательных стадий, как правило, включают их нейтрализацию водным раствором щелочей, процесс сопровождается образованием большого количества сточных вод, кроме того щелочи являются дорогостоящими реагентами.

Нами выполнена нейтрализация кислых гудронов (КГ) производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-Нафтан» шламом химводоочистки с Полоцкой ТЭЦ с pH = 10,51 с получением на основе продуктов нейтрализации мастики битумной кровельной. Характеристика кислого гудрона, получаемого на установке сульфонатных присадок с СООО «ЛЛК – Нафтан» приведена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика кислого гудрона с производства сульфонатных присадок с СООО «ЛЛК – Нафтан»

Наименование	*Значение, % мас.*
Сульфокислоты в пересчете на группу $-SO_3H$	*15-25*
Серная кислота	*2-4*
Масло (1-3 гр. ароматических и нафтеново-парафиновых углеводородов)	*40-60*
Асфальтены	*5-10*
Смолы	*5-15*

Нейтрализацию кислого гудрона выполняли следующим образом: кислый гудрон нагревали при температурах 80…110°С и смешивали с нейтрализующим агентам в концентрациях 5-20 % мас. на гудрон, время нейтрализации 20 минут. Исходный образец кислого гудрона характеризуется кислотностью 11,34%; кислотным числом 117,07 мг NaOH/г, температурой размягчения по КИШ 45,5°С (ГОСТ 11506), пенетрацией при 25 °С 138,4х0,1 мм (ГОСТ 11501). Установлено, что практически нейтральный продукт можно получить при использовании шлама химводоочистки концентрацией 15%мас. (остаточная кислотность 0,53%; кислотное число 26,05 мг NaOH/г). На рисунках 1 и 2 приведены зависимости изменения соответственно кислотности и кислотного числа КГ после нейтрализации шламом химводоочистки при температуре 110 °С.

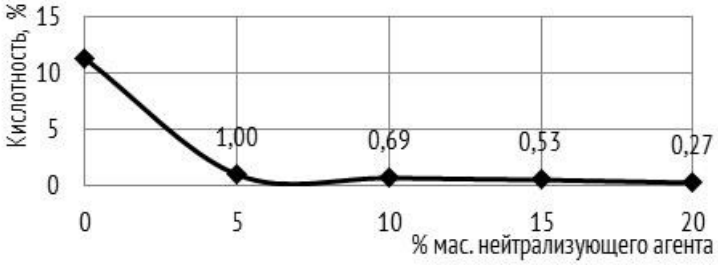


Рис.1 Зависимость изменения кислотности КГ после нейтрализации шламом химводоочистки.

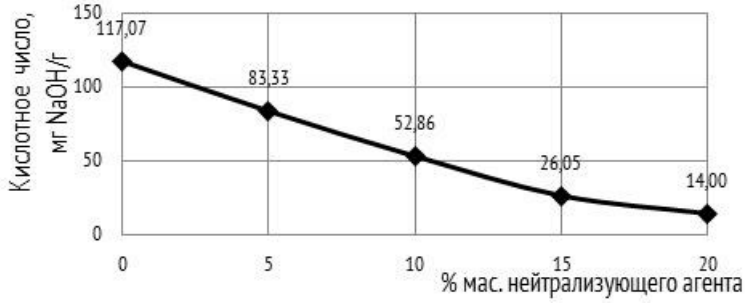


Рис.2 Зависимость изменения кислотного числа КГ после нейтрализации шламом химводоочистки.

Кислотное число определяли, следующим образом навеску кислого гудрона растворяли бензольно-керосиновой смеси, приливали дистиллированную воду и перемешивали, для того, чтобы растворимые

органические сульфокислоты перешли в воду. Полученную систему выливали в делительную воронку и отстаивали 24 часа до разделения эмульсии на два слоя. Водная часть титровалась 0,1н раствором гидроксида натрия [1,2].

Для определения общей кислотности использован способ непосредственного титрования, предложенный Б.М. Рыбаком и И.Е. Блюминым [1, 2]. Способ заключается в следующем: навеску гудрона растворяют в нейтрализованном спирто-бензольном растворе и титруют 0,5 н водным раствором NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

На основе продуктов нейтрализации кислого гудрона предлагается получение мастики битумной кровельной горячей по ГОСТ 2889 [3, 4].

На рисунке 3 приведена зависимость изменения температура размягчения по КиШ (ГОСТ 11506) битумной мастики после добавления продукта нейтрализации КГ (концентрация шлама 15% масс.) при температуре 110°С в вяжущее БНД 60/90.

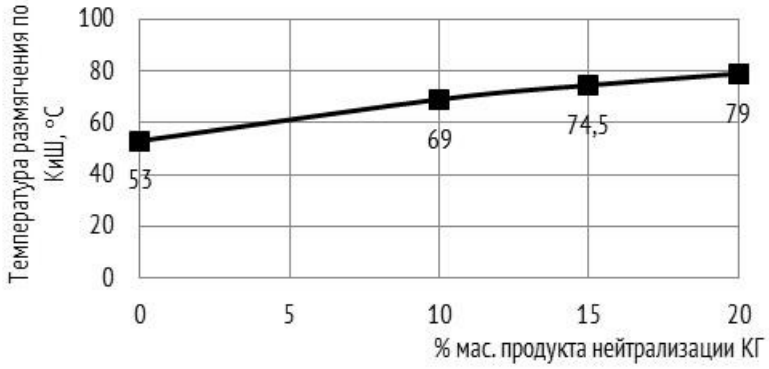


Рис. 3 Зависимость изменения температуры размягчения по КиШ битумной мастики после добавления продукта нейтрализации КГ.

Температура размягчения мастики на основе БНД 60/90 повышается, поскольку добавляется нейтральный продукт с температурой размягчения 60°С и вероятно, происходит дополнительные процессы структурирования.

При вовлечении в битум БНД 60/90 продукта нейтрализации КГ 15% мас. шлама получили мастику битумную кровельную соответствующую требованиям марки МБК-Г-65 (см. таблицу 2): теплостойкость в течение 5 ч не менее 65°С, температура размягчения по КИШ 74,5°С, температура хрупкости ниже -15°С, выдерживает испытание на гибкость, содержание пылевидного наполнителя не более 15% мас.

Таким образом, целесообразным способом утилизации кислых гудронов производства сульфонатных присадок является их нейтрализация шламом химводоочистки, последующее смешение с битумными вяжущими для получения товарного продукта – мастики битумной кровельной.

Таблица 2. Характеристика мастики битумной кровельной на основе нейтрализованного кислого гудрона.

Наименование показателя	*МБК-Г-65 по ГОСТ 2889*	*БНД 60/90 и 15% масс нейтрального КГ шламом*
1. Теплостойкость в течение 5 ч, °С	*не менее 65*	*выдерживает при 65*
2. Температура размягчения по методу «кольца и шара», °С	*68-72*	*74,5*
3. Гибкость при температуре (18±2) °С на стержне диаметром, мм	*15*	*15 (выдерживает)*
4. Содержание наполнителя, % по массе: пылевидного	*25-30*	*до 15*
5. Содержание воды	*следы*	*отсутствие*
6. Температура хрупкости битумного вяжущего, °С не выше	*-15*	*ниже -15*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Якубовский, С.Ф., Булавка, Ю.А., Шведов, А.П., Нестерович, М.Г. Переработка кислого гудрона производства сульфонатных присадок в битумные материалы методом термоокисления **//**Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2015. - № 3. - С. 96-99.
2. Якубовский, С.Ф., Булавка, Ю.А., Казак, Е.В. Битумные материалы на основе кислого гудрона // Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения: сборник материалов Всероссийской научно-технической конфе-ренции с международным участием. – В 2 т. – Т. 1. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2015. –С.437-439.
3. Москаленко, А.С., Стельмах, Е.А., Булавка, Ю.А. Получение битумных материалов на основе нейтрализованных кислых гудронов// Сборник докладов 72-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2018» (23-26 апреля 2018 г. Москва). – Том 2.– М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. –С.380.
4. Stelmakh K., Maskalenka H., Bulauka Y. Preparation of bituminous materials based on neutralized acid tar //European and national dimension in research. technology (Европейский и национальный контексты в научных исследованиях): Electronic collected materials of ix junior researchers' conference, Novopolotsk, may 10–11, 2018/ Polotsk state university ; ED. D. Lazouski [et al.]. – Novopolotsk, 2018. –P.218-220

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДЕФЕКТОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА
VISUALIZATION OF DEFECTS OF CYLINDRICAL OBJECTS DIRECTLY IN THE PROCESS OF PRODUCTION

Булыгин Н.С., Мирошников В.В.

Bulygin N.S. , Miroshnikov V.V.

ЛНР, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Луганской Народной Республики «Луганский национальный университет имени Владимира Даля», bulllygin@mail.ru

При поточном производстве цилиндрических объектов, таких как трубы, прутки и т.д., имеет место возникновение различных дефектов (трещины, волосовины, раковины). Эксплуатация поврежденных труб (например, транспортировка нефтепродуктов или газа) может привести к техногенным авариям и катастрофам.

При контроле продукции на производстве необходимо знать не только о наличии и расположении дефектов, но и их параметры (глубина залегания, протяженность), что позволит классифицировать их на устранимые и неустранимые и впоследствии сортировать продукцию. Для решения данной задачи предлагается использовать электромагнитный преобразователь с применением внешних источников постоянного и

переменного магнитных полей. Данный метод заключается в вычислении разности между нормальной и тангенциальной составляющими выходного сигнала преобразователя. Для этого необходимо получить уравнения для расчета постоянного и переменного магнитных полей на поверхности объекта контроля.

Рассмотрим область контроля, состоящую из массивного ферромагнитного объекта контроля, на поверхности которого расположен щелевой дефект, размеры которого во много раз меньше ферромагнитного объекта. Данный объект намагничивается внешним магнитным полем, создаваемым специальным намагничивающим устройством. Магнитное поле в системе создается как за счет источника поля, так и намагниченностью объекта, поэтому расчет электромагнитных полей базируется на уравнениях Максвелла [1]:

$$\begin{cases} rot\overline{H} = \delta + \dfrac{d\overline{D}}{dt}; rot\overline{E} = -\dfrac{d\overline{B}}{dt}; \overline{\delta} = \gamma\overline{E}; \\ div\overline{B} = 0; div\overline{D} = \rho; \overline{B} = \mu\overline{H}; \overline{D} = \varepsilon\overline{E}, \end{cases} \quad (1)$$

При намагничивании ферромагнитного объекта постоянным магнитным полем все производные по времени равны нулю и уравнение (1) преобразуется к виду: $rot\overline{H} = \overline{\delta}; div\overline{B} = 0; \overline{B} = \mu_0\overline{H}; \overline{B} = \mu_0(H + J)$, где J – вектор намагниченности, характеризующий способность ферромагнитной среды намагничиваться под воздействием внешнего поля. Определим напряженность магнитного поля внешнего источника намагничивания методом вторичных источников [2]. Этот метод позволяет рассматривать неоднородную среду как однородную за счет введения вторичных источников поля на границе раздела двух сред. Результирующая напряженность поля магнитной системы представляется в виде суммы: $H = H^I + H^{OK}$, где H^I - напряженность, созданная катушкой; H^{OK} - напряженность намагниченного ферромагнитного объекта. Вводя на границе простой слой магнитных зарядов плотностью σ и заменяя исходную кусочно-однородную среду на однородную согласно [3], получим: $\sigma(Q) - \frac{1}{2\pi} \times \frac{\mu_r - 1}{\mu_r + 1} \oint \sigma(P) \frac{\cos(\overline{r_{Qr}}\,\overline{n_Q})}{r_{QP}^2} dS_P = 2\mu_0 \frac{\mu_r - 1}{\mu_r + 1} H_n^I$, где P – точка истока, принадлежащая границе раздела двух сред; Q – точка наблюдения.

Как показано в [3], данное уравнение однозначно разрешимо. Однако наблюдается плохая устойчивость решения к малым возмущениям правой части уравнения. Для улучшения сходимости уравнения введем регулирующую добавку:

$$\sigma(Q) - \frac{\lambda}{2\pi} \oint \sigma(P) \left[\frac{\cos(r_{QP} \cdot n_Q)}{r_{QP}^2} - \frac{1}{S} \oint \frac{\cos(r_{QP} \cdot n_Q}{r_{QP}^2} dS_P \right] dS_P = 2\mu_0 \lambda H_n^I,$$

где $\frac{\mu - \mu_0}{\mu + \mu_0}$; $r_{QP} = \sqrt{(x_P - x_Q)^2 + (y_P - y_Q)^2 + (z_P - z_Q)^2}$.

Решая данное уравнение, получаем распределение фиктивных магнитных зарядов на границе раздела сред. Тогда поле заряда на поверхности S с плотностью σ определяется: $H = -\frac{1}{4\pi\mu_0} \oint \frac{\sigma(P) r_{QP}}{r_{QP}^3} dS + H^I$, что позволяет определить для односвязных областей магнитное поле на поверхности ферромагнитного объекта простым интегрированием по поверхности. При намагничивании ферромагнитных объектов переменным полем система уравнений Максвелла легко сводится к системе уравнений Гельмгольца для комплексных векторов напряженности магнитного и электрического поля. Для ее решения требуется построение специфических математических моделей. Чтобы рассчитать параметры электромагнитного поля необходимо введение векторного и скалярного фиктивного источника. Обозначим $i = n \cdot \overline{\dot{H}}$ – вектор плотности слоя электрического

тока и $\sigma = n \cdot \overline{\dot{H}}$ - плотность слоя магнитных зарядов. В итоге получаем систему сингулярных интегральных уравнений 2-го рода, к которой сводится краевая задача для поля $\overline{\dot{H}}$.

$$\frac{\bar{\dot{i}}(Q)}{2} + \bar{n} \cdot rot \int_S \bar{\dot{i}}(P) \dot{g}_H \, dS_P + \bar{n} \cdot grad \oint_S \frac{\dot{\sigma}(P)}{4\pi r_{QP}} dS_P = \bar{n} \cdot \overline{\dot{H}_B}(Q);$$

$$\frac{\bar{\dot{\sigma}}(Q)}{2} + \mu_r \bar{n} \cdot rot \int_S \bar{\dot{i}}(P) \dot{g}_H \, dS_P + \bar{n} \cdot grad \oint_S \frac{\dot{\sigma}(P)}{4\pi r_{QP}} dS_P = \bar{n} \cdot \overline{\dot{H}_B}(Q),$$

где $\frac{1}{4\pi r}$ - функция Грина в вакууме; $\dot{g}_H = \frac{e^{-jkr_{QP}}}{4\pi r_{QP}}$ - фундаментальная функция Грина, определяющая поле точечного источника в проводящей среде; $\overline{\dot{H}_B}(Q)$ - напряженность поля, создаваемого намагничивающим устройством.

Решая данную систему уравнений, которая имеет единственное решение [3], определим напряженность поля вне проводящего объекта контроля:

$$\overline{\dot{H}_B}(Q) = -\frac{1}{4\pi} grad \oint_S \frac{\dot{\sigma}(P)}{r_{QP}} dS_P + \overline{\dot{H}_B}.$$

Представленные интегральные уравнения позволяют рассчитать магнитное поле на поверхности объекта контроля, намагничиваемого внешними источниками постоянного переменного магнитных полей. При этом на поверхности или внутри ферромагнитного тела может располагаться дефект, поле рассеяния которого рассчитывается исходя из поля на поверхности контролируемого объекта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Зацепин Н.Н. Магнитная дефектоскопия / Зацепин Н.Н., Корисова Л.В. – Мн. : Наука и техника, 1981. – 208 с.
2. Коробейников И.Е. Выбор оптимальных размеров полюсов намагничивающего устройства / Коробейников И.Е., Коротков М.А. // Дефектоскопия. – 1973. – № 6. – С. 131-135.
3. Домашевский Б.Н., Рахимов В.Ф. Расчет параметров локальных намагничивающих устройств для магнитной дефектоскопии // Дефектоскопия. – 1983. – № 1. – С. 3-6.
4. Мирошников В.В., Булыгин Н.С., Махортова Н.В. Электромагнитный метод определения глубины залегания дефекта // Приборостроение в XXI веке - 2016. Интеграция науки, образования и производства: сборник материалов XII Международной научно-технической конференции. – Ижевск : Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова, 2017. – С.615-622.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ П-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

A STUDY OF THE REACTION FOR THE REDUCTION OF P-CHLORONITROBENZENE IN THE PRESENCE OF CATALYSTS OF THE PLATINUM GROUP

Бурулёва С.А.[1], Кнерельман Е.И.[2], Шунина И.Г.[2]

Buruleva S..A.[1], Knerelman E.I.[2], Shunina I.G.[2]

[1]*Россия, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, e-mail: sofya-buruleva@mail.ru*

[2] *Россия, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

Данная работа посвящена исследованию реакции гидрирования п-хлорнитробензола на катализаторах платиновой группы. Как правило, эту реакцию проводят с целью получения п-хлоранилина. При этом дальнейшее гидрирование п-хлоранилина практически не изучено. Поэтому представляло интерес исследовать этот процесс, так как в ходе него может образовываться ряд полезных промежуточных продуктов – аминопроизводных бензола.

Действительно, при исследовании продуктов гидрирования п-хлорнитробензола методами полярографии и хромато-масс спектрометрии в реакционной смеси были обнаружены п-хлорфенилгидроксиламин, а также ряд других ароматических соединений. Эти продукты могут использоваться в синтезе фармакологических препаратов, гербицидов, косметических средств и пр.

Целью работы было изучение распределения продуктов гидрирования р-хлорнитробензола и п-хлоранилина в зависимости от природы катализатора и условий реакции.

В качестве катализаторов использовались металлы платиновой группы, нанесённые на активированный уголь - Pt/C, Pd/C, Ir/C. В качестве растворителя был выбран этанол.

По предположительной схеме восстановления в ходе реакции образуются п-хлорфенилгидроксиламин, а также соединения состава $Cl\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_{10}\text{-}NH_2$ и $C_6H_5\text{-}C_6H_{10}\text{-}NH_2$, содержащие ароматическое и алифатическое кольца и аминогруппу.

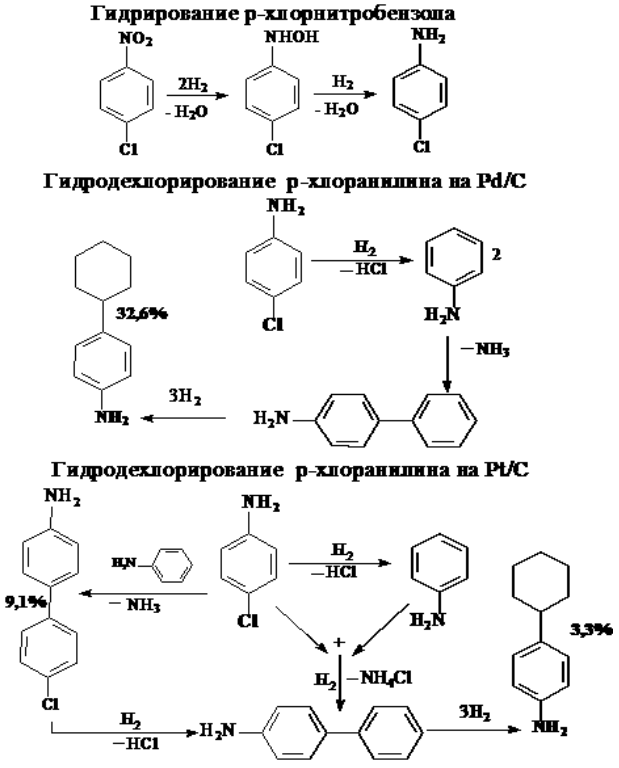


Рис.1 Возможные маршруты протекания реакции гидрирования п-хлорнитробензола.

Методом полярографии было исследовано изменение концентрации образующегося п-хлорфенилгидроксиламина в процессе гидрирования п-хлорнитробензола. Оказалось, что образование данного продукта наиболее активно происходит на катализаторе Ir/C. Активность платинового катализатора примерно вдвое меньше, чем иридиевого. На Pd/C выход соединения был незначительным. Следует отметить, что выход п-хлорфенилгидроксиламина увеличивается с понижением температуры реакции, что позволяет проводить реакцию при комнатной температуре. При использовании катализатора Ir/C при 25°C выход продукта достигает 78%.

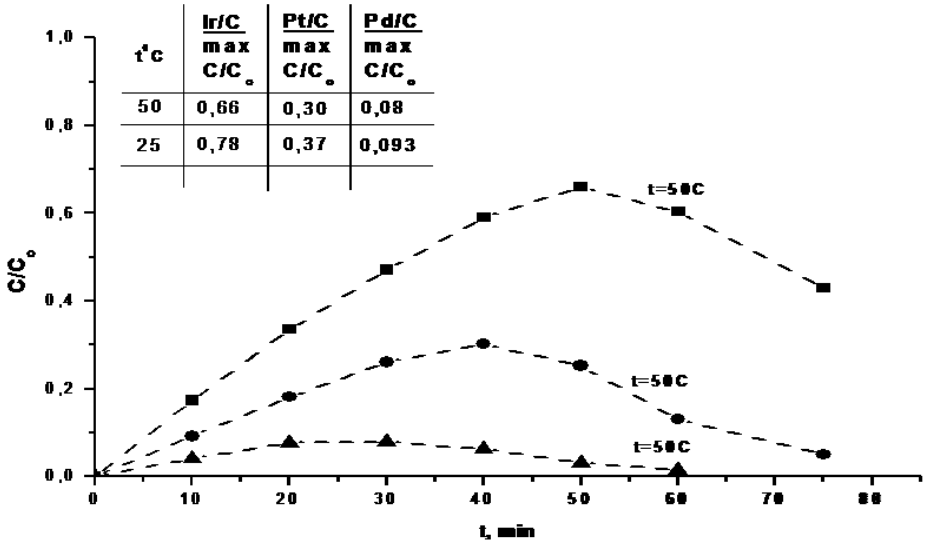


Рис.2 Изменение содержания п-Cl-C_6H_4-NHOH в реакционной смеси.

Методом хромато-масс спектрометрии был исследован состав реакционной смеси, образующейся в ходе дальнейшего гидрирования п-хлоранилина. Показано, что скорость реакции и состав смеси также существенным образом зависит от выбранного катализатора.

На Ir/C расходования п-хлоранилина практически не происходит, наблюдается лишь незначительное образование анилина. Степень дегидрохлорирования на данном катализаторе не превышает 1 процента.

При использовании катализатора Pt/C конверсия р-хлоранилина несколько выше, при этом также образуется анилин. Кроме того, в реакционной смеси наблюдаются промежуточные продукты – хлорсодержащее и дегалогенированное соединения состава Cl-C_6H_4-C_6H_{10}-NH_2 и C_6H_5-C_6H_{10}-NH_2, содержащие ароматическое и циклогексановое кольца и аминогруппу. Выход этих продуктов увеличивается с ростом температуры, однако при 50°C, наибольшей температуре, при которой проводился синтез, он составил только 9.1 и 3.3 %, соответственно.

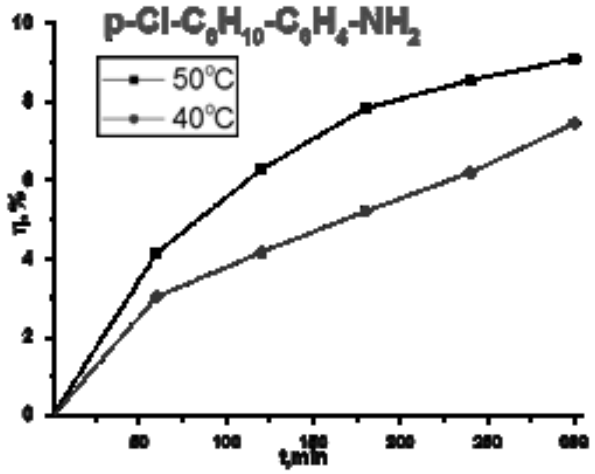


Рис.3 Образование Cl-C_6H_4-C_6H_{10}-NH_2 на катализаторе Pt/C.

Наибольшую активность в реакции гидрирования п-хлоранилина проявляет Pd/C. При этом в реакционной смеси, кроме анилина, также образуется соединение состава C_6H_5-C_6H_{10}-NH_2, содержащее ароматическое и циклогексановое кольца и аминогруппу. Соответствующее хлорсодержащее соединение отсутствует. Выход C_6H_5-C_6H_{10}-NH_2 увеличивается с ростом температуры и при 50°C достигает ~32.6%.

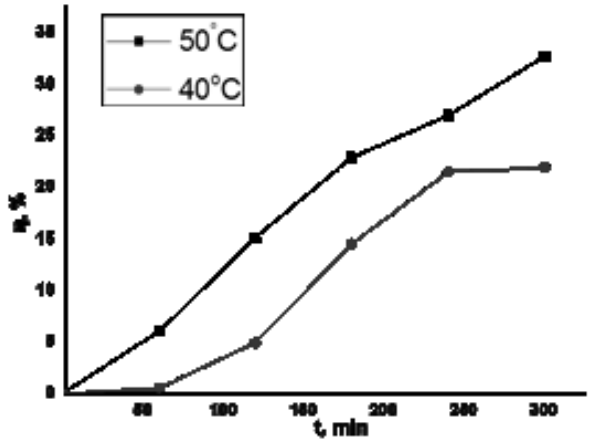


Рис.4 Образование C_6H_5-C_6H_{10}-NH_2 на катализаторе Pd/C.

Итак, в данной работе исследована реакция гидрирования п-хлорнитробензола и дальнейшего превращения п-хлоранилина на катализаторах Ir/C, Pt/C, Pd/C. Показано, что состав продуктов и скорость протекания реакции существенно различаются, в зависимости от природы катализатора и температуры.

Использование катализаторов платиновой группы позволяет получать ценные продукты более легким путем с довольно высоким выходом по сравнению с традиционными препаративными методами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Жермен, Д. Каталитические превращения углеводородов / Д. Жермен. Перевод с английского Шехтера А.Б. под редакцией Беленькой И.С. – М.: Мир. – 1972. – с. 312.
2. Темкин, О.Н. Химия молекулярного водорода / О.Н. Темкин // Соросовский образовательный журн. – 2000. – Т. 6. – № 10. – С. 31-36.
3. Филиппов, Д.В. Исследование кислотно-основных свойств поверхности нанесенного палладиевого катализатора / Д.В. Филиппов, А.В. Кравченко, М.В. Улитин, А.А. Меркин, М.А. Рязанов // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54 – №2. – С. 60-63

4. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Перевод с английского под ред. В.И. Ролдугина. – Долгопрудный: Интеллект – 2010. – с. 504.
5. Абдуллаев, М. Г. Гидрирование орто-замещенных нитробензолов на палладийсодержащем анионите АВ-17-8. [Текст] / М. Г. Абдуллаев, А. А. Насибулин, М. В. Клюев // ЖОрХ. – 1997. – Т. 33, вып. 11. – С. 1759 – 1760

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ ИСТИННЫХ КРИВЫХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЁТОВ ПРОЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

AN IMPROVED METHOD OF CONSTRUCTING TRUE STRESS-STRAIN CURVES FOR STRENGTH CALCULATING OF AIRCRAFT ENGINE PARTS

Васильев Б.Е., Плещеев И.И., Головачев А.А.
Ph.D. Vasilyev B.E., Plesheev I.I., Golovachev A.A.
Россия, ФГУП ЦИАМ им. П.И. Баранова, plescheevii@ciam.ru

Основной способ описания упруго-пластического поведения материалов – это диаграмма деформирования. Данная диаграмма строится в результате стандартного эксперимента по растяжению цилиндрического образца на испытательном стенде. Испытания образцов на кратковременную прочность проводятся в соответствии с требованиями отечественных [1,2] или зарубежных [3,4] стандартов.

После проведенных испытаний строится условная диаграмма деформирования, представляющая собой связь между напряжениями σ и деформациями ε:

$$\sigma = \frac{P}{A_0}, \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Где P – нагрузка, A_0 и l_0 – площадь сечения и длина базы до проведения испытаний, Δl – изменение длины.

Вследствие управления по перемещению (поддерживается стабильная скорость деформирования, как правило, составляющая 0,3 мм/мин) нагрузка после образования шейки начинает снижаться, что приводит к тому, что условные напряжения начинают уменьшаться (рис.1 кривая 2). Истинные напряжения монотонно растут до разрушения. Следует отметить, что значения условных и истинных напряжений начинают расходится еще до образования шейки, вследствие утонения образца.

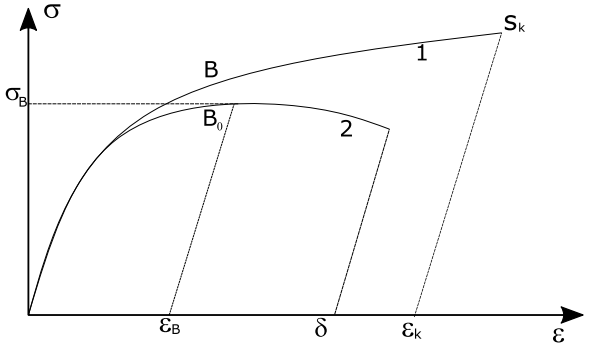


Рис. 1 Вид условной и истинной кривой деформирования (1 – истинная, 2 – условная).

Условная диаграмма деформирования недостаточно точно представляет свойства материала, так как не учитывается изменение площади сечения в процессе испытания и образование шейки после достижения максимальной нагрузки на условной диаграмме растяжения. Также особенность поведения некоторых

материалов (раннее образование шейки) не позволяет использовать условные кривые при проведении расчётов прочности деталей ГТД.

Обычный способ построения истинной кривой деформирования в этом случае заключается в следующем. Предполагая несжимаемость материала во время пластического деформирования можно получить следующее отношение для площади:

$$A = \frac{A_0}{1+\varepsilon}$$

В итоге, до образования шейки, то есть максимума на условной диаграмме деформирования, пользуются следующими соотношениями:

$$\sigma_{\text{ис}} = \sigma(1+\varepsilon)$$

$$\varepsilon_{\text{ис}} = ln(1+\varepsilon)$$

После начала образования шейки проводится прямая до точки с координатами [5]:

$$\sigma_{\text{и}} = \frac{\sigma_{\text{разр}}}{1-\psi}$$

$$\varepsilon_{\text{и}} = ln\frac{1}{1-\psi}$$

Где $\sigma_{\text{разр}}$ условное напряжение при разрушении (последняя точка на диаграмме деформирования).

Зачастую вместо $\sigma_{\text{разр}}$ используется $\sigma_{\text{В}}$, что является, не совсем верным, так как осевая нагрузка при разрушении меньше максимальной.

Однако данный способ недостаточно точно описывает кривую деформирования после образования шейки, так как аппроксимирует весь последний участок одной прямой. Также не учитывается неравномерность осевых деформаций после образования шейки и возникновения сложного НДС в шейке [6].

Для того чтобы построить истинное осевое напряжение необходимо знать величину площади наименьшего сечения в каждый момент времени A(τ). В данной работе для определения этой зависимости использован метод корреляции цифровых изображений (DIC digital image correlation). Эксперименты с помощью DIC позволяют отслеживать значение диаметра наименьшего сечения шейки во время деформирования и как следствие площадь [7,8]. Дополнительными задачами, которые решены при проведении испытаний, являлись разработка способа нанесения сетки и записи видео. Первая задача решена с использованием наклеиваемой на образец мелкой сетки со случайным расположением точек, вторая – с помощью высокоскоростной камеры. В дальнейшем планируется приобретение специальных камер и разработка оснастки для проведения испытаний, в том числе при повышенных температурах. На рис. 2 представлен образец из сплава ЭИ961Ш с нанесенной сеткой.

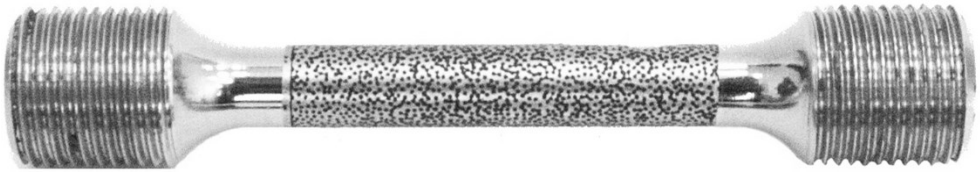


Рис. 2 Образец с нанесенной сеткой на рабочую часть.

Для обработки использовалось программное обеспечение DaVis (рис.3) от компании Lavision, которое позволяет обрабатывать видео как 2D так и 3D. В виду того, что исследуемые образцы характеризовались стабильностью формы сечения, то принято допущение о возможности использования одной камеры, т.е. возможности использования 2Д постановки [9] .

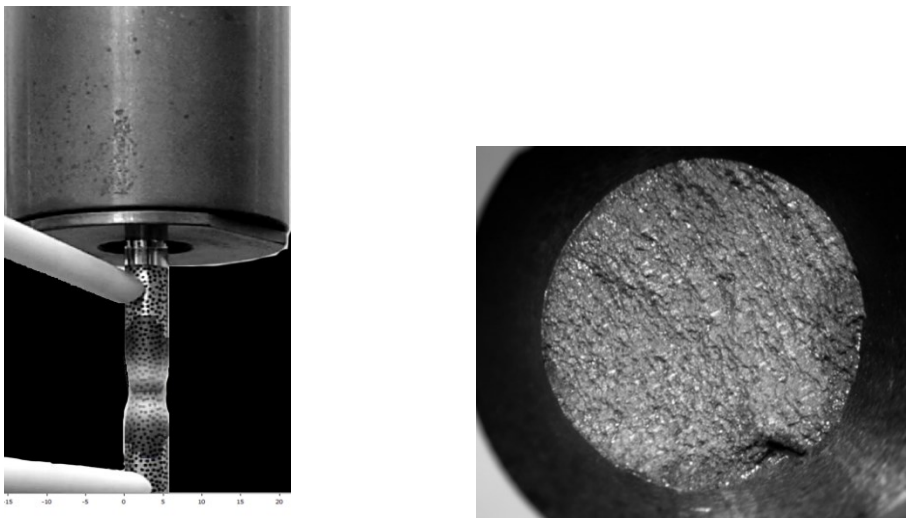


Рис. 3 Момент образование шейки и вид образца после разрушения.

В результате проведенных исследований разработан и экспериментально проверен способ построения истинных кривых деформирования и использованием только из информации, полученной из стандартных испытаний. Предлагается использовать следующие значения.

Начальная площадь (A_0)

Площадь и условная деформация при разрушении $A_{\text{разр}}$, $\varepsilon_{\text{разр}}$

Условная деформация при начале образования шейки (ε_B)

Угол наклона для первой прямой.

На рис. 4 представлено сравнение полученной таким образом диаграммы, диаграммы получаемой стандартным методом и полученной с помощью DIC.

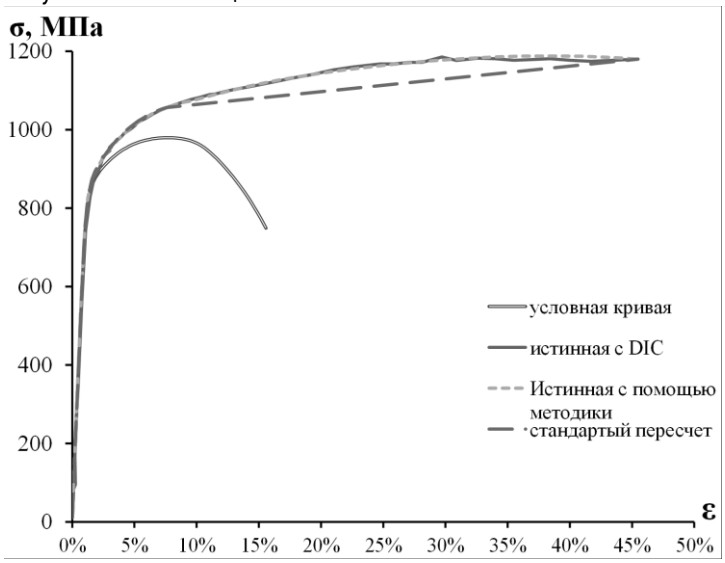


Рис. 4 Сравнение истинных диаграмм деформирования, полученных из эксперимента и из аппроксимаций.

При образовании шейки деформация образца перестает быть равномерной и в наименьшем сечении образца возникает сложное напряженное состояние. В конечно-элементных расчетах требуется диаграмма деформирования в виде:

$$\sigma_i = f(\overline{\varepsilon_{pl}})$$

Где σ_i – средняя интенсивность напряжений в шейке. Значит необходимо установить связь между $\sigma_{\text{и}}$, являющееся средним осевым напряжением в шейке, и σ_i.

Напряженно-деформированное состояние в шейке было изучено несколькими учеными и выведены формулы, описывающие связь между $\sigma_{\text{и}}$ и σ_i. Ниже приведены две наиболее известные в литературе [10,11].

Формула Давыденкова:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{tr}}{1 + \frac{r}{4R}}$$

Формула Бриджмана:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_{tr}}{(1 + \frac{2R}{r})\, ln(1 + \frac{r}{2R})}$$

Где r – текущий радиус наименьшего поперечного сечения;

R – радиус кривизны профиля шейки.

Основная трудность заключается в измерении радиуса кривизны профиля шейки. В литературе, в частности Бриджман [11], предлагает ввести следующую аппроксимацию для отношения r/R:

$$\frac{r}{R} = \sqrt{\overline{\varepsilon_{pl}} - 0.1}, \overline{\varepsilon_{pl}} > 0.1$$

Однако правомерность данного соотношения не была исследована. Также предполагается, что образование шейки начинается, при $\overline{\varepsilon_{pl}} = 0.1$, что неверно для всех материалов. Более того, радиус кривизны профиля шейки, полученный с помощью оптического метода плохо описывается подобной формулой. Эту формулу возможно модифицировать и обобщить следующим образом:

$$\frac{r}{R} = a\sqrt{\overline{\varepsilon_{pl}} - b}, \overline{\varepsilon_{pl}} > b$$

Также соотношение r/R можно аппроксимировать прямой:

$$\frac{r}{R} = a\left(\overline{\varepsilon_{pl}} - b\right), \overline{\varepsilon_{pl}} > b$$

Далее был проведен подбор коэффициентов методом наименьших квадратов для линейного и соотношения и для модифицированного Бриджмана. Анализ полученных результатов показал, что линейный закон лучше описывает экспериментальные данные, чем приближение, предложенное Бриджманом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. - Введ. 01.01.1986. М.: Стандартинформ, 1986. P. 26.
2. ГОСТ 9651-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах. - Введ. 01.01.1986. М.: Стандартинформ, 1986. P. 6.
3. ASTM E8 / E8M-13, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials // Annual book of ASTM standards. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
4. ASTM E21-17, Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
5. Биргер И.А., Мавлютов Р.Р. Сопротивление материалов. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 560 p.
6. Jutras M. Improvement of the characterisation method of the Johnson-Cook Model. Citeseer, 2008. 73 p.
7. Mazzoleni P. Uncertainty estimation and reduction in digital image correlation measurements. Italy, 2013. 142 p.
8. Chakinala S. A Study of Algorithms Based on Digital Image Correlation for Embedding in a Full-Fiield Displacement Sensor with Subpixel Resolution. University of Akron, 2013. 149 p.
9. Pan B. et al. Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review // Meas. Sci. Technol. 2009. Vol. 20, № 6. P. 62001.

10. Давиденков Н.Н., Спиридонова Н.И. Анализ напряженного состояния в шейке растянутого образца, Заводская лабоатория, №6, 1945, 583
11. Bridgman, P. W. Studies in large plastic flow and fracture: with special emphasis on the effects of hydrostatic pressure. Harvard University Press, Cambridge, 1964

ТЕПЛОВЫЕ ПОТОКИ В АНОД ПЛАЗМОТРОНА ПРИ РАЗВИТОМ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ ГАЗА
THE HEAT FLUX TO THE ANODE OF THE PLASMA TORCH IN THE DEVELOPED TURBULENT FLOW OF GAS

Веремейчик А.И., Сазонов М.И.
Ph.D. Veremeichik A.I.., grand PhD Sazonov M.I.
Беларусь, Брестский государственный технический университет, vai_mrtm@tut.by

Для разработки методики расчета теплообмена между развитым турбулентным потоком плазмы и деталями создан дуговой плазмотрон постоянного тока с секционированной электроразрядной камерой и анодом. Изучены распределения тока и тепловых потоков вдоль анода, определены зона шунтирования дуги в аноде и область размещения деталей для исследования теплообмена за этой зоной. На рис. 1 представлена схема анодного узла плазмотрона и нагреваемой детали. Для определения области расположения закаливаемой детали на рис. 2 приведено распределение относительной плотности тока $\bar{i} = i / \pi d \cdot \Delta l \cdot I$ при различных величинах расхода газа перед анодом g_a. Здесь I – полный ток дуги, $\Delta l = 4$ мм – толщина шайбы, i – усредненный по времени ток на шайбу анода. При отсутствии вдува газа перед анодом (g_a=0), величина $\bar{i}$ составляет примерно $1{,}1 \cdot 10^3$ м$^{-2}$ на первой шайбе анода и уменьшается до $0{,}11 \cdot 10^3$ м$^{-2}$ при $\bar{z} = 2{,}3$ (кривая 1). В этом случае большая часть тока протекает через первые шесть шайб анода, суммарная длина которых не превышает 1,5 калибра. Эксперименты показали, что при постоянной величине расхода газа, вдуваемого в щель перед анодом, относительная плотность тока через шайбы не зависит от тока дуги в исследованном диапазоне параметров. Следовательно, при наличии развитого турбулентного течения газа в конце электродуговой камеры внутри анода практически весь ток дуги распределен на участке электрода длиной не более 1,5 калибра от внешнего края. Вследствие этого, с целью снижения до минимума тепловых потерь в анод длину электрода можно уменьшить до 1,5–2 калибров.

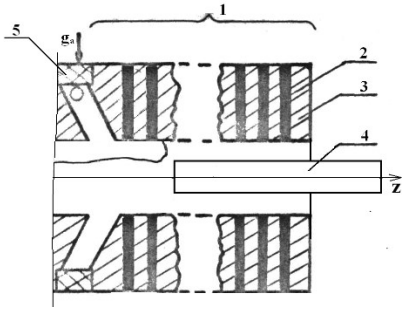
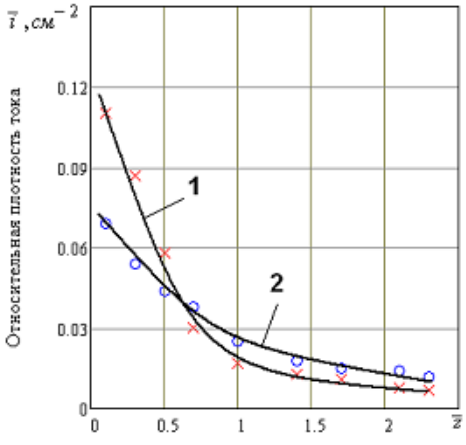


Рис. 1 Схема плазмотрона и электропитания
1 –анод, 2 – изолятор, 3 – шайба, 4 – упрочняемая деталь (пуансон для пробивки отверстий), 5 – межсекционное кольцо закрутки.



1 – $m = 0$
2 – $m = 0{,}9$
$\left(g_a = 4{,}7 \frac{г}{с}\right)$
$d = 2$ см
$\bar{a} = 20{,}5$
$I = 90A$
$G_0 = 10 \frac{г}{с}$
$g_i = 0$
$g_T = 3{,}6 \frac{г}{с}$
$\bar{z}_T = 7{,}5$

Рис. 2 Изменение относительной плотности тока вдоль анода при развитом турбулентном течении газа.

Установлено, что при отсутствии вдува газа перед электродом величина теплового потока на первую секцию анода была максимальной и быстро снижалась на следующих. При наличии слабого вдува холодного

рабочего газа перед анодом тепловой поток на первые шайбы значительно снижается благодаря реализации газовой завесы, а при достаточно сильных вдувах он может быть и ниже, чем на последующих секциях. На расстояниях больших 1,5 калибра от входа в анод тепловые потоки при одинаковых вдувах совпадают между собой и приблизительно равны по величине расчетному конвективному тепловому потоку. Зависимость распределения тепловых потерь вдоль анода рассчитывалась по формуле для конвективного теплообмена потока горячего газа со стенкой трубы [1–3]:

$$q = St\,\rho v\left(h_0 - h_w\right). \qquad (1)$$

Здесь $St = 0{,}023\,\mathrm{Re}_d^{-0,2}\cdot \mathrm{Pr}^{-0,6}$; $\mathrm{Re}_d = \dfrac{\rho v d}{\mu_0}$; $h_0 = \dfrac{\eta N}{G}$; Pr – число Прандтля, η – КПД межэлектродной вставки, N – мощность дуги, G – суммарный расход газа.

Тепловые потери в цилиндрическом аноде плазмотрона с межэлектродной вставкой (МЭВ) определяются конвективным теплопереносом от турбулентного потока плазмы к стенке, а также излучением столба дуги и тепловым потоком через пятно дуги:

$$Q = Q_K + Q_Л + Q_Л\,. \qquad (2)$$

Лучистым тепловым потоком можно пренебречь, поскольку передача энергии излучением от дуги в процессе теплообмена в выходном электроде плазмотрона с МЭВ при атмосферном давлении и средних температурах воздуха до $5\cdot 10^{-3} K$ не превышает нескольких процентов от полного теплового потока в электрод.

Тепловой поток через анодное пятно в медный электрод в воздушной среде может быть оценен по формуле: $Q_Л = 5{,}85I$, Вт. Основной вклад в тепловой поток в стенку анода вносят конвективные тепловые потери. Удельный конвективный тепловой поток в цилиндрический выходной электрод может быть определен по формуле (1). В зоне шунтирования дуги в аноде к ним добавляется тепловой поток через пятно дуги и радиального участка дуги в аноде.

Расчет тепловых потерь в выходном электроде с учетом распределения токов дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [3]. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по вышеуказанной методике тепловых потерь в выходном электроде плазмотрона с межэлектродной вставкой приведено на рис. 3. Наибольшее различие между расчетом и экспериментальными данными наблюдается на первых секциях анода при отсутствии вдува газа перед ним. Основную роль в интенсификации теплообмена в аноде играет реализация развитого турбулентного течения и вращение радиального участка дуги, обладающего высокой вязкостью по сравнению с окружающим газом.

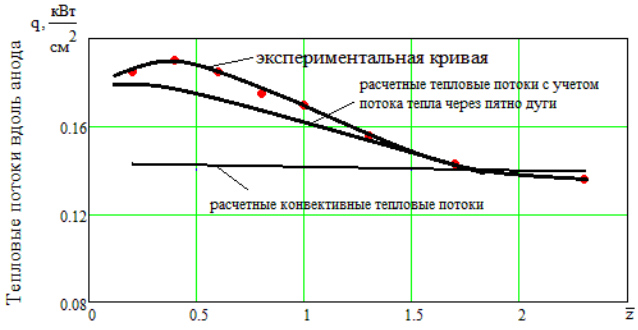


Рис. 3 Сравнение результатов расчета тепловых потоков вдоль анода с экспериментальными данными.

$$d = 2\ см;\ \bar{a} = 20{,}5;\ I = 90A;\ G = 10\frac{г}{с};\ g_i = 0;\ g_a = 2\frac{г}{с};\ g_T = 3{,}6\frac{г}{с};\ \bar{z}_T = 7{,}5$$

Установлено, что тепловые потоки в выходной электрод при развитом турбулентном течении можно с удовлетворительной точностью рассчитывать по формулам для теплообмена турбулентного потока газа со

стенкой трубы с учетом тепловых потерь через анодное пятно дуги и теплоотдачи от участка дуги в анод. Реализация развитого турбулентного потока плазмы позволяет интенсифицировать теплоотдачу от плазменного потока к стенке цилиндрического канала анода и нагреваемой детали.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кутателадзе С.С., Леонтьев А.И. Тепломасообмен и трение в турбулентном пограничном слое. М., Энергия, 1972. 342 с.
2. Сазонов М.И., Веремейчик А.И. Влияние вдува газа на электрические и тепловые характеристики анода турбулентной дуги // Вестник Брест. гос. техн. ун-та. 2013. № 4. С. 61–64.
3. Аньшаков А.С., Жуков М.Ф., Засыпкин И.М. Электродуговые генераторы с межэлектродными вставками: монография. Новосибирск, Наука, 1981. 221 с.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
STUDY OF A COMPLEX OF PROPERTIES OF FIBROUS POLYMERIC MATERIALS

Волкова С.В., к.т.н. Мусина Л.Р.
Volkova S.V., Ph.D. Musina L.R.
Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, svetlana-volkova-1994@mail.ru

Ткани и изделия из полимерных нетканых полотен успешно обслуживают множество рыночных сегментов. Например, самая большая доля рынка Мелтблаун представлена медицинскими и хирургическими товарами. Фильтрующие материалы – это другой важнейший рыночный сегмент: самыми признанными областями применения являются хирургические защитные маски, а также материалы для фильтрации жидкостей и газов.

Таким образом, улучшение свойств нетканых полотен Мелтблаун и Спанбонд является актуальным на сегодняшний день.

В последнее время особую популярность находят электретные полимерные фильтры для очистки жидкостей и воздушных сред. Электретами называются диэлектрики, длительно сохраняющие поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, которое привело к их поляризации [1].

Таким образом, целью работы является подбор опытных параметров, придание образцам электретного состояния, изучение электретных характеристик и испытание по определению фильтрующей способности материалов.

Объектами исследования были выбраны нетканые полотна Мелтблаун 25 и Спанбонд 30.

Первый вид испытаний был направлен на подбор опытных параметров, придание образцам электретного состояния и изучение электретных характеристик полотен Мелтблаун.

Образцы Мелтблаун помещались в коронирующую ячейку, состоящую из электрода в виде 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см^2 в виде квадрата. Охлаждение образцов проводилось в поле коронного разряда при напряжении поляризации $U_{пол}$ = 30 кВ в течение 30 с.

Электретные характеристики (потенциал поверхности V_s, напряженность электрического поля E, эффективная поверхностная плотность заряда $\sigma_{эф}$) образцов измерялись ежедневно на измерителе параметров электростатического поля ИПЭП-1.

Электретные характеристики Мелтблаун представлены в таблице 1.

Таблица 1. Электретные характеристики melt-blown.

Обр.	*0 неделя*			*1 неделя*			*2 неделя*			*3 неделя*		
Мелтблаун 25	*Kv*	*Kv/M*	*Mc/m^2*	*Kv*	*Kv/M*	*Mc/m^2*	*Kv*	*Kv/M*	*Mc/m^2*	*Kv*	*Kv/M*	*Mc/m^2*
	0.156	*9.85*	*0.085*	*0.119*	*7.34*	*0.065*	*0.105*	*6.69*	*0.059*	*0.116*	*7.44*	*0.065*
	4 неделя			*5 неделя*			*6 неделя*			*7 неделя*		
	0.099	*6.31*	*0.054*	*0.098*	*7.05*	*0.055*	*0.085*	*5.61*	*0.049*	*0.085*	*4.59*	*0.046*

Полученные в ходе работы материалы представляют собой тонкий слой заряженных полимерных волокнистых полотен вследствие осаждения на поверхность полимера зарядов. По полученным данным наблюдался спад заряда по истечению времени. С первого дня и на протяжении семи недель измерений

показатель заряда упал в 2 раза. Однако остаточный заряд в образцах сохраняется по сегодняшний день, и он стабилизировался.

Во-первых, спад заряда связан с захватом инжектированных носителей в мелких ловушках, энергия выхода из которых невелика, вблизи поверхности диэлектрика.

Во-вторых, он связан с захватом инжектированных носителей в глубоких ловушках, энергия выхода из которых достаточно велика. Таким образом, релаксация компоненты заряда происходит зачастую за счет компенсации носителями зарядов самого полимера, в связи, с чем энергия активации релаксации этой компоненты заряда при повышенных температурах (выше температуры стеклования) совпадает с температурным коэффициентом электропроводности самого полимера [2].

Результаты следующего испытания на определение фильтрующей способности на ультрафильтрационной установке представлены на рисунке 1. Фильтрат - дистиллированная вода 50 мл, образец – Спанбонд 20.

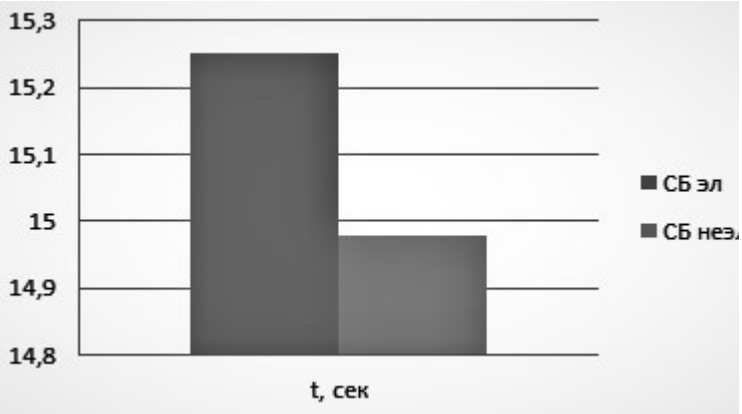


Рис.1 Результаты испытаний на определение скорости фильтрации исходных образцов Спанбонд 30 и обработанных в коронном разряде.

Видно, что образцы, обработанные в электрическом поле, имеют более низкую скорость фильтрации, чем образцы без обработки. Различие связано с возникновением поляризационного заряда, который заключается в нарушении статически равновесного распределения в материале заряженных частиц и появления отличного от нуля результирующего электрического момента [3].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сесслер, Г. Электреты / Г. Сесслер ; пер. с анг.- М.: Мир,1983.-487с.
2. Лущейкин Г.А Электретный эффект в полимерах. Достижения в получении и применении электретов / Г.А. Лущейкин. – М.: Успехи химии, 1983. – 1410 с.
3. Галиханов, М.Ф. Электретные свойства полипропиленовых нетканых полотен «Спанбонд» различных марок // М.Ф. Галиханов ,А.А. Перепелкина // Вестник Казанского техн. ун-та. – 2015. Т.18.- №12, - С. 54-56.

АМПУЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОБЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ТВЭЛ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Выбыванец В.И., Солнцева Е.С., Колесников Е.Г., Сериков В.С., Андросов А.В.
НИИ НПО «ЛУЧ», г. Подольск, Московская обл.

Введение

Одной из основных задач атомной энергетики сегодня является развитие технологии реакторов на быстрых нейтронах (БР), отвечающих принципам естественной безопасности и позволяющих эффективно использовать ядерное топливо и переработать накопленные «хвосты» ядерной энергетики. Разработка материалов и технологий замкнутого топливного цикла для реакторов на быстрых нейтронах (БН-1200, БРЕСТ-

ОД-300) и специальных установок малой мощности (СВБР-100) включена в качестве одного из приоритетных направлений принятой в России Федеральной Целевой Программы «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 гг. и на перспективу до 2020 г.» [1-3].

Разработка безопасных и надежных реакторных установок обуславливает необходимость решения ряда сложнейших научно-технических задач и надежных экспериментальных данных о радиационной стойкости твэлов, их поведении в штатных, переходных и аварийных режимах.

Значимым факторами, обеспечивающими безопасную эксплуатацию и ресурс твэла любого типа является сохранение размерной стабильности и герметичности, которые определяются распуханием топлива и, соответственно, деформационным поведением оболочки. Распухание топлива под облучением протекает по двум механизмам: газовое распухание, которое определяется кинетикой выхода газообразных продуктов деления (ГПД) и ростом газовых пор и пузырей, и твердое распухание, которое определяется возникновением точечных дефектов и диффузией продуктов деления в матрицу топливного материала. Скорость выхода ГПД из топлива определяет давление газов, действующих на оболочку твэла, что может приводить к ее деформации или разгерметизации. Как показали многочисленные эксперименты по облучению топлива, процессы распухания и газовыделения взаимосвязаны и сильно зависят от температуры облучения, мощности энерговыделения, степени выгорания топлива [4, 5]. При делении ядер урана независимое осколочное образование изотопов Xe и Kr составляет 23 % из всех возможных химических элементов, с учётом, что изотопы этих инертных радиоактивных газов также образуются в цепочках радиоактивных β - распадов из ядер-предшественников - кумулятивное образование ГПД составляет еще больший процент.

Поэтому в обоснование работоспособности твэла с перспективными топливными материалами (такими, например, как UPuN, UZrCN, UN) на заданный ресурс и выгорание необходимо проведение их внереакторных и реакторных испытаний с исследованием основных ресурсоопределяющих процессов, протекающих в твэле: выхода ГПД, радиационного распухания топлива, совместимости материалов топлива – оболочки, эволюции микроструктуры топливных и конструкционных материалов, определяющих их физико-механические свойства и интенсивность протекания этих процессов.

Ввиду высокой стоимости и технической сложности полномасштабных реакторных экспериментов наиболее привлекательной и эффективной является методика проведения ампульных реакторных испытаний, которая позволяет проводить исследования особенностей поведения топлива и твэлов (радиационное распухание и ползучесть, выход ГПД, совместимость материалов, напряженно – деформированное состояние оболочки и т.д.), а также качественного и количественного описывать физические процессы, происходящих с материалами твэлов под влиянием температуры, нейтронного и гамма облучения.

Методика ампульных экспериментов

Ввиду высокой стоимости и технической сложности полномасштабных реакторных экспериментов возникает острая потребность в проведении ампульных испытаний для исследования особенностей поведения топлива и твэлов. Ампульный реакторный эксперимент с хорошо контролируемыми условиями является наиболее эффективным и экономически целесообразным способом получения данных по радиационному поведению перспективных топливных и конструкционных материалов.

Анализ существующих разработок и методических подходов показал, что экспериментальное изучение радиационного поведения топливных композиций и твэлов основывается, в основном, на послереакторных методах исследований, которые не дают полной информации о радиационном поведении [6 - 10]. В рамках настоящей работы разработаны методика и унифицированные экспериментальные (ЭУ) устройства для исследований топливных и конструкционных материалов и твэлов, обеспечивающие точность и стабильность параметров облучения, и позволяющие проводить многопараметрический управляемый реакторный

эксперимент. Так разработанные ЭУ позволяют проводить сравнительные внутриреакторные исследования и обеспечивают [11]:

непрерывную регистрацию параметров, характеризующих работоспособность твэлов (температура, энерговыделение, поток нейтронов, выход ГПД и д.р.),

сравнительные исследования скорости выхода ГПД (R/B) из топливных материалов, которая связана с формоизменением топлива в процессе облучения. Количество выделившихся в процессе облучения ГПД (Kr, Xe, I) анализируется методом гамма - спектрометрии в режиме on - line;

получение данных по поведению продуктов деления, распуханию и структурным изменениям топлива в процессе облучения, необходимых для оптимизации технологии, выбора материала, верификации расчетных кодов и обоснования работоспособности твэл;

исследование сложного напряженно-деформированного состояние оболочки твэлов.

Решены проблемы ограничения габаритов канала, размещения нужного количества измерительных датчиков, подготовки и комплексного обоснования работоспособности и безопасности ЭУ, а также расчетного сопровождения эксперимента. Разрабатываемые ЭУ снабжены температурными и нейтронными датчиками, манометрами на входе и выходе газовых трактов, для контроля давления газа-носителя в полостях, и позволяют проводить реакторные эксперименты в условиях, максимально приближенных к штатным режимам работы твэлов (флюенс нейтронов, время, облучения, температуры).

Разработанные ЭУ (рисунок 1) унифицированы и подходят для испытаний топлива любого типа, состава и назначения – при одной и той же принципиальной схеме ЭУ варьируется конструкция рабочих участков с исследуемыми образцами и параметры испытаний. ЭУ позволяют также проводить одновременные испытания твэлов с различными конструкторско-технологическими особенностями, в идентичных условиях для выбора оптимального варианта.

Простота конструкций ЭУ позволяет использовать их без специфических требований к стендовому оборудованию, таких, например, как магистрали высокого давления. Другой не менее важной особенностью ЭУ является разработка технологии изготовления, транспортировки и сборки ЭУ, обеспечивающих целостность и герметичность образцов (ампул и твэлов) вплоть до загрузки в реактор. Это также соответствует основным принципам встроенной безопасности.

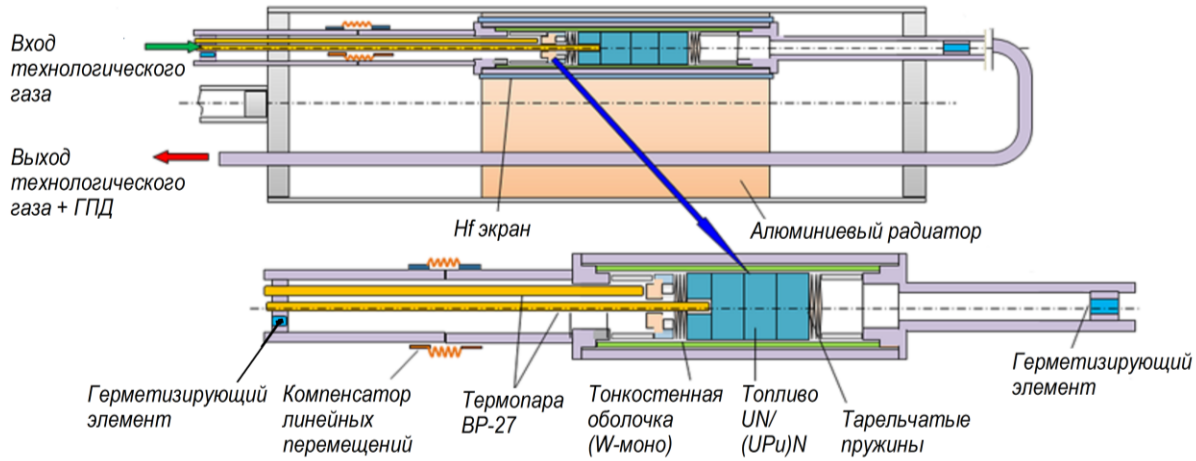


Рис. 1 Конструктивная схема ЭУ.

На этапе подготовки реакторных ампульных экспериментов проведены расчётное обоснование (теплофизический, нейтронно-физический, прочностной, радиационные расчеты), испытания теплофизмакета (определены тепло и нейтронно-физические параметры в ячейки ИЯР), а также экспериментальная внереакторная отработка материалов и элементов конструкций (главы 3 и 4): исследования механических и теплофизических свойств конструкционных материалов твэлов, теплофизических и термодинамические свойств

топливных материалов с учетом технологических особенностей. Кроме того во внереакторных условиях моделируются ресурсоопределяющие процессы твэлов: изменение структуры топлива и свойств и совместимость материалов топливо-оболочка под действием температуры и термоциклирования.

Результаты сследований

На сегодняшний день с использованием разработанных ЭУ проведены реакторные испытания перспективных топливных материалов (UN, UZrCN, модифицированный UO_2) в исследовательском ядерном реакторе ИВВ - 2М АО «ИРМ»:

В 2012–2013 гг. проведено облучение UN топлива с определением кинетики выхода ГПД и контролем геометрических размеров при температурах до 2200 °С. Конструкция ЭУ обеспечивает параметры, близкие к штатным условиям эксплуатации твэл (обеспечивается быстрый спектр нейтронов и требуемый уровень энерговыделения). В данном эксперименте исследовалось влияние максимальной температуры топлива на выход ГПД и свободное распухание. Температурные режимы испытаний топлива (1200, 1400 и 1600 °С), определенные исходя из требований к режимам эксплуатации штатных твэлов, обеспечивались величинами терморегулирующих газонаполненных зазоров [12-15]. По результатам испытаний обоснованна возможность использования основных конструктивных и технологических решений данного ЭУ для испытаний UPuN .

В 2016–2017 гг. проведено облучение перспективных топливных материалов (модифицированного UO_2 и UZrCN) и твэлов с оболочками (W - Ta, Mo - Nb) термоэмиссионного реактора преобразователя. ЭУ позволяет одновременно испытывать топливные композиции разных типов в вентилируемых ампулах и модельные твэлы, в хорошо контролируемых условиях [16-18].

Сегодня разработано ЭУ с оптимизированной конструкцией ампул для исследования кинетики выхода ГПД и свободного распухания смешанного UPuN. В ЭУ произведено выравнивание градиентов энерговыделения и температуры по радиусу и высоте образцов за счёт уменьшения диаметра таблеток и введения системы тепловых экранов, профилированных по длине образца. ЭУ позволяет исследовать кинетические параметры (скорость выхода ГПД и свободное распухание) индивидуально в каждой ампуле. Ампулы снабжены технологическими затворами из легкоплавкого припоя, что обеспечивает отсутствие контакта образцов из бескислородного топлива с окислительной средой на этапе транспортировки и сборки ЭУ [19] .

Исследование выхода ГПД из образцов производится с регулярностью 1-3 сут. на мощности реактора. После отбора проб ГПД производится измерение их активности на гамма-спектрометрической установке с определением относительной скорости выхода основных газообразных продуктов деления: Kr-85m, Kr-87, Kr-88, Xe-135, Xe-137, Xe-138. Относительная скорость выхода определяется в виде (R/B)i, где R-это скорость выхода i-го нуклида из топливной матрицы (атом/с), а B - это скорость образования данного нуклида (атом/с). Периоды полураспада данных изотопов от 3,82 мин до 9,1 часа. На рисунке 2 представлены графики зависимости относительной скорости выхода Kr-88 от температуры UN и UO_2, полученные по результатам проведенных экспериментов [6, 7].

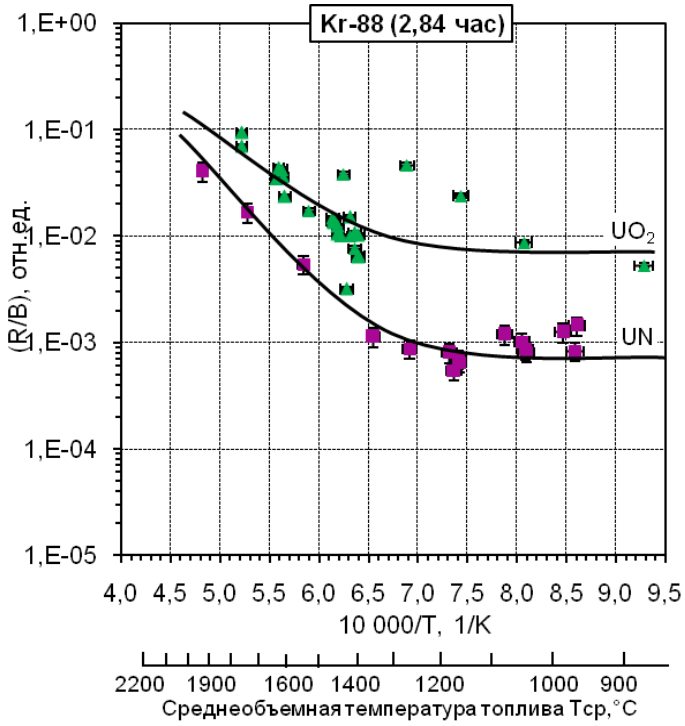


Рис. 2 Зависимость выхода Kr-88 от температуры UN и модифицированного UO_2

На графике видны характерные области для низко- и высокотемпературного выхода газов, описываемые уравнением Аррениуса. В области низких температур преобладает процессы «прямой отдачи» и «нокаут». При «прямой отдаче» атомы ГПД, образовавшиеся при делении урана в приповерхностном слое с границами зерен или около поверхности самого образца имеют достаточную кинетическую энергию, чтобы выйти на поверхность. При «нокауте» осколки деления, проходя в приповерхностном слое передают при столкновениях значительную кинетическую энергию атомам ранее образовавшихся ГПД, после чего последние выходят на поверхность. После перегиба на кривой Аррениуса (в области высоких температур) активируется термическая диффузия в самих зернах, в результате чего R/B резко возрастает.

Более низкая скорость выхода инертных радиоактивных газов связана с высокой теплопроводностью UN и высокой долей закрытой внутризёренной пористости, которая задерживает ГПД при низких выгораниях топлива [4, 15, 17]. Высокий уровень выхода ГПД из модифицированного UO_2 связан с перестройкой и образованием стабильной к термоциклированию столбчатой структуры с открытой пористостью [5, 16].

Заключение

В настоящей работе представлены концептуальные решения и конструктивные особенности ампульных ЭУ разработки ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» и АО «ИРМ», позволяющих получать объективные экспериментальные данные о физических процессах твэл под воздействием реакторного облучения - исследовать сложное напряженно-деформированное состояние оболочки, кинетику выхода ГПД, скорость радиационного распухания и радиационного роста топлива в режиме он-лайн, совместимость материалов топливо – оболочка, деформационное поведение оболочки.

Экспериментально подтверждена работоспособность методики и ЭУ, в процессе испытаний которых впервые получены экспериментальные данные по кинетики выхода ГПД и распуханию UN, UZrCN и модифицированного UO_2 в зависимости от температуры, мощности энерговыделения и выгорания топлива.

Простота конструкции ЭУ позволяет использовать их без специфических требований к испытательному стенду, таких, например, как магистрали высокого давления. Данные ЭУ универсальны и подходят для испытаний любого типа топлива, так как обеспечена надежность и транспортируемость ампул (модельных твэлов) в герметичном виде от производителя до испытательной базы, включая монтаж и загрузку в активную

зону [12]. Анализ состояния разработок экспериментальных реакторных устройств в России и зарубежном показал, что подобных облучательных не существует. На оригинальные технические решения, заложенные в конструкции, и способы испытаний получены патенты на изобретение.

СПИСОК МСТОЧНИКОВ:

1. Энергетическая стратегия России на период до 2035 во исполнение поручения Президента РФ от 06.06.2013 г. N Пр-1471 о корректировке Энергетической стратегии России на период до 2030 года, и в соответствии с Федеральным законом от 28.06.2014 г. № 172 - ФЗ «О стратегическом планировании в Российской Федерации».
2. Е.О. Адамов, В.В. Орлов, В.И. Рачков и др. Ядерная энергетика с естественной безопасностью: смена устаревшей парадигмы, критерии. Известия Российской Академии Наук. Энергетика № 1 (2015) 13–39.
3. Федеральная целевая программа «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года», утвержденная постановлением Правительством РФ 03 февраля 2010 г. № 50 с изменениями и дополнениями.
4. Р.Б.Котельников, С.Н. Башлыков, А.И. Каштанов и др. Высокотемпературное ядерное топливо / М.: Атомиздат. 1978. 432 с.
5. Б.В.Самсонов, В.Ш. Сулаберидзе Газовыделение из окисного ядерного топлива. Димитровград. НИИАР, 1976. - 38 с .
6. В.А. Цыканов, Б.В. Самсонов Техника облучения материалов в реакторах с высоким нейтронным потоком.- М.: Атомиздат, 1973.
7. А. Хофман Радиационно - термические эффекты изменения физико - механических свойств реакторных материалов при облучении нейтронами и заряженными частицами высоких энергий. Отчет № ISSN-1232-5317, Institute of Atomic Energy, Otwock – Swierk, Польша, 1999.
8. К.В. Набойченко Техника реакторного эксперимента. (Учебное пособие), изд. МИФИ.ч.1 Стандартизация и тепловой расчет облучательных устройств. 1989.
9. Б.В.Самсонов, В.А. Цыканов Реакторные методы материаловедения. М.: Энергоатомиздат, 1991/ - 248 с.
10. В.В. Синявский Методы и средства экспериментальных исследований и реакторных испытаний термоэмиссионных электрогенерирующих сборок. М.; Энергоатомиздат, 2000.
11. Е.С. Солнцева, В.И. Выбыванец, В.С. Сериков и др.Обоснование методологии ампульных испытаний // 13 Международная школа-конференция «Новые материалы – Жизненный цикл материалов в процессе эксплуатации ЯЭУ», МИФИ, Москва, 2016.
12. Е.С. Солнцева, А.В. Андросов и др. Экспериментальное устройство для реакторных испытаний элементов конструкции высокотемпературных твэл. ВАНТ: Материаловедение и новые материалы. вып. 2. т. 81. 2015. - с. 85-92.
13. V.I. Vybyvanets, E.S. Solntceva, E.G. Kolesnikov et al. “The experimental reactor facility for test application of high temperature fuel rod structural elements” // Proc. Of Materials Modeling and Simulation for Nuclear Fuels Workshop, Chicago, IL, 2013.
14. Е.С. Солнцева, В.И. Выбыванец, А.В. Андросов и др Экспериментальное устройство для реакторных испытаний материалов твэл. Конференция «Материалы ядерной техники», АО ВНИИНМ, Звенигород, 2014.
15. В.И. Выбыванец, Е.С. Солнцева, К.Н. Кощеев и др. Реакторные испытания плотного нитридного топлива // Научно-технический семинар молодых ученых, специалистов, аспирантов и студентов по ядерным технологиям, Екатеринбург, 2015 .

16. Е.С.Солнцева, В.С.Сериков, И.Л. Бельтюков и др. Подготовка и проведение реакторных ампульных экспериментов // Научно-техническая конференция «Институту реакторных материалов 50 лет», Заречный, 2016.
17. В.И. Выбыванец, Е.С. Солнцева, К.Н. Кощеев и др. Экспериментальное определение относительной скорости выхода газообразных продуктов деления из карбонитридного топлива // Инновации в атомной энергетике, НИКИЭТ, Москва, 2017.
18. K.N. Koshcheev, V.I. Vybyvanets, E.S. Solntseva et. al. Experimental Substantiation of Operating Capability of Generation IV Reactor Core Components The Energy Systems Conference: 21st Century Challenges, London , 2016.
19. E.S. Solntseva, V.I. Vybyvanets et. al Ampoule test methodology for study of fuel elements behavior International Youth Nuclear Congress Conference (IYNC2018) ,Bariloche, Argentina.
20. Е.С. Солнцева, В.С. Сериков, Е.Г. Колесников, П.А.Степанчиков Патент на изобретение «Ампульное устройство для проведения реакторных испытаний топливных образцов и модельных твэлов» № 2526328 RU от 27.06.14 заявка № 2013110271.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ 3D-ПЕЧАТИ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ
NEW TECHNOLOGIES AND MATERIALS OF 3D-PRINTING IN CHEMICAL RESEARCHES

Галушко А.С., Гордеев Е.Г., Анаников В.П.
Galushko A.S., Gordeev E.G., Ananikov V.P.
Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, galushkoas@ioc.ac.ru

Трехмерная печать находит все больше и больше применений в самых разнообразных сферах деятельности. Принтеры для 3D-печати на сегодняшний день доступны каждому, что позволяет оценить всю простоту и достоинства метода создания новых объектов из цифровых моделей. Наиболее распространенной технологией трехмерной печати материалов является метод послойного наплавления (FDM) и нами изучено влияние параметров этого типа печати на возможность использования печатных изделий в химической лаборатории.

Найдено, что проницаемость стенок печатных изделий сильно зависит от их геометрической формы и постепенно уменьшается в следующем порядке: цилиндр > куб > пирамида > сфера > конус. Установлено, что ни температура экструзии (наплавление полимера), ни тип полимера существенно не влияют на пористость. Основными параметрами, влияющими на пористость 3D-изделий является коэффициент экструзии, толщина стенки и G-код. Оптимизация этих параметров приводит к существенному улучшению герметичности объектов.

Полипропиленовые изделия, напечатанные с оптимизированными параметрами, были непроницаемы для растворителя и устойчивы к условиям, необходимым для реакций Сузуки и Хека. Конверсии реакций, выполненных в печатных изделиях оптимизированного типа, показали такие же значения, что и для стеклянных пробирок. Исследование показывает, что трехмерная печать подходит для производства готовых и функционально совместимых продуктов из широкого диапазона полимеров даже при использовании недорогих персональных 3D-принтеров.

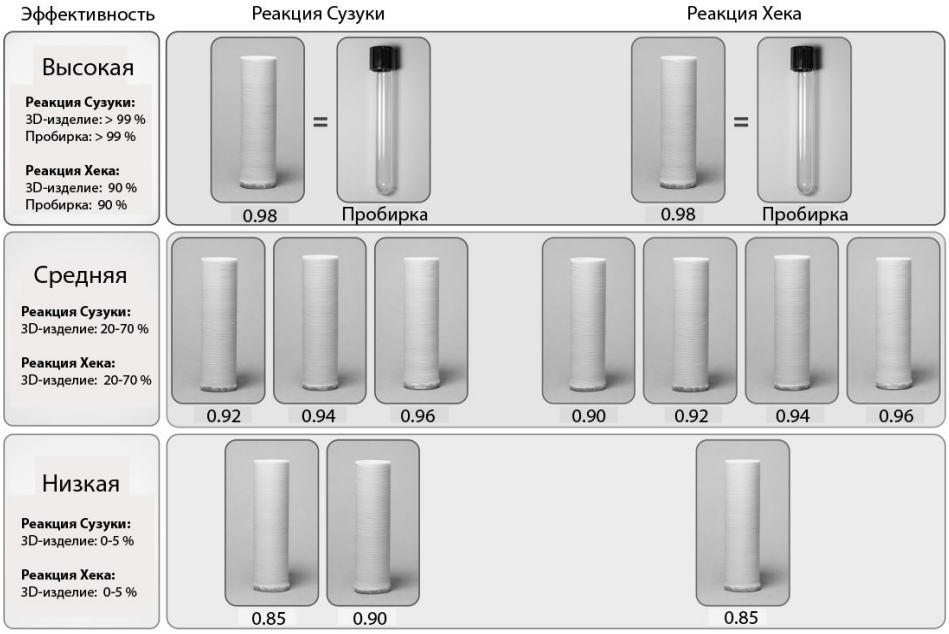


Рис.1 Сравнение полипропиленовых печатных изделий со стеклянной пробиркой в реакциях Сузуки и Хека при различных коэффициентах экструзии – одним из главных параметров 3D-печати.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gordeev E.G., Galushko A.S., Ananikov V.P., Improvement of quality of 3D printed objects by elimination of microscopic structural defects in fused deposition modeling//Plos One, 2018, V. 13, № 6. DOI: 10.1371/journal.pone.0198370

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПЕНОПОЛИЭТИЛЕНА
INTERRELATION BETWEEN THE STRUCTURAL AND ELECTRET PROPERTIES OF POLYETHYLENE FOAM

Гильманов И.Р.[1], Галиханов М.Ф.[1], Гильманова А.Р.[1]
Gilmanov I. R., Dr., prof. Galikhanov M. F., Gilmanova A. R.
[1] Россия, Казанский национальный исследовательсикй технологический университет, e-mail:gilmanov_iskander@mail.ru

К традиционным областям применения электретов (материалов, являющихся источником постоянного электрического поля) в последнее время добавляются новые – биотехнология, упаковка, легкая промышленность. Электреты можно изготовить на основе полимерных газонаполненных материалов, которые представляют собой гетерогенные системы, состоящие из твердой и газовой фаз. Такие материалы получают многими способами, в том числе – вспениванием полимеров с помощью газообразователя.

Целью данной работы явилось нахождение зависимости электретных и структурных свойств вспененного полиэтилена.

В работе исследованы электретные свойства короноэлектрета на основе пенополиэтилена (ППЭ) – потенциал поверхности $V_э$, эффективная поверхностная плотность заряда $\sigma_{эфф}$ и напряженность электрического поля Е. В качестве объектов исследования были выбраны листы химически сшитого пенополиэтилена (ХППЭ) на основе ПЭВД марки 15803-020 следующих марок: ХППЭ 1508, ХППЭ 3008, ХППЭ 4008 с кратностью вспенивания 15,30 и 40 соответственно.

Электретирование проводилось в отрицательном коронном разряде при напряжении 30 кВ, подаваемом на электрод в течение 30 с. Предварительный нагрев материала до 90°С осуществлялся в термошкафу в течение 600 с.

Измерение потенциала поверхности $V_э$, эффективной поверхностной плотности зарядов $\sigma_{эф}$ и напряженности электрического поля Е образцов проводили с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 (метод периодического экранирования приемного электрода), находящегося на расстоянии 2 см от поверхности электрета.

Изучение структурных параметров химически сшитого пенополиэтилена осуществлялись на оптическом микроскопе Bresser junior 40-1024x

В таблице 1 приведены значений электретных свойств образцов пенополиэтилена на 120 сутки. Как видно из таблицы, пенополиэтилен обладает довольно стабильными электретными свойствами.

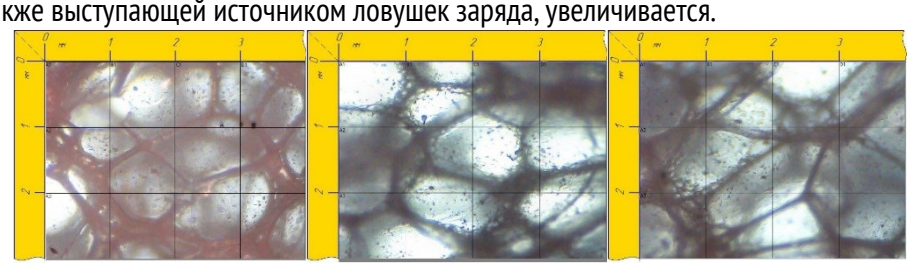
Таблица 1. Электретные свойства пенополиэтилена на 120 сутки.

Марка	*Электретные свойства на 120 сутки*		
	$V_э$, кВ	*Е, кВ/м*	*$\sigma_{эфф}$,мкКл/м^2*
ХППЭ 1508	*2,18*	*140,37*	*1,24*
ХППЭ 3008	*2,78*	*176,26*	*1,55*
ХППЭ 4008	*2,83*	*178,22*	*1,57*

Исходя из показателей, представленных в таблице, видно, что лучшими свойствами обладает ХППЭ 4008. Это может быть объяснено несколькими причинами.

Во-первых, улучшение электретных свойств пенополиэтилена с увеличением кратности вспенивания обусловлено большим содержанием азодикарбонамида, соответственно и большим количеством его продуктов разложения (уразол, циамелид, циановая кислота, циануровая кислота), которые не уходят из материала в процессе вспенивания и играют роль энергетических ловушек заряда. Продукты разложения азодикарбонамида имеют высокую энергию захвата носителей заряда, о чем свидетельствуют постоянные дипольные моменты и сродство к электрону (O-H, C=N, C-N, COH, NH, CO), входящих в их состав.

Другой причиной лучших электретных свойств пенополиэтилена с большей кратностью вспенивания может быть различия в их структурных параметрах, в частности – коэффициента вспенивания, размера газовых ячеек (рис. 1). С увеличением размеров газовых ячеек возрастает полная общая площадь поверхности, что приводит к росту количества ловушек носителей заряда. Как итог, протяженность границы раздела фаз «полимер – газ», также выступающей источником ловушек заряда, увеличивается.



а б в

Рис.1 Структура ХППЭ 1508 (а), 3008 (б), 4008 (в). (снимки сделаны с помощью оптического микроскопа Bresser junior 40-1024x).

Таким образом, в работе установлено, что лучшими электретными характеристики обладает пенополиэтилен с большей кратностью вспенивания, что связано с большим содержанием химического газообразователя и продуктов его разложения и с увеличением протяженности границы раздела фаз «полимер – газ», выступающей источником ловушек заряда.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Дымова М.А., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. О связи электретных свойств вспененных полимеров с их структурными параметрами // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19, №1. С.88-91.
2. Galantini, F., Gallone, G., Carpi, F. Effects of corona treatment on electrical and mechanical properties of porous dielectric elastomer // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 19 (4), 6259991, P. 1203-1207, 2012.
3. Moody, M.J., Marvin, C.W., Hutchison, G.R. Molecularly-doped polyurethane foams with massive piezoelectric response // Journal of Materials Chemistry C 4(20), P. 4387-4392, 2016
4. Gilmanov, I.R., Galikhanov, M.F., Gilmanova, A.R. Interrelation of electret properties of polyethylene foam from the method of cross-linking // AIP Conference Proceedings 1886, 020079, 2017

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА
INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON THE TEMPERATURE-VELOCITY FACTOR

Гончар А.В., Мишакин В.В.

Gonchar A.V., Mishakin V.V.

Россия, Институт проблем машиностроения РАН - филиал ФГБУН «Федерального исследовательского центра Института прикладной физики РАН», Нижний Новгород, imndt31@mts-nn.ru.

Эксплуатация оборудования в сложных климатических условиях Арктики и Крайнего Севера выдвигает специфические требования к диагностике состояния элементов конструкций методами неразрушающего контроля. Исследование влияния отрицательных температур на акустические характеристики необходимо для повышения точности определения расположения и размеров дефектов при ультразвуковом контроле [1]. Необходимо также учитывать, что повреждение материала в результате, например, пластического деформирования может существенно влиять на акустические характеристики и температурную зависимость скоростей распространения упругих волн (УВ), что приводит к увеличению погрешности при дефектоскопии изделий [2].

В результате экспериментальных исследований получено, что в диапазоне температур от +50 ˚С до -60 ˚С для ряда конструкционных материалов 12Х18Н10Т, АМг6 и технически чистого алюминия АД0 зависимость скорости рапространения продольных упругих волн от температуры имеет линейный вид. Средние значения температурных коэффициентов скорости продольной упругой волны составили: для 12Х18Н10Т -1 м/(с К), для АМг6 -1,6 м/(с К) и для АД0 -1,5 м/(с К).

В результате ступенчатого одноосного растяжения получены зависимости температурных коэффициентов скорости продольной ультразвуковой волны K_z от величины пластической деформации ε, рис. 1.

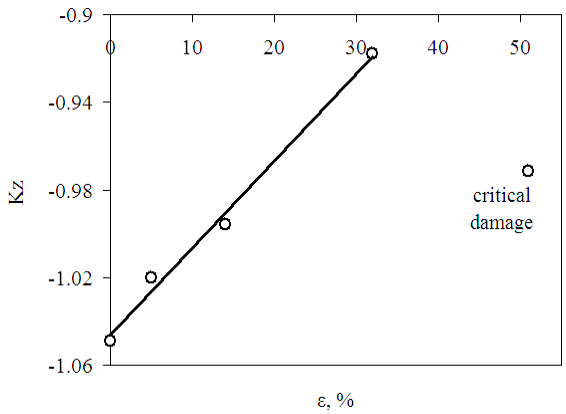


Рис. 1 Зависимость температурного коэффициента скорости продольной волны от деформации (сталь 12Х18Н10Т).

Связь пластической деформации с температурным коэффициентом скорости продольной волны для стали 12Х18Н10Т можно аппроксимировать линейной зависимостью:

$$\varepsilon = 249 \times Kz + 261.$$

Таким образом, данные ультразвуковых измрений скорости распространения упругой продольной волны при разных температурах предлагается использовать для определения величины пластической деформации с целью дальнейшего расчета ресурса пластичности материала.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-6069.2018.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Дерябин А.А., Алешин Н.П. Особенности контроля конструкций при низких температурах // Конференция «Материалы для технических устройств и конструкций, применяемых в Арктике». Москва, ноябрь, 2015.
2. Гончар А.В., Мишакин В.В., Клюшников В.А., Курашкин К.В., Сорокина С.А. Влияние отрицательных температур и поврежденности на акустические характеристики сплава АМг6 // Дефектоскопия, 2017, №. 4. С. 66–70.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ
THE INSTALLATION FOR THE INVESTIGATION OF THE MAGNETOELECTRICAL EFFECT IN MULTIFERROIC COMPOSITES

Григорьев Е.С.
Grigorjev E.S.
Россия, ВУНЦ ВВС «ВВА», grigoryev_eu@mail.ru

Магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) заключается в возникновении поляризации образца под действием внешнего магнитного поля и характеризуется магнитоэлектрическим (МЭ) коэффициентом по напряжению α.

МЭЭ в мультиферроичных композиционных материалах на основе ферромагнетиков и пьезоэлектриков является по своей сути произведением магнитострикционного и пьезоэлектрического эффектов. Механизм МЭЭ в ферромагнетик – пьезоэлектрических композитах состоит в следующем.

Внешнее магнитное поле H, вследствие магнитострикции, вызывает деформацию магнитострикционной компоненты мультиферроичного композита, которая передаётся пьезоэлектрической компоненте композита благодаря механической связи между магнитострикционными и пьезоэлектрическими фазами. В результате

прямого пьезоэлектрического эффекта в пьезоэлектрической компоненте возникает поляризация и, как следствие, электрическое напряжение U на обкладках композита.

МЭЭ изучается путём измерения МЭ напряжения U, возникающего на композите при воздействии на него внешних постоянного $H_{=}$ и переменного $H_{\sim}$ магнитных полей.

Измерение МЭЭ может проводиться методом квазистатического перемагничивания [1 – 3] на установке, блок-схема которой приведена на рис.1.

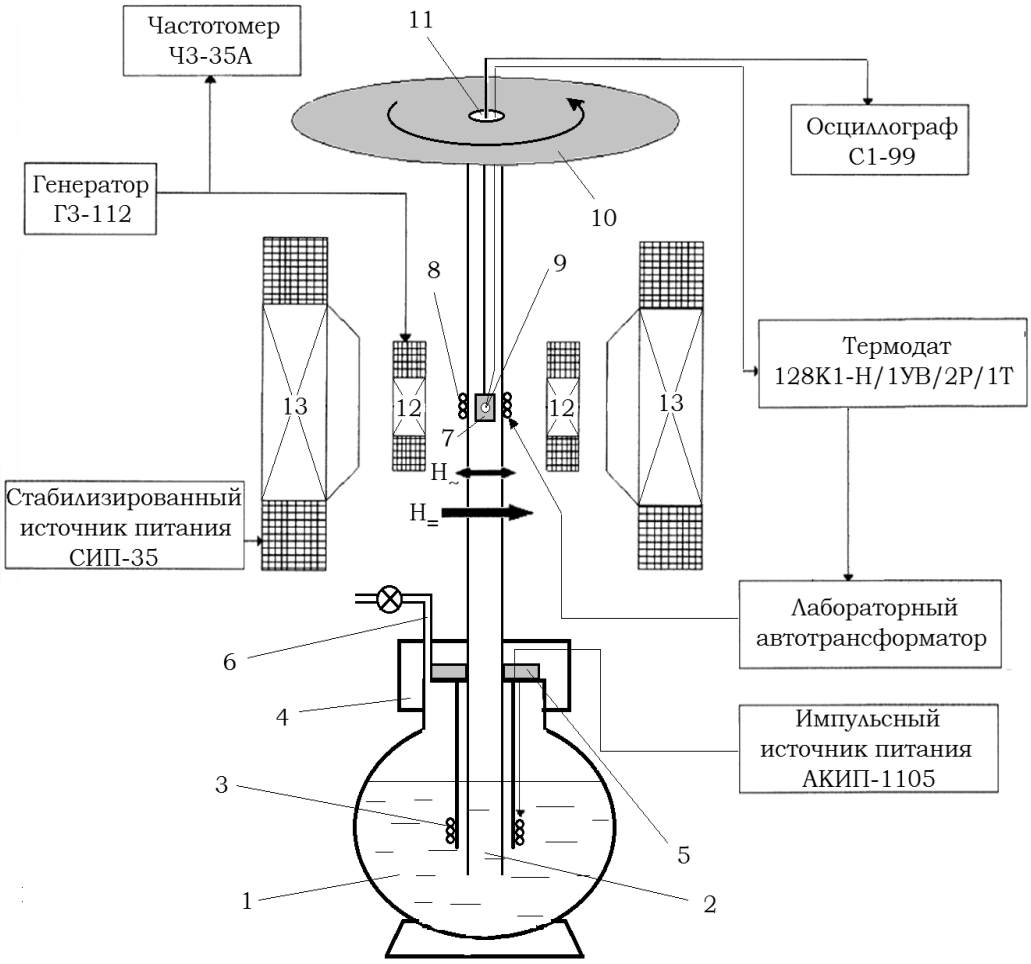


Рис.1 Блок-схема установки для исследования МЭЭ в интервале температур 77 – 500 К: 1 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 2 – патрубок для подачи азота к образцу; 3, 8 – нагреватели; 4 – герметически уплотняющая крышка; 5 – уплотнение; 6 – патрубок для отвода паров азота; 7 – образец; 9 – термопара; 10 – поворотный держатель образца; 11 –отверстие для отвода паров азота; 12 – катушки Гельмгольца; 13 – электромагнит.

Для гармонической модуляции постоянного однородного магнитного поля электромагнита используются катушки Гельмгольца диаметром 70 мм, содержащие по 170 витков провода, на которые подаётся сигнал от генератора Г3-112. Частоту сигнала контролируют электронно-счётным частотомером Ч3-35А.

Исследуемый образец помещается в печку на поворотном держателе в постоянное поле между полюсами электромагнита. Генерируемый МЭ сигнал снимается с металлизированной поверхности образца и затем регистрируется на экране осциллографа С1-99 с входным сопротивлением 1 МОм и ёмкостью 25 пФ. Напряжённость магнитного поля $H_{=}$ измеряют по току через электромагнит с помощью последовательно включённого сопротивления 0,1 Ом.

Данная установка позволяет проводить измерения МЭ коэффициента по напряжению в широком интервале температур – от температуры кипения жидкого азота до 500 К. Для измерения МЭЭ композитов при температурах ниже комнатной используют патрубок 2 для подачи к образцу паров азота, который опускается в сосуд Дьюара 1 и уплотняется при помощи крышки 4 с уплотнительной резиновой прокладкой 5. Образец 7 помещается в патрубок 2 и располагается между кернами электромагнита 13. При закрытом патрубке 6 на нагреватель 3 подаётся напряжение от источника питания АКИП-1105. В сосуде 1 создаётся избыточное давление паров азота, которое выдавливает жидкий азот через отверстие 11. Азот поднимается к образцу, температура которого контролируется термопарой 9. Меняя величину тока, подаваемого на нагреватель 3, регулируется скорость нагрева – охлаждения образца. По окончании измерений открывается вентиль патрубка 6, в результате чего уменьшается избыточное давление паров азота, и его уровень в патрубке 2 снижается. Процесс отогрева длится порядка 60 минут.

При высокотемпературных МЭ измерениях необходимая температура задаётся термодатом, к которому подключена термопара 9. К термодату подсоединён лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), запитывающий нагреватель 8. Стабилизация температуры происходит автоматически и поддерживается на уровне ± 2 градуса.

Минимальный уровень регистрируемого МЭ напряжения определяется нестабильностью задающего генератора и составляет величину 0,1 мВ. Погрешность измерения величины напряжённости магнитного поля данным методом составляет не более 1 %. Погрешность расчёта МЭ коэффициента по напряжению составляет величину $\alpha_E \approx 0{,}1$ мВ/(см·Э).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Фетисов Ю.К. Низкочастотный магнитоэлектрический эффект в многослойных структурах магнетик – пьезоэлектрик и его применение в электронике // Научный вестник МИРЭА, 2006. № 1. С. 66-75.
2. Гриднев С.А., Горшков А.Г., Григорьев Е.С., Калинин Ю.Е. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах никель-цинковый феррит – цирконат-титанат свинца // Известия РАН. Серия физическая, 2010, том 74. № 9. С. 1328-1332.
3. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Калгин А.В., Григорьев Е.С. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$ – $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$ // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, том 45. № 5. С. 529-533.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ И НЕУПРУГИХ СВОЙСТВ НИТРИДА ГАЛЛИЯ
TEMPERATURE DEPENDENCES OF ELASTIC AND INELASTIC PROPERTIES OF GALLIUM NITRIDE

Гузилова Л.И., Кардашев Б.К., Николаев В.И.

Guzilova L.I., Kardashev B.K., Nikolaev V.I.

Россия, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, guzilova@mail.ioffe.ru

Нитрид галлия (GaN) в настоящее время является одним из наиболее часто используемых материалов в полупроводниковой технике (оптоэлектронная и силовая электроника), свойства которого достаточно хорошо изучены [1-2], однако, объектом исследования служили тонкие пленки, микрокристаллы или даже порошки этого материала. Возможности исследования больших кристаллов крайне ограничены, так как не решена проблема получения объемных кристаллов. Кристаллы заметных размеров достигаются лишь путем гетероэпитаксиального роста из газовой фазы. Отделенные от подложки объекты принято называть квази-объемными кристаллами. Основной эпитаксиальный процесс для получения таких кристаллов – хлорид-гидридная эпитаксия [3]. В данной работе исследовались упругие и микропластические свойства поликристаллических и монокристаллических образцов полученных в однотипных технологических условиях,

соответственно, на керамической подложке пиролитического h-BN (рис.1) и базисно- ориентированной стандартной сапфировой подложке [4-6].

В силу специфики малых размеров ранее использованных образцов GaN для исследования выбирались непрямые методы измерения механических свойств, а те, что позволяли оценить эти параметры по небольшой области, методы брюллюэновского рассеяния [7,8], рентгеновской дифракции [9], микро и нано-индентирования [10-11], а в ряде случаев измерения заменялись расчетами из первых принципов [12].

Работ, посвященных исследованию упругих и пластических свойств объемных кристаллов при повышенных температурах нами в литературе не обнаружено.

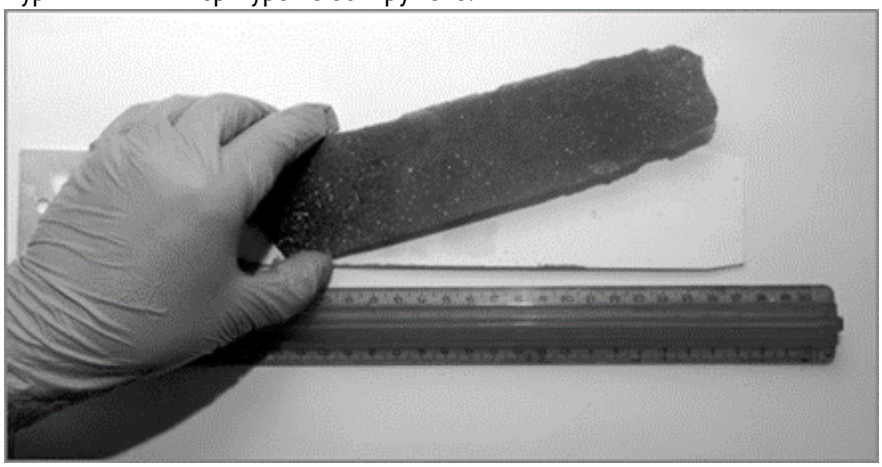


Рис.1 Поликристаллический депозит GaN (серая пластина), полученный осаждением на керамическую подложку (белая пластина) после самоотделения.

Поликристаллические образцы GaN были вырезаны в двух направлениях: вдоль и поперёк газового потока во время процесса роста поликристаллической пластины GaN (рис. 1). Монокристаллический образец GaN был вырезан из пластины GaN в направлении [10-10], (рис. 2). Как видно монокристалл GaN содержит некоторое количество крупных дефектов –пит, пронизывающих весь кристалл. Место для вырезки образца из кристалла, тщательно отбиралось для того чтобы снизить количество данных включений в образце. Все вырезанные из монокристалла и поликристалла GaN образцы имели форму прямоугольных брусков длиной 27 мм с квадратным поперечным сечением~ (2.8×2.8) мм. Такая длина образца обеспечивает резонанс продольных колебаний на частоте около 100 кГц.

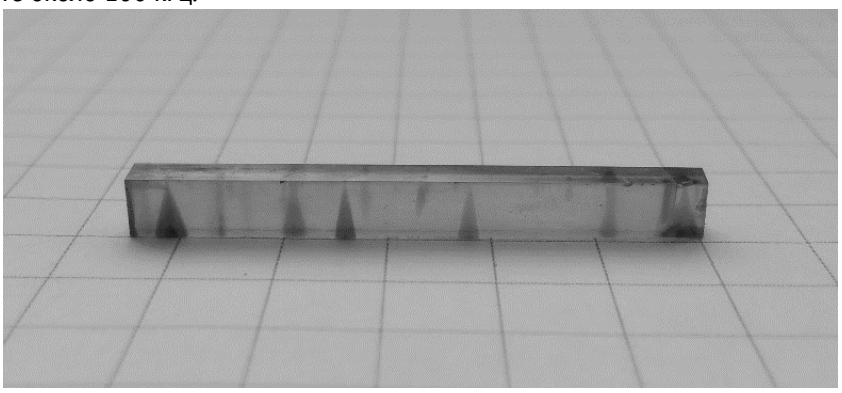


Рис. 2 Образец из монокристалла GaN.

Для осуществления исследования температурной зависимости упругих и микропластических свойств объемного GaN использовался метод составного пьезоэлектрического вибратора [13]. Суть данного метода заключается в возбуждении кварцем продольной стоячей ультразвуковой волны в составном вибраторе (акустическая система, состоящая из пьезокварца и образца, приклеенного к кварцевому стержню) на

резонансной частоте 100 кГц. Стоит отметить, что в данной системе кварц выступает в роли как источника, так и приемника сигнала. Зная резонансные частоты составного вибратора f_2 и пьезокварца f_q, можно вычислить резонансную частоту образца f:

$$fm = f_2 m_2 - f_q m_q \quad (1)$$

где m, m_q, m_2 - массы образца, кварца и составного (двойного) вибратора.

По аналогичной формуле рассчитывается декремент образца δ:

$$\delta m = \delta_2 m_2 - \delta_q m_q \quad (2)$$

где δ_2 и δ_q – декремент составного (двойного) вибратора и кварца, соответственно.

При проведении эксперимента с использованием данной акустической методики использовалась установка, состоящая из трех основных частей: мост переменного тока с составным вибратором (кварц включается в одно из плеч моста переменного тока); система подачи возбуждающего напряжения и измерения резонансной частоты; печь для нагревания образца с системой регулирования и измерения температуры. Основная проблема, возникающая при осуществлении данного эксперимента, заключается в подборе высокотемпературного клея, т.е. вещества которое на протяжении всего процесса нагрева до 700 К прочно соединяло бы поперечные стороны концов пьезокварца и образца GaN, и, кроме того, не оказывало бы существенного влияния на результаты эксперимента. Для решения данной проблемы нами была использована смесь жидкого стекла и ультрадисперсного порошка Al_2O_3.

В процессе эксперимента регистрируются три параметра: возбуждающее напряжение, ток через кварц в момент резонанса (т.е. когда этот ток имеет максимальное значение на определённой (резонансной) частоте возбуждающего напряжения) и резонансная частота. Измерения проводятся дважды: вначале определяются акустические параметры кварца, f_q и δ_q, и затем двойного вибратора (кварца с приклеенным образцом). Данных параметров достаточно, чтобы определить декремент δ, резонансную частоту f, амплитуду ε и модуль упругости исследуемого образца. Амплитуда пропорциональна току, проходящему через кварц, декремент – эквивалентному электрическому сопротивлению кварца или кварца с образцом, а модуль упругости (Юнга) E рассчитывается по формуле:

$$E = 4\rho(lf)^2 \quad (3)$$

В этой формуле ρ и l – соответственно плотность и длина образца.

На рис. 3 представлены температурные зависимости модуля упругости E и декремента δ для трех образцов GaN: монокристалл и поликристалл в двух направлениях (вдоль и поперек газового потока при процессе роста хлорид-гидридным осаждением). Демонстрируется значительное снижение модуля упругости E у всех трех образцов с повышением температуры от комнатной до 700 К, при этом значительное уменьшение E начинается с 500 К. Также начиная с данной температуры в поликристаллическом образце (во обоих направлениях) наблюдается резкое повышение декремента затухания вплоть до 600 К и дальнейшее постепенное снижение до 700 К. Декремент затухания в монокристаллическом образце значительно повышается в диапазоне температур 350-400 К, в диапазоне 600-700 К, как и в поликристаллических образцах, наблюдается снижение. Эффекты, наблюдаемые в монокристаллическом образце в диапазоне температур 300 до 600 К, можно объяснить влиянием «склейки» образца и пьезокварца.

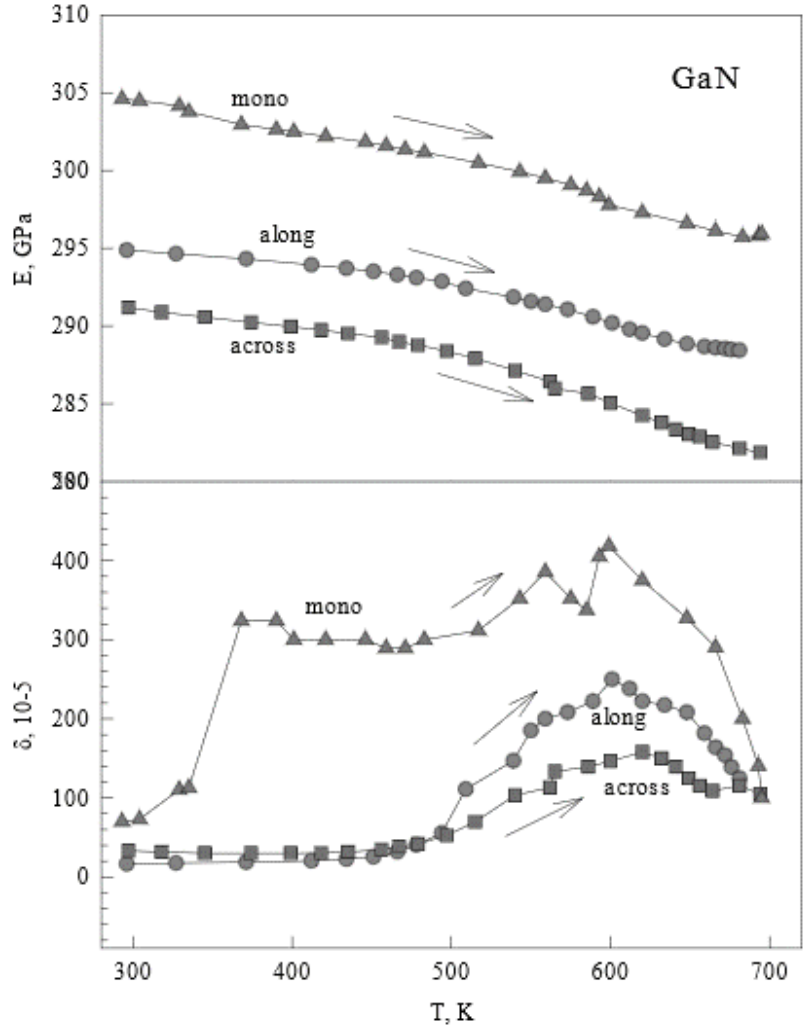


Рис. 3 Температурные зависимости модуля Юнга E и декремента δ для GaN (монокристаллического (mono) и поликристаллического) в случае поликристалла «along» – в направлении газового потока, «across» –поперёк потока.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ueda, D. Properties and advantages of Gallium Nitride / D. Ueda // Power GaN Devices: Materials, Application and Reliability / M. Meneghini, G. Meneghesso, E. Zanoni (Eds.). – Switzerland: Springer Nature, 2017. - P. 1-26.
2. Qin, H. Mechanical, thermodynamic and Electronic properties of wurtzite and zinc-blende GaN crystals / H. Qin, X. Luan, C. Feng, D. Yang, G. Zhang // Materials. - 2017. – V. 10. – Art. No. 1419.
3. Siche, D. Growth of Bulk GaN from Gas Phase / D. Siche, R. Zwierz // Crystal Research and Technology. – 2018. – V. 53, No. 5. – Art. No. 1700224.
4. Мынбаева, М.Г. Пластины кристаллического GaN большой площади / М.Г. Мынбаева, А.И. Печников, А.А. Ситникова, Д.А. Кириленко, А.А. Лаврентьев, Е.В. Иванова, В.И. Николаев // Письма ЖТФ. - 2015. - Т. 41, N 84. - С. 84-90.
5. Voronenkov, V. Thick GaN films grown on patterned sapphire substrates / V. Voronenkov, A. Tsyuk, R. Gorbunov, Y. Lelikov, Y. Rebane, A. Zubrilov, N. Bochkareva, Y. Shreter, P. Latyshev // ECS Transactions. – Montreal, 2011. – V. 35, No. 6. – P. 91-97.
6. Nikolaev, V.I. Effect of nano-column properties on self-separation of thick GaN layers grown by HVPE / V.I. Nikolaev, A. Golovatenko, M.G. Mynbaeva, I.P. Nikitina, N.V. Seredova, A. Pechnikov, V. Bougrov, M. Odnobludov // Phys. Status Solidi C.- 2014. – V. 11, No. 3-4. – P. 502-504.

7. Takagi, Y. Brillouin scattering study in the GaN epitaxial layer / Y. Takagi, M. Ahart, T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki, S. Nakamura // Physica B. - 1996. - V. 219&220. - P. 547-549.
8. Polian, A. Elastic constants of gallium nitride / A. Polian, M. Grimsditch, I. Grzegory // J. Appl. Phys. - 1996. - V. 79, No. 6. - P. 3343-3344.
9. Savastenko, V.A. Study of the Elastic Properties of Gallium Nitride / V.A. Savastenko, A.U. Sheleg // Physica Status Solidi (A). - 1978. - V. 43. - P. K135-K139.
10. Николаев, В.И. Определение модуля упругости эпитаксиальных слоев GaN методом микроиндентирования / В.И. Николаев, В.В. Шпейзман, Б.И. Смирнов // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, N 3. – С. 428-431.
11. Fujikane, M. Mechanical properties characterization of c-plane (0001) and m-plane (10-10) GaN by nanoindentation eximination / M. Fujikane, A. Inoue, T. Yokogawa, S. Nagao, R.Nowak // Phys. Status Solodi C. - 2010. - V. 7, No. 7-8. - P. 1798-1800.
12. Kim, K. Elastic constants and related properties of tetrahedrally bonded BN, AlN, GaN, and InN / K. Kim, W.R.L. Lambrecht, B. Segall // Physical Review B. - 1996. - V. 53, No. 24. - P. 16310-16326.
13. Кардашев, Б.К. Внутренне трение и физико-механические свойства твердых тел / Б.К. Кардашев // Кристаллография. - 2009. - Т. 54. N 6. – С. 1074-1086.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ
THE STUDY METHODS OF HEAT STRUCTURE OF COMBUSTION WAVE IN THE NIKEL ALUMINYDE SYNTHESIS

Гуляев П.Ю.[1] , Иордан В.И.[2], Панченко Ю.А.[2]
Gulyaev P.Yu., Jordan V.I., Panchenko Yu..A.
[1] *Россия, Югорский государственный университет, p_gulyaev@ugrasu.ru*
[2] *Россия, Алтайский государственный университет, jordan@phys.asu.ru*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является основой развития аддитивных технологий производства 3-D материалов из металлокерамики [1,2]. Для формирования функциональных свойств в состав основной экзотермической смеси порошков Ni и Al вводят инертные добавки в виде легкоплавких солей [3] или сложных оксидов [4]. Визуализация волны горения SHS и контроль стабильности параметров технологического процесса осуществляется с помощью высокоскоростных видеокамер наносекундного разрешения [5]. Измерение температуры и скорости синтеза производится методами высокоскоростной яркостной микропирометрии [6]. Теоретически, в соответствии с моделью малых возмущений Зельдовича – Баренблатта [7], неустойчивость плоского фронта волны горения выражается величиной:

$$x=f(y, t)=\varepsilon \exp(iky + i\omega t + \phi t) \sim \varepsilon \exp(\phi t) \sin(ky), \quad (1)$$

где: *f(y, t)* – поверхность фронта горения; ε – малая величина; k – волновое число поперечного возмущения; ω – круговая частота для времени термохимической индукции; φ – декремент температурного затухания михельсоновской зоны прогрева (см. рис. 1.).

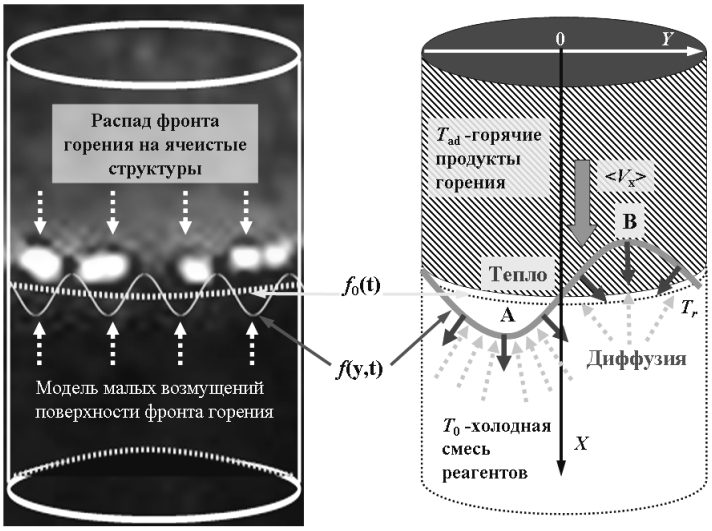


Рис.1 Визуальные признаки неустойчивости плоского фронта горения $f_0(t)$.

Изменение визуально наблюдаемой скорости сгорания образца V и температуры T_r реакции СВС в возмущенном тепловом фронте должно удовлетворять условиям [7]:

$$V^* = < V_x > + \frac{E(D-\alpha)}{2RT_{ad}} \times \frac{\partial^2 f(y,t)}{\partial y^2}, \qquad (2)$$

$$T_r = T_{ad} + (T_{ad} - T_0)h \times e^{iky + i\omega t + \varphi t}$$

где, $<V_x>$ - скорость распространения невозмущенного плоского фронта горения $f_0(t)$ вдоль оси OX образца; E – энергия активации; T_{ad} – адиабатическая температура горения; D – коэффициент диффузии компонента топливной смеси; α - коэффициент температуропроводности смеси порошков; h – безразмерный коэффициент эффективности тепломассопереноса в зоне реакции.

Для распознавания нестационарных явлений, которые возникают в результате потери тепловой устойчивости СВС, в виде разрыва фронта реакции на несколько высокотемпературных очагов удобно применять методы дифференциальной хроноскопии (ДХС) [8] с последующим анализом тепловой структуры волны горения методами быстрого преобразования Фурье (БПФ), Trace-преобразования (ТП) или алгоритмов Хафа [9]. Как показано в работе [10], анализ изображений ДХС с помощью ТП инвариантен относительно пространственных частот, а, следовательно, и масштабов увеличения при высокоскоростной видеосъемке, что определяет выбор ТП в качестве основного инструмента анализа.

Ниже представлены в 3-х мерном виде карты ДХС, отображающие тепловую структуру волны горения.

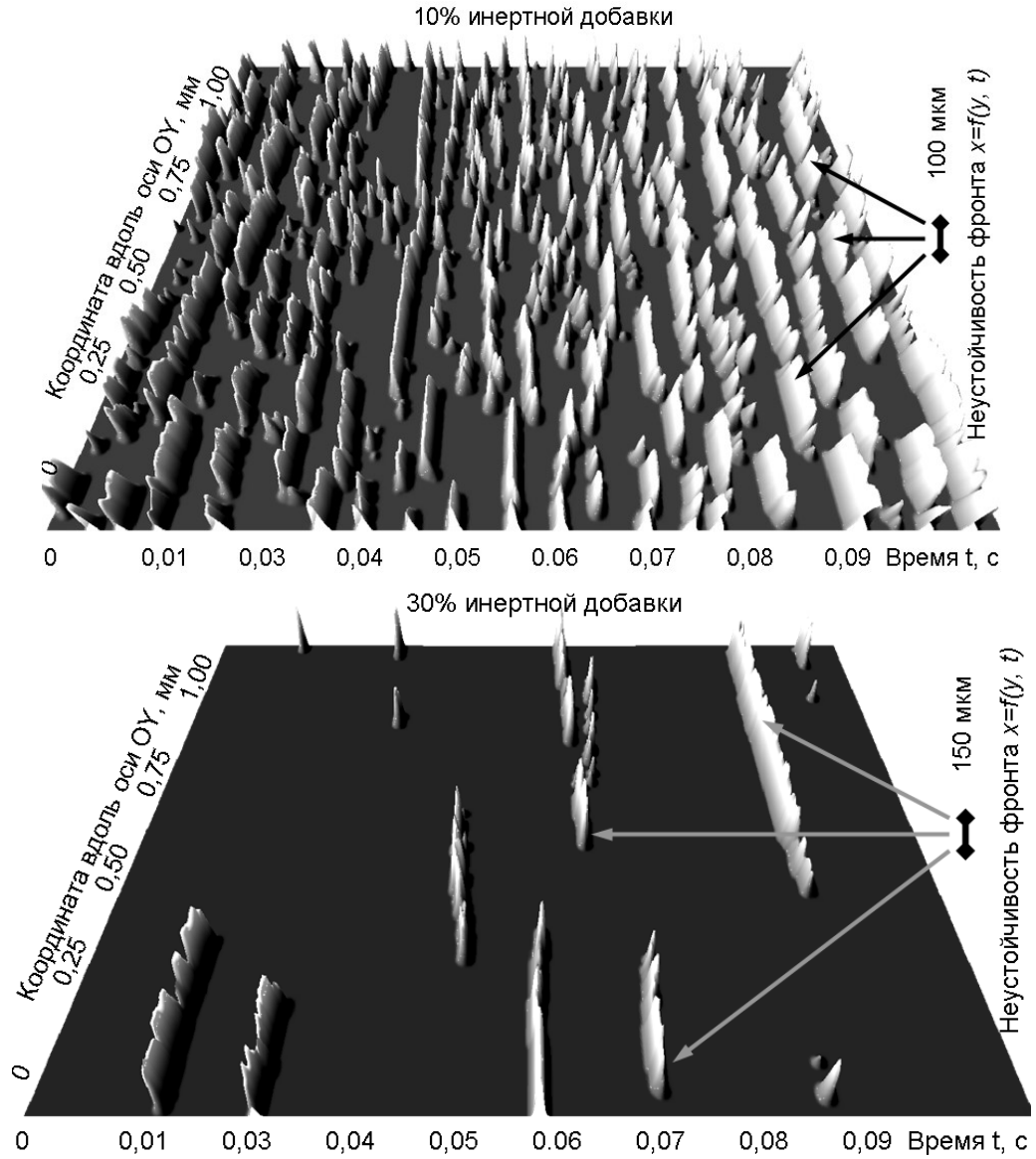


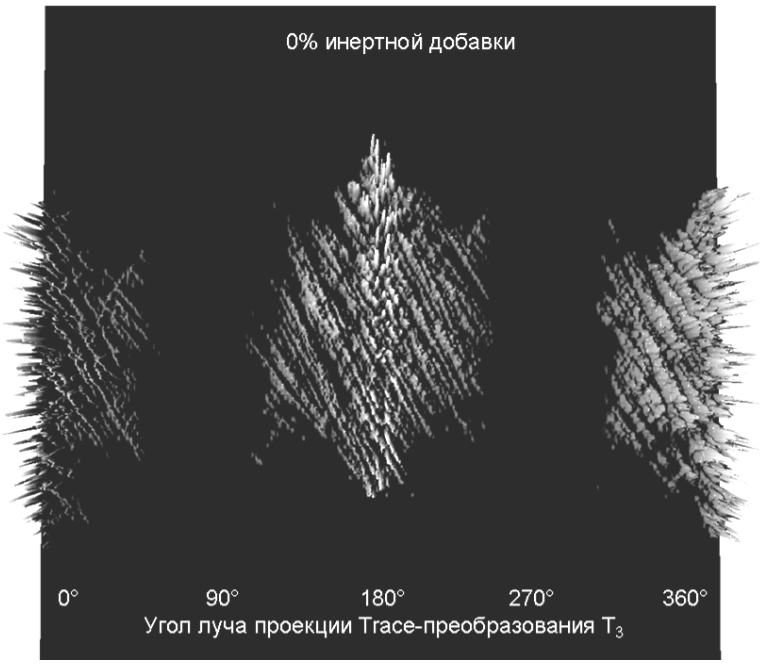
Рис.2 Карты ДХС волны горения системы Ni-Al при различной степени разбавления инертом, соответственно, 10 % и 30 %.

Темные области на рисунках соответствуют «замиранию» движения волны горения на время термохимической индукции, необходимое для прогрева следующего холодного слоя шихты до температуры зажигания. На светлых участках вертикально откладывается межкадровая разность координат фронта горения вдоль оси OX, соответствующая малой величине ε в уравнении (1) и равная размеру тепловой полуширины возникающего локального очага горения. Визуально заметны изменения волнового числа k, круговой частоты ω и величины $x=f(y, t)$, связанные c увеличением внутреннего теплоотвода за счет введения инертной добавки.

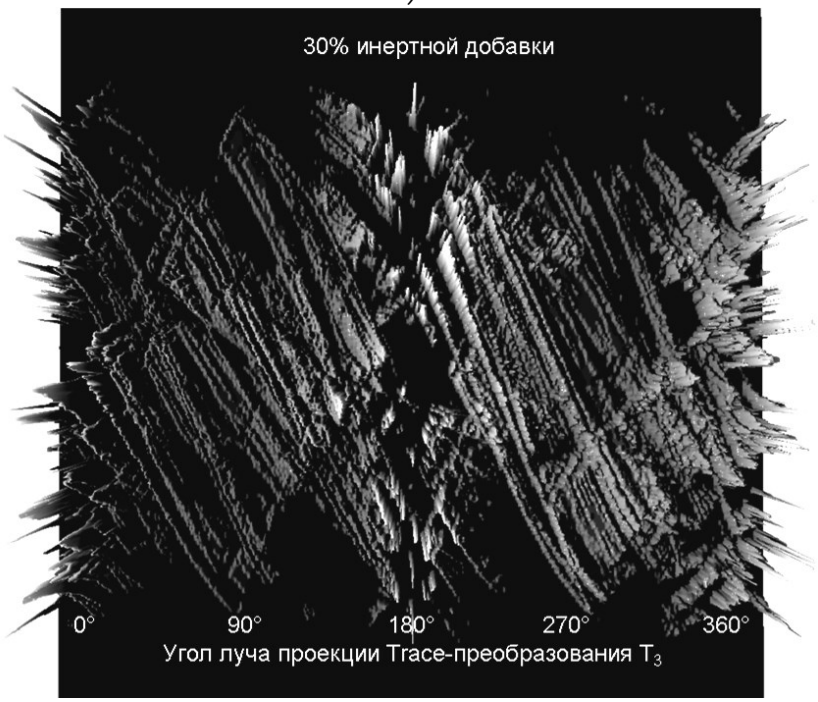
Выявление неустойчивых режимов горения СВС проводится стандартными для компьютерных методов распознавания образов [10] процедурами преобразования карт ДХС в матрицы Trace-образов «типовых» функционалов T_3, T_4 и T_5, соответствующих различным гармоникам преобразования Радона-Никодима:

$$T_3: \quad T(f(t))=\left|\int_{c^*}^{\infty} e^{i5\log(r)} r f(t)dt\right|, \quad T_4: \quad T(f(t))=\left|\int_{c^*}^{\infty} e^{i3\log(r)} f(t)dt\right|, \quad T_5: \quad T(f(t))=\left|\int_{c^*}^{\infty} e^{i4\log(r)} \sqrt{r} f(t)dt\right|.$$

Для сравнения ниже приведены матрицы Trace-образов «веерного» преобразования T_3 для устойчивого режима горения неразбавленной системы Ni-Al (на рис. 3а) и неустойчивого горения этой системы при 30% разбавлении инертным наполнителем.



а)



б)

Рис.3 Сопоставление матриц Trace-образов преобразования T_3 при различной степени разбавления инертом: а – 0 % разбавления инертом; б – 30 % разбавления инертом.

Методика эксперимента состояла в видеорегистрации фронта горения СВ-синтеза эквимолярной смеси порошков никеля (ПНК-УТ3) и алюминия (ПА-4) с инертной добавкой порошка из конечных продуктов синтеза Ni_1Al_1, массовая доля σ которого изменялась от 0 до 30% с шагом в 2,5%. Выбор добавки обусловлен тем, что одинаковая теплоемкость инерта и продуктов синтеза позволяет оценить эффективность внутреннего теплоотвода при изменении дисперсности добавки в условиях равных массовых долей порошков. Для

регистрации распространения волны горения СВС использовался оптико-электронный комплекс микропирометрии наносекундного разрешения на базе сверхскоростной телевизионной камеры «ВидеоСпринтNG» (ЗАО НПК Видеоскан, Россия) с электронно-оптическим преобразователем-фотоумножителем на микроканальной пластине и оптическим затвором «Nano-Gate» [5,6].

Анализируя рисунок 4, можно отметить, что при разбавлении до 10 % массовой доли инерта (и чуть выше) матрицы Trace-образов ДХС волны горения практически идентичны. Начиная с массовой доли в 20 % и выше, изменения в матрицах Trace-образов ДХС волны горения становятся заметными.

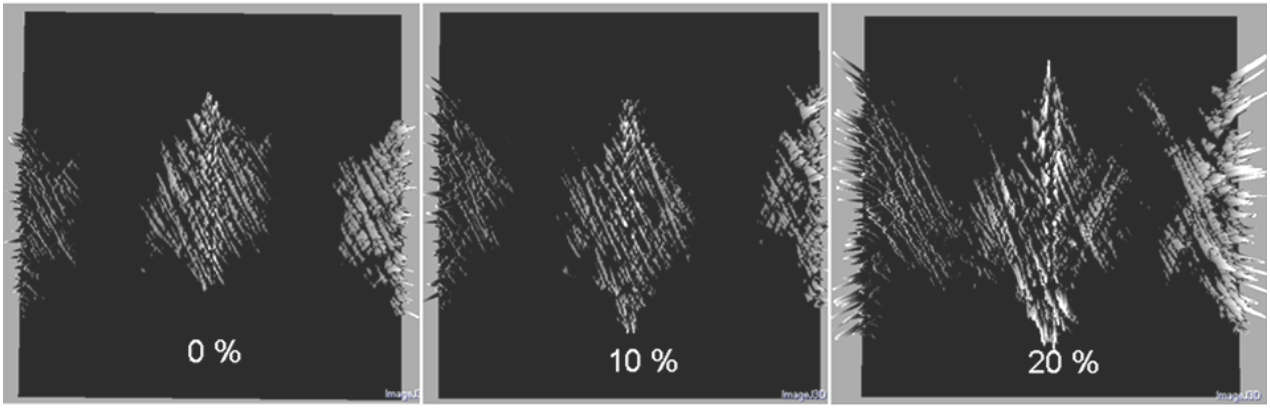


Рис.4 Экспериментальное подтверждение критерия Зельдовича-Баренблатта для предела устойчивости СВС при разбавлении до теоретического предела 23,9%.

В данном случае для процессов твердопламенного горения экспериментально подтвержден критерий Зельдовича-Баренблатта об устойчивости химической реакции горения системы Ni-Al (E≈ 128-149 кДж/моль; T_{ad} ≈ 1700-2100 K) при разбавлении до σ_{max} ≈ 23,9%, что соответствует области термостимулированной диффузии, где $D > \alpha$. Предельное значение инертной добавки ограничивается областью термической неустойчивости, где $D < \alpha$ и число Льюиса уменьшается с ростом доли инертной добавки, из-за повышенной теплоотдачи волны горения в холодный инерт.

Как видно из рисунка 4 и рисунка 3б, в матрицах Trace-образов отмечаются признаки тепловой неустойчивости волны, проявляющиеся в вырождении центральных элементов матрицы и ростом значений в периферийных столбцах матрицы ТП. Это подтверждает сделанный ранее вывод [8] об эффективности применения простейших критериев обнаружения тепловой неустойчивости волны горения - по амплитуде и смещению гистограммы значений элементов матрицы Trace-образов ДХС волны СВС, но с существенной поправкой на указанные области выборки значений для вычисления соответствующих статистических критериев.

Выводы.

1. Исследование тепловой структуры волны горения СВС методами ДХС на примере системы Ni-Al демонстрирует возможность оценки критерия термодиффузионной неустойчивости фронта в соответствии с уравнением в модели Зельдовича-Баренблатта (1).

2. Применение стандартных методов распознавания изображений в виде быстродействующего алгоритма Trace-преобразования к 2D-хронограмме межкадровой разности координат фронта горения, вычисляемым по данным высокоскоростной видеорегистрации распространения волны СВС в виде карты ДХС, демонстрирует возможность контроля устойчивости режима горения in situ.

3. По аналогии с теоремой Планшереля о свертке функций в пространственно-частотном Фурье-анализе для применения Trace-анализа в системах контроля устойчивости СВС следует накопить экспериментальную базу данных матриц Trace-образов ДХС волны горения в заведомо неустойчивых режимах и выделить соответствующие маски «полосы пропускания» в Trace-спектре.

4. Простейшие статистические критерии в виде оценки изменения средних значений распределения амплитуды гармоник (элементов) в Trace-матрице подтвердили свою эффективность и хорошую согласованность на примере экспериментальной проверки теоретического критерия Зельдовича-Баренблатта для устойчивости химической реакции горения системы Ni-Al эквимолярного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-08-01475, № 18-41-22004 и проекта № 13-01-20/28 ВНШ ЮГУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Evstigneev V.V., Miljukova I.V., Goncharov V.D. et al. Development Prospects of SHS Technologies in Altai State Technical University // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2006. Т. 15. № 1. С. 99-104.
2. Gulyaev P.Yu. Plasma spraying of protective coatings from ferromagnetic SHS-materials // International Research Journal. 2013. № 12-1 (19). P. 74 -77.
3. Song X.J., Cui H.Z., Cao L.L. et al. Microstructure and evolution of (TiB_2+Al_2O_3)/NiAl composites prepared by self-propagation high-temperature synthesis // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2016. Т. 26. № 7. С. 1878-1884.
4. Cui H.Z., Milyukova I.V., Gulyaev I.P. et al. Temperature measurements for Ni-Al and Ti-Al phase control in SHS Synthesis and plasma spray processes// High Temperatures - High Pressures. 2015. Т. 44. № 2. С. 83-92.
5. Boronenko M.P., Seregin A.E., Milyukova I.V. et al. Phase formation time evaluation in NiAl combustion systems by the thermal fields visualization method // Scientific Visualization. 2015. Т. 7. № 5. С. 102-108.
6. Boronenko M.P., Seregin A.E., Bebiya A.G. et al. Increasing accuracy of high temperature and speed processes micropyrometry // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 93. № 1. С. 012021.
7. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени // ПМТФ. 1962. № 4. С. 21-26.
8. Гуляев П.Ю., Иордан В.И., Мулярец В.В. Trace-анализ дифференциальной хроноскопии волны горения СВС при высокоскоростной телевизионной регистрации // Доклады ТУСУР. – 2018. – Т. 21, № 1. – С. 62–66.
9. Gulyaev P., Jordan V. Trace-Analysis of Images of the Differential Chronogram of the Combustion Wave for Recognition of Transitional Modes of SHS // CEUR Workshop Proceedings: Optoelectronic equipment and devices in systems of pattern recognition, image and symbol information processing. Recognition - 2017. Т. 1940. С. 37-44.
10. Gulyaev I., Dolmatov A., Jordan V. et al. Trace-transform invariants of tracks of high-velocity jets from the surface of tungsten droplets in the plasma flow // Journal of Physics: Conference Series. 2017. Т. 830. № 1. С. 012151.

ДИФРАКЦИЯ В ГЕОМЕТРИИ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ НА КУРЧАТОВСКОМ ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

BACK SCATTERING DIFFRACTION ON KURCHATOV SYNCHROTRON SOURCE

Гурьева П.В.
Guryeva P.V.
Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», poli.b3@gmail.com

Знание о структуре кристаллических материалов является определяющим для улучшения характеристик существующих, а также создания новых материалов с выраженным пьезоэффектом. На данный момент наиболее полную структурную информацию дают рентгенодифракционные методы, позволяющие изучать атомное строение кристаллов, включая влияние температурных, механических, электромагнитных воздействий

на исследуемые объекты. Однако поскольку они вызывают слабые смещения атомов в кристаллической решетке по сравнению с разрешением современных лабораторных рентгеновских установок, то возникает потребность в более мощных источниках, таких как источники синхротронного излучения, которые на десятки порядков превосходят лабораторные источники и позволяют регистрировать с высокой точностью малые изменения в атомном строении кристаллов.

Одним из методов структурной диагностики является дифракция в геометрии обратного рассеяния [1,2]. Использование источника синхротронного излучения при ее реализации дает возможность в широком диапазоне с высокой точностью настраивать энергию излучения и, в свою очередь, максимально приблизиться к углам, близким к 180°, при которых резко возрастает чувствительность дифракционной картины к малым изменениям межатомных расстояний.

На станции EXAFS-D Курчатовского источника синхротронного излучения [3] была реализована схема дифракции в геометрии обратного рассеяния (рис. 1) и проведены расчеты для монокристалла лангасита, который обладает пьезоэлектрическими свойствами.

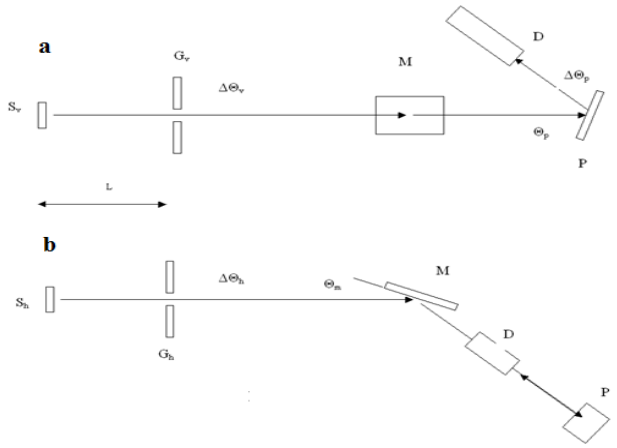


Рис. 1 Схема обратной дифракции на канале 6.2 Курчатовского синхротронного источника. 1 (a) дан вид сбоку, 1 (b) – вид сверху.

Здесь плоскости дисперсии монохроматора и пьезокристалла перпендикулярны друг другу. Индексы v, h относятся к вертикальному и горизонтальному размерам:

S_v, S_h - размеры источника излучения,

G_v, G_h – размеры щели перед монохроматором,

$\Delta\Theta_v, \Delta\Theta_h$ – расходимость пучка фотонов,

M – монокристалл монохроматора; индекс m относится к монохроматору

P – монокристалл пьезоэлектрика; индекс p относится к пьезоэлектрику

$\Delta\Theta_{vp}$ – вертикальная расходимость пучка, дифрагировавшего на пьезокристалле,

L – расстояние от источника до щели,

D – детектор.

Были измерены кривые дифракционного отражения кремния и лангасита в существующей схеме, рис. 1 при энергии 15 кэВ и размере пучка 200× 200 мкм.

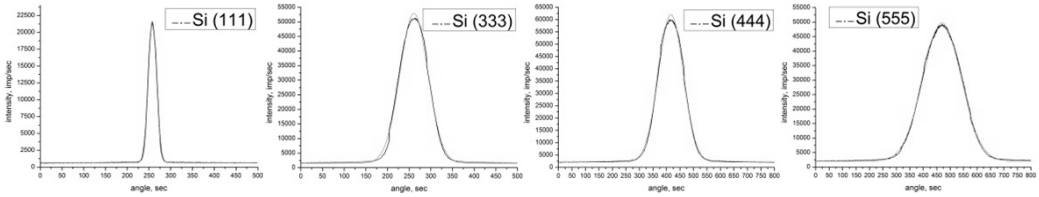


Рис. 2 Кривые дифракционного отражения кремния

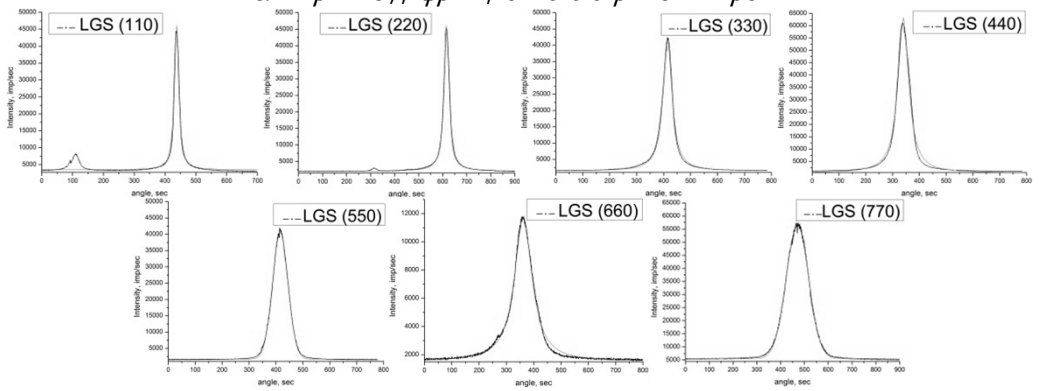


Рис. 3 Кривые дифракционного отражения лангасита.

Экспериментально измеренные ширины КДО четырех порядков отражения монокристалла кремния и шести порядков отражения монокристалла лангасита хорошо согласуются с расчетами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. А. Н. Артемьев, А. Д. Беляев, Н. А. Артемьев и др., Дифракция Дебая–Шеррера в геометрии «обратного» рассеяния на Курчатовском источнике СИ. Часть I. Оценки особенностей метода//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, № 10, с. 3–7.
2. А. Н. Артемьев, А. Д. Беляев, Н. А. Артемьев и др., Дифракция Дебая–Шеррера в геометрии обратного рассеяния на Курчатовском источнике СИ. Часть II. Аппаратура, экспериментальные результаты, обработка//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2014, № 4, с. 76–82. http://www.nrcki.ru/

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

APPLICATION OF ATOMIC-ABSORPTION SPECTROSCOPY FOR STUDUING THE DISSOLUTION PROCESS OF ACRYLAMIDE COPOLYMERS IN WATER-SALT MEDIA

Давлюд Д.Н., Воробьева Е.В.
Davliud D.N., Vorobiova E. V.
Беларусь, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук, e-mail:davlud.d@tut.by

Полиакриламид и сополимеры акриламида относятся к наиболее эффективным и широко применяемым реагентам для очистки сточных вод, флокуляции и обезвоживания осадков различной природы [1, 2] и обычно используются в виде водных растворов. Солевые растворы сополимеров целесообразно применять в качестве флокулянтов солевых дисперсий, однако вопросы растворения полимеров в солевых средах мало изучены, что обусловлено, главным образом, ограничением методов исследования солевых растворов.

В данной работе использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа перераспределения катионов натрия и калия в жидкой фазе в процессе растворения анионных сополимеров акриламида с акриловой кислотой (СА), содержащих 20 ($СА_{20}$) и 40 ($СА_{40}$) мольных процентов ионогенного компонента, с молекулярной массой $1{,}4 \cdot 10^7$ D. Для растворения полимеров использовали водные растворы

хлоридов калия (KCl) и натрия (NaCl) с концентрацией соли 3,4 моль/л. Начальная стадия растворения полимеров – набухание – сопровождалась образованием гелеобразной фракции. Через определенные промежутки времени раствор полимера отделяли от геля и анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA 300 (AnalytikJena) на содержание катионов калия и натрия. Целью данной работы являлось исследование распределения катионов между жидкой фазой и гелем в процессе растворения сополимеров в солевой среде.

После растворения в течение 30 мин в гелевой фазе содержится около 20% нерастворенного сополимера, поэтому на начальной стадии процесса растворения концентрация катионов солей в растворе ниже. По мере растворения полимера и распределения макромолекул в солевом растворе значения концентрации катионов в гелевой фракции и в растворе выравниваются. В системе с NaCl это происходит в течение 180 и 120 минут, в системе с KCl – 120 и 90 минут для CA_{20} и CA_{40}, соответственно (таблица).

Более высокая концентрация катионов в гелевой фазе на первых этапах растворения акриламидных сополимеров в солевых растворах свидетельствует о специфическом взаимодействии катионов и макроиона, которое способствует растворению полимера: известно [3], что увеличение концентрации низкомолекулярного электролита приводит к возрастанию степени набухания сшитого акриламидного сополимера.

Таким образом, можно условно выделить три зоны распределения катионов калия и натрия: макромолекулярный клубок с конденсированными противоионами, диффузный слой – зона повышенной концентрации противоионов вокруг клубка и зона равномерного распределения катионов в растворе.

Таблица 1. Распределение катионов солей при растворении анионных (со)полимеров акриламида в солевых растворах хлоридов натрия и калия (3,4 моль/л)

Время растворения, мин.	*Содержание катионов, г/л*			
	Натрий (растворение в NaCl)		*Калий (растворение в KCl)*	
	гель	*раствор*	*гель*	*раствор*
CA_{20}				
30	*124,7*	*74,5*	*164,8*	*131,2*
45	*120,3*	*76,1*	*156,1*	*131,8*
60	*114,8*	*76,6*	*147,9*	*132,1*
90	*108,3*	*77,3*	*141,9*	*132,3*
120	*90,6*	*77,7*	*133,1*	*133,1*
180	*78,4*	*78,4*	*133,1*	*133,1*
240	*78,4*	*78,4*	*133,1*	*133,1*
CA_{40}				
30	*119,1*	*76,1*	*159,7*	*131,7*
45	*107,2*	*77,1*	*154,7*	*131,9*
60	*105,9*	*77,3*	*135,1*	*132,6*
90	*103,5*	*77,5*	*133,1*	*133,1*
120	*78,4*	*77,9*	*133,1*	*133,1*
180	*78,4*	*78,4*	*133,1*	*133,1*
240	*78,4*	*78,4*	*133,1*	*133,1*

В процессе растворения анионных сополимеров акриламида в солевых растворах хлоридов натрия и калия на стадии набухания катионы преимущественно распределяются в фазе геля полимера, что может быть обусловлено взаимодействием анионных групп полимера с катионами. На стадии набухания растворение полимеров происходит, по-видимому, в основном, с участием воды гидратных оболочек катионов. При растворении полимера и переходе макромолекул в раствор разница между содержанием катионов калия и натрия в растворе и в гелевой фазе уменьшается.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Куренков, В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В.Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. - № 7. – С. 57–63.
2. Owen, A. T. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions / A. T. Owen, P. D. Fawell, J. D. Swift // International Journal of Mineral Processing. – 2007. – Vol. 84. – P. 3–14.
3. Hooper, H. H. Swelling equilibria for positively ionized polyacrylamide hydrogels / H. H. Hooper, John P. Baker, Harvey W. Blanch, John M. Prausnitz // Macromolecules. – 1990. – Vol. 23. – P. 1096–1104.

ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ И РАЗРУШЕНИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ МАЛЫХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

HEAT RELEASE DURING DEFORMATION AND FRACTURE OF METALS AT LOW DEFORMATION RATES

Даценко Л.И.[1], Зимин Б.А.[1], Судьенков Ю.В.[2]

Datsenko L.I., Zimin B.A., Sud'enkov U.V.

[1] Россия, Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, mila.datsenko@inbox.ru

[2] Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, y.sudenkov@yandex.ru

В работе приведены результаты экспериментальных исследований процессов диссипации в ходе деформирования металлических образцов (Cu, алюминиевого сплава, Д16АМ, титана ВТ1 и стали 12Х18Н10Т) при различных скоростях деформирования.

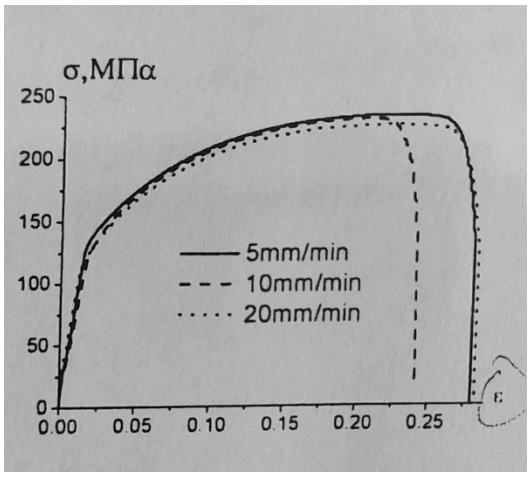
Теория пластического деформирования металлов является объектом интенсивных исследований последние десятилетия. Деформирование и разрушение металлов сопровождается преобразованием механической работы в другие виды энергии – тепловую, электромагнитную, акустическую [1-6].

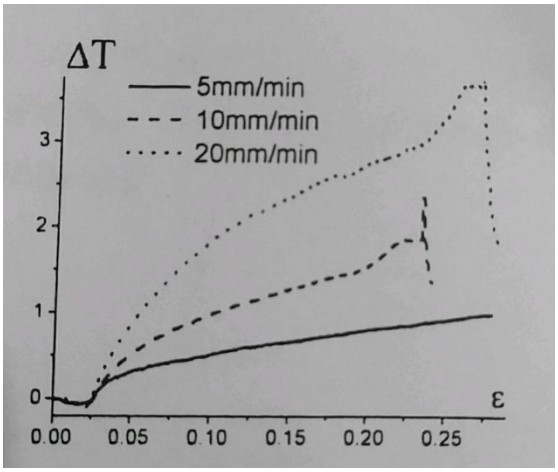
При описании пластического течения и деформационного упрочнения обычно используют понятие энергетического баланса пластической деформации, рассматривая такие её компоненты, как выделяющееся тепло, латентная (скрытая) энергия, суммарный вклад которых по отношению к величине работы, затраченной на деформирование, описывается некоторым коэффициентом $\beta = \frac{Q}{W}$ [3], характеризующего относительную величину латентной энергии.

Механические испытания проводились на стандартных плоских образцах из меди М1, стали 12Х18Н10Т, титана ВТ1, алюминиевого сплава Д16АМ с размерами рабочей части $50 \times 5 \times 2$ мм на универсальной машине SHIMADZU AG при трех скоростях движения активного захвата 5, 10, 20 мм/мин, что соответствовало диапазону скоростей деформации $\varepsilon \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ с$^{-1}$.

Инфракрасное излучение регистрировалось тепловизионной камерой ThermaCAM® SC 300.

На рис.1 приведены результаты экспериментов для меди М1.





а *б*

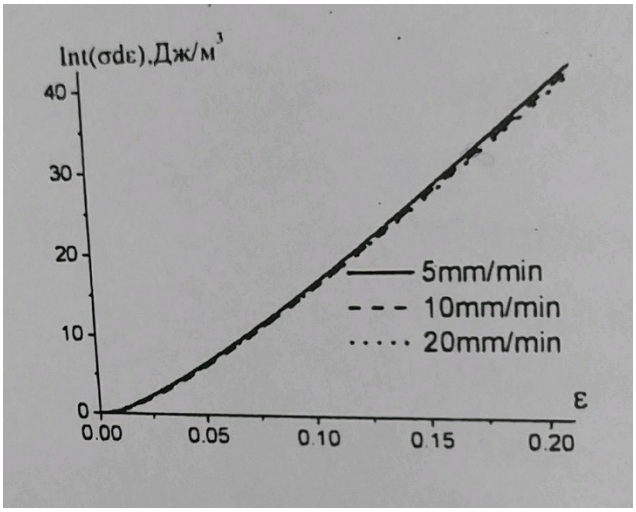
Рис.1 Результаты эксперимента для меди М1 (а – зависимость $\sigma(\varepsilon)$; *б – зависимость* $\Delta T(\varepsilon)$*).*

Зависимости изменения температур (рис. 1б) отслеживают все этапы деформирования – этап упругости, характеризуемый понижением температуры при растяжении, пластичности – рост температуры, этап разрушения, сопровождающийся скачком температуры и последующее охлаждение.

Результаты экспериментов позволили определить интегральные энергетические параметры – удельную механическую работу W; тепло Q, выделяющееся при растяжении и величину коэффициента β.

$$W = \int_{\varepsilon_e}^{\varepsilon_p} \sigma d\varepsilon \, , Q = \int_{\varepsilon_e}^{\varepsilon_p} \rho c \Delta T d\varepsilon \, , \;\; \beta = \frac{Q}{W}$$

На рис.2 приведены зависимости W и Q от деформации, а на рис.3 представлены зависимости коэффициента $\beta(\varepsilon)$ для трех скоростей деформации.



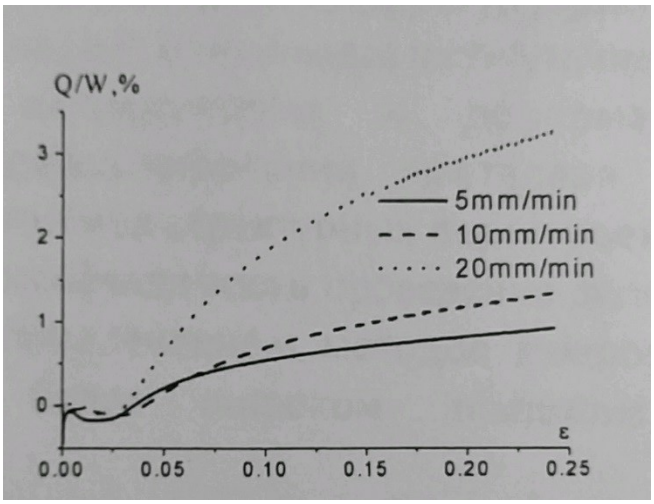


Рис.2 Результаты обработки эксперимента для меди М1 (а – зависимость механической работы $W(\varepsilon)$; *б – зависимость тепловой энергии* $Q(\varepsilon)$ *от деформации).*

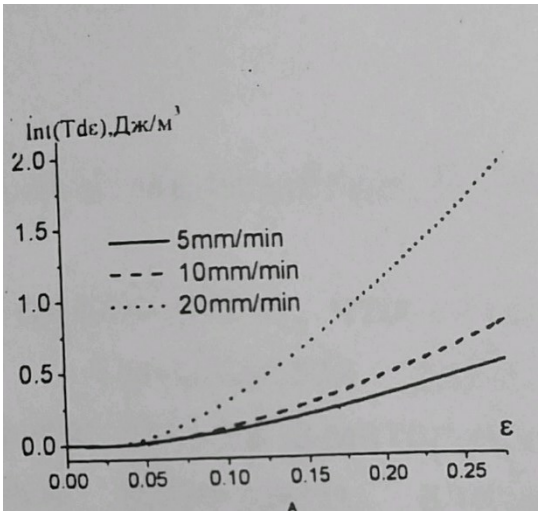


Рис.3 Зависимость коэффициента тепловыделения меди М1 для трех скоростей деформации.

Как видно из представленных результатов коэффициент β значительно увеличивается с ростом скорости деформирования, при практически отсутствующей зависимости диаграммы $\sigma(\varepsilon)$ от скорости деформирования. То есть, скорости деформации в первую очередь влияют на термодинамику процесса пластического течения.

Качественно такой же характер процесса тепловыделения наблюдался во всех исследованных металлах.

Как известно, при пластической деформации часть затрачиваемой на неупругую деформацию работы превращается в тепло. Другая ее часть, называемая латентной энергией («скрытая энергия») (L), определяемая законом сохранения энергии (L = W - Q) расходуется на структурные изменения в материалах (искажения решетки, возникновения вакансий и т.д.).

То есть, эксперименты показывают, что с увеличением скорости деформирования уменьшается доля энергии, идущая на структурные преобразования в материалах.

По – видимому, основным фактором, влияющим на термодинамику деформирования, следует признать инерционность процессов структурных преобразований в процессе деформирования, в частности скорости образования и эволюции дислокационных структур.

Этот вывод говорит о необходимости уточнения законов связи между напряжениями и деформациям при пластическом деформировании металлов с учетом физических механизмов структурных перестроек. Что в свою очередь диктует необходимость проведения дополнительных исследований с привлечением методов микроструктурного анализа и в более широком диапазоне скоростей деформаций.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Абрамова К.Б., Пахомов А.Б., Перегуд Б.П., Щербаков И.П., Инфракрасное излучение, возникающее при деформации и разрушении металлов // ЖТФ, 1988, т.58. в.4. с.321-817.
2. Абрамова К.Б, Перегуд Б.П., Щербаков И.П., Исследования механолюминесценции металлов при квазистатическом нагружении // ЖТФ, 1990, т.60. №8. с.80-85.
3. Зимин Б.А., Темнов О.В., Термография процесса распространения шейки в полипропилене // Вестник ЛГУ. Серия мат., мех., астр. №1, 1991.
4. Плехов О.А., Наймарк О.Б., Saintier N., Palin-Luc., Упругопластический переход в железе: структурные и термодинамические особенности // ЖТФ, 2009, т.79. №8. с. 56-61.
5. Taylor G.I., Qunnney H., The latent energy remaining in a metal after cold working // Proceedings of the Royal Society A, London, 1934, Vol.143. pp.307-326.
6. Rosakis P., Rosakis A.J., Ravichandran G., Hodowany J. / A Thermodynamik Internal Variable Model for the Partition of Plastic Work into Heat and Stored Energy in Metals // Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2000. Vol. 48. pp.581-607.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА В АНАЛИЗЕ ФИЛЬТРАЦИОННО-ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

CHARACTERIZATION OF PORE SPACE INTERNAL STRUCTURE IN ANALYSIS OF FILTRATION-VOLUMETRIC PARAMETERS OF TWO-LAYER METAL-CERAMIC MEMBRANES

Дмитриева Т.Г., Рыжов А.П., Юдинцева Т.И., Рашковский А.Ю.
Dmitriena T.G., Ryzhov A.P., Yudintseva T.I., Rashkovskiy A.Yu.
Россия, ООО «Системы для микроскопии и анализа», yudintseva@microscop.ru

Поровое пространство дисперсных систем является важным объектом исследования в различных областях знаний. С микростроением мембран связаны, в частности, задачи распределения и фильтрации в них неоднородных жидкостей, а также вопросы оценки остаточной водонасыщенности и корреляции зависимостей между параметрами их физических свойств.

Для проведения исследований структуры и морфологии объема образцов была применена методика «Slice&View». Она заключается в получении на двулучевом сканирующем электронном микроскопе FEI Helios Nanolab 660 серии последовательных изображений поперечного сечения образца после удаления ионным пучком тонкого слоя материала. Реконструкция набора таких изображений позволяет провести трехмерную визуализацию микрообъема образца с высоким разрешением (до 20x5x5 нм/воксель).

Реконструкция объема по данным ФИП/РЭМ, создание моделей распределения структурных компонентов и проведения расчетов параметров строения порового пространства и ФЕС проводили с помощью в программного комплекса FEI PerGeos.

В результате обработки были измерены следующие характеристики пустотного пространства пористой мембраны:

коэффициент пористости, в том числе общей, сквозной и закрытой, об. %

коэффициент проницаемости по жидкости, Дарси

распределение элементов пустотного пространства по форме и размеру в объеме.

В рамках представленной работы были исследованы образцы двухслойных металлокерамических мембран нержавеющая сталь-керамика TiO_2 (МКМ), предназначенных для очистки расплавленных металлов, кислот и биопродуктов.

В результате проведения исследований были получены наборы, состоящие из 200 мирофотографий объемной структуры образца в области интереса с шагом 100 нм по глубине (см. рисунок 1, 2).

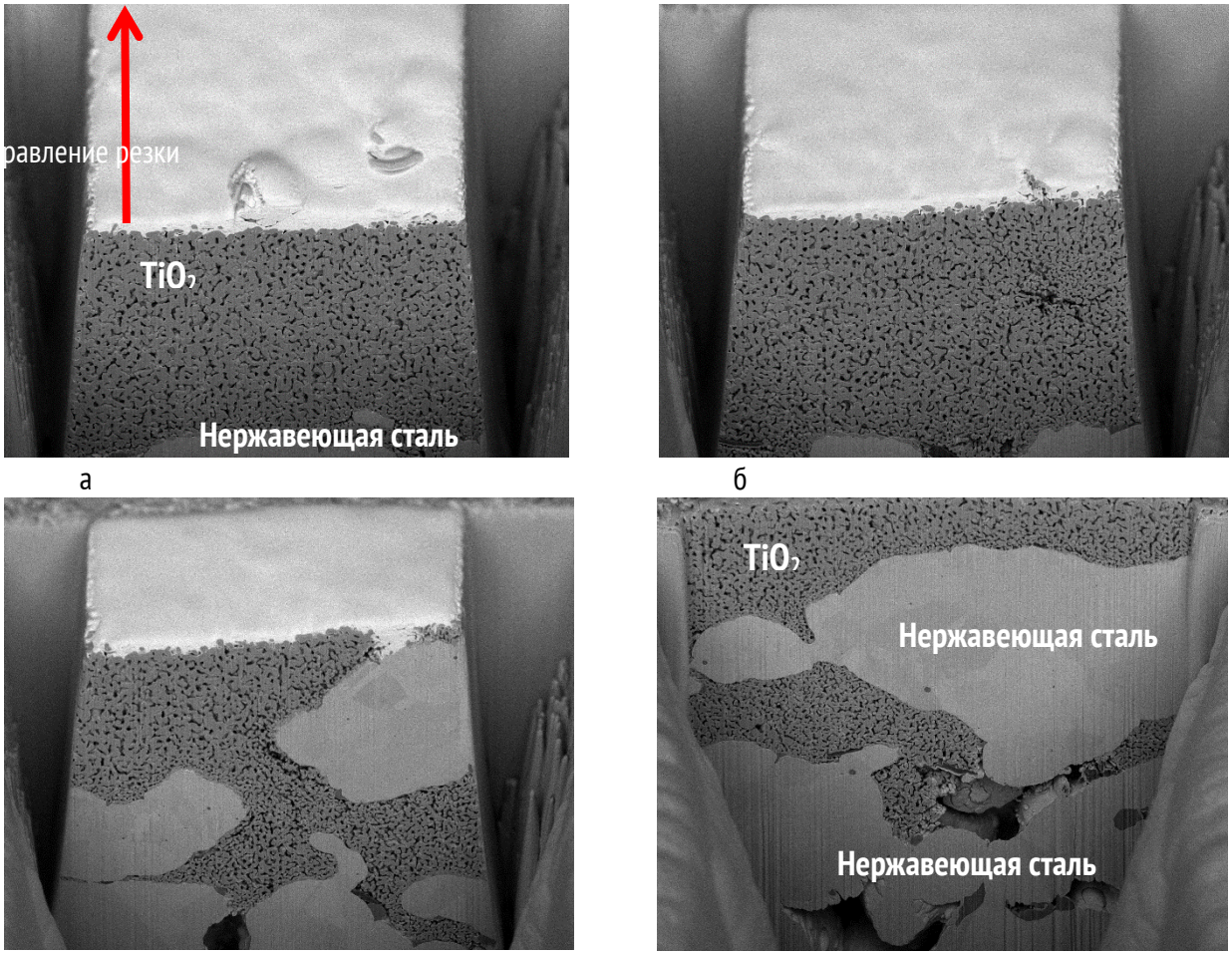


Рис. 1 Пример визуализации последовательных поперечных срезов методом «Slice&View»: а – начальный срез, б— срез на глубине 5 мкм, в – срез на глубине 10 мкм, г – срез на глубине 20 мкм.

Определены фильтрационные свойства (связность пор, коэффициент проницаемости, пористость) двухслойных металлокерамических мембран. Также были получены данные о количестве пор, их факторе формы, размере.

Коэффициент общей пористости составил 17 %, коэффициент связанной пористости — 16,8 %, коэффициент закрытой пористости — 0,2 %.

Выявлены структурные особенности двухслойных металлокерамических мембран, которые могут оказывать существенное влияние на их механическую и термическую прочность.

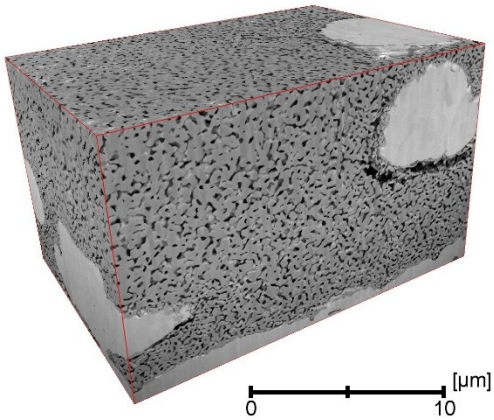


Рис. 2 Пример микроструктуры объема пористой мембраны из TiO_2 на поверхности нержавеющий стали.

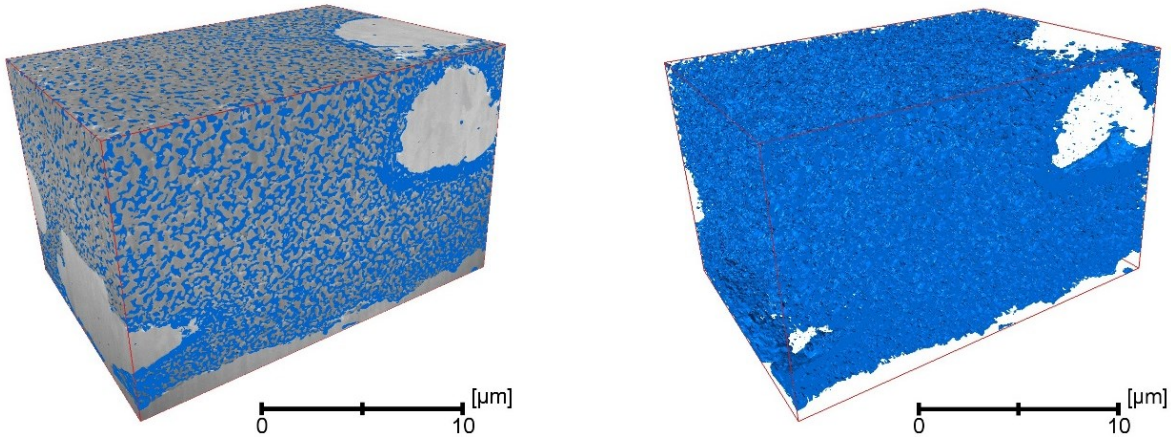


Рис. 3 Пример распределения пор в структуре объема мембраны (слева) и 3D модели сегментированного пустотного пространства, построенная по данным ФИП/РЭМ.

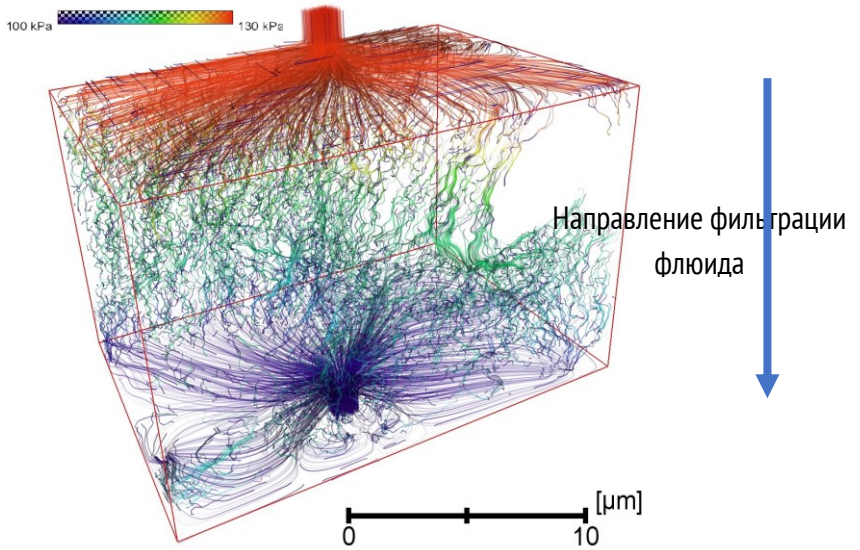


Рис. 4 Пример распределения давления жидкости по микроструктуре объема мембранного фильтра.

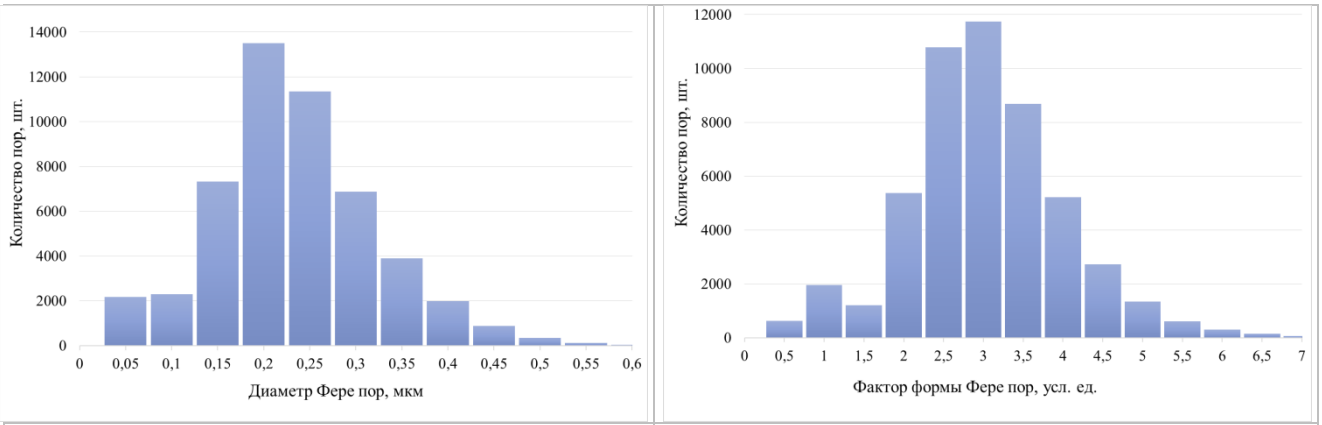


Рис. 5 Пример гистограмм распределения пор по размеру (слева) и фактору формы (справа) в структуре объема мембраны.

Данный метод позволяет визуализировать закрытую пористость, связанную пористость и кривизну порового пространства в объеме образца. Наличие большой статистики (производился обсчет порядка 50000 пор) позволяет говорить о истинном значении характеристик, а не о усредненном, что является крайне важным при изучении как различных видов мембран, так и новых материалов с уникальной структурой и свойствами, обусловленными распределением наноструктурных компонент в объеме.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ГЕНЕРАТОРОВ ПЛАЗМЫ
INVESTGATION OF MATERIALS FOR PLASMA GENERATOR ELECTRODES MANUFACTURING

Дудник Ю.Д.[1], к.т.н. Кузнецов В.Е.[1], д.т.н. Сафронов А.А.[1,2], Ширяев В.Н.[1],
Васильева О.Б.[1]
Dudnik Yu.D., Ph.D. Kuznetsov V.E., Ph.D. Safronov A.A., Shiryaev V.E., Vasilieva O.B.
[1] Россия, ФГБУН Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, julia_dudnik-s@mail.ru
[2] Россия, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», julia_dudnik-s@mail.ru

Аннотация

В работе проведено исследование различных материалов, которые использовались для изготовления электродов в генераторах низкотемпературной плазмы. Представлена конструкция генератора плазмы и электродов стержневого типа. Показаны сравнительные результаты проведенных исследований различных материалов, среди которых: медь, композиционный псевдосплав Fe-Cu и др. Целью экспериментов являлось определение удельной эрозии материала и, продолжительности работы той или иной конструкции.

Abstract

The paper deals with the investigation of various materials used for manufacturing of electrodes for low-temperature plasma generators. The design of a plasma generator and rod-type electrodes is presented. Comparative results of studies of various materials are shown, among which are: copper, Fe-Cu composite pseudo alloy, etc. The purpose of the experiments was to determine the specific erosion of the material and lifetime of one or another design.

В настоящее время широкое применение в современной металлургии, в частности таких процессах как выплавка и рафинирование сталей и сплавов, находят генераторы плазмы. Их использование в

металлургических процессах позволяет значительно уменьшить загрязнение металла нежелательными примесями, эффективно обеспечивать нужную для каждого конкретного процесса среду.

Низкотемпературная плазма может использоваться в процессах сфероидализации частиц, напыление поверхности металлов, плазменной резки и сварки металлов. Нельзя не отметить тенденцию использования ее для модификации поверхности полимерных материалов, для защиты промышленных материалов от биоповреждений и биокоррозии, дезинфекции пищевых продуктов и продовольственного сырья, очистке систем водоподачи от патогенов и токсикантов, а также, для организации процессов промышленного получения наноматериалов [1-3].

С точки зрения промышленного использования надежность конструкции генератора плазмы, приобретает важное значение. При этом, основным элементом определяющим ее будут являться электроды. Электродные блоки генераторов плазмы могут быть стержневыми, тороидальными, кольцевыми, трубчатыми, причем, сам электродный блок, в некоторых случаях, одновременно является и электродуговой камерой.

На рисунке 1 представлена конструкция генератора плазмы переменного тока со стержневыми электродами. Он состоит из корпуса, электродов и выходного сопла. Корпус выполнен из нержавеющей стали. В нем расположены два сходящихся цилиндрических канала, оканчивающихся коническим выходным соплом. В каждом канале имеются тангенциальные отверстия для подачи газа. Стержневой электрод выполнен в виде тела вращения и имеет общую ось с каналом, в котором устанавливается. Электрод состоит из изолятора и съемного конусного наконечника и изолируется от корпуса керамической вставкой, которая рассчитана на максимальное напряжение 17 кВ при температуре конструкции электрода ~200°С [4, 5], что позволяет работать без водяного охлаждения. Наконечник электрода из сплава медь–железо [6] в определенной пропорции изготовлен методом порошковой металлургии. К корпусу плазмотрона крепится выходное сопло, которое может быть керамическим или металлическим.

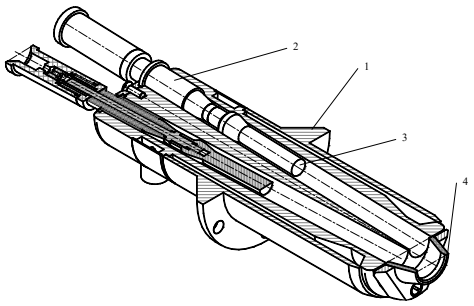


Рис .1 Генератор плазмы переменного тока:
1-корпус, 2-электрод, 3-наконечник электрода, 4-выходное сопло.

Несмотря на простоту конструкции плазмотрона, создание электродов и выбор материала для их изготовления сталкивается со значительными трудностями. Электроды подвергаются значительным циклическим тепловым нагрузкам в ходе эксплуатации, что, в конце концов, приводит к их разрушению и выходу из строя генератора плазмы. В качестве материала электродов, традиционно используются медь, а в случае работы на неокислительных средах графит, вольфрам, а также его соединения с редкоземельными металлами и их окислами (La, Th, Yt - лантан, торий, иттрий).

Для того чтобы увеличить время работы электродов, была создана конструкция стержневого электрода, которая эскизно представлена на рисунке 2. Для определения размера вставки 1 были проведены предварительные эксперименты на медных электродах при подаче плазмообразующего газа (воздуха) обеспечивающего стабильную и устойчивую работу плазмотрона. В процессе работы на торцевой поверхности электрода образовывалась лунка. Диаметр этой лунки был принят в качестве размера диаметра электродной вставки.

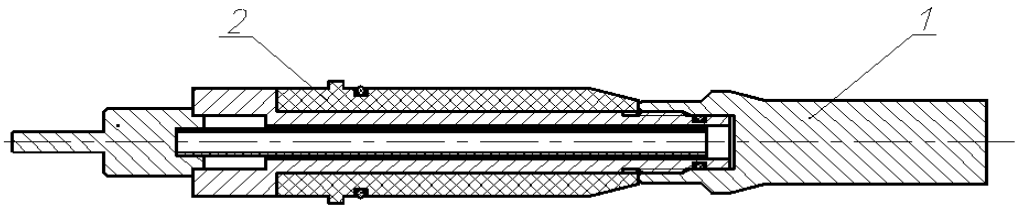


Рис. 2 Конструкция стержневого электрода: 1 – наконечник (электродная вставка), 2 – канал охлаждения.

В таблице 1 представлены данные удельной электрической эрозии различных электродных материалов, рабочий газ – воздух, рабочий ток – до 10А.

Таблица 1. Удельная электрическая эрозия различных электродных материалов

Материал	*Ток, А*	*Величина удельной эрозии, г/Кл*
Медь	*2.8*	$5.8x10^{-4}$
Сталь	*2.6*	$7.1x10^{-6}$
	4.4	$7.1x10^{-6}$
	7.7	$15.7x10^{-6}$
70%Cu+30%Fe	*7.0*	$4.0x10^{-6}$
70%Cu+30%Fe	*7.2*	$7.4x10^{-6}$
69,75%Cu+30%Fe+0,1%Y_2O_3	*9.2*	$6.0x10^{-6}$

Из результатов, представленных в таблице, следует, что образцы из стали продемонстрировали достаточно хорошие эрозионные свойства, хотя и уступающие материалам состава железо – медь.

Также были опробованы каркасные карбидные композиционные материалы содержащие медь. Каркасная структура (два взаимопроникающих каркаса - карбидный и металлический) и уникальный комплекс свойств: физико-механических, теплофизических, электрофизических с достаточно высокой вероятностью позволяют предположить хорошую эрозионную стойкость этих материалов в электрической дуге на воздухе. Тугоплавкий, стойкий к окислению карбидный каркас удерживает в порах медь при температурах выше точки плавления последней, сохраняя, таким образом, работоспособность материала.

Был поставлен ряд экспериментов, в результате которых были определены эрозионные свойства различных электродных материалов [7-10], результаты которых позволили обеспечить непрерывный ресурс работы стержневых неохлаждаемых электродов не менее 100 часов табл. 2.

Таблица 2. Удельная электрическая эрозия различных электродных материалов.

Материал	*Время, ч*	*$I_д$, А*	*$U_д$,В*	*Величина удельной эрозии, г/Кл*
Металокерамика (карбид хрома+медь)	*100*	*2.2*	*1550*	$4.42\,10^{-6}$
Металокерамика (карбид хрома+медь)	*60*	*4.8*	*1150*	$7.43\,10^{-6}$

Анализ механизма работы материалов электродов в условиях повышенной температуры показывает, что ресурс работы может быть увеличен за счет введения определенных добавок (железо, тугоплавкие соединения, оксиды типа Y_2O_3), снижающих интенсивность испарения меди в процессе создания плазмы. Однако, введение тугоплавких добавок имеет свои недостатки, в частности приводит к снижению тепло- и электропроводности материалов и следовательно, не дает возможности создавать установки требуемой мощности, производительности и ресурса работы. В связи с этим, было предложено создание двухслойных

(биметаллических) электродов, где один из слоев обеспечивает жаростойкость и расположен в области наибольшего нагрева со стороны электрической дуги, а другой является теплопроводным.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 16-08-01073.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Залогин Г.Н., Кислов В.В., Кнотько В.Б., Парфенов В.Н. // Докл. конф. «Нанотехнологии производству 2005», 2005.
2. Амиров Р.Х., Асиновский Э.И., Исакаев Э.Х., Киселёв В.И. // Тез. XXII Межд. конф. “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество”, 2007.
3. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кусов А.Л. // ЖТФ, 2007, том 77. №.1. С.1-7.
4. Safronov A.A., Vasileva O.B., Dudnik Yu.D., Kuznetsov V.E., Shiryaev V.N., Subbotin D.I., Pavlov A.V. // Proc. 14th High-Tech Plasma Processes (HTTP14). Munich, Germany, 2016. P. 81.
5. Kuznetsov V.E., Popov S.D., Spodobin V.A., Ovhinnikov R.V., Dudnik Ju.D., Vasilieva O.B. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 9-2. С. 17.
6. Safronov A.A., Vasilieva O.B., Dudnik Yu.D., Kuznetsov V.E., Shiryaev V.N. // Матер. Междун. конф. «Современные проблемы теплофизики и энергетики». Т. 2. М.: Изд. дом МЭИ, 2017. С. 251.
7. Kuchina J.A., Kuznetsov V.E., Subbotin D.I., Popov V.E., Serba E.O., Dudnik J.D., Litvyakova A.I., Cherepkova I.A., Surov A.V. // Journal of Physics: Conference Series, 2017, vol. 929. P. 012096.
8. Кузнецов В.Е., Субботин Д.И., Дудник Ю.Д., Киселев А.А., Сафронов А.А., Ширяев В.Н., Васильева О.Б. // В сборнике: Материалы VIII международного симпозиума "Горение и плазмохимия" и научно-технической конференции "Энергоэффективность 2015", 2015, С. 338-341.
9. Kuznetsov V.E., Popov S.D., Spodobin V.A., Ovhinnikov R.V., Dudnik Ju.D., Vasilieva O.B. // Известия высших учебных заведений, Физика, 2015,том. 58, № 9-2, С. 17-20.
10. Будин А.В., Пинчук М.Э., Кузнецов В.Е., Рутберг Ф.Г. // Письма в Журнал технической физики, 2014, том. 40, № 23, С. 49-57.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХРОМО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА G-35
EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE CHROMIUM-NICKEL ALLOY G-35

Ермишкин В.А., Михайлов Д.Л., Кулагин С.П., Минина Н.А.
Ermishkin V.A., Mikhailov D.L., Kulagin S.P., Minina N.A.
Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, minina1951@rambler.ru

Выбор структурного состояния конструкционных материалов сопряжен с поиском ответа на ряд важных вопросов. Здесь мы не будем рассматривать комплекс вопросов касающихся финансовых аспектов выбора. Выбор уже сделан. Он продиктован условиями изготовления корпуса химического реактора, работающего в расплавах хлоридов в температурном диапазоне 550 - 650^{o}C. В числе обязательных требований, которым должно удовлетворять структурное состояние никель-хромового сплава G-35, следует упомянуть: коррозионную стойкость в рабочем теле реактора и, в том числе, стойкость к коррозии под напряжением, жаропрочность в заданном диапазоне температур, достаточную жаростойкость, необходимый запас пластичности для выполнения вальцовочных операций в отсутствии нагрева, достаточный уровень технологической прочности при всех операциях по изготовлению корпуса реактора, включая свариваемость и термообработку готового изделия. С учетом того факта, что в своем большинстве свойства материала, которые должны удовлетворять перечисленным выше требованиям, являются структурно-чувствительными, особое внимание следует уделить

кинетике структурной эволюции сплава и фазовым превращениям, протекающим, в сплаве в течение всего технологического периода его изготовления и во время его производственного цикла. Свойства сплава должны изучаться с учетом динамики структурные превращений, как при изготовлении реактора, так и при его работе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Паспортные данные сплава G-35 (США) приведены в таблице 1

Таблица 1. Химический состав сплава G-35 в масс. %

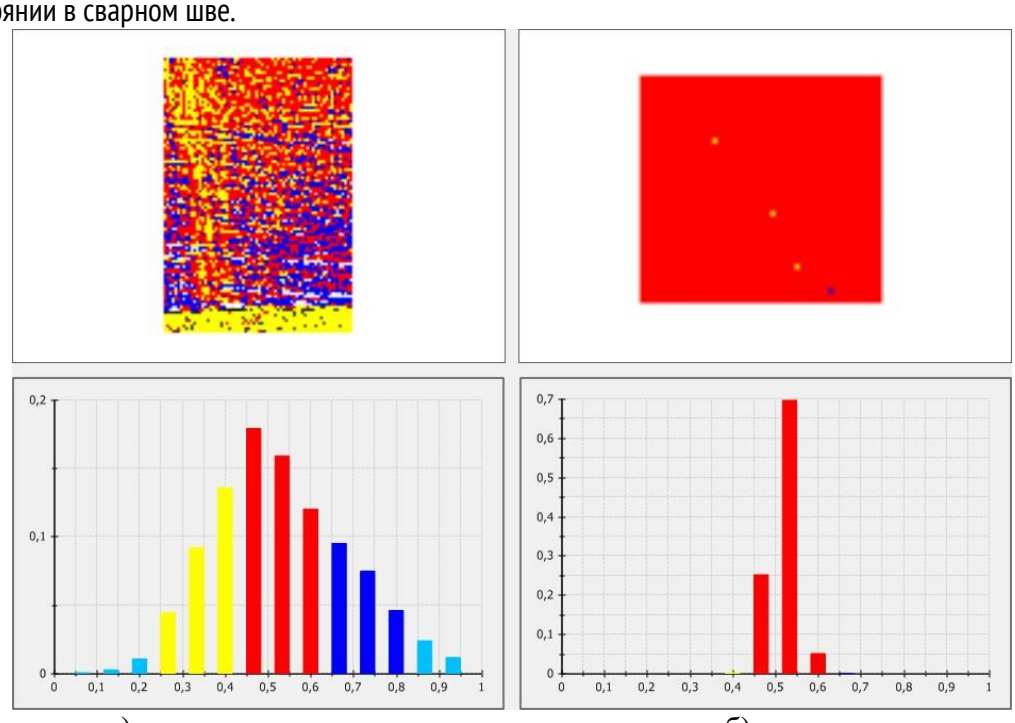
Mn	*Al*	*C*	*Cr*	*Cu*	*Co*	*Fe*
0,22-0,21	*0,22-0,18*	*0,010-0,008*	*32,90-32,95*	*0,02-0,03*	*<0,05*	*0,14-1,22*
W	*Mo*	*Ni*	*P*	*S*	*Si*	*V*
0,03	*7,98-8,06*	*57,31*	*0,003*	*<0,002*	*0,14-0,16*	*<0,01*

Предварительные оценки фазового состава никель-хромовых сплавов можно получить из диаграммы Шефлера. Ддя этого нужно найти хромовый $[Cr]_{eq}$ и никелевый $[Ni]_{eq}$. эквиваленты, вычисляющиеся по формулам [1]:

$$[Cr] = (C\ r) +2(Si)+1,5(Mo) +5(V) + 1,75(Nb) +1,5(Ti) +5,5(Al)\ масс.\% \quad (1)$$

$$[Ni]_{eq} = (Ni) + (Co) +0,5(Cu) + 0,5(Mn) + 25(N) + 30(C)\ масс.\%$$

Вычисления показали следующие результаты: $[Cr]_{eq}$ = 46,62%, $[Ni]_{eq}$ = 57,62%. Таким образом, сплав G-35, согласно диаграммы Шефлера, в равновесном состоянии должен быть однофазным твердым раствором всех элементов - стабилизаторов мартенсита в аустените, но из-за неравновесных условий кристаллизации возникают флуктуации концентрационных кластеров, которые могут иметь значительные размеры. Фотометрический анализ структурных изображений (ФАСИ) позволяет дать качественную и количественную информацию о распределении выделений вторичных фаз на поверхности наблюдения и по размерам, а также о их химическом составе. На рис. 1 показан пример такого анализа образца сплав G-35 в исходном состоянии и в литом состоянии в сварном шве.



а) б)

Рис. 1 Результаты сравнения основного металла сплава G-35 Сверху структура, выделенных фрагментов, под ними спектры яркости отражения от них видимого света: а) - с металлом сварного шва; б) – исходное состояние.

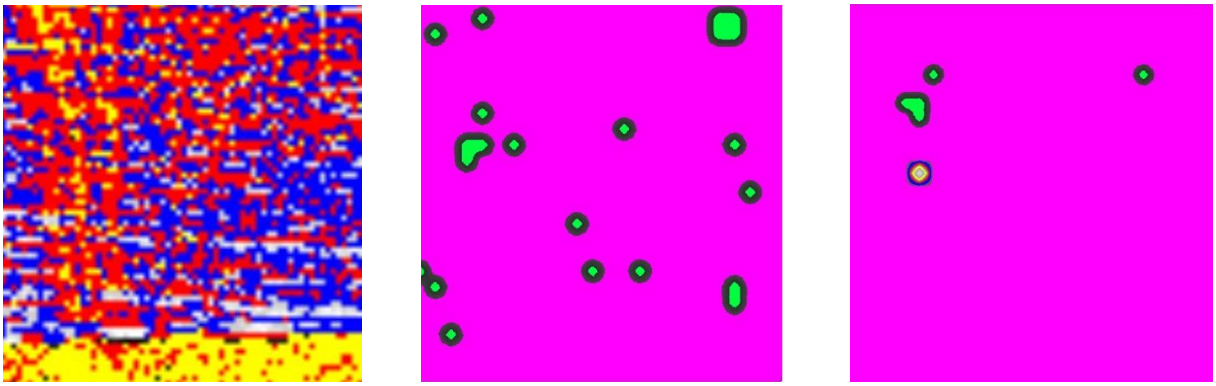
ФАСИ, разработанный в ИМЕТ РАН [1, 2], представляет собой программно-аналитический комплекс, основанный на компьютерном анализе по дифференциальной схеме сравнения спектров яркости отражения и структур фрагментов поверхности эталонного и исследуемого образцов с выводом результатов анализа в наглядной графической форме, в виде таблиц и графиков. Его физические основы и методические возможности ранее были рассмотрены в ряде публикаций [2 - 4]. Здесь мы остановимся только на особенностях применения ФАСИ применительно к изучению процессов диффузии. Оно начинается со сканирования поверхностей образцов из химических элементов, которые являются легирующими компонентами исследуемого сплава с одной стороны и фрагмента поверхности исследуемого объекта с другой стороны. Оцифрованные изображения отсканированных изображений вводятся в компьютер, в котором, прежде всего по специальной программе, входящей в ФАСИ, сравниваются спектры яркости отражения видимого света от поверхностей сравниваемых объектов. Эти спектры строятся в координатах «спектральная плотность яркости отражения – p(I) – интенсивность яркости отражения - I». Спектральная плотность определялась по формуле:

$$p(I) = \frac{n(I)}{N} \quad (1)$$

где: n(I) - количество пикселей с интенсивностью яркости – I, N - общее число пикселей, на которое разделено анализируемое изображение. По оси абсцисс откладываются значения интенсивности яркости в делениях линейной шкалы, изменяющейся от нуля, соответствующего полному поглощению падающего видимого света, до единица - полному его отражению от исследуемой поверхности. Над спектрами применяются математические операции, которые позволяют выявить характерные особенности структуры исследуемых материалов. С помощью цветного окрашивания интервалов, соответствующих спектрам эталонов, удается выделить эти особенности и затем перенести эту окраску на изображения, т. е. определить те элементы структуры, которые дают вклад в выделенные интервалы спектра. Используя в качестве эталонов легирующие элементы исследуемого сплава можно изучить их концентрации на поверхности наблюдения, которые методами стереологии переводятся в объемные концентрации. Из рисунка видно, основной металл однороден, его структурные составляющие распределены равномерно по фрагменту, тогда как из металла сварного шва выпали составляющие, окрашенные в желтый и синий свет. Ввиду того, что материал в условиях эксплуатации будет работать на изгиб, оценка его механических характеристик также проводилась при испытаниях на изгиб. Образцы в виде небольших балок с размерами 20×4×4 мм^3 нагружались по схеме трех точечного изгиба на испытательной машина типа «Инстрон-3382» со скоростью 1 мм/мин. До деформации и после нее боковые поверхности образцов фотографировались цифровой фотокамерой с последующим анализом методом ФАСИ.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

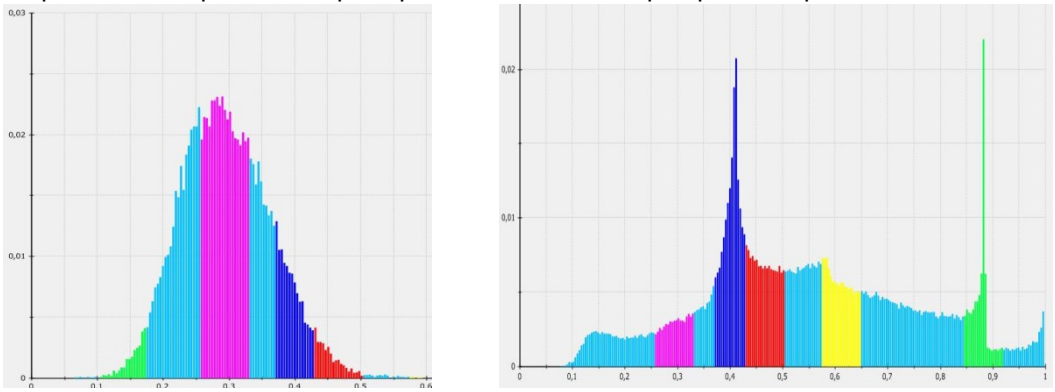
Образцы сплава исследовались в трех структурных состояниях: основной металл после холодной прокатки (образцы 8), основной деформированный (8-д), литой металл сварного шва (4-1) и металл сварного шва после отжига 800^{o}C в течение 1 часа (4-2). Для оценки распределения легирующих элементов методом ФАСИ сравнили изображения структур фрагментов сплава в трех перечисленных состояниях и спектры яркости отражения видимого света от их поверхностей с эталонами легирующих элементов исследуемого сплава. Пики на спектрах эталонов были покрыты интервалами шириной в 10 пикселей, окрашенных в присвоенные им цвета: пик на спектре хрома окрашен в малиновый цвет, никеля - в синий, молибдена - в желтый, бора в - красный. На рис. 2 приведены результаты проведенного анализа.



а) б) в)

Рис. 2 Структуры исследованных состояний сплава G-35 при 125 кратном увеличении: а) - в исходном состоянии; б) - после сварки; в) - после сварки и отжига.

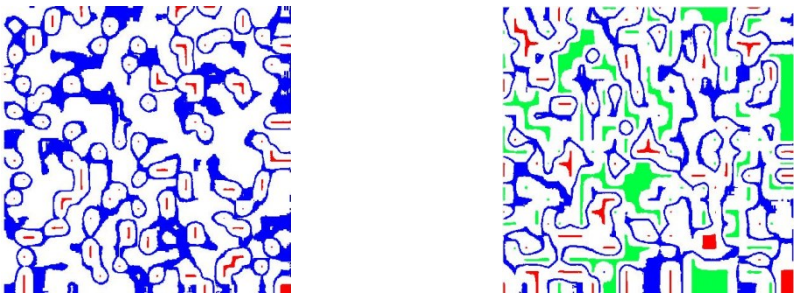
Из рисунка видно слоистое строение структуры в исходном состоянии с вытянутыми вдоль направления прокатки зернами, образующие строчки. Структура преимущественно окрашена в синий цвет, но ввиду перекрытия некоторых спектров трудно дать точную оценку концентрации легирующих элементов на поверхности фрагментов. В окраске фрагментов поверхности сварных швов как после термообработки, так и без нее, явно преобладает цвет никеля. В этом можно убедиться, взглянув на спектры яркости отражения от эталонов никеля и хрома. Следует отметить, что на ширину спектров большое влияние оказывает качество подготовки их поверхности. Чем оно лучше, тем уже спектр. Для шероховатых поверхностей характерно диффузное отражение и широкий спектр. На рис. 3 показаны спектры яркости отражения для никеля и хрома.



а) б)

Рис. 3 Спектры яркости отражения видимого света от поверхности эталонов: а) - из никеля; б) - из хрома.

Методом ФАСИ было установлено, что сплав G-35 содержит бор в количестве 0,002 масс. %. В качестве эталона был использован порошок бора. На рис. 4 показано распределение бора на исследованных фрагментах сплава. Все элементы структуры, кроме окрашенных, были погащены. Интервал спектра бора был окрашен в синий цвет.



а) б)

Рис. 4 Распределение бора в плоскости наблюдения фрагментов поверхности сплава G-35: а) - в сварном шве после термообработки; б) - в основном металле. ×970.

Из рисунка видно, что бор в обоих случаях располагается по границам зерен и в виде выделений в узловых точках зеренной сетки. В термообработанном сварном шве выделения крупнее. Внутри зерен есть мелкие выделения фазы, окрашенной в красный цвет. Этим цветом был окрашен характерный пик, который не принадлежит никакому из пиков на спектрах основных легирующих элементов сплава.

Результаты анализа механических испытаний показали, что кривые деформирования в координатах «нагрузка в кг P - стрела прогиба в мм f». хорошо описываются логарифмическими функциями вида:

$$P(f) = a\ln(f) + b \qquad (2)$$

Параметры функции (2) для образцов всех трех состояний вместе с значениями уровня достоверности (R^2) приведены в таблице №2.

Таблица 2. Параметры функции (2) для образцов все изученных состояний сплав G-35

Состояние сплава	*a*	*b*	*R^2*
Исходное (8)	*53,22*	*251,4*	*0,986*
Сварной шов (4-1)	*61,34*	*341,2*	*0,957*
Сварной шов+т/о (4-2)	*71,66*	*361,8*	*0,985*

На рис. 5 показана типичная кривая нагружения для образцов сплава G-35 (металл сварного шва).

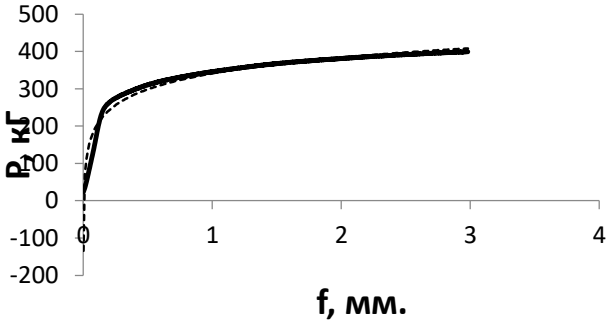


Рис. 5 Типичная кривая нагружени образца G-35 при трех точечном изгибе (сварной шов образец 4-2).

Сводная таблица 3 результатов механических испытаний приведена ниже.

Таблица 3. Результаты механических испытаний сплава G-35.

№	Размеры образцов, мм.			Механические свойства				P, мм	ρ, мм
	b, мм	h, мм	W, мм^3	σ_{o2}, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	φ, %		
8-1д	3,56	3,78	8,477784	253,38	520,65	26,7	25,92	6,00	0,00112
8-2д	3,53	3,79	8,450879	244,36	477,75	24,5	27,17	7,20	0,00113
8-3д	3,47	3,72	8,003208	240,21	434,85	24,4	28,02	7,10	0,00115
8-4д	3,57	3,72	8,233848	285,42	391,95	20,1	23,76	3,43	0,00112
8-1	3,12	3,74	7,273552	292,03	657,15	33,7	27,87	4,63	0,00128
4-1	3,08	3,80	7,412533	279,28	649,35	33,3	28,90	4,62	0,00130
4-2	3,50	3,77	8,290858	320,77	639,60	32,8	29,78	5,33	0,00114

ВЫВОДЫ:

1. Проведено предварительное исследование структуры и механических свойств сплава G-35 с целью выбора методов их исследования.

2. Методом ФАСИ установлено, что металл сварного шва находится в аустенитном состоянии.

3. Установлено легирование сплава бором, не указанное в паспорте сплава.

4. Установлен класс функций, описывающий кривые нагружения при трех точечном изгибе образцов.

Работа выполнена по государственному заданию №007-00129-18-00 и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-00098а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Los Aceros Inoxidable, 1989, P. 19
2. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Информационные технологии фотометрического анализа усталостного повреждаемости материалов. Информационные технологии» 2007. №11, С. 65-70.
3. Ермишкин В.А., Мурат Д.П., Подбельский В.В. Система фотометрического анализа структурных изображений и ее применение для исследования материалов в условиях усталости. Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2008. №10 С. 38-44
4. Ермишкин В.А., Минина Н.А., Федотова Н.Л. «Способ фотометрической диагностики фазовых превращений в твердых телах по данным анализа спектров яркости отражения света от их поверхности», Патент №2387978, 2010. Бюл. №12.

НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ ДВИЖИТЕЛЯ ДЛЯ ЛОДКИ-АМФИБИИ С МЕХАНИЗМАМИ П.Л.ЧЕБЫШЕВА
NEW DESIGN OF THE PROPULSOR FOR THE AMPHIBIOUS BOAT WITH THE P.L.CHEBYSHEV MECHANISMS

Жукова В.С.
Zhukova V.S.
Россия, МБОУ «Гимназия №5» города Королёва Московской области, viktoriajukova1@yandex.ru

Создание принципиального нового движителя для специального транспорта следует из нерешённой технической проблемы. До сих пор люди не могут надёжно и эффективно передвигаться по труднодоступным районам и малопроходимым местностям: мелководью, болотам, шуге, подводным ледникам, мелководному шельфу с многочисленными отмелями. Даже передвижение по мелководным рекам связано с большими опасностями для традиционных кораблей, с ограничениями сроков навигации, обследованием русел рек и расстановкой многочисленных навигационных знаков. Организационно-технические мероприятия для безопасного движения по рекам вполне можно провести в освоенной и населённой местности, например, в центральной части России. Но сейчас промышленные предприятия всё дальше продвигаются на север, даже в заполярные районы. Природа северных территорий совершенно другая по сравнению с привычной нам

средней полосой России. Устья больших рек, впадающих в Северный ледовитый океан, очень разветвлены, образуют многочисленные рукава и заболоченные территории. Очень большие площади периодически затапливаются реками в период полноводья. Это относится не только к северным районам, но и ко многим областям России. Достаточно вспомнить Дальний Восток, Приморье, Новгородскую область, Республику Нарьян-Мар, Республику Коми, Ставрополь, Оренбург – всё это примеры из сообщений Агентства ТАСС. Эти примеры всем известны, потому что касались судеб многих людей, затронули интересы множества социальных слоёв населения России, потребовали вмешательства государства для хотя бы частичной компенсации убытков для предотвращения недовольства региональными и федеральными органами власти. Но что тогда говорить о районах, в которых плотность населения очень низкая? Конечно, никто в прессе не заметит нужд одного человека, домик которого затопила, например, разлившаяся Обь в своём устье. Не заметит до тех пор, пока не начнётся промышленное освоение этого района, пока не последуют многомиллиардные инвестиции в этот район, пока не появятся предприятия, пусть даже сначала добывающей и сырьевой отраслей. После инвестиций труднодоступные районы становятся привлекательными для дальнейшего вложения средств и ускоренного социального и промышленного развития. Но тогда сразу же появляется, и уже давно появилась, социально-техническая проблема транспортного обеспечения населения и промышленности. Обычные вездеходы перестают работать при разливах рек, моторные лодки садятся на мель, автомобили вязнут в болотах, снегоходы не могут пройти по водно-ледяной шуге. Наверное, настала пора задуматься о принципиально новых способах передвижения по таким нетрадиционным районам и местностям. Конечно, новое специальное транспортное средство потребует немалых средств на проектирование, разработку, создание, испытание, доводку, промышленное производство. Ещё больших средств может потребоваться на эксплуатацию нового специального транспортного средства, например, как на перевозку пассажиров вертолётами – очень неэкономичным и дорогим видом транспорта. При выборе нового специального вида транспорта сначала надо рассмотреть все возможные варианты передвижения, а потом оценивать, рассчитывать и уточнять экономические показатели.

В этой работе изучается конкретный вопрос создания лодки-амфибии, способной преодолевать отмели. Такая лодка-амфибия может оказаться перспективным средством передвижения не только для Министерства чрезвычайных ситуаций (МЧС), но и для отдельных граждан. В названии объекта исследования не случайно на первое место поставлено слово «лодка». Обычно мы привыкли связывать понятие амфибии с автомобилями или гусеничными вездеходами, которые могут передвигаться по воде. Автомобили-амфибии в основном двигаются по суше, но иногда им приходится преодолевать водные преграды. Преодоление водных преград особенно характерно для военных автомобилей, поэтому часто содержится в Технических заданиях на разработку новых образцов. Например, боевая машина пехоты (БПМ) способна двигаться по воде, преодолевать водные преграды, но эта область е является основной для её движения, основа для неё – это суша. В названии амфибии первое слово обозначает основную область движения транспортного средства. Это касается также живой природы. Лягушку называют просто амфибией, потому что не определена основная среда её обитания, потому что она одинаково хорошо чувствует семя и в воде, и на земле.

Объектом изучения в этой работе является лодка-амфибия. Первое слово в названии обозначает основную область передвижения транспортного средства – вода. Второе слово названия обозначает второстепенную область передвижения транспорта, которая внезапно может появиться на его пути. Лодка-амфибия предназначена для транспортировки людей и грузов по воде с возможностью иногда преодолевать отмели, но ни в коем случае не предназначена для движения по земле.

При работе над техническим предложением был проведён анализ литературы и найдены источники информации, в которых дальние аналоги предлагаемой лодки-амфибии уже встречались, были изготовлены и испытаны, но в которых не были увидены перспективы дальнейшего развития. Это связано с тем, что проблема

промышленного освоения труднодоступных областей сравнительно новая, появилась 20-30 лет назад, прежде всего потому, что начали заканчиваться запасы углеводородного топлива, нефти и газа, в средних широтах. Теперь настало время вспомнить новые возможности известных технических решений, не изобретая велосипед, а приспосабливая его к жизни.

Известен шагающий механизм и шагающая машина П.Л.Чебышева, которые были показаны на Всемирной выставке в Париже в 1878 году [1,2]. Пафнутий Львович Чебышев предложил гребной механизм в качестве движителя для лодки [2,3]. В работе [4] Скворцовой А.А. и Папиашвили Э.Д. предложена универсальная шагающая платформа для освоения тундры, Арктики и шельфовых областей, способная передвигаться по мелководью. Недостатком всех перечисленных устройств и машин является ограничение окружающей среды, в которой они могут передвигаться. Например, гребной механизм для лодки может работать только в воде, а шагающий механизм действует только на суше. Можно применить шагающий механизм на маленьких глубинах, но большие глубины требуют применять совершенно другой вид движителя. Закономерен вопрос о создании единого, общего движителя для больших и малых глубин. Такие движители в настоящее время применяются на некоторых образцах военных автомашин. Например, вращение колёс обеспечивает передвижение автомобиля и по суше, и по воде. Таким же способом передвигается по воде боевая машина пехоты БМП-1, у которой перематывание гусениц в воде, казалось бы, вхолостую, приводит к отбрасыванию воды назад с помощью специальных щитков и обеспечивает скорость передвижения машины по воде до 7 км/ч.

Цель работы заключается в предложении единого, общего для суши и для воды, движителя лодки-амфибии, основная среда для которой является водной. Обычно под амфибией понимают автомобиль, который в основном передвигается по суше, но иногда способен самостоятельно преодолевать водные преграды. В этой работе под амфибией понимается лодка или катер, который в основном передвигается по воде, но для которого не существует такого понятия как отмель, потому что по ней он тоже может передвигаться, но только не как по основной среде, а временно, преодолевая препятствие. При таком определении целевого назначения транспортного средства появляется возможность его использования на заболоченной местности, на шугированных водоёмах, на мелководье.

Для достижения поставленной цели работы было предложено рассмотреть возможность совмещения преимуществ шагающей машины П.Л.Чебышева [1] с гребным механизмом, предложенным этим же автором [3]. Такая идея появилась в результате анализа механизмов, которые П.Л.Чебышев применил в обеих конструкциях. В стопоходящей машине применены четыре лямбдаобразных механизма с диагональной синхронизацией для обеспечения одной степени свободы движения. В гребном механизме применены два лямбдаобразных механизма с общим ведущим кривошипом. Такую же конструкцию предлагали Скворцова А.А. и Папиашвили Э.Д. для исключения двух синхронизирующих шатунов в шагающей платформе, то есть для упрощения конструкции путём сокращения количества рычагов и шарниров [4,5].

В гребном устройстве П.Л.Чебышева два лямбдаобразных механизма с общим ведущим кривошипом дополнены ещё двумя другими механизмами для обеспечения прямолинейного участка движения механических вёсел, когда те поочерёдно погружаются в воду. Прямолинейное движение вёсел в воде не является очень жёстким требованием, потому что движение верхней точки подвижного шатуна в четырёхзвенном лямбдаобразном механизме П.Л.Чебышева даже по верхней части траектории-дуги не очень сильно искривлено, потому что дуга очень вытянутая. Это означает, что использование верхней дуги траектории для погружённого в воду весла тоже приведёт к отбрасыванию воды назад и передаче импульса лодке вперёд. Если это так, то отпадает необходимость в двух дополнительных спрямляющих движение механизмах, достаточно перевернуть сдвоенную на одном ведущем кривошипе пару лямбдаобразных механизмов П.Л.Чебышева.

Собранный макет такой комбинации механизмов показал возможность лодки не только плавать, но и передвигаться по отмели. Конечно, доказано, что коэффициент полезного действия гребного корабельного винта намного больше, чем вёсел. Но гребной винт требует «чистой» воды, для него страшны отмели, болота. Лодка на вёслах, наоборот, прекрасно преодолевает заболоченную местность, отмели, шугу, песчаные пляжи с лужами. Если сдвоенную пару лямбдаобразных механизмов перевернуть, то непосредственно на концы шатунов можно установить вёсла-опоры, которые могут и грести по воде, и шагать по отмели. При таком перевороте механизма теперь уже верхний прямолинейный участок траектории становится пассивным, что не обычно для применения в шагающих машинах, да и вообще в технике, где часто требуют и добиваются движения точки по прямой линии. В таком перевёрнутом механизме теперь уже нижний участок дуги на траектории становится рабочим, загребает воду, отбрасывает её назад или ходит по отмели. Если глубина водоёма большая, то вёсла на концах шатунов гребут по воде. На отмели эти же вёсла с опорами шагают по дну водоёма, пока лодка-амфибия не выйдет на «чистую» воду. В таком понимании основным назначением транспортного средства является передвижение по воде, но непредвиденные отмели тоже спокойно преодолеваются путём шагового движения весел-опор по дну. Несколько искривлённое движение вёсел не критично для лодки хотя бы потому, что в обычном понимании традиционных лодок вёсла тоже движутся по дугам, а не по прямолинейным отрезкам. Для предлагаемого нового движителя лодки-амфибии требуется, чтобы на пассивном прямолинейном участке траектории вёсла опоры полностью поднимались над водой. Это означает, что ватерлиния лодки-амфибии должна находиться немного ниже прямолинейного верхнего пассивного участка движения конца шатуна лямбдаобразного механизма П.Л.Чебышева. Схема движения лодки-амфибии по отмели и по «чистой» воде показана схематично на рис. 1.



Рис.1 Схема движения лодки-амфибии по отмели и по глубоководью.

Теоретический расчёт и уже созданные макеты доказывают одну степень свободы у предложенной пары механизмов [4,5]. Действительно, по формуле П.Л.Чебышева число степеней свободы плоского рычажного шарнирного механизма вычисляется как разность между утроенным числом рычагов и удвоенным числом шарниров. В предлагаемой схеме 5 рычагов (уменьшаемое равно 15) и 7 шарниров (вычитаемое равно 14). Разность равна 1, то есть, например, угол поворота ведущего кривошипа однозначно и полностью определяет положение всех других рычагов.

Для обеспечения шагающего способа передвижения лодки-амфибии по отмели одной точки опоры мало. Однако четыре точки опоры можно не требовать, достаточно двух точек, потому что шагающий способ передвижения лодки-амфибии не является основным. При шести предложенных механизмах можно обеспечить устойчивое положение машины на отмели, но нельзя обеспечить поступательного перемещения. Лодка-амфибия на отмели будет совершать небольшие колебательные движения вверх и вниз при передвижении вперёд шагающим способом, пока не выйдет на глубоководье. Это не критично для лёгких конструкций.

Для иллюстрации работоспособности технического предложения был изготовлен макет вёсельного механизма с одновременным приданием ему функции опор шагающего механизма. Преимуществом

предлагаемого способа передвижения лодки-амфибии является простота и надёжность технического решения. Четырёхзвенный механизм П.Л.Чебышева хорошо изучен, содержит всего три рычага, четвёртым является неподвижное звено – корпус лодки-амфибии. Фактически в этом механизме нечему портиться. Нарушения работоспособности возможны, скорее всего, в приводе для вращения ведущего кривошипа, в механизме регулировки скорости вращения вала, в двигателе транспортного средства, в системе управления, но никак не в предлагаемом движителе в виде вёсел-опор.

Предлагаемый механизм позволяет жёстко закрепить весло на шатуне. При движении шатуна в воде угол атаки весла изменяется. Для движения по воде желательно иметь прямой угол атаки, то есть весло должно располагаться перпендикулярно потоку. Так как лямбдаобразный механизм П.Л.Чебышева перевёрнут по сравнению с аналогом, то получить поступательное движение весла в воде не получается. В этом отношении предлагаемый механизм проигрывает гребному механизму П.Л.Чебышева. Закономерен вопрос, сильно ли проигрывает? Для ответа на этот вопрос был изготовлен большой лямбдаобразный механизм с длиной природной траектории шага приблизительно 1 метр. Траектория рабочей точки шатуна была начерчена на миллиметровой бумаге. На дуге, как рабочей части траектории при движении лодки-амфибии по воде, были обозначены углы атаки шатуна, а затем был построен график изменения угла атаки вдоль дуги траектории. Прямолинейный участок траектории исследовать не надо, потому что на нём весло выходит из воды и перемещается вперёд относительно лодки-амфибии по воздуху. Построенные траектории были изучены более детально на предмет изменения угла атаки шатуна при движении в воде. Оказалось, что лямбдаобразный механизм П.Л.Чебышева обеспечивает прямой угол атаки только в одном положении, приблизительно на одной трети удаления от начала дуги. До этого угол атаки изменяется приблизительно от 88^0, а после этого положения – до 132 градусов. На рис.2 показан график изменения угла атаки весла в воде вдоль траектории движения рабочей точки шатуна.

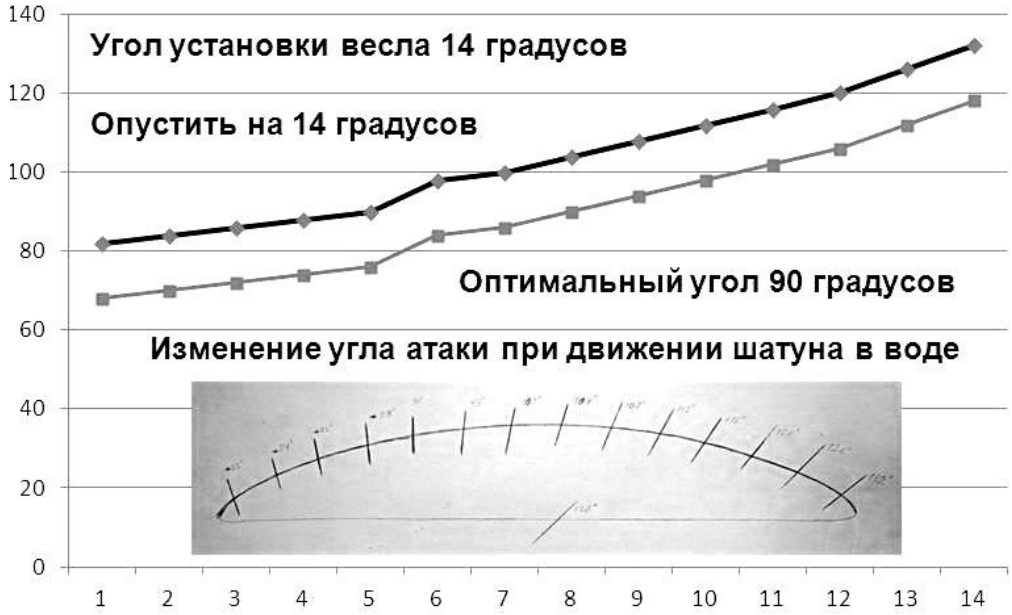


Рис.2 Изменение угла атаки весла на дуге траектории.

Зависимость угла атаки от положения рабочей точки шатуна на дуге траектории практически линейная, колебания обусловлены ошибками измерений. Для максимального выравнивания угла атаки достаточно установить вёсла под углом приблизительно 14^0 неподвижно относительно шатунов, тогда угол атаки будет изменяться более равномерно в диапазоне от 64^0 до 116^0. Это означает, что поток воды, загребаемый вёслами, снизится не более чем на 10%, да и то в самом конце дуги траектории. Следовательно, нет смысла создавать дополнительные сложные механизмы для стабилизации прямого угла атаки весла, потому что увеличение

площади поперечного сечения не превзойдёт 10%, да и то исключительно на конечных участках дуги рабочей траектории. В середине рабочей траектории угол атаки будет отличаться от прямого угла не более чем на 10%, поэтому потери в силе тяги от гребли вёслами будут ещё меньше.

Для сравнения был изучен вариант установки весла на шатун с использованием традиционного прямолинейного участка траектории. Изучение проводилось измерением угла атаки весла на шатуне с последующим определением рационального установочного угла для получения наибольшей тяги. Изменение угла атаки весла без установочного угла на шатуне показано на рис.3.

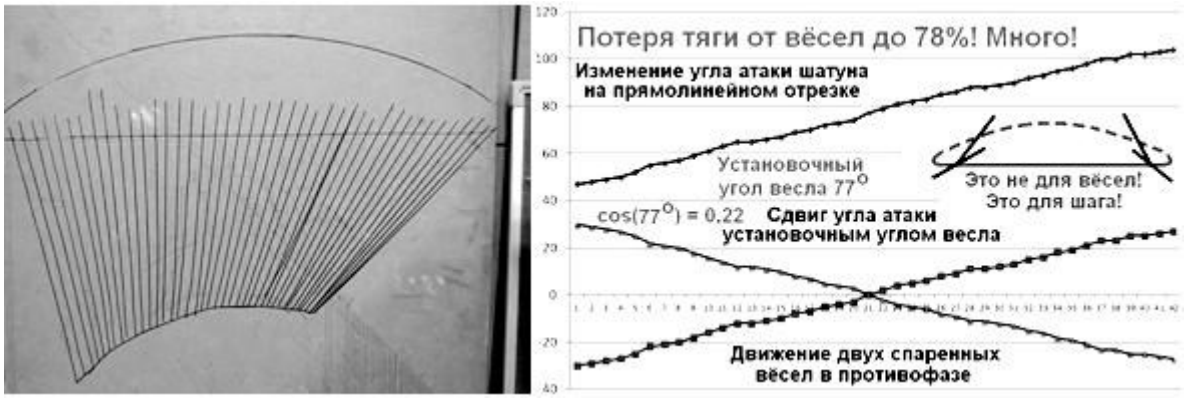


Рис.3 Изменение угла атаки весла на отрезке траектории.

Если использовать весло на прямолинейном участке траектории, то установочный угол весла будет 77^0, что приведёт к потере тяги до 78%.

Выводы.

1. Предложено новое применение двух спаренных лямбдаобразных механизмов П.Л.Чебышева как движителя лодки-амфибии.

2. Проведено механическое и гидродинамическое обоснование работоспособности устройства.

3. Изготовлен макет действующего привода для доказательства правильности полученных результатов.

Предлагаемый движитель в виде вёсел-опор для лодки-амфибии с шагающим способом преодоления отмелей основан на новом применении известного четырёхзвенного и гребного механизмов П.Л.Чебышева с приданием ему нового свойства и с максимальным упрощением конструкции для повышения её надёжности. Областью применения предлагаемого транспортного средства с новым движителем являются водоёмы с труднопроходимыми болотистыми, шугированными и песчаными отмелями.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Шагающая машина П.Л.Чебышева. Электронный ресурс «Математические этюды»: http://www.etudes.ru/ru/etudes/chebyshev-plantigrade-machine/
2. Артоболевский И.И., Левитский Н.И. Механизмы П.Л.Чебышёва / Научное наследие П.Л.Чебышёва. – Вып. II. – Теория механизмов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – С.52-56. – Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/1
3. П.Л.Чебышев. Гребной механизм. Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/17
4. Скворцова А.А., Папиашвили Э.Д. Универсальная передвижная шаговая платформа для освоения тундры и Арктики // Материалы 8-го Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах». – СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. – 170 с. – С.6-8. – ББК 30.1 Н34 - С.6-8.
5. Скворцова А.А., Папиашвили Э.Д. Шагающая платформа для освоения тундры, Арктики и шельфовых областей (научный руководитель Лебедев В.В.) // Юные техники и изобретатели / Сборник материалов по итогам II Всероссийской конференции в Государственной Думе РФ / Лучший проект для молодёжи России в

2015 году. - Презентации победителей. - Номинация "Освоение тундры". - С.32-33. - Электронный ресурс: www.юные-техники.рф

К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ ЛАЗЕРНЫХ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

TO THE STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF ELEMENT BASE OF LASER LIGHTING DEVICES

Зуев С.М.

Ph.D. Zuev S.M.

Россия, Московский политехнический университет, sergei_zuev@mail.ru

Современные осветительные устройства, в том числе, разработанные на основе лазерных источников света, представляют собой сложные инженерные системы. В состав таких систем входят рассеиватели и источники света, а также драйверы, состоящие из различных электронных компонентов. В связи с существующей тенденцией на снижение массово-габаритных показателей осветительных устройств и повышения номинальной мощности, подводимой к данному типу устройств, возможно возникновение деградационных процессов в их электронных компонентах [1-2]. При режимах работы близких к критическим или в условиях, отличающихся от нормальных это может приводить к выходу осветительных устройств из строя. Поэтому исследование данных явлений является важной прикладной задачей.

На настоящий момент известно несколько механизмов деградации полупроводниковых структур и керамик, входящих в компонентную базу осветительных устройств и электронных приборов, связанные как со статическими, так и с импульсными воздействиями токов повышенных плотностей. Здесь стоит отметить, что тепловая устойчивость полупроводниковых структур и керамик зависит от многих характеристик. Так, скорость химической реакции окисления входящих в состав полупроводниковых структур металлических систем (межсоединений, металлических пленок) значительно повышается при увеличении температуры как самого соединения, так и температуры внешней среды. Это приводит к тому, что срок службы полупроводниковых структур, входящих в состав осветительных устройств будут сокращаться при повышении их температуры. К критериям тепловой устойчивости данного типа соединения относятся такие параметры как энергия активации (E_a – количество энергии, необходимой для активации реакции, которая может стать причиной отказа), электрическая нагрузка (перегрузка), влажность окружающей среды, коррозия, статическое электричество, влияние циклической нагрузки.

Проведенный качественный и количественный анализ при условии воспроизводимости для данного типа устройств показал следующие разбиение по влиянию критериев тепловой устойчивости на систему в целом (таблица 1):

Таблица 1. Влияние критериев тепловой устойчивости на структуры элементной базы лазерных осветительных устройств.

Показатель	*Влияние на процесс дефектообразования в структуре, %*
1. Энергия активации	*~10*
2. Электрическая нагрузка (перегрузка)	*~30*
3. Влажность окружающей среды	*~15*
4. Коррозия	*~5*
5. Статическое электричество	*~10*
6. Циклическая нагрузка	*~30*

Из результатов, представленных в таблице следует, что наибольшее влияние на тепловую устойчивость полупроводниковых структур и керамик, входящих в компонентную базу осветительных устройств, оказывают

электрическая и циклическая нагрузка. Снижение данных показателей позволит повысить тепловую устойчивость и увеличить срок службы данного типа устройств.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований проф., д.ф.-м.н. А.А. Скворцову.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Особенности перемещения расплавленных зон в поле структурной неоднородности кремния. А.А. Скворцов, С.М. Зуев, М.В. Корячко, Е.Б. Волошинов. Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 15, с. 42-48. DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44869.16814.
2. Thermal shock and degradation of metallization systems on silicon. A.A. Skvortsov, S.M. Zuev, M.V. Koryachko, V. Glinskiy. Microelectronics International, 33/2, p. 102-106, 2016. (Index Web of sciense, Scopus, РИНЦ). DOI: 10.1108/MI-05-2015-0049.

ВЛИЯНИЕ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ДИССИПАЦИЮ ЭНЕРГИИ КОЛЕБАНИЙ И ВЕЛИЧИНУ ПЕРЕГРУЗКИ ЭЛЕМЕНТОВ ОБОРУДОВАНИЯ ГЛУБОКОВОДНОГОПОДВОДНОГО АППАРАТА ПРИ УДАРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

INFLUENCE OF VIBRATION-ABSORBING COATING ON THE DISSIPATION OF THE ENERGY OF VIBRATIONS AND THE VOLUME OF OVERLOADING ELEMENTS OF THE EQUIPMENT OF A DEEP-HYDRAULIC APPARATUS UNDER SHOCK IMPACT

Иванов Б.Г.

Ivanov B.G.

Россия, г. Санкт-Петербург , Военный институт (Военно-морской политехнический) Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия имени Адмирала Флота Советского Союза Н.Г. Кузнецова», e-mail:424756b@mail.ru

Исследование демпфирующих свойств вибропоглощающих покрытий выявили не только хорошие перспективы их широкого использования в различных элементах оборудования глубоководных подводных аппаратов, подвергающихся вибрационным нагрузкам, но и показали [1], что вибропоглощающие покрытия способны оказать существенное влияние на величину перегрузки, возникающей в элементах конструкций при импульсном воздействии.

Рассмотрим влияние физико-механических и конструктивных параметров вибропоглощающего покрытия элементов оборудования глубоководных подводных аппаратов на диссипацию энергии колебаний и на величину амплитуды ударного импульса.

Независимо от закона изменения возмущающей силы, если её длительность действия весьма мала по сравнению с периодом собственных колебаний системы [2], обобщённая координата может быть определена

$$y = A \sin pt. \qquad (1)$$

Экспериментальные исследования по распространению волн напряжений в полимерных материалах, применяемых для вибропоголощающих покрытий элементов оборудования глубоководных подводных аппаратов показали, что для таких быстрых процессов, как процесс распространения ударного импульса, на фронте волны материал является упругим. Это обстоятельство позволяет воспользоваться зависимостью рассеиваемой в вибропоглощающем покрытии энергии от амплитуды А обобщённой координаты в виде [1]

$$\Delta W = \alpha A^{m+1}, \qquad (2)$$

где α, m – коэффициенты, характеризующие поглощающие свойства материала покрытия.

Тогда, записывая выражения для логарифмического декремента колебаний элементов оборудования глубоководных подводных аппаратов

$$\delta = \frac{\Delta W}{2W} = \frac{\alpha A^{m+1}}{c}, \tag{3}$$

где c – жёсткость конструкции, получаем выражение для обобщённой координаты

$$A = \sqrt[m]{\frac{\delta c}{\alpha}}. \tag{4}$$

Коэффициенты α и m можно определить при наличии экспериментальных данных о величине декремента колебаний элементов оборудования глубоководных подводных аппаратов с вибропоглощающим покрытием δ и без покрытия δ_0 при двух значениях максимальной амплитуды деформации ε_0' и ε_0''.

Так, для элемента конструкции трубчатого сечения с размерами поперечного сечения R и r и толщиной вибропоглощающего покрытия h

$$m = 1 + \frac{\ln \dfrac{k\delta'' - \delta_0''}{k\delta' - \delta_0'}}{\ln \dfrac{\varepsilon_0''}{\varepsilon_0'}},$$

$$\alpha = \frac{(k\,\delta - \delta_0)\,N\left[1 - \left(\dfrac{R}{R+h}\right)^4\right](m+3)}{2k\varepsilon_0^{m-1}\left(1+\dfrac{h}{R}\right)^{m-1}\left[1 - \left(\dfrac{R}{R+h}\right)^{m-3}\right]}, \tag{5}$$

где

$$N = 1 + \frac{E\left[1 - \left(\dfrac{r}{R}\right)^4\right]}{E_{П}^{*}\left(1+\dfrac{h}{R}\right)^4\left[1 - \left(\dfrac{R}{R+h}\right)^4\right]}, \quad k = 1 + \frac{E_{П}^{*}\left(1+\dfrac{h}{R}\right)^4\left[1 - \left(\dfrac{R}{R+h}\right)^4\right]}{E\left[1 - \left(\dfrac{r}{R}\right)^4\right]}.$$

где E – модуль Юнга материала элемента судового оборудования; $E_{П}^{*}$ – динамический модуль упругости материала покрытия.

Анализ выражения (4) с учётом (5) показывает, что на значение динамической энергии колебаний, а также на величину амплитуды обобщённой координаты, а, следовательно, и на величину перегрузки, возникающей в элементах оборудования глубоководных подводных аппаратов, оказывают влияние и физико-механические свойства материала покрытия и его толщина.

На рисунке 1 представлена зависимость отношения амплитуды обобщённой координаты элемента конструкции с вибропоглощающим покрытием A к амплитуде обобщённой координаты элемента конструкции без покрытия A_0 от относительной толщины покрытия. Точками обозначены экспериментальные данные.

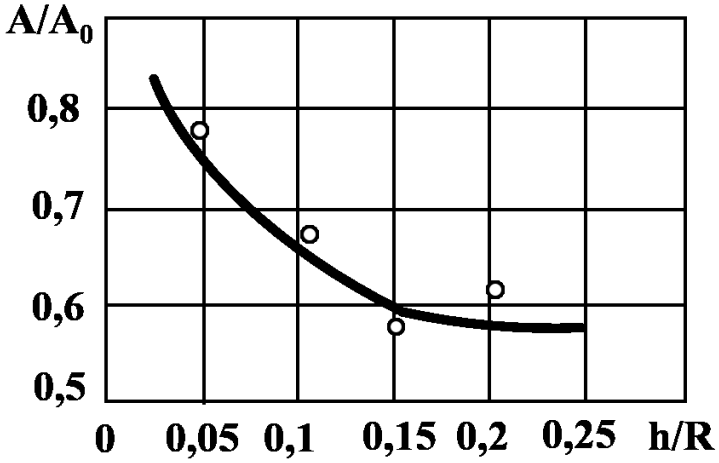


Рис. 1 Зависимость отношения амплитуд от относительной толщины покрытия.

Из рисунка видно, что амплитуда обобщённой координаты элемента конструкции оборудования глубоководных подводных аппаратов с покрытием несколько уменьшается с увеличением толщины покрытия, но это снижение амплитуды происходит до определённой толщины покрытия, что обуславливает возможность выбора оптимальных размеров покрытия для достижения нормальной работы элемента конструкции при любом нагружении.

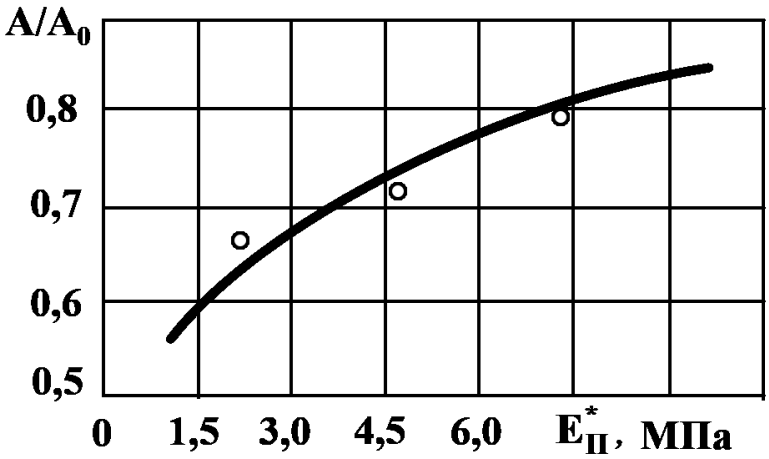


Рис. 2 Зависимость относительной амплитуды обобщённой координаты от величины динамического модуля упругости материала покрытия.

На рисунке 2 представлена зависимость относительной амплитуды обобщённой координаты от величины динамического модуля упругости материала покрытия. Анализ расчётных данных указывает на достаточно хорошее совпадение с результатами эксперимента.

В соответствии с выше сказанным можно сделать вывод, что в элементах конструкций оборудования глубоководных подводных аппаратов с вибропоглощающими покрытиями происходит не только значительно более быстрое затухание вибраций, но и довольно существенное уменьшение перегрузки, возникающей при импульсном воздействии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Пановко Г. Я. Динамика вибрационных технологических процессов / Г.Я. Пановко; Рос. акад. наук, Ин-т машиноведения им. А.А. Благонравова. - Москва: Институт компьютерных исследований, 2006. - 175 с.
2. Гнездилов В. Н., Гнездилова Е. Н. Влияние вибропоголощающего покрытия на диссипацию энергии колебаний и величину перегрузки эле-ментов судового оборудования при ударном воздей-ствии /Сборник статей и докладов ВМПИ ВУНЦ ВМФ «ВМА», 2017 г- 283 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОУДАРЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ БРОНИ С ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ОСКОЛКОМ
MATHEMATICAL MODELING OF THE IMPACT OF THE TRANSPARENT ARMOR WITH HIGH-SPEED SHRAPNEL

Ищенко А.Н., Белов Н.Н., Саммель А.Ю., Югов Н.Т.
Ishchenko A. N., Belov N. N., Sammal A., Yugov N. T.
Россия, НИ Томский государственный университет, anton_sammel@mail.ru

Введение

Для изготовления прозрачной брони высокого класса защиты, как правило, используются упрочненные силикатные стекла. Поскольку стекло является упруго–хрупким материалом, то для защиты от высокоскоростных осколочных элементов и пуль высокопрочные стекла могут быть использованы только в прозрачных многослойных преградах с защитными тыльными пленками, задерживающими осколки. В качестве тыльного слоя чаще всего используют оргстекло или поликарбонат, сочетающие высокую прочности и жесткость с высокой стойкостью к ударным воздействиям.

Лицевой слой преграды должен иметь твердость, существенно превышающую твердость материала ударника, а гюгоньевский предел упругости должен превосходить возникающие на начальной стадии ударно-волновое давление в преграде. Только в этом случае удается обеспечить жесткость преграды, достаточную для разрушения ударников без проникания в преграду.

Перспективным вариантом для создания прозрачных бронепреград может быть использование пластины монокристалла лейкосапфира толщиной 4-8 мм в качестве лицевого слоя с формированием средних слоев из силикатного стекла и тыльного слоя из поликарбоната. Использование в качестве лицевого слоя лейкосапфира приводит и к снижению массы прозрачной брони. Лейкосапфир является наиболее перспективным материалом для прозрачной брони, но его стоимость очень высока и имеются ограничения в возможности получения лекосапфиров больших размеров. В связи с этим проводится разработка прозрачных поликристаллических материалов. Одним из лидирующих материалов такого рода является ALON (оксинитрид алюминия), по своим прочностным свойствам он близок к лейкосапфиру.

В [1] обобщены литературные данные и собственные экспериментальные и теоретические результаты авторов в области упруго–пластических, прочностных и кинетических свойств материалов различных классов при ударно-волновом нагружении. Суммированы результаты экспериментальных исследований и расчетные модели вязко–упруго–пластической деформации и разрушения материалов классов, включая металлы и сплавы, хрупкие керамики и горные породы, монокристаллы и стекло, полимеры и эластомеры, в ударных волнах. Экспериментальные ударные адиабаты различных материалов, в том числе, корунда, рубина, стекла, оргстекла представлены в [2]. В [3] приведена ударная адиабата нитрида алюминия, в [4] – ударная адиабата упругого сжатия сапфира. Исследование прочности сапфира при откольном разрушении проведено в [5].

Целью данной работы является разработка математической модели, позволяющей в рамках модели пористой упруго–пластической среды с учетом различных механизмов разрушения [6–10] рассчитывать ударное взаимодействие осколочных элементов с прозрачной броней. Численное исследование проведено с помощью пакет программ [11], предназначенного для решения задач удара трехмерной постановке модифицированным на решение динамических задач методом конечных элементов.

Математическая модель

Удельный объем пористой среды υ представляется в виде суммы удельного объема матрицы υ_m и удельного объема пор υ_p. Пористость материала характеризуется относительным объемом пустот $\xi = \frac{\upsilon_p}{\upsilon}$, либо параметром $\alpha = \frac{\upsilon}{\upsilon_m}$, которые связаны зависимостью $\alpha = \frac{1}{1-\xi}$.

Система уравнений, описывающих движение пористой упругопластической среды, имеет вид

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho dV = 0;\ \frac{d}{dt}\int_V \rho \mathbf{u} dV = \int_S \mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma} dS;\ \frac{d}{dt}\int_V \rho E dV = \int_S \mathbf{n}\cdot\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{u} dS;\ \mathbf{e} = \frac{\mathbf{s}^{CR}}{2\mu} + \lambda\mathbf{s};\ \mathbf{s}:\mathbf{s} = \frac{2}{3}\sigma_T^2,\ (1)$$

где t – время; V – объем интегрирования; S – его поверхность; n – единичный вектор внешней нормали; ρ – плотность; $\boldsymbol{\sigma} = -p\mathbf{g} + \mathbf{s}$ – тензор напряжений; s – его девиатор; p – давление; $\mathbf{g}$ – метрический тензор; $\mathbf{u}$ – вектор скорости; $E = \varepsilon + \mathbf{u}\cdot\mathbf{u}/2$ – полная удельная энергия; ε – удельная внутренняя энергия; $\mathbf{e} = \mathbf{d} - (\mathbf{d}:\mathbf{g})\mathbf{g}/3$ – девиатор тензора скоростей деформаций; $\mathbf{d} = \left(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T\right)/2$ – тензор скоростей деформаций; $\mathbf{s}^{\mathrm{CR}} = \frac{d\mathbf{s}}{dt} + \nabla\mathbf{u}\cdot\mathbf{s} + \mathbf{s}\cdot\nabla\mathbf{u}^T$ – коротационная производная Коттер и Ривлина; $\mu = \mu_{m0}(1-\xi)\left[1 - \left(6\rho_{m0}c_{m0}^2 + 12\mu_{m0}\right)\xi/\left(9\rho_{m0}c_{m0}^2 + 8\mu_{m0}\right)\right]$, $\sigma_S = \sigma_{ms}/\alpha$ – эффективные модуль сдвига и предел текучести соответственно; $\rho_{m0}, c_{m0}, \mu_{m0}, \sigma_{ms}$ – начальные плотность, объемная скорость звука, модуль сдвига и предел текучести материала матрицы. Параметр λ исключается с помощью условия пластичности Мизеса. Динамический предел текучести материала матрицы σ_S в общем случае является функцией скорости деформации, давления, температуры, а так же некоторых других параметров.

Система уравнений (1) замыкается уравнением состояния и соотношениями, описывающими кинетику роста и затекания пор. Если известна линейная зависимость скорости ударной волны *D* от массовой скорости *u* для матричного материала $D = c_{m0} + S_{m0}u$, то уравнение состояния пористого материала имеет вид $p = \frac{\rho_{m0}}{\alpha}\left[\gamma_{m0}\varepsilon + \frac{c_{m0}^2\left(1 - \frac{\gamma_{m0}}{2}\right)\eta}{\left(1 - S_{m0}\eta\right)^2}\right]$, где $\eta = 1 - \rho_{m0}\frac{\upsilon}{\alpha}$, γ_{m0} – коэффициент Грюнайзена матричного материала.

Уплотнение изначально пористого материала при сжатии описывается уравнением $\frac{\rho_{m0}c_{m0}^2\left(1 - \frac{\gamma_{m0}}{2}\eta\right)\eta}{\left(1 - S_{m0}\eta\right)^2} + \rho_{m0}\gamma_{m0}\varepsilon - \frac{2}{3}\sigma_S\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right) = 0$. Уравнение кинетики уплотнения пор используется для определения параметра α при условии $p \ge \frac{2}{3}\sigma_T\ln(\frac{\alpha}{\alpha - 1})$, противном случае $\frac{d\alpha}{dt} = 0$.

Рост пор в пластически деформированном материале при растяжении описывается уравнение $\frac{\rho_{m0}c_{m0}^2\left(1 - \frac{\gamma_{m0}}{2}\eta\right)\eta}{\left(1 - S_{m0}\eta\right)^2} + \rho_{m0}\gamma_{m0}\varepsilon + a_s\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right) = 0$, при $\alpha p + \alpha_S\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right) < 0$, в противном случае $\frac{d\alpha}{dt} = 0$, которое описывает эволюцию параметра α в диапазоне $1 < \alpha_{00} < \alpha \le \alpha_{кр}$. Параметр α_{00} – остаточная пористость в материале, которая не может быть устранена предварительным сжатием. $\alpha_{кр}$ – величина пористости, при которой происходит разрушение материала. величина $a_S = \frac{2}{3}\sigma_T$, однако, при проведении расчетов она часто рассматривается как параметр, не зависящий от σ_S, и подбирается по лучшему

согласованию расчетных и экспериментальных данных. Этот параметр служит для определения начального порогового давления, определяющего рост пор: $p_{кр} = \frac{\alpha_S}{\alpha_{00}} \ln\left(\frac{\alpha_{00}}{\alpha_{00}-1}\right)$.

Локальным критерием отрывного разрушения служит предельная величина относительного объема пустот $\xi^* = \frac{\alpha_{кр}-1}{\alpha_{кр}}$.

В качестве сдвигового критерия разрушения рассматривается величина предельной интенсивности пластической деформации $e_u = \frac{\sqrt{2}}{3}\sqrt{3T_2 - T_1^2}$, где T_1, T_2 – первый и второй инварианты тензора пластических деформаций.

Хрупкие материалы, такие как, высокопрочные керамики, силикатное стекло, сапфир, ALON при динамическом нагружении до выполнения критерия прочности описываются моделью линейного упругого тела. В качестве условия прочности используется критерий, предложенный в [12],

$$3J_2 = \left[AI_1 + B\right]\left\{1-\left(1-C\right)\left[1-\frac{J_3}{2}\left(\frac{J_2}{3}\right)^{-\frac{3}{2}}\right]\right\}, \qquad (2)$$

где I_1, J_2, J_3 – первый инвариант тензора напряжений, второй и третий инварианты девиатора тензора напряжений соответственно; $A = R_c - R_p$; $B = R_c R_p$; $C = \frac{3T_c^2}{R_c R_p}$; где R_c, R_p, T_c – пределы прочности при одноосном сжатии, растяжении и чистом сдвиге соответственно.

Поверхность (2) для изотропных материалов должна отвечать условию выпуклости (в соответствии с постулатами Друккера и Хилла), которое накладывает следующие ограничения на расчетные параметры $0,530 \le \frac{T_c}{\sqrt{R_c R_p}} \le 0,577$.

Численные значения A, B, C определяются через пределы прочности материала при растяжении, сжатии и чистом сдвиге, получены при динамическом нагружении. За R_c принимается предел упругости на адиабате Гюгонио $\sigma_Г$, за R_p – величина откольной прочности σ_p.

После выполнения критерия прочности (2) считается, что материал поврежден трещинами. Процесс фрагментирования поврежденного трещинами материала описывается в рамках модели пористой упругопластической среды.

Фрагментация поврежденного трещинами материала, подверженного воздействию растягивающих напряжений, происходит, когда относительный объем пустот достигнет критической величины ξ^*. Если поврежденный трещинами материал подвергнут воздействию сжимающих напряжений, то критерием фрагментирования является предельная величина интенсивности пластических деформаций e_u^*.

Разрушенный материал моделируется гранулированной средой, выдерживающей сжимающие нагрузки, но не выдерживающей растягивающих напряжений. Для фрагментированного материала предел текучести зависит от давления и определяется по формуле:

$\sigma_s = \sigma_{\min} + \frac{\left(\sigma_{\max} - \sigma_{\min}\right)kp}{\left(\sigma_{\max} - \sigma_{\min}\right) + kp}$, где $\sigma_{\max}, \sigma_{\min}, k$ – константы материала.

Результаты расчета

В рамках изложенной выше модели поведения конструкционных материалов в условиях высокоскоростного удара проведен расчет ударного взаимодействия стального цилиндрического ударника диаметром 9 мм и высотой 27 мм с трехслойной прозрачной броней. Скорость удара 850 м/с. Верхний слой прозрачной брони толщиной 6мм выполнен из ALON, средний толщиной 14 мм – из закаленного стекла, нижний – из поликарбоната. Толщина нижнего слоя 4мм. Параметры модели для рассмотренных выше материалов представлены в Таблицах 1-2.

Таблица 1. Параметры модели.

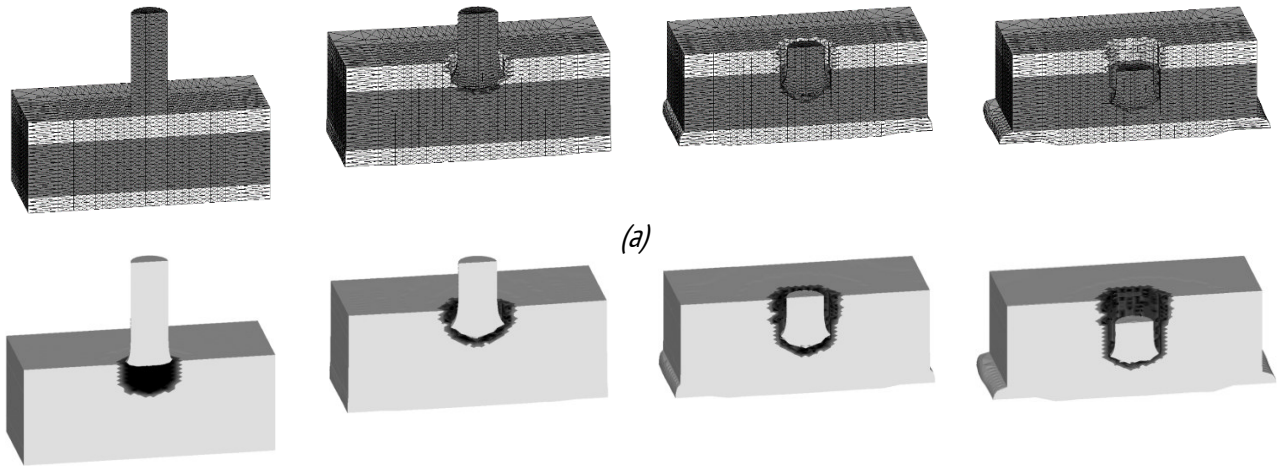
№	Материал	ρ_{m0}, г/см³	c_{m0}, г/см³	S_{m0}	γ_{m0}	μ_{m0}, гпа	σ_s, гпа	α_s, гпа	α_{00}	ξ^*	e_u^*
1	Сталь	7,85	0,457	1,50	2,26	82,0	1,0	0,17	1,0006	0,3	1,00
2	Поликарбонат	1,20	0,174	1,72	2,13	1,0	0,026	0,0173	1,00001	0,09	0,50
3	ALON	3,71	0,74	1,157	1,0	139	12	3,96	1,00001	0,0104	0,15
4	Стекло	2,5	0,31	1,40	1,29÷ 1,77	33,3	7,09	4,68	1,00001	0,0104	0,15
5	Секло фрагментированное	2,5	0,16	1,93	1,29	33,3	–	–	–	–	–

Конфигурации стального цилиндрического ударника диаметром 9 мм, длиной 27 мм и трехслойной преграды при взаимодействии со скоростью 850 м/с. Толщина первого слоя преграды из ALONa-6 мм, второго из закаленного стекла-14 мм, третьего из поликарбоната-4 мм. Конфигурации представлены в моменты времени 0, 20, 40 и в момент остановки ударника 74 мкс.

Таблица 2. Параметры модели разрушения.

№	материал	R_c, ГПа	R_p, ГПа	T_c, ГПа	k	σ_{max}	σ_{min}
1	ALON	14,0	8,5	6,0	0,75	12,0	0,75
2	стекло	9,0	4,2	3,547	0,75	7,09	0,15

Результаты математического моделирования представлены на Рис. 1 *(а) и (б).* – Рис. 2. Рис.1 иллюстрирует хронограмму проникания ударника в прозрачную броню. На Рис. 1 *(а)* темным цветом обозначены области в прозрачной броне, где выполнился критерий прочности (2), т. е. области поврежденного трещинами материалами и области в которых произошло его фрагментирование. При скорости удара 850 м/с возникающие в слое ALON давление превышает предел упругости на адиабате Гюгонио, что приводит к образованию трещин и фрагментированию поврежденного материала под ударником. В момент времени 20 мкс деформированный ударник пробивает слой ALON и начинает взаимодействовать с закаленным стеклом. Разрушение стекла происходит в области под ударником. К моменту времени 40 мкс деформированный ударник внедрился в слой стекла на половину его толщины. В момент времени 74 мкс происходит его остановка. При этом он внедрился в слой стекла, примерно на 2/3 его толщины. При данных параметрах модели материалов прозрачной брони при скорости удара 850 м/с стальной ударник не пробивает броню.



(а)

(б)

t = 0 мкс *t = 25 мкс* *t = 40 мкс* *t = 74 мкс*

Рис. 1 Хронограмма ударного взаимодействия стального цилиндра с прозрачной броней (а) и области поврежденного трещинами материала (б).

Таким образом, представленная математическая модель высокоскоростного соударения трехслойной прозрачной брони со стальным осколком цилиндрической формы.

Для верификации данной матмодели необходимо проведение совместного лабораторного эксперимента и математического моделирования. Экспериментальные исследования соударения прозрачной брони с имитатором осколка в диапазоне скоростей 500 … 2500 м/с проведены с применением метательных установок НИИ ПММ ТГУ [13]. Получено удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных.

В настоящей работе использованы результаты, полученные в ходе выполнения проекта №8.2.09.2018 Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Канель Г.И., Разоренов С.В., Уткин А.В., Фортов В.Е. Ударно–волновые явления в конденсированных средах. – М: «Янус–К», 1996. – 408 с.
2. Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Трунин Р.Ф., Фортов В.Е. Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии: – Черноголовка, 1996. – 385 с.
3. Трунин Р.Ф. Исследование экстремальных состояний конденсированных веществ методом ударных волн. Уравнения Гюгонио. Монография. – Саров: РФЯЦ – ВНИИЭФ, 2006 –286 с.
4. Barker L.M., Hollenbach R.E. //I. Appl. Phys., 1970, V.41.P.4208 – 4226.
5. Савиных А.С., Канель Г.И., Разоренов С.В. Прочность сапфира при откольном разрушении. // Письма в ЖТФ, 2011, Т.37, в. 7. С. 8–15.
6. Белов Н.Н., Демидов В.Н., Ефремов Л.В. и др. Компьютерное моделирование динамики высокоскоростного удара и сопутствующих физических явлений // Известия вузов. Физика. 1992. Т. 35 №8. С. 5–49.
7. Афанасьева С.А., Белов Н.Н., Толкачев В.Ф., Хабибулин М.В., Югов Н.Т. Особенности ударно–волнового деформирования пористой керамики Al_2O_3 // ДАН. 1999. Т.368. №4. С. 474–481.
8. Белов Н.Н., Югов Н.Т., Табаченко А.Н. и др. Математическое моделирование процессов деформирования и разрушения металлокерамики в условиях динамического нагружения //Известия вузов. Физика. 2002. №8. С. 54–59.
9. Белов Н.Н., Югов Н.Т., Копаница Д.Г., Югов А.А., Динамика высокоскоростного удара и сопутствующие физические явления. – Northampton; Томск. STT. 2005. – 356с.

10. Белов Н.Н., Кабанцев О.В., Копаница Д.Г., Югов Н.Т. Расчетно–экспериментальный метод анализа динамической прочности элементов железобетонных конструкций. – Томск. STT. 2008. – 292 с.
11. Югов Н.Т., Белов Н.Н., Югов А.А. Расчет адиабатических нестационарных течений в трехмерной постановке (РАНЕТ–3)/Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ №2010611042. Москва. 2010.
12. Гениев Г.А., Киссюк В.Н. К вопросу обобщения теории прочности бетона //Бетон и железобетон. –1965. – №2. С. 16 – 29.
13. Бураков В.А., Буркин В.В., Ищенко А.Н. и др. / Патент на изобретение № 2591132 от 20 июня 2016 г.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF NANOSTRUCTURED BINARY SYSTEMS ON THE BASIS OF TRANSITON METALS

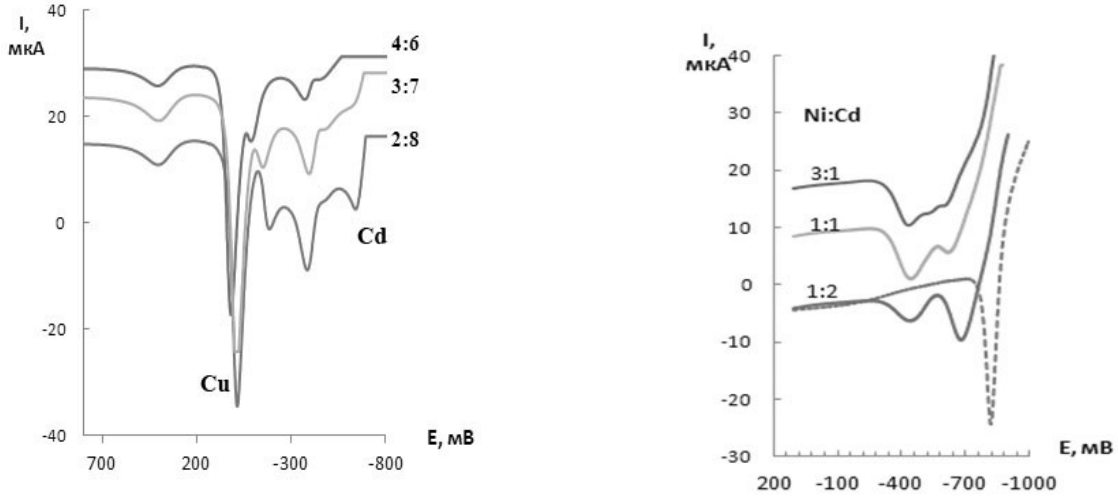
Иванова Н.В., Иванов Н.Н., Лобанов А.А., Михайлик Т.Н., Захаров Ю.А.
Ivanova N.V., Zakharov Yu.A., Ivanov N.N., Lobanov A.A., Mikhailik T.A.
Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», sayganta@mail.ru

Изучение особенностей физико-химических свойств нанометаллических систем, взаимосвязи их с морфологией и фазовым составом является актуальной проблемой в области получения новых материалов, а также развития фундаментальных представлений материаловедения наноструктурированных (НС) систем. Бинарные системы на основе переходных металлов находят применение при изготовлении катализаторов химических и электрохимических реакций, магнитных устройств, в том числе, биомедицинского назначения [1-3]. Электрохимические методы являются экономичными методами синтеза биметаллических систем, кроме того, электрохимический анализ, в частности, сочетание таких методов как циклическая и инверсионная вольтамперометрия, позволяет получить уникальную информацию не только о химическом и фазовом составе, но и о пространственном расположении фаз и, поэтому, способен конкурировать в этом плане с известными методами исследования структуры вещества [4]. Представленная работа посвящена вольтамперометрическому исследованию электрохимического поведения биметаллических систем Cu–Cd, Ni–Cd, Fe-Co, Fe-Ni в виде НС порошков, суспензий и электролитических пленок.

Исследуемые наноструктурированные порошки и суспензии наносились на поверхность твердых электродов из стеклоуглерода, тонкие биметаллические пленки синтезировались в потенциостатическом режиме из растворов, содержащих ионы металлов в концентрациях от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Эксперименты проводились с использованием потенциостатов/гальваностатов Parstat 4000 и Versastat 3 в трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродными индикаторным и вспомогательным и хлоридсеребряным электродом сравнения методами циклической и инверсионной вольтамперометрии. Для каждого металла выбирались условия формирования воспроизводимого сигнала, линейно зависящего от концентрации иона металла, вводимого в электролизёр. В качестве фоновых электролитов использовались простые кислые среды (сульфатные и хлоридные), либо комплексообразующие (с добавками органических кислот) и обладающие буферным действием, например, аммиачный буферный раствор. В выбранных условях определены потенциалы фазовых пиков окисления и относительные скорости электроосаждения металлов.

Рассмотренные двойные системы можно разделить на два типа, в соответствии с преобладающей фазовой организацей: системы, образующие интерметаллические соединения (ИМС), либо твердые растворы. Исследование электролитических пленок системы медь – кадмий показало, что бинарный сплав на поверхности

электрода состоит из нескольких фаз: две из которых индивидуальные фазы металлов. Увеличение соотношения концентраций cCu/cCd приводит к появлению в сплаве фаз ИМС в последовательности: наиболее богатое медью – наиболее богатое кадмием не зависимо от того, какой компонент бинарной системы первоначально находился в избытке. Рис.1а отражает изменение состава фаз при увеличении соотношения медь-кадмий. Показано, что для каждой фазы характерна своя область существования, применительно к концентрациям, однако связать эти данные с фазовыми областями диаграммы состояния не удается, по видимому, вследствие неравновесности условий формирования сплава. Установлено, что анодное растворение ИМС металлов происходит по механизму селективного окисления более электроактивного компонента – кадмия, что сопровождается формированием на анодных вольтамперных кривых до четырех дополнительных пиков тока в области потенциалов ограниченной пиками окисления чистых фаз меди и кадмия. При этом каждый дополнительный пик соответствует одной фазе ИМС постоянного состава. Суммарное количество ИМС в электролитическом сплаве линейно связано с концентрациями ионов меди и кадмия в электролизере.



а **б**

Рис.1 Вольтамперные кривые окисления электролитических сплавов Cu-Cd (а) и Ni-Cd (б), сульфатный и аммиачный буферный электролиты, соответственно. Соотношения концентраций ионов металлов при электроосаждении указаны на графиках.

Рентгенофазовый анализ порошков, полученных при совместном электроосаждении компонентов, подтвердил наличие фаз интерметаллических соединений. Однако наложение сигналов не позволило установить точный состав интерметаллидов, которые присутствуют в образцах сплавов, так как регистрируемые рефлексы соответствуют сразу нескольким ИМС ($CdCu_2$, Cd_8Cu_5 и Cd_3Cu_4). Вольтамперометрически показана общность электрохимических свойств тонкопленочных и порошковых биметаллических структур, заключающаяся в формировании пиков окисления фаз интерметаллических соединений Cu_xCd_y в одинаковых диапазонах потенциалов.

Качественно подобная картина наблюдается при исследовании электролитических плёнок никель-кадмий. В этом случае установлено, что при электроосаждении формируются три двойные фазы, однако сказать что они характеризуются постоянным составом нельзя, т.к. положение пиков их окисления изменяется при варьировании соотношения количеств никеля и кадмия (рис.1 б). Также установлено, что индивидуальные фазы никеля и кадмия при образовании двойной системы в образцах отсутвуют, что можно объяснить образованием твердых растворов в более широком интервале концентраций, чем в предыдущем случае. Фазовый состав тонких пленок никель-кадмий зависит от типа фонового электролита, в аммиачной буферной среде электроосаждение происходит с большей скоростью, чем в сульфатном электролите, по-видимому, этим и

определяется большее количество фаз в первом случае. При вольтамперометрическом исследовании НС порошков никель-кадмий показана возможность обнаружения оксидно-гидроксидных слоев, присутствующих в качестве примесей в образцах. Электрохимический отклик металлических фаз (рис.2) коррелирует с данными, полученными методом рентгеновской дифракции [3]: при повышении содержания кадмия в НС порошке от 6 до 60 % наблюдается сначала смещение суммарного пика окисления двойной фазы (E = −0,17 ÷ − 0,25 В) в область более отрицательных потенциалов, а затем появление пика при потенциале −0,77 В, предположительно, соответствующего окислению ИМС $NiCd_5$.

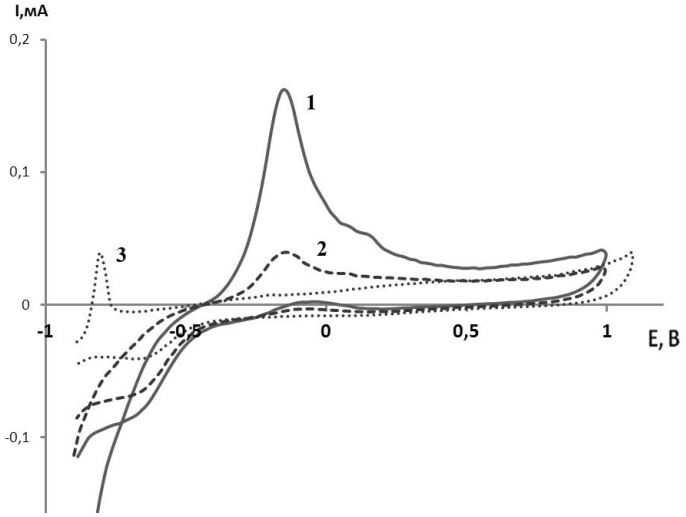
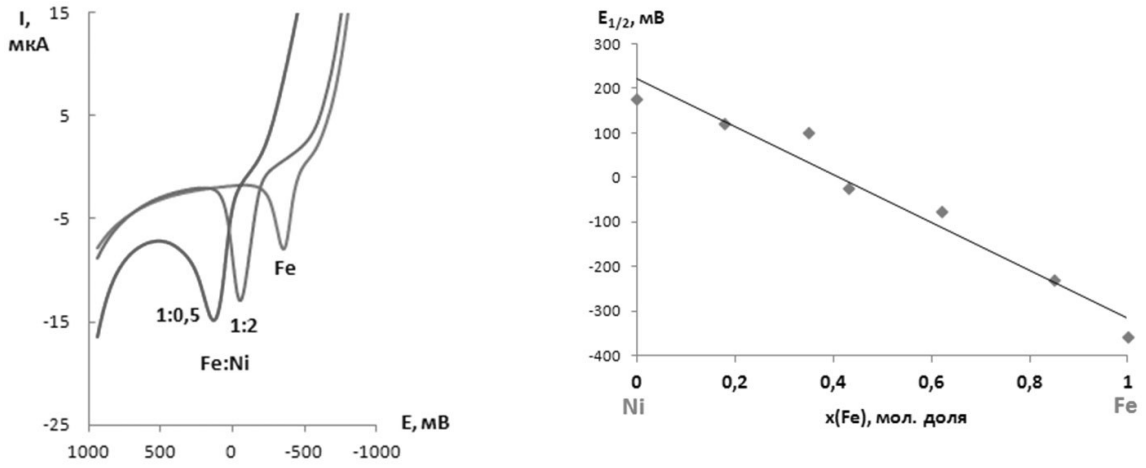


Рис.2 Циклические вольтамперные кривые для наноструктурированного порошка Ni-Cd с содержанием кадмия 20%, первое (1) и второе (2) сканирование, (3) - после катодного восстановления, сульфат-хлоридный (pH 1,6) электролит.

Рассмотрено изменение фазового состава НС порошка при проведении последовательных сканирований потенциала, а также при выполнении катодного восстановления (рис.2), которые приводят к деградации исходной структуры порошка и появлению пика кадмия в области потенциалов – 0,8 В.

Исследование тонких электролитических пленок и порошков Fe-Ni и Fe-Co при использовании различных электролитов показало, что электрохимический отклик в указанных системах имеет ряд общих черт, проявляющихся в смещении потенциала пика окисления первого компонента при введении в систему второго компонента и закономерном росте тока единственного анодного пика. Причем, направление смещения пика окисления определяется электрохимическими свойствами металлов: если вводится более активный металл – потенциал пика понижается, если более «благородный» – повышается (рис.3).



а б

Рис.3 Вольтамперные кривые окисления электролитических сплавов Fe-Ni различного состава (а) в сульфатный электролит, зависимость потенциала суммарного пика окисления сплава от мольной доли компонента (б).

Согласно фазовым диаграммам и результатам, полученным методом рентгеновской дифракции, компоненты систем Fe-Ni и Fe-Co образуют твердые растворы в широком диапазоне концентраций, поэтому изменения, наблюдаемые на вольтамперных кривых можно интерпретировать, как переход от фаз чистых компонентов к фазам твердых растворов переменного состава. Причем, как видно из рис.3 б, при плавном обогащении твердого раствора вторым компонентом происходит линейное изменение потенциала окисления ($E_{1/2}$), рассчитанного с учетом поправки на изменение величины пика. Полученная зависимость может быть использована для определения относительного содержания металлов в наноструктурированных системах по вольтамперометрическим данным.

Наличие единственного анодного пика, свидетельствует в пользу того, что окисление фазы твердого раствора в каждом случае происходит по равномерному механизму. Анализ зависимостей количества электричества под пиками окисления от концентраций ионов металлов в двойной системе приводит к тем же выводам, кроме того, установлено, что в сульфатной среде при осаждении никеля (или кобальта) в присутствии железа исключается т.н. «индукционный период», необходимый для образования центров кристаллизации металла на поверхности инертного электрода.

Обобщая представленные данные, следует сказать, что вольтамперометрические методы показали свою состоятельность в исследовании физико-химических характеристик НС тонкопленочных и порошковых биметаллических систем на основании анализа характера их электрохимического отклика. Экспериментально установлены условия получения наноструктурированных электролитических пленок биметаллов Cu-Cd, Ni–Cd, Fe-Co, Fe-Ni, (фоновые электролиты, соотношения концентраций ионов металлов, порядок введения компонентов, электрохимические параметры).

Авторы выражают благодарность В.М. Пугачёву за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Yu. A. Zakharov,V. M. Pugachev, R. P. Kolmykov,D.M. Russakov, V. G. Dodonov, I. I. Obraztsova, I.P. Prosvirin, N. V. Ivanova, N. N. Ivanov. Morphology of Ni (core)/Au (shell) nanoparticles//Gold Bulletin, 2017, V. 50, pp. 225–234. doi: 10.1007/s13404-017-0212-1.
2. Иванова Н.В., Захаров Ю.А., Палашкова Т.И., Воропай А.А. Электрохимические процессы в наноструктурированных системах на основе никеля и кадмия//Химия в интересах устойчивого развития, 2017, том 25, № 6,С.627-632.

3. Pugachev V.M., Zaharov Y.A., Valnyukova A.S., Dodonov V.G. Characterization of Ni-Cd nanostructured system obtained by chemical reduction of salts// Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015, V. 17, № 4, P. 275-279.
4. Ivanova N. The electrochemistry of intermetallic compounds//Electrochemistry Communications, 2017, 80, P. 48–54. doi 10.1016/j.elecom.2017.05.008.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОУДАРЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ БРОНИ С ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ОСКОЛКОМ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОТПУСКА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 9%CR СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ТАНТАЛОМ
EFFECT OF TEMPERING ON MECHANICAL PROPERTIES OF TA-ADDED 9%CR STEEL

Калиненко А.А., Ткачёв Е.С.
Kalinenko A.A., Tkachev E.S.
Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Tkachev_e@bsu.edu.ru

Улучшение экологических показателей вводящихся в эксплуатацию угольных теплоэлектростанций напрямую зависит от повышения эффективности сжигания угля, что в свою очередь требует повышения рабочих температур и ограничено жаропрочностью применяемых материалов. В качестве основных конструкционных материалов, работающих при повышенных температурах и давлении пара в современных угольных ТЭЦ используются высокохромистые стали мартенситного класса с 9-12% Cr. Повышенные характеристики жаропрочности этих сталей связаны с комплексным легированием, которое при оптимальной термической обработке приводит к формированию тонкой микроструктуры с высокой плотностью дисперсных частиц вторых фаз.

Частицы карбида $Cr_{23}C_6$ и карбонитридов (Nb,V)(CN), обеспечивающие стабильность дислокационной структуры и дисперсионное упрочнение, образуются в сталях данного класса после отпуска [1]. Известно, что двухступенчатый отпуск приводит к выделению более дисперсных частиц карбонитридов (Nb,V)(CN), и тем самым увеличивает сопротивление ползучести при длительных испытаниях [2]. Однако в литературе недостаточно хорошо освещено влияние такого отпуска на механические свойства сталей данного класса. Целью настоящей работы является исследование влияния двухступенатого отпуска при разных температурах на твердость и ударную вязкость теплотехнической стали Fe-0.1C-9Cr-1.8W-0.6Mo-3Co-Nb-V-0,0013B-0,007N-0,085Ta (масс.%). Образцы исследуемой стали были подвергнуты как стандартной термической обработке, включающей нормализацию при 1050°C и отпуск при температурах 750 780 и 800°C, так и термообработке с двухступенчатым отпуском с температурами первой ступени 450°C и второй ступени 600 650 и 700°C (Рис 1.). Испытания на ударную вязкость проводились на стандартных образцах Шарпи с размерами 10x10x55 мм и V-образным надрезом с использованием копра Instron IVP460.

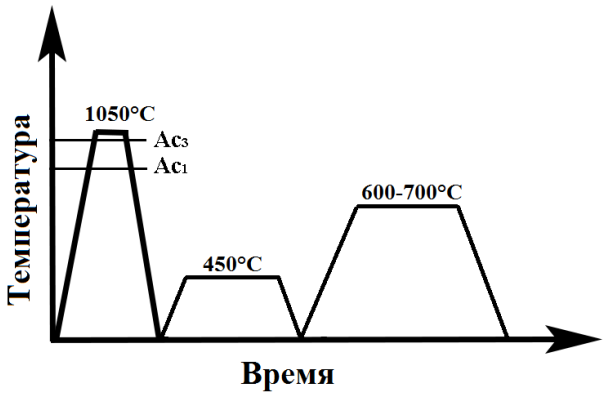


Рис.1 Схема термической обработки исследуемой стали, включающей двойной отпуск.

На рисунке 2 представлена зависимость ударной вязкости и твердости от температуры второй ступени отпуска (слева) и от температуры отпуска при стандартной термической обработке (справа).

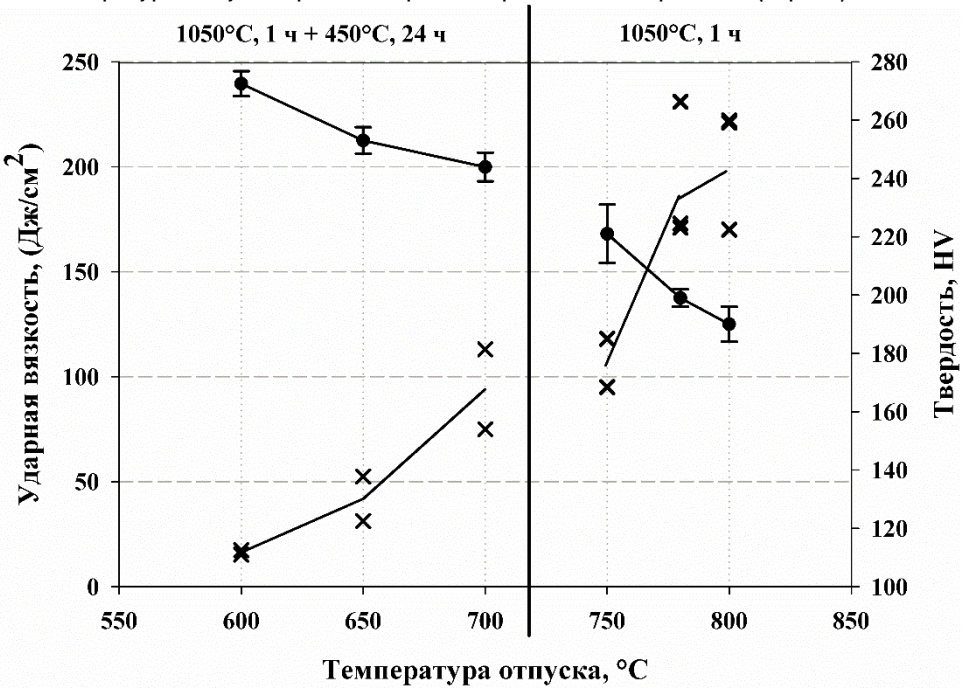


Рис.2 Ударная вязкость и твердость исследуемой стали при двухступенчатом и одноступенчатом отпуске.

Видно, что с увеличением температуры твердость исследуемой стали после двухступенчатого отпуска уменьшается всего на 25 HV, достигая 243 HV при температуре второй ступени 700°C. Тем не менне, такое значение твердости соответствует требованиям по свариваемости сталей данного класса <250 HV.

Следует отметить, что двойной отпуск благоприятно влияет на ударную вязкость исследуемой стали, которая при двухступенчатом отпуске 450°C + 700°C составляет ~100 Дж/см^2, что соответствует ударной вязкости после стандартного отпуска при 750°C.

Из всех рассмотренных режимов термообработки с двухступенчатым отпуском наиболее оптимальной по механическим свойствам является термообработка с температурой второй ступени 700°C, после которой наблюдается удовлетворительная твердость и достаточно высокая ударная вязкость. Полученные результаты будут использованы в дальнейшем для определения наиболее подходящего режима термической обработки с учетом характеристик жаропрочности стали и её микроструктурных параметров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00052.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. F. Abe, T.U. Kern, R. Viswanathan, Creep-resistant steels, England, 2008.
2. Tkachev, E., Odnobokova, M., Kipelova, A., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. Effect of tempering on microstructure and creep properties of P911 steel. In Materials Science Forum – Trans Tech Publications, 2017. – Т. 879. – С. 1963-1968.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРЕВА МИШЕНИ ПРИ HIPIMS С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
INVESTIGATION OF TARGET HEATING WITH HIPIMS WITH COMPUTER SIMULATION

Карзин В.В., Карапец К.И.

[1]Россия, СПбГЭТУ «ЛЭТИ», karzin.ru@gmail.com

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных разновидностей метода магнетронного распыления является HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) технология. Она заключается в использовании импульсов высокой мощности для поддержания аномального тлеющего разряда. В этом случае резко снижается доля нейтральных атомов вещества мишени, которые активно участвуют в формировании плёнки на подложке, что приводит к резкому снижению скорости нанесения покрытий. В то же время, их адгезия к подложке и физико-химические свойства (плотность, трибологические свойства,стехиометричность и др.) улучшаются по сравнению с плёнками, осажденными методом магнетронного распыления на постоянном токе. В некоторых случаях они становятся сопоставимыми с плёнками, синтезируемыми дуговым методом. Однако относительно низкая скорость осаждения покрытий методом HiPIMS не даёт данному методу занять лидирующие позиции в контексте промышленного применения.

Для повышенияскорости осаждения ряд исследователей предлагают использовать так называемую горячую мишень. При этом из-за наличия потока испарённого с мишени вещества повышается скорость осаждения плёнок. Высокая температура мишени при реактивном распылении может привести к испарению субоксидов и других соединений с её поверхности. Излучение энергии с поверхности мишени вызывает дополнительный подогрев подложки, поэтому при использовании горячей мишени повышается вероятность роста кристаллических структур (поликристаллы) при осаждении в реактивном режиме.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Работа магнетрона при высокомощном импульсном распылении, а также в режиме горячей мишени связана с процессом её нагрева. Известно, что температура мишени оказывает существенное влияние на параметры разряда и на свойства осаждаемых покрытий.

Поэтому контроль температуры мишени является важной и актуальной задачей. В данной работе рассматривается возможность нагрева титановой мишени при высокомощном импульсном магнетронном распылении до температуры плавления (~ 1933 К).

Эффективным способом определения температуры поверхности мишени является компьютерное моделирование. Ниже представлены результаты моделирования нагрева охлаждаемой металлической мишени из титана при высокомощном магнетронном распылении. В качестве источника питания разряда использовался блок серии APEL-5 с максимальным значением импульсного тока 1000 А и напряжением 1000 В, при этом средний ток не превышает 5 А. Диаметр мишени магнетрона 115 мм, толщина 5 мм, а кольцеобразная зона распыления имеетвнутренний диаметр 36 мм, внешний 72 мм (площадь ~ 31 $см^2$). В модели одно из граничных условий соответствует активному охлаждению мишени водой (температура 283 К). Теплоотвод осуществляется с помощью излучения и теплопроводности по элементам конструкции. Из-за низкого давления

теплопроводность через газ не учитывается.Температурные зависимости необходимых для расчёта параметров материалов взяты из встроенной библиотеки программного пакета.

Моделирование производилось в программе COMSOLMultiphysics с помощью решения дифференциального уравнения теплопроводности методом конечных элементов. Для определения параметров импульса были использованыреальные осциллограммытока и напряжения, по которым был смоделирован соответствующий импульс мощности. Также учитывался тот факт, что на нагрев мишени идетболее 90 % мощности газового разряда, остальная часть участвует непосредственно в процессе распыления.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

С помощью компьютерной модели исследуется максимальная температура поверхности мишени из титана в зависимости от различных параметров: частота, длительность, пиковая плотность мощности импульсов. Также внимание уделяется моделированию кинетической зависимости нагрева мишени.

На рисунке 1 приведён результат моделирования нагрева титановой мишени при высокомощном импульсном воздействии. На рисунке хорошо видна разогретая область распыления, которая является источником вещества. Высокая температура сконцентрирована в кольце. Остальная часть мишени имеет относительно невысокую температуру (до 350 К).

На рисунке 2 показано распределение температуры (T∞) по толщине мишени от охлаждаемого основания (x = 0 мм) до зоны эрозии (x = 4.5 мм; толщина мишени в зоне эрозии в модели составляет 4.5 мм) в стационарном состоянии при высокомощном импульсном магнетронном распылении.

На рисунке 3 представлены зависимости максимальной температуры поверхности мишени от длительности высокомощных импульсов при постоянной пиковой плотности мощности разряда. Зависимости имеют линейный характер (параметр достоверности R2 = 0.999, для частоты 100 Гц), но при высоких температурах (частота 500 Гц) R2снижается до 0.986, что связано с усилением влияния теплоотвода через излучение.

Похожая картина наблюдается на рисунке 4, где представлена зависимость максимальной температуры поверхности мишени от пиковой плотности мощности разряда при фиксированной длительности импульса.

Кинетические зависимости процесса нагрева мишени представлены на рисунке 5 (для разной пиковой плотности мощности разряда). Кривые нагрева являются экспоненциальными. Выражение (1) показывает, как зависит температура мишени от времени.

$$T_{target}(t) = T_{\infty} - (T_{\infty} - T_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad , \qquad (1)$$

где Ttarget– максимальная температура мишени; t – время; τ - постоянная времени процесса; T∞ – температура в стационарном состоянии (режим насыщения); T0 – начальная температура (283 К, температура охлаждающей жидкости).

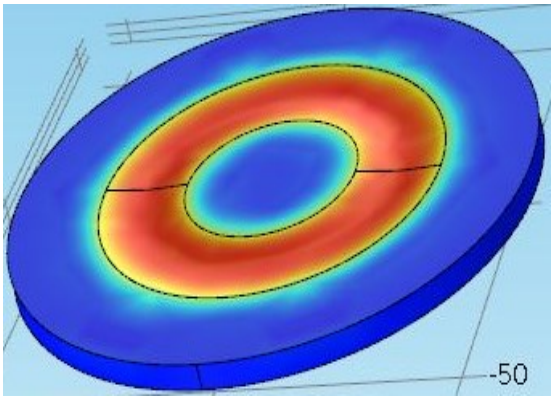


Рис.1 Результат моделирования нагрева титановой мишени при высокомощном импульсном воздействии со следующими параметрами: пиковая плотность мощности PPD = 10 кВт/кв. см, длительность импульсов τ _imp = 150 мкс, частота f = 500 Гц.

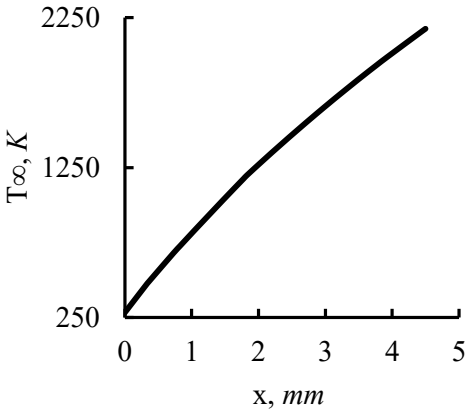


Рис.2 Распределение температуры (T∞) по толщине мишени от охлаждаемого основания (x = 0 мм) до зоны эрозии (x = 4.5 мм; толщина мишени в зоне эрозии в модели составляет 4.5 мм) в стационарном состоянии при высокомощном импульсном воздействии со следующими параметрами: пиковая плотность мощности PPD = 10 кВт/кв. см, длительность импульсов τ _imp = 150 мкс, частота f = 500 Гц.

Из полученных данных видно, что постоянная времени процесса нагрева не превышает 1.1 с, что говорит о высокой скорости процесса нагрева.

Также были обнаружены пульсации температуры мишени, амплитуда которых не превышает 18К и не может существенно влиять на параметры технологического процесса.

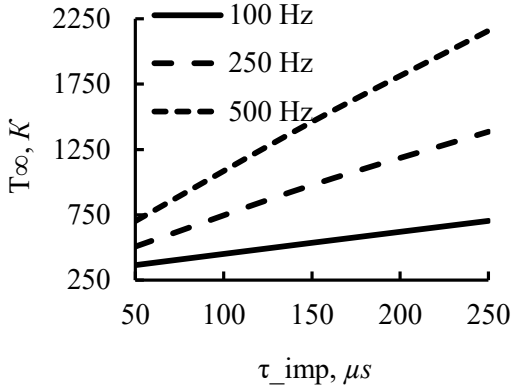


Рис.3 Зависимость максимальной температуры поверхности мишени (T∞) от длительности высокомощных (τ _imp) импульсов при пиковой плотности мощности разряда PPD = 10 кВт/кв. см для разной частоты (f = 100, 250 и 500 Гц).

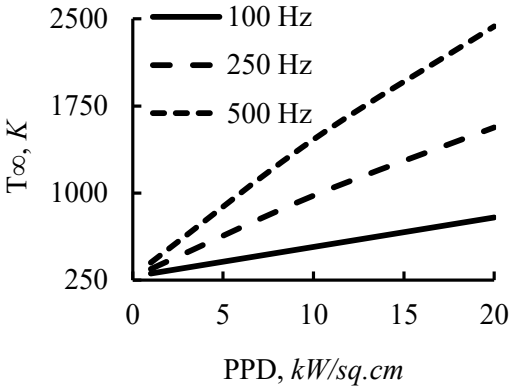


Рис.4 Зависимость максимальной температуры поверхности мишени (T∞) от пиковой плотности мощности (PPD) разряда при τ _imp = 150 мкс для разной частоты (f = 100, 250 и 500 Гц).

В таблице 1 представлены обобщённые результаты моделирования нагрева титановой охлаждаемой мишени. Основные параметры в таблице: PPD — пиковая плотность мощности, τ _imp — длительность импульса, f — частота следования импульсов, T∞ — максимальная температура поверхности мишени в стационарном режиме, τ — постоянная времени (кинетическая зависимость по выражению (1)), dT — величина

пульсации максимальной температуры мишени в стационарном состоянии, R2 — достоверность аппроксимации по выражению (1).

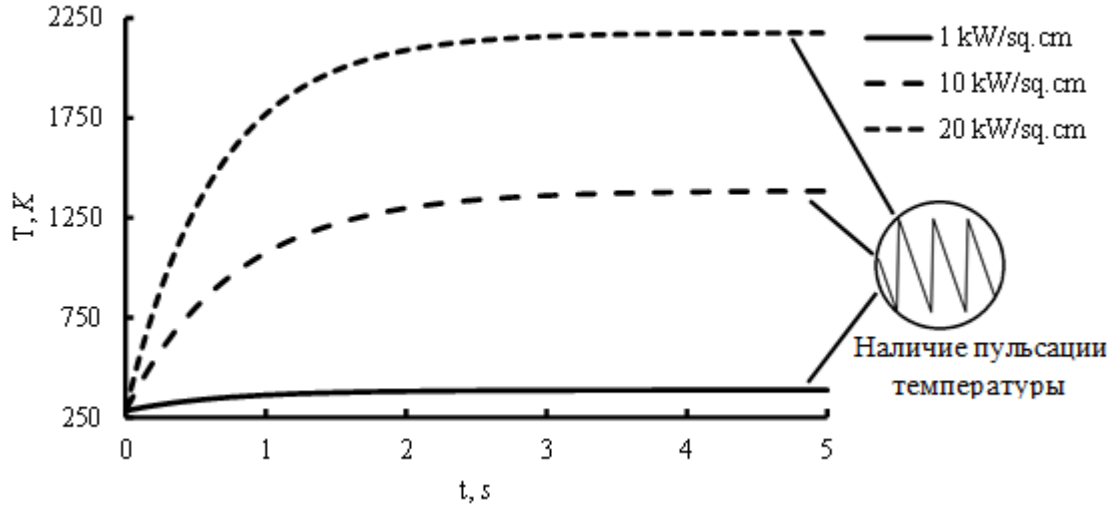


Рис.5 Кинетическая зависимость максимальной температуры поверхности мишени (T∞) при длительности импульсов τ _imp = 250 μs, частоте их следования f = 250 Гц для разных значений пиковой плотности мощности (1, 10 и 20 кВт/кв. см).

В таблице 1 отмечены температуры, превышающие 1100 K, при которых возможно появления дополнительного потока вещества и увеличение скорости осаждения покрытий.При этом сохраняются преимущества HiPIMS (высокая плотность плёнок и их адгезия к подложке). Повышение частоты следования высокомощных импульсов позволяет достигнуть более высокой температуры мишени.

Таблица 1. Результаты моделирования нагрева титановой мишени при HiPIMS

PPD,кВт /см^2	τ _imp, мкс	T_∞, K	τ , c	dT, K	R^2	T_∞, K	τ , c	dT, K	R^2	T_∞, K	τ , c	dT, K	R^2
		f = 100 Гц				f = 250 Гц				f = 500 Гц			
1	50	291	0.71	0.2	0.984	301	0.49	0.2	0.994	322	0.71	0.2	0.984
10	50	364	0.75	1.7	0.983	506	0.78	1.7	0.984	701	0.80	1.4	0.967
20	50	447	1.04	3.2	0.957	741	0.80	3.1	0.984	1107	0.69	2.4	0.971
1	150	306	0.71	0.5	0.979	345	0.67	0.5	0.989	400	0.75	0.4	0.983
10	150	535	0.83	4.5	0.977	977	0.83	4.5	0.979	1461	0.64	4.0	0.989
20	150	789	0.85	8.5	0.978	1565	0.76	8.5	0.978	2436	0.62	6.5	0.974
1	250	323	0.73	0.8	0.982	387	0.70	0.8	0.987	502	0.76	0.7	0.982
10	250	703	0.83	7.1	0.979	1386	0.79	7.7	0.976	2160	0.64	5.3	0.978
20	250	1118	0.86	11.7	0.977	2177	0.65	11.6	0.976	3372	0.55	17.9	0.969

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результатемоделированияустановлено, что при высокомощном импульсном магнетронном распылении охлаждаемая титановая мишень имеет возможность нагрева до температуры плавления. При этом основными параметрами, которые оказывают существенное влияние на температуру мишени, являются: частота следования импульсов, их длительность, и пиковая плотность мощности. Также обнаружено наличие пульсации температуры мишени при воздействии импульсов.

Результаты моделирования дают возможность сделать заключение о возможности существования режима работы магнетрона при высокомощном импульсном распылении, когда имеются два фактора, участвующих в формировании плёнки–физическое распыление и испарение: HiPIMS-EM (High Power Impulse Magnetron Sputtering with Evaporation Mode).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-32-01063).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Brenning N, Lundin D., // Phys. Plasmas, 2012, № 5. С. 93505–93510.
2. Tesar J, Martan J., // Surface & Coatings Technology, 2011, № 206. С. 1155–1159.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДАМИ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ

INVESTIGATION OF THE DESTRUCTION OF A WOOD-POLYMER COMPOSITE BY HOLOGRAPHIC INTERFEROMETRY

Кесарийский А.Г.[1], Кондращенко В.И.[2], Гоцин[3], ВАН Чжуан[2]

Ph.D. Kesariiskyi O.G., Dr.Tech.Sc. Kondrashchenko V.I., Ph.D. JING Guoqing, WANG Chuang

[1] Украина, ООО «Лаборатория комплексных технологий», algeo57k@gmail.com

[2] Россия, Московский государственный университет путей сообщения, kondrashchenko@mail.ru

[3] Китай, Пекинский транспортный университет, gqjing@bjtu.edu.cn

Современные композиционные материалы, по сути, представляют собой материалы-конструкции. Исследование их физико-механических характеристик традиционными методами не позволяет получить достаточный объем информации, необходимый для эффективного использования таких материалов в изделиях или целенаправленного улучшения их эксплуатационных свойств. Одним из путей решения этой проблемы является использование более информативных методов исследования, например, успешно применяющихся для изучения напряженно-деформированного состояния сложноструктурированных машиностроительных конструкций.

Древесно-полимерный композит разработан для нужд рельсового транспорта. Применение этого материала для изготовления шпал позволит существенно повысить эксплуатационные свойства железнодорожных путей. Новый материал обладает хорошей совокупностью эксплуатационных свойств, но, по причине сложной внутренней структуры, изучение его прочностных характеристик представляет более сложную задачу, чем для материалов с однородной структурой.

Многолетний опыт изучения сложноструктурированных конструкционных и строительных материалов показал, что для решения такой задачи весьма эффективно могут быть использованы лазерно-интерференционные методы [1,2].

В данном исследовании применялся метод, объединяющий голографическую и спекл-интерферометрию, предложенный А.Капустиным [3].

Для изучения физико-механических свойств древесно-полимерного композита использовалась голографическая установка, фрагмент которой показан на рис.1.

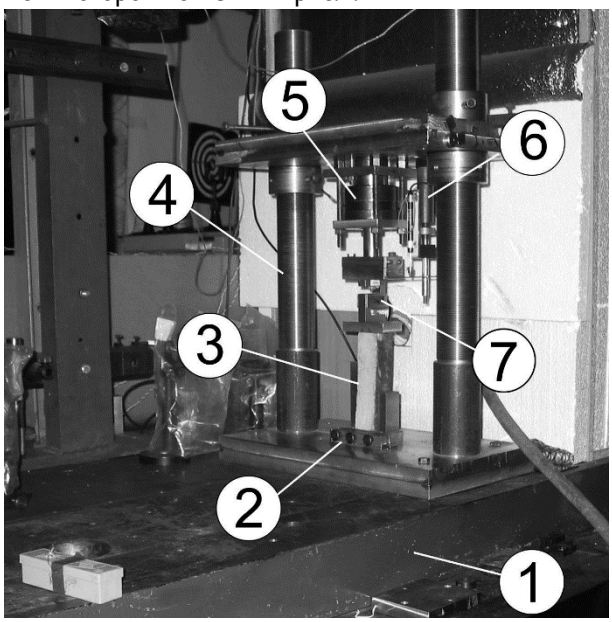


Рис.1 Размещение древесно-полимерного образца в процессе выполнения исследований.

В процессе исследований образец 3 помещали в пресс 4, установленный на виброзащищенной платформе 1 голографической установки. Тестирующее усилие прилагалось при помощи гидроцилиндра 5. Для регистрации усилия сжатия применяли датчик 7. Осевое перемещение контролировалось датчиком 6. Регистрацию голографических интерферограмм двойной экспозиции проводили по схеме Ю.Денисюка, для чего использовали держатель фотопластин 2.

Исследуемый образец подвергали осевому сжатию с непрерывной регистрацией усилия и осевого перемещения. Запись голографических интерферограмм с фиксированным тестирующим перепадом 0.13 МПа выполняли дискретно, по мере увеличения нагружающего усилия на 10-15%

На рис.2, для примера, показана интерферограмма деформации образца на начальной стадии деструкции.

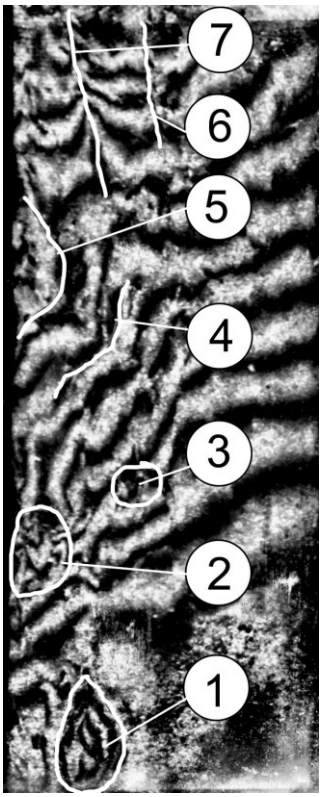


Рис.2 Интерферограмма деформации образца при уровне напряжений 1.4 МПа.

Анализ интерферограммы, представленной на рис.2, позволяет получить значительный объем информации, характеризующей процесс разрушения образца. Так, например, деформационная аномалия поз.2, возникает вследствие производственного технологического дефекта. Зоны поз.1 и 3 соответствуют очагам локального выклинивания. Участки поз. 6 и 7 проявляют признаки начала трещинообразования. В зоне поз.5 фрагмент образца отделяется от основного массива, а в зоне поз.4. имеются предпосылки для возникновения трещины.

Сопоставление данных о структурных изменениях в образце с традиционным графиком "напряжение-деформация" позволяет установить, что древесно-полимерный композит имеет достаточно пластичную структуру, хорошо сопротивляющуюся развитию локальных дефектов. Деформационные аномалии, обнаруженные на ранних стадиях нагружения не приводят к мгновенному разрушению образца, а развиваются поэтапно, по мере роста напряжений, переходя из одного стабильного состояния в другое.

На основании опробованной методики можно произвести сравнительную оценку древесно-полимерных композитов с различной степенью упорядоченности заполнителя.

Проведенные исследования показывают, что использование лазерной интерферометрии весьма эффективно для оценки принятых технологических решений при разработке новых и совершенствовании известных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кесарийский А. Применение голографической интерферометрии для анализа работоспособности изделий из композиционных материалов// "Концепції розвитку базових технологічних напрямів машинобудування", Дніпропетровськ, ВАТ "Український науково-дослідний інститут технології машинобудування",1997 г, С.54-56.
2. Кесарийский А.Г, Кондращенко В.И Изучение методами голографической интерферометрии особенностей поведения тяжелых и легких бетонов// Науковий вісник Луганського національного аграрного универс. Серія: Технічні науки. - Луганськ: Видавництво ЛНАУ, 2010, №14. - с. 67-86.

3. Капустин А.А. и др. Количественная оценка голографических интерферограмм// В кн.: Материалы IX Всесоюзной школы по голографии. - Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1977.с. 267-286.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В ПЛОСКОМ ОБРАЗЦЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ТРЕЩИНУ, ПРИ ПРОПУСКАНИ ЧЕРЕЗ НЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

DISTRIBUTION OF ELECTRICAL POTENTIALS IN A FLAT SPECIMEN CONTAINING A CRACK WITH AN ELECTRICAL CURRENT PASSING THROUGH IT

Кийко В.М.[1], Хвостунков К.А.[2], Оджаев Р.К.[2], Пиженин Д.Г.[1]

Ph.D. Kiiko V.M.[1], Ph.D. Khvostunkov K.A.[2], Odzhaev R.K.[2], Pizhenin D.G.[1]

[1]Россия, Институт физики твердого тела РАН, kiiko@issp.ac.ru

[2] Россия, Московский государственный университет им. М.В Ломоносова, khvostunkov@gmail.com

Работа может быть отнесена к области преобразования механических величин в электрические. Устанавливается корреляция между длиной рапространяющейся трещины в токопроводящих образцах и изменением поля электрических потенциалов по поверхности образца при пропускании через него электрического тока. Экспериментальные данные соответствуют аналитическому решению, полученному посредством конформного отображения в двумерной постановке. Работа нацелена на автоматический контроль процесса разрушения токопроводящих материалов или с таковым покрытием.

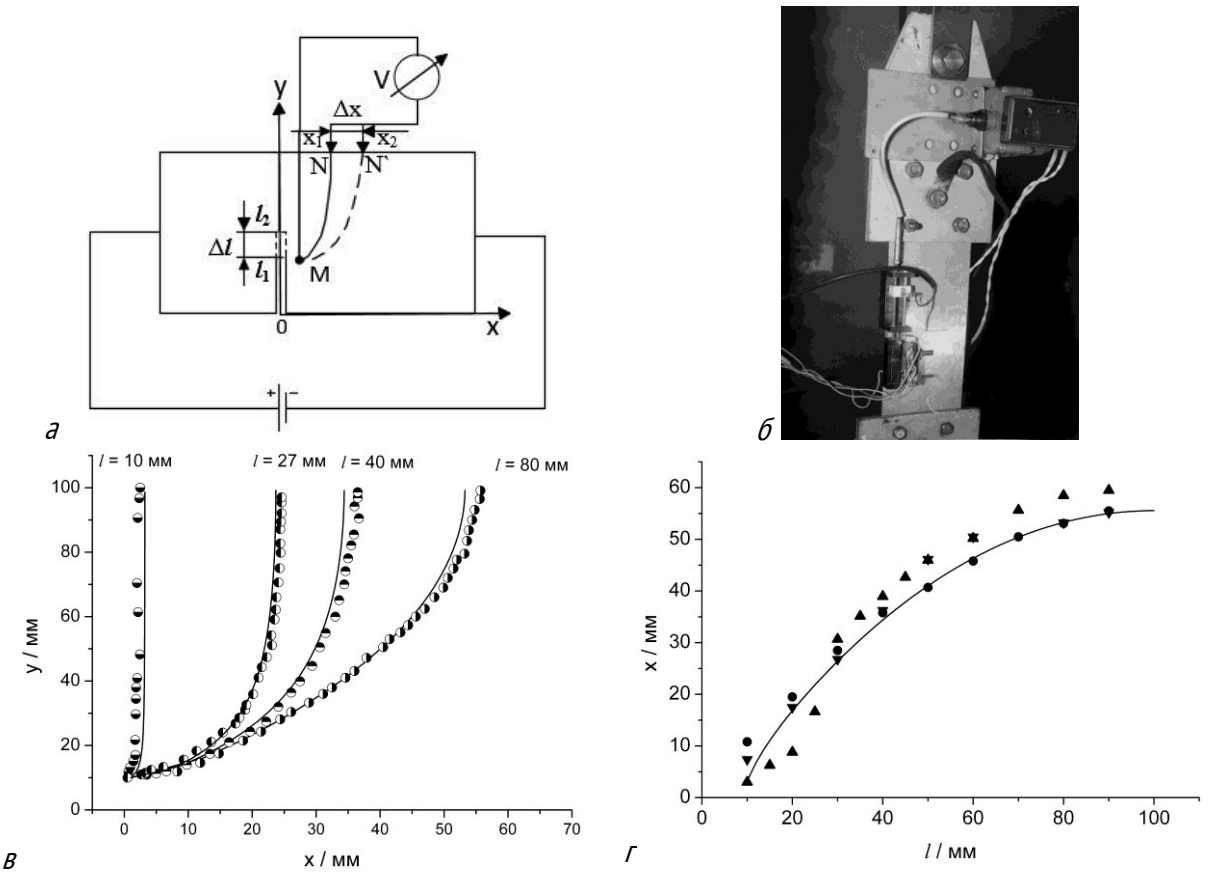


Рис.1 а – Схема определения положения x_1 (x_2) выхода эквипотенциальной линии MN (MN') на верхнюю кромку образца при длине трещины l_1 (l_2), Δl – подрост трещины, Δx –соответствующее ему перемещение точки N; б – электромеханическая часть устройства с образцом для автоматического слежения за длиной усталостной трещины по приведенной схеме; в – положение эквипотенциальных линий на поверхности образца при различных длинах трещин l (указано в поле графика); г – зависимость положения x точки N от длины трещины l. Точки – результаты экспериментов, сплошные линии – результаты расчетов.

Через токопроводящий образец пропускается электрический ток. На рис. 1а показана схема, позволяющая определить положение эквипотециальной линии MN в зависимости от длины трещины *l*. При подрастании трещины вверх (по схеме) на величину Δl эквипотенциальная линия займет положение MN', в результате которого точка N переместится вправо на величину Δx, которая оказывается мерой подроста трещины. Контроль положения эквипотенциальных линий осуществляется с помощью вольтметра V. При нахождении неподвижного с зафиксированным положением электрического контакта M с подвижным N на одной эквипотециальной линии напряжение V=0. Схема реализована технически (рис. 1*б*) для измерения роста усталостной трещины в процессе испытаний с автоматической записью длины трещины от числа циклов нагружения [1]. Продвижением работы является аналитический расчет [2] положения эквипотенциальных линий на поверхности образца, практически совпадающего с результатами технических измерений (рис. 1*в* и 1*г*). Расчеты, в частности, позволяют избавиться от экспериментальной тарировки образцов с трещинами. Следует отметить, что положение эквипотенциальных линий не зависит от материала образца и величины тока, протекающего через образец, а определяется его геометрией, включающей трещину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-08-01739).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Маркочев В.М., Бобринский А.П., Кийко В.М. Новый метод измерения длины трещины в токопроводящих образцах. // Заводская лаборатория, 1979, том 45, №9, С. 861-862.
2. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. // М.: Наука, 1987, 736 С.

АЭРОУПРУГАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ ЛИНЕЙНО-ПЕРЕМЕННОЙ ТОЛЩИНЫ
AEROELECTRIC STABILITY OF A COMPOSITE CYLINDRICAL SHELL WITH LINEARLY VARIABLE WALL THICKNESS

Конопельчев М.А.[1], Недбай А.Я.[1], Бакулин В.Н.[2]

Konopelchev M.A., Ph.D. Nedbay A.Y., Ph.D. Bakulin V.N.

[1] *Россия, АО «Корпорация «Московский институт теплотехники», konopelchevm@gmail.com*

[2] *Россия, ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук,* vbak@yandex.ru

Конструкция современных летательных аппаратов содержит много элементов в виде цилиндрических оболочек из композиционных материалов, которые защищают различные узлы от аэродинамического нагрева. Эти элементы являются «паразитными объектами», так как увеличивают пассивную массу аппарата, и поэтому их конструкцию необходимо оптимизировать. Для оптимизации защитных элементов используется метод аддитивных технологий, который позволяет создавать конструкцию минимальной массы. В ряде случаев это приводит к оболочкам линейно-переменной вдоль оси толщины.

К настоящему времени опубликован ряд работ, в которых рассматривались вопросы анализа напряженно-деформированного состояния [1, 2], динамики [3–5] и устойчивости [6, 7] оболочек переменной толщины. Из обзора работ, приведенного в [8], видно, что флаттер оболочек переменной толщины практически не изучался. В последнее время в связи с широким внедрением в силовую схему ЛА композиционных материалов (КМ) рассмотрена проблема флаттера и динамической устойчивости тонкостенных конструкций из КМ в работах [9-14].

В данной работе исследуется флаттер оболочки линейно-переменной толщины, шарнирно опертой по торцам, при обтекании сверхзвуковым потоком газа. Тангенциальной и осевой составляющими инерционных сил пренебрегаем ввиду их малости. Конструкционное демпфирование учитываем согласно гипотезе Рэлея.

Введем безразмерную систему цилиндрических координат, в которой все линейные размеры отнесены к радиусу внутренней поверхности оболочки. Тогда уравнения движения оболочки можно представить в виде

$$L_{j1}u + L_{j2}v + L_{j3}w = \delta_{j3}Z, \quad (j = 1,2,3), \tag{1}$$

$$L_{11} = h_\alpha\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + a_1\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\right) + h'_\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}; \quad L_{12} = a_2 h_\alpha\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta} + \nu_\beta h'_\alpha\frac{\partial}{\partial\beta}; \quad L_{13} = \nu_\beta\left(h_\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha} + h'_\alpha\right);$$

$$L_{21} = a_2 h_\alpha\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta} + a_1 h'_\alpha\frac{\partial}{\partial\beta}; \quad L_{22} = h_\alpha\left(a_1\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + a_4\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\right) + a_1 h'_\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha}; \quad L_{23} = a_4 h_\alpha\frac{\partial}{\partial\beta};$$

$$L_{31} = a_3 h_\alpha\frac{\partial}{\partial\alpha} - 2\left(h_\alpha^3\right)'\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} - h_\alpha^3\frac{\partial^3}{\partial\alpha^3}; \quad L_{32} = a_5 h_\alpha\frac{\partial}{\partial\beta} - a_{10}h_\alpha^3\frac{\partial^3}{\partial\alpha^2\partial\beta} - 2a_6\left(h_\alpha^3\right)'\frac{\partial^2}{\partial\alpha\partial\beta};$$

$$L_{33} = \left(h_\alpha^3\right)''\left(\frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} + \nu_\beta\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\right) + 2\left(h_\alpha^3\right)'\left(\frac{\partial^3}{\partial\alpha^3} + a_6\frac{\partial^3}{\partial\alpha\partial\beta^2}\right) + h_\alpha^3\left(\frac{\partial^4}{\partial\alpha^4} + 2a_6\frac{\partial^4}{\partial\alpha^2\partial\beta^2} + a_4\frac{\partial^4}{\partial\beta^4}\right) + a_5 h_\alpha;$$

$$Z = -a_7\left(a_8 \frac{\partial}{\partial\alpha} + a_9 \frac{\partial}{\partial t} + \rho h_\alpha \frac{\partial^2}{\partial t^2} + a_{11} \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2} \right) w;$$

$$a_1 = \frac{G_{\alpha\beta}\left(1 - \nu_\alpha \nu_\beta\right)}{E_\alpha}; \quad a_2 = a_1 + \nu_\beta; \quad a_3 = 12R^2\nu_\beta; \quad a_4 = \frac{E_\beta}{E_\alpha}; \quad a_5 = 12R^2 a_4;$$

$$a_6 = 2a_1 + \nu_\beta; \quad a_7 = \frac{12R^4\left(1 - \nu_\alpha \nu_\beta\right)}{E_\alpha}; \quad a_8 = \frac{\varkappa_0 p_0 M}{R};$$

$$a_9 = \frac{\varkappa_0 p_0}{C_0} + \varepsilon\rho h_\alpha; \quad a_{10} = 4a_1 + \nu_\beta; \quad a_{11} = \frac{T_\alpha}{2\pi R^3}, \quad C_0 = \sqrt{\frac{\varkappa_0 p_0}{\rho_0}};$$

где L_{ji} – дифференциальные операторы; u, υ, w – осевое, окружное и радиальное перемещения внутренней поверхности оболочки; $E_\alpha, E_\beta, G_{\alpha\beta}$ – осевой и окружной модули упругости и модуль сдвига; ν_α, ν_β – коэффициенты Пуассона; R – радиус внутренней поверхности оболочки $h_\alpha = h(\alpha)$ – переменная по оси α толщина оболочки. $\varkappa_0$, p_0, C_0, ρ_0 – показатель политропы, давление, скорость звука и плотность газа невозмущенного потока; M – число Маха; ρ – плотность материала оболочки; T_α – начальная осевая сила; δ_{ji} – символ Кронекера; штрихом обозначена производная по α; ε – коэффициент конструкционного демпфирования.

Уравнения (1) с достаточной для практики степенью точности позволяют определить критическую скорость флаттера для произвольного осевого изменения толщины оболочки. При линейном законе изменения толщину оболочки можно представить в виде

$$h_\alpha = h_0 + \lambda\alpha, \tag{2}$$

где $\lambda = h_1/\alpha_0$; $\alpha_0 = L/R$; h_0 – толщина оболочки на переднем торце; h_1 – превышение толщины оболочки на заднем торце по сравнению с передним; L – длина оболочки.

Решение уравнений (1) будем искать в виде

$$u = \cos n\beta \sum_{m=1}^{\infty} A_{1m}\, e^{\omega t} \cos\gamma_m\alpha; \; \upsilon = \sin n\beta \sum_{m=1}^{\infty} A_{2m}\, e^{\omega t} \sin\gamma_m\alpha; \; w = \cos n\beta \sum_{m=1}^{\infty} A_{3m} e^{\omega t} \sin\gamma_m\alpha, \tag{3}$$

где $\gamma_m = m\pi/\alpha_0$; m – количество полуволн в осевом направлении; n – количество волн в окружном направлении; ω – комплексная частота.

Подставляя (3) в (1) с учетом (2) и применяя процедуру Бубнова-Галеркина, получим бесконечную систему алгебраических уравнений, редуцируя которую и приравнивая нулю определитель полученной матрицы, приходим к искомому характеристическому уравнению. Решение этого уравнения представляет значительные трудности, так как комплексная частота входит в коэффициенты в неявном виде. Поэтому для определения критической скорости воспользуемся следующим методом [15, 16].

Представим характеристическое уравнение $P(\omega)$ в явном виде относительно показателя ω, аппроксимируя его при помощи полинома Лагранжа

$$P(\omega) = \sum_{j=0}^{2r} b_j \omega^{2r-j} = 0, \tag{4}$$

где b_j – неизвестные постоянные коэффициенты.

Коэффициенты b_j найдем из системы уравнений

$$\sum_{j=0}^{2r} b_j \omega_i^{2r-j} = P(\omega_i), \quad (i = 0,1,2,\ldots 2r),$$

задавая ω_i и вычисляя значение определителя характеристического уравнения.

Невозмущенное состояние оболочки в потоке газа будет устойчиво, если все характеристические показатели лежат в левой полуплоскости комплексного пространства, то есть $\mathrm{Re}\,\omega_i < 0$. Необходимым и достаточным условием отрицательности действительных частей показателя ω является положительность определителя Гурвица и его главных миноров, составленных из коэффициентов полинома (4) [16]

$$D_j(M) = \begin{vmatrix} b_1 & b_0 & 0 & 0 & 0 & . & . & . & 0 & 0 \\ b_3 & b_2 & b_1 & b_0 & 0 & . & . & . & 0 & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & . & . & . & . & 0 & b_j & b_{j-1} & b_{j-2} \\ 0 & 0 & . & . & . & . & 0 & 0 & 0 & b_j \end{vmatrix} > 0, \quad (j = 0,1,2,\ldots,2r).$$

При увеличении параметра M определители $D_j(M)$ будут изменяться, при этом первыми будут обращаться в ноль и затем становиться отрицательными либо b_{2r}, либо D_{2r-1}. Первый случай соответствует дивергенции, а второй – флаттеру оболочки. Критическое значение M, соответствующее флаттеру, определяется выражением $D_{2r-1}(M) = 0.$

В качестве примера рассмотрена оболочка, линейнопеременой толщины, имеющая следующие базовые параметры:

$$L/R = 6; \quad h_0/R = 0{,}005; \quad E_\beta/E_\alpha = 1{,}5; \quad G_{\alpha\beta}/E_\alpha = 0{,}16;$$

$$\nu_\alpha = 0{,}15; \quad \nu_\beta = 0{,}23; \quad \varkappa_0 = 1{,}4; \quad \rho/\rho_0 = 4500; \quad p_0/E_\alpha = 1{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

На рис.1 приведены значения критической скорости обтекания в числах Маха в зависимости от безразмерной величины $\bar{h} = h_1/h_0$ превышения конечной толщины оболочки над начальной без учета действия осевой силы (кривая 1) и с учетом (кривая 2, $T_{кр}$ – критическая сила потери устойчивости оболочки с начальной толщиной). Для сравнения штриховой линией показано изменение критической скорости флаттера для оболочки с постоянной среднеинтегральной толщиной ($h_\alpha = h_0 + 0{,}5h_1$). Штрихпунктирной линией (кривая 3) показано изменение критической скорости при учете конструкционного демпфирования, которое, согласно [17], определялось по формуле

$$\varepsilon = \frac{\delta}{\pi R}\sqrt{\frac{E_\alpha}{\rho}} \approx 30\,{}^{1}\!/_{сек},$$

где $\delta = 0{,}01$ – декремент затухания.

Из приведенного примера следует, что:

с увеличением конечной толщины оболочки критическая скорость увеличивается по нелинейному закону: при увеличении толщины $\bar{h}$ от 0 до 0,4 скорость увеличивается на 3,5М, а на участке от 0,4 до 0,8 скорость увеличивается на 5,0М;

с ростом конечной толщины оболочки увеличивается погрешность определения критической скорости с использованием среднеинтегральной толщины:

при $\bar{h} = 0{,}4$ она составляет 19%, а при $\bar{h} = 0{,}8$ она составляет 36%;

наличие осевой сжимающей силы, величиной 30% от критической, снижает скорость флаттера на 2,5М;

даже учет небольшого конструкционного демпфирования ($\delta = 0{,}01$) увеличивает расчетную критическую скорость на 1,0М.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 17-08-01604-а.

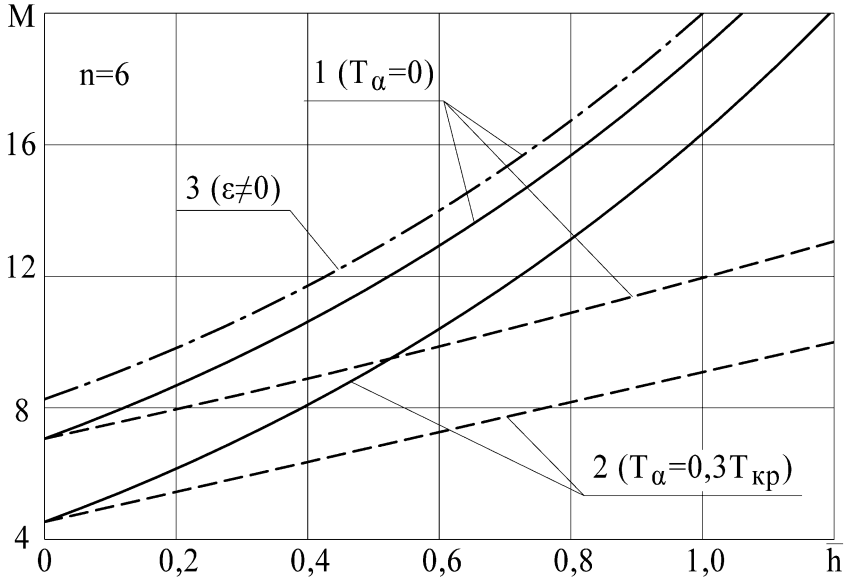


Рис.1 Зависимость числа Маха от величины превышения конечной толщины оболочки над начальной (α_0 = 6).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бакулин В.Н., Мысык Д.А. К расчету трехслойных оболочек с переменной толщиной заполнителя. Механика композитных материалов. 1980, №5, с.933-935
2. Бакулин В.Н. Исследование напряженно-деформированного состояния трехслойных оболочек при действии радиальной нагрузки, неравномерно распределенной по полукольцевой площадке. - Проблемы прочности. 1985, №5, с.78-81
3. Бакулин В.Н., Образцов И.Ф., Потопахин В.А. Динамические задачи нелинейной теории многослойных оболочек: Действие интенсивных термосиловых нагрузок, концентрированных потоков энергии. М.: Физматлит, 1998. 464 с.
4. Гольбрайх Л.С., Мавлютов Р.Р., Рапопорт Л.Д., Хусаинов Ф.Х. Осесимметричные радиальные колебания анизотропной цилиндрической оболочки переменной толщины // Механика твердого деформируемого тела и расчет конструкций. – Ташкент: Фан. –1981. – С. 50-55.
5. Suzuki K. et al. Axisymmetric vibrations of a vessel with variable thickness //Bulletin of JSME. – 1982. – Т. 25. – №. 208. – С. 1591-1600.
6. Рябцев В.А., Трубецкой В.А. Устойчивость круговой цилиндрической оболочки переменной вдоль образующей толщины под действием внешнего давления //Меж. вуз. сб. Воронеж. – Изд-во ВГТУ. – 2003. – С. 94-100.
7. Кабанов В.В., Курцевич Г.И. Устойчивость цилиндрической оболочки переменной толщины при неоднородном по длине сжатии и давлении //Расчет элементов конструкций летательных аппаратов. – М.: Машиностроение. – 1982. – С. 109-114.
8. .Алгазин С.Д., Кийко И.А. Флаттер пластин и оболочек. М.: Наука. – 2006. – 247с.
9. Бакулин В.Н., Волков Е.Н., Недбай А.Я. Флаттер слоистой цилиндрической оболочки, подкрепленной кольцевыми ребрами и нагруженной осевыми силами // Докл. Академии наук. 2015. Т. 463. №4. С. 414-417

10. Бакулин В.Н., Волков Е.Н., Недбай А.Я. Динамическая устойчивость цилиндрической оболочки, подкрепленной продольными ребрами и пустотелым цилиндром, при действии осевых сил // Инженерно-физический журнал, 2016, т. 89, №3, С. 742-747
11. Бакулин В. Н., Боков М. А., Недбай А. Я. Аэроупругая устойчивость цилиндрической оболочки из композиционного материала при двухстороннем обтекании. Механика композитных материалов. 2017. № 6
12. Бакулин В.Н., Волков Е.Н., Симонов А.И. Динамическая устойчивость цилиндрической оболочки при действии переменного по оси внешнего давления // Изв.вузов. Авиационная техника, 2017, №4, с.11-17.
13. Недбай А.Я., Волков Е.Н., Данилкин Е.В. Динамическая устойчивость цилиндрической оболочки, подкрепленной упругими связями, при внешнем давлении// Механика композиционных материалов и конструкций, 2015, Т.21, №1, с. 106-113.
14. Бакулин В.Н., Данилкин Е.В., Недбай А.Я. Динамическая устойчивость цилиндрической оболочки, подкрепленной цилиндром и продольными диафрагмами, при внешнем давлении // Инж.-физ. ж., 2018, т.91, №2, с.564-570.
15. Соломонов Ю.С., Георгиевский В.П., Недбай А.Я., Андрюшин В.А. Прикладные задачи механики композитных цилиндрических оболочек. М.: Физматлит. – 2014. – 408 с.
16. Москвин В.Г. Устойчивость круговой цилиндрической оболочки из линейного вязкоупругого материала в сверхзвуковом потоке газа // Труды 8-й всесоюзн. конф. по теории оболочек и пластин. М.: Наука. – 1962. – С. 527-531.
17. Болотин В.В. Неконсервативные задачи теории упругой устойчивости. — М: Физматлит. – 1961. – 339с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА
STUDY REGENERATION OF SPENT VANADIUM CATALYST

Кравченко К.Н.
Kravchenko K.N.
Россия, ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», k.n.kravchenko92@gmail.com

Ванадий в мире производят из ванадийсодержащего шлака (68% от общего объема производства), ванадиевых руд (23%), нефтяных отходов и других вторичных материалов (9%).

Основным сырьем для производства ванадиевой продукции служат комплексные железные руды, содержащие ванадий, главным образом титаномагнетитовые.

Лидерами по добыче и запасам титаномагнетитовых руд являются ЮАР, Россия и КНР. Запасы таких руд имеются также в Австралии, США, Канаде и других странах. Однако содержащие ванадий минералы нигде не образуют месторождений, достаточно богатых для того, чтобы его добыча была экономически эффективна, и поэтому его обычно добывают вместе с другими материалами в качестве сопутствующего или побочного продукта.

Существенные запасы ванадия сосредоточенны в битуминозных сланцах сырой нефти и нефтеносных песках, фосфатных породах и др. В разных странах возрастает роль техногенного сырья для получения ванадия из продуктов нефтепереработки, шлаков и золы. Например, в США активно используются отходы от переработки и сжигания нефти и нефтепродуктов, при этом доля ванадия, полученного таким путем, составляет половину от общего объема потребления этого металла в стране. В 1 т нефти тяжелых сортов содержится до 300 г ванадия и около 40 г никеля. В битумах эти показатели в 7-10 раз выше. При сжигании или перегонке нефти и нефтепродуктов концентрация ванадия в кубовом остатке или золах возрастает в 100-1000 раз [1]. В

России использование этих ресурсов ванадия не получило распространения, несмотря на достаточно неплохие перспективы.

Рентабельность извлечения пентаоксида ванадия из вторичных ресурсов очевидна:

- решение проблемы накопления техногенных отходов, содержащих ценные компоненты, переработка и утилизация с одновременным получением новых продуктов;

- экономия запасов редких ресурсов;

- внедрение технологии переработки для получения регенерированного катализатора, с целью повторного использования;

- импортозамещение зарубежных аналогов;

- улучшение экологического фона региона;

- переход к малоотходным и/или безотходным технологиям.

Помимо производства металлического листа, прутков и кругов, ванадий используют для получения легированных сталей, электродов сравнения и катализаторов производства серной кислоты.

Содержание пентаоксида ванадия в различных марках катализатора обусловлено температурой зажигания, использованием катализаторов на различных полках контактных аппаратов, содержанием диоксида серы в серном газе, аппаратурным оформлением технологической схемы производства серной кислоты, техническими особенностями фирм поставщиков ванадиевых катализаторов [2,3].

Анализ данных показал, что в среднем ванадиевый катализатор имеет общую структуру, в которую входит носитель (кремнезем, диатомит и др.), пентаоксид ванадия, примеси металлов. Температура зажигания катализаторов колеблется в пределах 320-360 ^{0}C, а максимальная температура эксплуатации достигает 650 ^{0}C.

В качестве катализатора применяются ванадиевые контактные массы, катализаторы марок СВС, СВД, VK, ИК, загруженные на пять полок контактного аппарата.

Ванадиевая контактная масса представляет собой пористое вещество, на которое нанесено активное комплексное соединение, содержащие пентаоксид ванадия.

Процесс окисления сернистого газа начинается с 400^{o}C и протекает по следующему механизму:

$$V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$$

$$V_2O_4 + ½\ O_2 = V_2O_5$$

Под воздействием сернистого ангидрида контактно-ванадиевая масса меняет цвет с розового до желто-зеленого вследствие образования сернокислых солей.

Контактные массы являются насыщенными, но перед началом процесса окисления необходимо проводить донасыщение их сернистым ангидридом. Процесс донасыщения контактной массы протекает с выделением тепла за счет превращения хлоридов металлов в сульфаты, в связи с этим насыщение необходимо проводить постепенно, начиная с объемной доли сернистого газа (0,1-0,2) % с последующим увеличением объемной доли сернистого газа до рабочей.При этом требуется не допускать резких повышений температур контактной массы. Повышение температуры контактной массы более 620 ^{o}C может привести к ее спеканию и полной потере активности.

Ванадиевый катализатор, снизивший во время эксплуатации свои исходные характеристики (активность, прочность, химический состав и геометрическую форму), выгружается из контактного аппарата при помощи узла выгрузки катализатора, затаривается в полиэтиленовые мешки, металлические бочки и хранится на временной площадке складирования перед отправкой на полигон.

Метод регенерации отработанного ванадиевого катализатора [4] включал смешение подготовленного, дробленного отработанного катализатора с раствором минеральной кислоты (аш-кислота, галловая кислота, муравьиная кислота), нагревание до 60 ^{0}C, фильтрацию с последующей обработкой раствора аммиаком до pH 2, кипячением и перемешиванием. Полученный раствор повторно фильтровался, просушивался и формировался в

готовый образец. Полученный таким образом восстановленный катализатор имеет форму таблетки, желто-зеленого цвета.

Недостатком данного способа является использование кислотоустойчивой посуды, и длительность процесса. Наличие нескольких стадий сушки.

Достоинством считается безотходность метода получения катализатора. Осадочный раствор может не направляться в канализацию кислых стоков, а использоваться как продукт для удаления следов коррозии на металлических поверхностях.

Отработанный катализатор может быть представлен в виде:

$$35SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6SO_3.$$

Полученные образцы восстановленного катализатора были подвергнуты испытаниям [5].

1) Содержание влаги в готовом продукте.

В предварительно прокаленный фарфоровый тигель помещали 2–3 г. анализируемого катализатора, взвешенного с точностью до 0,0001 г. Затем тигель с навеской помещали в муфельную печь и прокаливали до постоянной массы при температуре 200 °С, в течении 10 мин.

Содержание воды x(в%) вычисляли по формуле:

$$x = \frac{G - G_1}{G} \cdot 100$$

где G – масса катализатора до прокаливания, г; G_1 – масса катализатора после прокаливания, г.

Полученный катализатор имеет влагу x = 2-3 %.

2) Определение насыпной плотности.

Во взвешенный вместе с резиновой пробкой с точностью до 0,1 г цилиндр объемом 100 мл насыпали до метки анализируемый катализатор. Легким пятикратным постукиванием цилиндра о деревянную подставку несколько уплотняли содержимое цилиндра и измеряют объем катализатора. Цилиндр с катализатором взвешивали на тех же весах с точностью до 0,1 г.

Насыпную плотность x (в г/мл) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{G_1 - G_2}{V}$$

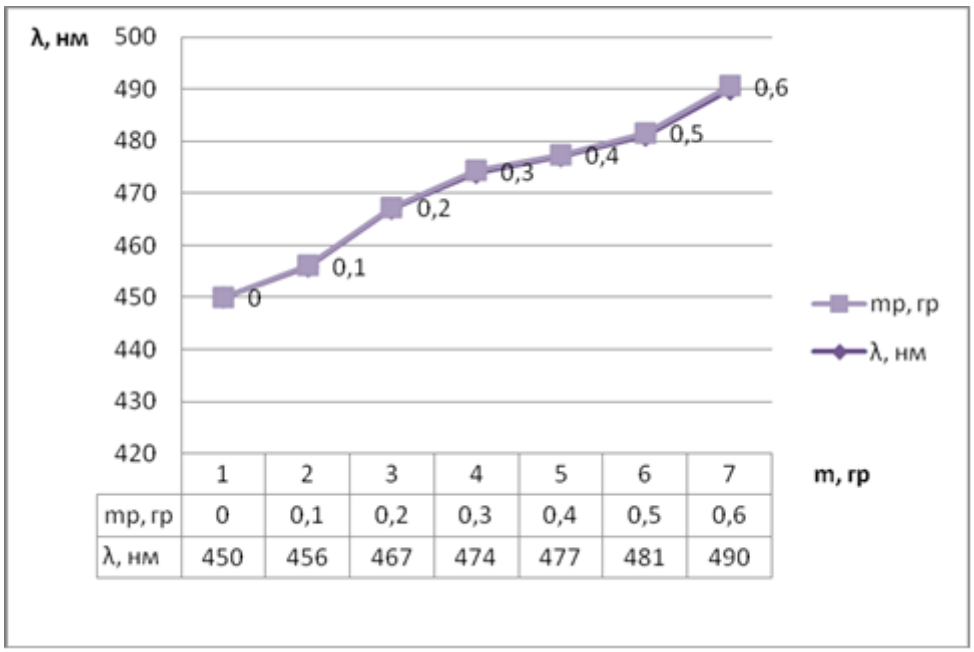
где G_1 – масса цилиндра с катализатором, г; G_2 – масса пустого цилиндра, г; V – объем катализатора, мл.

Определение проводилось в двух параллельных пробах и за окончательный результат анализа принималось среднее арифметическое из двух результатов.

Насыпная плотность полученного катализатора составляет x = 0,558 г/мл.

3) Определение оптической плотности раствора ОВК.

Полученный катализатор, массой 0,2 г помещали в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, смачивали водой, приливали 2 мл 3,6 н. раствора серной кислоты, помещали на водяную баню с температурой 70-80 ^{0}С до полного растворения образца, охлаждали до комнатной температуры, доводя водой до метки 10 мл и перемешивали.



	1	2	3	4	5	6	7
mp, гр	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
λ, нм	450	456	467	474	477	481	490

Рис. 1 Оптическая плотность растворов ванадия.

Из полученного раствора отбирали 2 мл в кварцевый цилиндр вместимостью 15 мл, устанавливая раствором аммиака pH 2-2,5 по универсальной индикаторной бумаге, добавляли 0,4 мл раствора бромноватокислого калия, доводили раствором уксусной кислоты до метки 5 мл, перемешивали, добавляли 0,2 мл раствора Аш-кислоты, перемешивали. Цилиндры с растворами погружали на водяную баню с температурой 50-52 ^{0}C и выдерживали при этой температуре в течении 15 мин, быстро охлаждали до комнатной температуры. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 (λ мах = 490 нм) в кювете раствора сравнения использовали воду.

Значение оптической плотности контрольного опыта по чистому пентаоксиду ванадия вычитали из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению находили массу ванадия по градировочному графику.

Из проведенных испытаний, представленных выше, следует, что регенерированный катализатор возможно использовать повторно, полученные образцы соответствуют требованиям нормативно-технической документации, не уступают новым, неиспользованным катализаторам.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении Е. В. Черкасовой

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Инфомайн. Обзор рынка ванадия и ванадийсодержащей продукции в СНГ. [Текст] 5-е изд. доп. и перераб. Москва, 2009. – 119 с.
2. Каталог продукции компании Haldor Topsoe A / S (HQ). [Электронный ресурс] // Lyngby. Dania. - Режим доступа: // www.topsoe.com – Заглав. с экран.
3. Каталог продукции АО «Техметалл-202». [Электронный ресурс] // Кировград. РФ – Режим доступа: // www.tm2002.ru – Заглав. с экран.
4. Жарский И.М., Орехова С.Е., Курило, И.И., Жукова И.Л. Регенерация V_2O_5 из растворов выщелачивания отработанных ванадиевых катализаторов. – БГТУ. 2008. – №3.
5. ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси. С изм. 1. [Текст] – Взамен ГОСТ 23862.20-79. Редкоземельные металлы и их окиси; введен 1981-01-01 – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2003 – 20 с – (Государственная система обеспечения единства измерений).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

THE STUDY OF STRESSES IN WELDED JOINTS OF METAL STRUCTURES BY ULTRASONIC METHOD

Курашкин К.В.
Kurashkin K.V.
Россия, Институт проблем машиностроения РАН, kurashkinkv@yandex.ru

Для исследования напряженного состояния материалов и конструкций применяются не только традиционные расчетные и механические, но и различные неразрушающие физические методы. На практике часто используется ультразвуковой метод, основанный на акустоупругом эффекте – зависимости скорости распространения упругих волн от механических напряжений. Среди неразрушающих методов оценки напряжений ультразвуковой метод получил наиболее широкое распространение, так как акустоупругий эффект в конструкционных материалах и алгоритмы для вычисления напряжений по результатам измерения скоростей распространения упругих волн хорошо изучены теоретически и экспериментально. Кроме того ультразвуковой метод обладает надежностью, приемлемой точностью, высокой скоростью и простотой измерений, низкой стоимостью проведения работ, удобством использования в полевых условиях.

Самая известная и надежная методика ультразвукового контроля напряжений заключается в измерении параметра акустической анизотропии (акустического двулучепреломления сдвиговых упругих волн). Преимущества этой методики заключаются в том, что она позволяет определить средние по толщине материала напряжения, измерения могут быть выполнены как контактным способом с помощью пьезоэлектрических преобразователей, так и безконтактным способом с помощью электромагнитно-акустических преобразователей, измерения могут быть выполнены для элементов, доступных только с одной стороны, нет необходимости измерять толщину материала, поскольку параметр акустической анизотропии является относительной величиной, параметр акустической анизотропии не зависит от температуры [1,2]. Для реализации данной методики требуется измерить акустоупругий коэффициент и параметр собственной акустической анизотропии материала, связанный с текстурой. Для калибровки обычно используют эталонные образцы, изготовленные из того же материала, что и объект контроля.

Применение ультразвукового метода для оценки напряжений в сварных соединениях металлоконструкций осложняется из-за неоднородности структуры и физических свойств. В околошовной зоне параметр собственной акустической анизотропии и коэффициент акустоупругости могут существенно меняться с расстоянием от сварного шва и сильно отличаться от соответствующих значений для основного металла [3]. Игнорирование этого обстоятельства может привести к большим ошибкам при оценке напряжений ультразвуковым методом.

Параметр собственной акустической анизотропии чувствителен к текстуре материала [4], которая в сварном соединении изменяется в зависимости от расстояния до сварного шва из-за градиента температуры во время сварки и неоднородности остаточной пластической деформации. Структурное состояние также оказывает влияние на коэффициент акустоупругости, который выражается через упругие модули второго порядка и структурочувствительные упругие модули третьего порядка [4].

Для корректного определения напряжений в зоне сварного соединения необходимо учитывать вариации параметра собственной акустической анизотропии и коэффициента акустоупругости на разных расстояниях от сварного шва. Для дальнейшего развития ультразвукового метода контроля напряжений в сварных соединениях актуально исследовать влияние пластического деформирования и термической обработки на параметры акустоупругого эффекта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Szelazek, J. Ultrasonic Evaluation of Residual Hoop Stress in Forged and Cast Railroads Wheels—Differences / J.Szelazek // J. Nondestruct. Eval. - 2015. - V. 34:1.
2. Makowska, K. Prediction of the Mechanical Properties of P91 Steel by Means of Magneto-acoustic Emission and Acoustic Birefringence / K.Makowska, L.Piotrowski, Z.L.Kowalewski // J. Nondestruct. Eval. - 2017. - V. 36:43.
3. Курашкин, К.В. Оценка напряжений в сварных соединениях с помощью акустического метода / К.В.Курашкин // Контроль. Диагностика. - 2016. - N 10. - С.52.
4. Sayers, C.M. The influence of stress on the principal polarization directions of ultrasonic shear waves in textured steel plates / C.M.Sayers, D.R.Allen // J. Phys. D: Appl. Phys. -1984. - V. 17. - N 7. - P.1399.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНЫХ АУКСЕТИЧЕСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ
MECHANICAL PROPERTIES OF TWO-DIMENSIONAL AUXETIC PLANES UNDER TENSION

Лаврентьев С.Ю., Лисовенко Д.С., Соловьев Н.Г., Ченцов А.В.
Lavrentyev S.Yu., Lisovenko D.S., Solovyov N.G., Chentsov A.V.
Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, 1993serj@gmail.com

Для изотропных материалов коэффициент Пуассона меняется в диапазоне от -1 до 0.5 [1]. Коэффициент Пуассона характеризует отношение поперечных деформаций к продольным деформациям. Большинство известных материалов имеют положительные значения коэффициента Пуассона. В [2] впервые была получена полимерная пена с отрицательным коэффициентом Пуассона. Материалам с отрицательным коэффициентом Пуассона было присвоено название ауксетиков [3].

В работе экспериментально исследовано одноосное растяжение двумерных ауксетических ячеистых конструкций, содержащих дефекты в центральной части образцов и состоящих из вогнутых шестиугольников с прямыми элементами (Рис.1) и шестиугольников, в которых часть прямых элементов заменена на криволинейные (Рис.2).

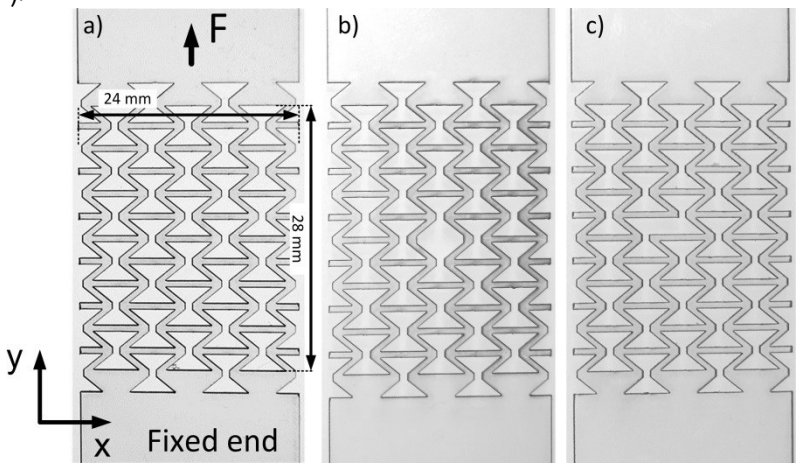


Рис.1 Три плоских ячеистых образца с центральной зоной 28×24×0.7 мм: бездефектный образец zz (a); образец с отсутствующим одним горизонтальным элементом, образец zzH (b); образец с отсутствующим одним вертикальным элементом, образец zzV (c).

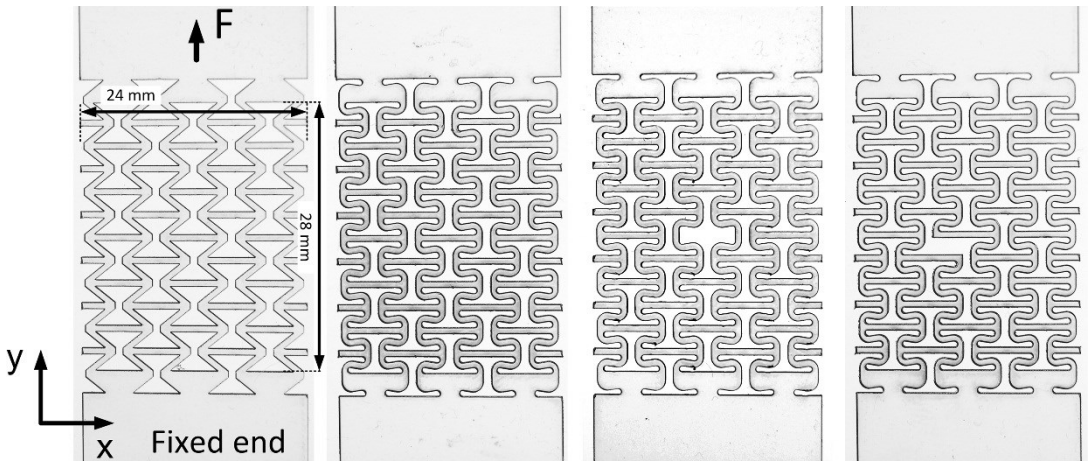


Рис.2 Четыре плоских образца с центральной зоной 28×24×0.7 мм и следующими дизайнами: вогнутые шестиугольники с прямолинейными элементами, образец zz (a); вогнутые шестиугольники с криволинейными элементами, образец ss (b); вогнутые шестиугольники с криволинейными элементами и отсутствующим одним горизонтальным элементом, образец ssH (c); вогнутые шестиугольники с криволинейными элементами и отсутствующим одним вертикальным элементом, образец ssV (d).

Все три образца подвергали монотонному одноосному растяжению на установке MTS Synergie 400 со скоростью 1 мм/мин с одновременной регистрацией перемещений и усилий. Образцы растягивались до момента, когда они оставались плоскими. Изменения геометрии образца фиксировали по 12-Мпикс фото- и видеоизображениям, полученным во время эксперимента на аппаратуре Dahua IPC-HF81200E. Перемещение и усилие на верхнем консольно закрепленном подвижном зажиме регистрировались встроенными датчиками испытательной установки. Перемещения и деформации в плоскости образца рассчитывались после расшифровки видеозаписи по отдельным кадрам методом корреляции цифровых изображений в программном пакете Ncorr.

В результате обработки экспериментальных данных построена диаграмма растягивающая сила – перемещение, а также исследована изменчивость коэффициента Пуассона в зависимости от инженерных деформаций. Максимальное продольное перемещение образца zz оказывается сильно меньше, чем у образцов с криволинейными элементами. Различие связано с особенностью конструкции криволинейных элементов. Ячеистые конструкции, содержащие криволинейные элементы, испытывают большие пластические деформации. Образец с отсутствующим вертикальным элементом (образец zzV) удлинился гораздо сильнее по сравнению с другими образцами.

Зависимости коэффициента Пуассона от продольных и поперечных деформаций для трех ячеистых образцов с прямыми элементами приведен на Рис.3. Как видно из Рис.3a образец zz и образец zzV испытывают большие продольные деформации по сравнению с образцом zzH. В случае поперечных деформаций (см. Рис.3b) отсутствие одного вертикального элемента приводит к тому, что образец zzV имеет существенно меньшую поперечную деформацию по сравнению с двумя другими образцами.

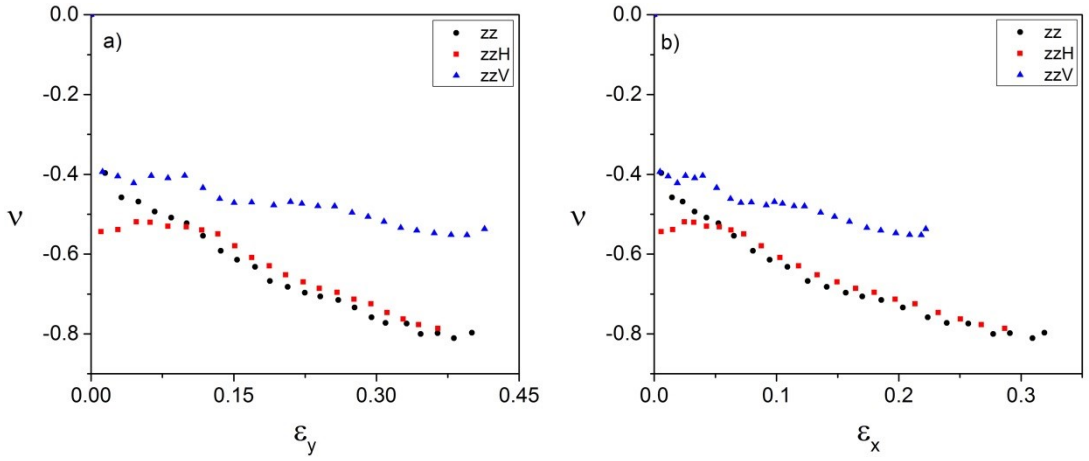


Рис.3 Коэффициент Пуассона как функция от (a) продольных деформаций ε_y *и (b) поперечных деформаций* ε_x *для трех образцов.*

Коэффициент Пуассона для образца zz меняется в большем диапазоне (от -0.40 до -0.81), чем у двух других образцов. В случае образца zzH коэффициент Пуассона уменьшает свое значение от -0.54 до -0.79. Отсутствие одного горизонтального элемента в ячеистой плоскости (образец zzH) слабо влияет на механические свойства. Различие в коэффициенте Пуассона имеет место при продольных деформациях, не превышающих 13%. Меньше всего коэффициент Пуассона изменяется у образца zzV (от -0.40 до -0.54). Это связано с тем, что этот образец сильнее удлиняться и менее расширяется по сравнению с образцом zz и образцом zzH. У образца ss и образца ssH минимальное значение коэффициента Пуассона оказываются равными -0.58 и -0.55 соответственно (Рис.4). Стоит отметить, что у образца zz, образца ss и образца ssH коэффициент Пуассона в зависимости от продольных и поперечных деформаций монотонно уменьшаются в отличие от образца ssV, у которого коэффициент Пуассона имеет сложный характер поведения. У образца ssV из-за отсутствия вертикального элемента, значения поперечного смещения и, следовательно, поперечной деформации оказывается меньше чем у образца ss, что отражается на коэффициенте Пуассона. Минимальное значение коэффициента Пуассона для образца ssV равно -0.41.

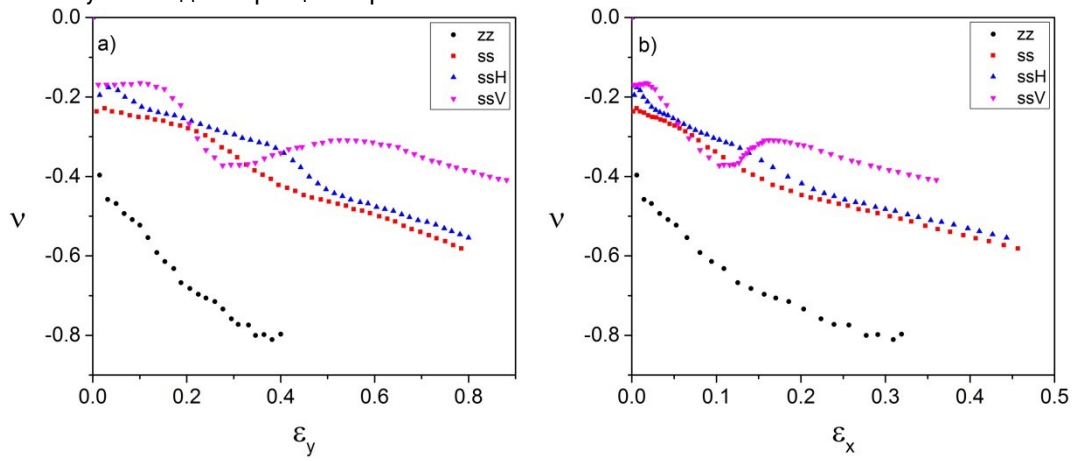


Рис.4 Коэффициент Пуассона как функция от (a) продольных деформаций ε_y *и (b) поперечных деформаций* ε_x *для четырех образцов.*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.7. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
2. Lakes R. Foam structures with a negative Poisson's ratio//Science, 1987, v.235, N 4792, P.1038-1040.

3. Evans K.E., Nkansah M.A., Hutchinson I.J., Rogers S.C. Molecular network design//Nature, 1991, v.353, N6340, P.124.

ЭЛЕКТРОНИКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛИМЕРОВ – ОСНОВА ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

Лачинов А.Н[1]., Ценев Н.К.[2,3]
Lachinov A.N., Tsenev N.K.
[1] *Россия, Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,*
e-mail: lachinov_a@mail.ru
[2] *Россия, ООО НТЦ НИИ «Транснефть»*
[3] *Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», e-mail:* nktsenev@yandex.ru

Обеспечение длительной безаварийной работы летательных аппаратов является важнейшей задачей авиационной и космической техники. Решение этой задачи невозможно без развития методов неразрушающего контроля узлов и деталей самолётов и ракет. Благодаря современным методам контроля: визуально-измерительный, ультразвуковой, вихретоковый, капиллярный, магнитный и др., в значительной мере удалось сократить количество аварий. Однако в процессе длительной эксплуатации в деталях двигателя и топливной системы постепенно накапливаются дефекты кристаллической решётки, которые могут привести к зарождению микротрещин и их развитию. В этой связи в данной работе за контролем структурного и напряжённо-деформированного состояния металлических деталей и узлов летательных аппаратов предлагается использовать электрофизические свойства тонких плёнок органических полимеров.

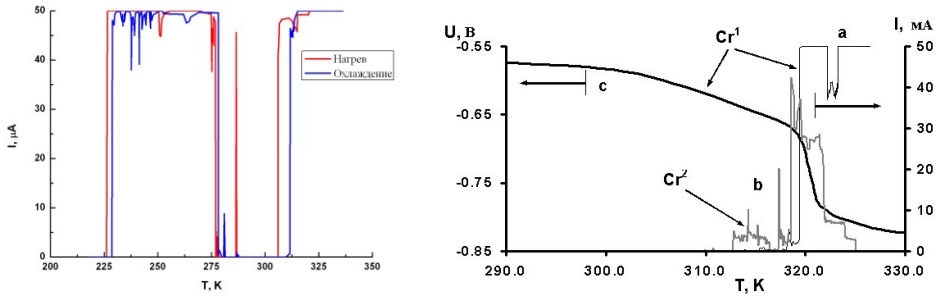
В настоящее время активно развивается электроника тонких слоев широкозонных полимеров и рассматриваются практические возможности использования протекающих в них физических процессов в качестве сверхчувствительных сенсоров. Одной из рассматриваемых возможностей подобных сенсоров является использование электронного строения металлического объекта и электронной подсистемы плёночного материала в качестве приборов, контролирующих структурные изменения эксплуатируемых металлических изделий летательных аппаратов.

Функция Ферми, с точки зрения электронного строения кристаллической структуры металлического объекта и электронной подсистемы плёночного материала, является объединяющим фактором, так как параметры в неё входящие являются взаимозависимыми. В частности, учитывается симметрия системы, дальний и ближний порядок, электронные свойства плёночного материала, электрохимический потенциал и т.д. Изменение любого параметра приводит к изменению этой функции. Именно это свойство и использовано для контроля материалов и конструкций. В качестве примера на рисунке 1 приведены температурные зависимости тока, протекающего через плёнку при структурных изменениях, происходящих в результате нагрева различных материалов.

На рисунке показано изменение измеряемого параметра – тока, протекающего через сенсор, в условиях различных структурных превращений в металлических образцах. Например, в случае гадолиния помимо фазового перехода II рода при температуре 306 К четко регистрируются изменения направления вектора намагниченности при температуре 227 К (Рис.1, I.) Что подчеркивает чрезвычайно высокую чувствительность пленочного сенсора к слабому изменению магнитных свойств материала.

Так как в основе действия сенсора заложен электронный переход типа диэлектрик-металл, происходящий в тонкой полимерной плёнке, то диапазон изменения сопротивления такой пленки определяется

сопротивлением диэлектрика с одной стороны, диапазона и металла - с другой. В натурном эксперименте относительное изменение сопротивления составляет от 10^8 до 10^{12} раз. Столь большие изменения регистрируемого параметра позволяют достичь высокой чувствительности прибора к малым изменениям в структуре исследуемого объекта.



I II

Рис. 1 Характерные температурные зависимости тока, протекающего через образец металл/полимер/металл. I. Характерные температурные зависимости тока, протекающего через образец Gd/полимер/Cu. Приложенное напряжение V = 5 В, толщина пленки d ≈ 300 нм, скорость нагрева υ ≈ 5 град/мин. II. Структура хром/полимер/медь; a – температурная зависимость тока для Cr1 (поликристалл), b – I(T) для Cr2 (монокристалл), c – U(T) зависимость электрохимического потенциала от температуры для образца Cr1

Решение поставленной задачи основано на контроле положения уровня Ферми металла относительно исходного, принимаемого за равновесное. Наиболее часто этот принцип используется в работе различных электронных приборов, содержащих полупроводниковые гетерограницы и потенциальные барьера типа металл/полупроводник. В таких приборах положением уровня Ферми (квазиуровня Ферми) задаётся высота потенциального барьера на границе раздела материалов с помощью внешнего поля, которая лимитирует протекающий через прибор ток. В рассматриваемой конфигурации устройства роль полупроводникового материала играет полимерная пленка с нелинейными электрофизическими свойствами [1], а роль внешнего воздействия, влияющего на положение уровня квазиуровня Ферми (параметры потенциального барьера) изменение структуры металла относительно заданного равновесного.

В данной работе обнаруженное свойство рассматривается в качестве перспективного потенциометрического метода использования плёночной системы в реализации разработки технологий предупреждения внезапных разрушений длительно эксплуатируемых объектов трубопроводного транспорта.

Хорошо известно, что в процессе изготовления и длительной эксплуатации металлические материалы и конструкции подвергаются воздействию различных внешних факторов: пластической деформации, различным видам термообработки, фазовым превращениям, переменным нагрузкам, коррозии и др. Это приводит к изменению структуры материала, накоплению различных дефектов кристаллической решётки, появлению микротрещин и последующему разрушению. В работе обсуждаются возможности использования описанного выше подхода с целью предупреждения аварийных ситуаций различных металлических изделий и конструкций.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. А.Н.Лачинов, Н.В. Воробьева, Электроника тонких слоев широкозонных полимеров. УФН 2006, т. 176, №12., с.1249–1266.

НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР-МАЛОУГЛОВОЙ СПЕКТРОМЕТР «ГОРИЗОНТ» НА ИМПУЛЬСНОМ ИСТОЧНИКЕ ИН-06 ИЯИ РАН

NEUTRON REFLECTOMETER AND SMALL ANGLE INSTRUMENT «HORIZONT» AT PULSED SOURCE IN-06 INR RAS

Литвин В.С., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Поташев С.И.

Litvin V.S., Sadykov R.A., Trunov D.N., Axenov S.N., Potashev S.I.

Россия, ФГБУН Институт ядерных исследований РАН, E-mail: vlitvin@inr.ru

Метод малоуглового рассеяния нейтронов позволяет исследовать структуру различных материалов в масштабе 1-200 нм. Метод нейтронной рефлектрометрии применяется для исследования двумерных наноструктур – тонких пленок. Установка «ГОРИЗОНТ» на импульсном источнике нейтронов ИН-06 (на базе линейного ускорителя протонов ИЯИ РАН) представляет собой нейтронный времяпролетный рефлектометр с вертикальной плоскостью рассеяния [1]. Вертикальная плоскость рассеяния позволяет исследовать жидкие образцы, например пленки на поверхности жидкости. Также установка может использоваться для малоугловых экспериментов. Для этих целей проведено дооснащение двухкоординатным монитором и двухкоординатным детектором нейтронов, изготовленными ЛНФ ОИЯИ [2]. С помощью детекторов нейтронов ImagePlate и двухкоординатного монитора получены профили и спектры прямого пучка. Было установлено, что в прямом пучке отсутствуют быстрые нейтроны, благодаря изогнутому зеркальному нейтроноводу.

Получены спектры малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на тестовых образцах в качестве которых был использован сплав 40ХНЮ (Ni-основной, 38-41% Cr, 3.3-3.8% Al) до и после упрочняющего отжига. Отжиг приводит к образованию наночастиц [3] и, как следствие, увеличение интенсивности МУРН.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИЯИ РАН, программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов» и программы ОФН РАН «Физика элементарных частиц, фундаментальная ядерная физика и ядерные технологии».

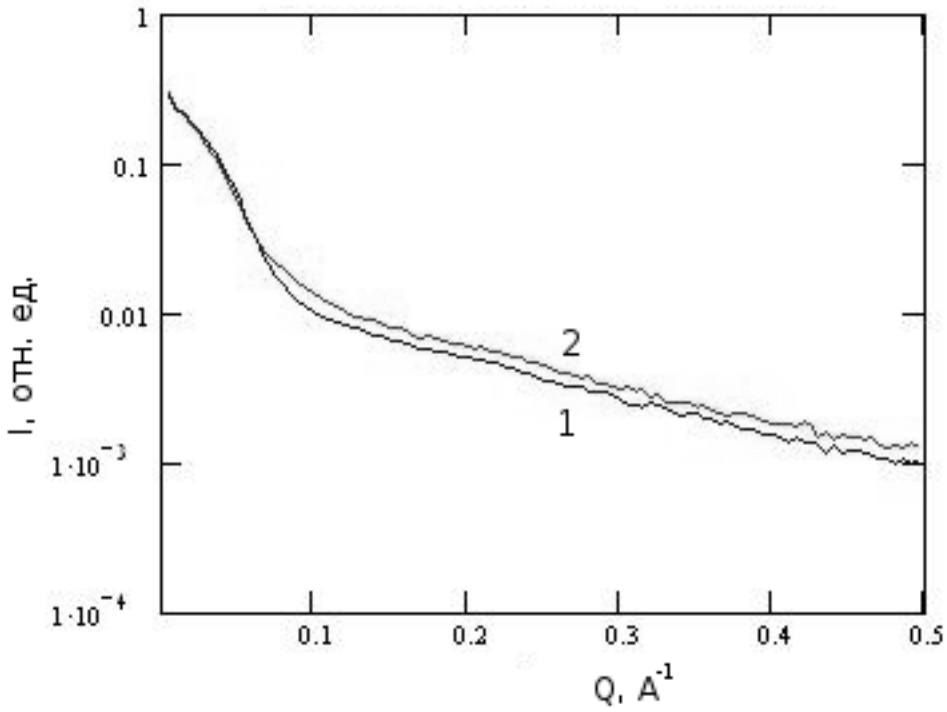


Рис. 1 Спектры малоуглового рассеяния нейтронов на сплаве 40ХНЮ до (1) и после упрочняющего отжига (2), вызывающего образование наночастиц. Получены на установке «Горизонт».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Litvin V.S., Trounov V.A., Ulyanov V.A., et al., A new time-of-flight neutron reflectometer and SANS instrument GORIZONT at IN-06 spallation neutron source // *J. Phys.: Conf. Ser.,* 2012, v. 340, p. 012032
2. Белушкин А.В., Богдзель А.А., Журавлев В.В. и др., Разработки газонаполненных позиционно-чувствительных детекторов тепловых нейтронов в ЛНФ ОИЯИ // ФТТ, 2010 том 52, №5, стр.961-963.
3. Петров В.А., Вершинина Л.И., Суховаров В.Ф., Стократов Р.Д., Комплексная реакция рекристаллизации и распада в Ni-Cr-Al сплаве // ФММ, 1984 том 57, №1, с. 127-130.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ РАДИОНУКЛИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ
METHODS FOR THE INVESTIGATION OF RADIATION PROTECTION COMPOSITES USING RADIONUCLIDE SOURCES

Лифанов М.Н., Скоркин В.М.

Ph.D. Lifanov M.N., Ph.D. Skorkin V.M.

Россия, ИЯИ РАН, skorkin@inr.ru

Увеличение числа потенциально опасных объектов и риска техногенных катастроф делает актуальной задачу исследования характеристик новых композитных материалов для создания средств радиационной защиты от вредного воздействия техногенных факторов. Разработаны методы исследования радиационно-защитных свойств композитов при гамма и бета облучении от радионуклидных источников Co^{57} и Sr^{90}.

Методы исследования радиационно-защитных свойств (РЗС) композитных материалов включают спектрометрометрический анализ ослабления защитным материалом гамма излучения от источника Co^{57} при энергиеи 122 кэВ и измерение поглощения материалом потока бета частиц от источника Sr^{90} с энергией до 2 МэВ.

В настоящее время создан испытательный стенд для измериния РЗС композитов Коэффициент поглощения внешнего гамма излучения измеряется с помощью гамма спектрометра СКС-07П-Г41. Спектрометр состоит из сцинтилляционного детектора БДЭГ2-38-01 с кристаллом NaJ(Tl), процессора импульсных сигналов SBS-75 и компьютера с программой управления. Энергетическое разрешение спектрометра составляет 10 кэВ при энергии 122 кэВ.

Измерение коэффициента ослабления композитом внешнего бета излучения проводится с помощью радиометра МКС-01Р с детектором бета излучения, управляемым электронным модулем Raspberry Pi 2. Программа управления позволяет ежеминутно проводить измерение и запись в базу данных значения плотности потока бета частиц от источника Sr^{90}, ослабляемого защитным композитным материалом.

Исследуется элементный состав композита по спектру характеристического рентгеновского излучения от тяжёлой компоненты композита под воздействием гамма квантов источника Co^{57}. Положение и величина пиков характеристического излучения определяют состав и концентрацию тяжёлой компоненты композита (рис. 1).

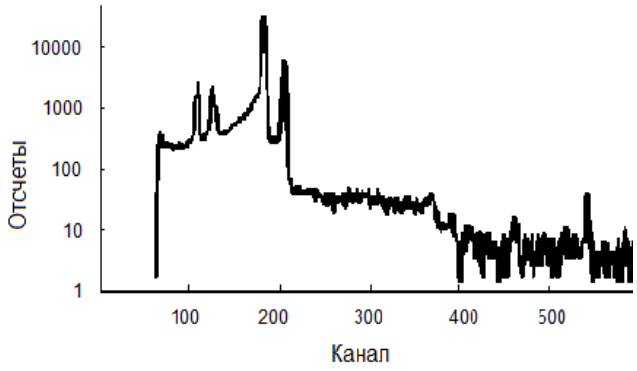


Рис.1 Гамма спектр от источника Co-57, закрытого образцом композита.

На спектре видны пики характеристического излучения от свинцовой поглощающей компоненты композитного материала при концентрации Pb около 0.3 г/см^2.

РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ В ИТЭФ
ATOM PROBE TOMOGRAPHY DEVELOPMENT AT ITEP

Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутов А.С., Алеев А.А., Никитин А.А., Рогожкин С.В.
Lukyanchuk A.A., Raznitsyn O. A., Shutov A. S., Aleev A.A., Rogozhkin S. V.
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Anton.Lukyanchuk@itep.ru

Исследование структуры материалов и распределения химических элементов в них востребовано во многих направлениях науки и техники, таких как материаловедение, машиностроение, наноэлектроника, атомная энергетика и др. В настоящее время имеется существенная потребность в применении методов ультрамикроскопии, поскольку функциональные и механические свойства материалов зависят не только от микроскопических особенностей, но и от особенностей на масштабе от нескольких ангстрем до десятков

нанометров. Также характеризация микроструктуры и химического состава материалов имеет большое значение для фундаментальных исследований, касающихся фазовых превращений, формирования предвыделений, кластеров и структурных дефектов. Традиционно, для исследований новых материалов используются такие методики как просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов и т. д. Наиболее сложным является определение пространственного распределения различных химических элементов на масштабах близких к атомным. В последнее десятилетие для изучения этих деталей получила интенсивное развитие уникальная методика исследования нано-структуры материала - Атомно-Зондовая Томография (АЗТ). АЗТ позволяет получать информацию о трехмерном распределении атомов в образце одновременно с определением химической природы каждого атома.

В основе методика АЗТ лежит принцип по-атомной разборки материалов и проекционного увеличения, использовавшегося ранее в полевой автоионной микроскопии, а также времяпролетная масс-спектрометрия, примененная к каждому испаренному иону. Благодаря проекционной геометрии испарения атомов материала методика позволяет получать разрешение в глубину образца 1-2 Å, а латеральное разрешение порядка 2-4 Å. При этом обеспечивается достаточно хорошее разрешение по массе от 500 до 1500 единиц на полувысоте. Естественно, методика АЗТ накладывает довольно жесткие ограничения на условия испарения и детектирования атомов материала. Образец должен находится в сверх высоком вакууме не хуже 10^{-10} Торр, под постоянным напряжением от 1 до 20 кВ, температура образца должна лежать в диапазоне от 15 до 75 К. Таким образом разработка атомно-зондовых томографов является достаточно сложной задачей, требующей применения современных методов проектирования и специфических узлов установки.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ на протяжении длительного времени ведутся исследования наноструктуры реакторных конструкционных материалов (см., например [1,2]). Для контроля размеров и химического состава включений в материалах используется методика АЗТ. С 2002 года для исследований использовалась установка ECOTAP (CAMECA). Характерными её особенностями можно назвать оптическую систему детектирования и импульсное полевое испарение, имеющие некоторые ограничения в применении. В настоящее время в ИТЭФ создана установка АЗТ с применением детектирующей системы нового поколения и фемтосекундной лазерной системой испарения – Прототипа Атомного Зонда с Лазерным испарением (ПАЗЛ-3D) [3]. Проектирование вакуумных объемов и часть крио-системы с системой подачи напряжения проводилось в системе автоматизированного проектирования CATIA. В качестве детектирующей системы была выбран позиционно-чувствительный детектор фирмы RoentDek Handels GmbH на основе линий задержки и сборки микроканальных пластин. Для инициации испарения использована фемтосекундная лазерная система производства ООО «Авеста-проект» (Троицк). Была выбрана прямопролетная схема испарения ионов, что обеспечивает относительную легкость восстановления АЗТ данных. На рис. 1 представлена схема расположения образца и детектирующей системы в вакуумном объеме.

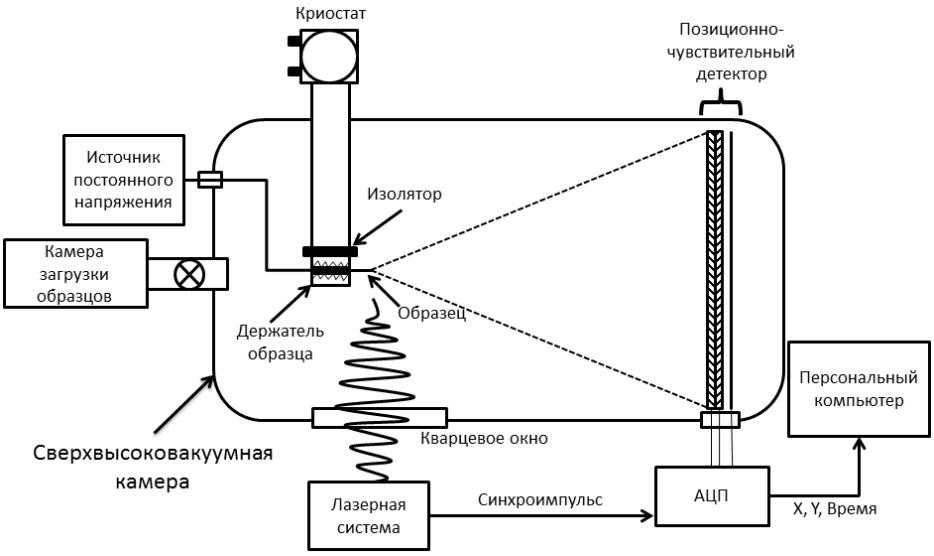


Рис. 1 Схема расположения образца и детектирующей системы в ПАЗЛ-3D [3].

Для контроля и управления установкой было разработано и написано собственное программное обеспечение. Также реализован полный пакет программных инструментов восстановления и обработки АЗТ данных КВАНТМ-3D. Были отработанным методики исследования широкого спектра материалов: ферритно-мартенситные стали, сплавы: никелевые, титановые, алюминиевые, циркониевые, ванадиевые, высокоэнтропийные, модельные системы Fe-Cr, неодим-железные, чистые металлы: вольфрам, алюминий и молибден. Также показана возможность исследования материалов на основе кремния.

На рис. 2 представлены распределения атомов кислорода, титана, азота и углерода в объеме образца из сплава V-4Ti-4Cr. Показана проекция трехмерного объема исследованного образца, где каждой точке соответствует задетектированный атом. На рис. 2 видны кластеры размерами от 3 до 15 нм, также часть двумерного дефекта, декорированного кислородом и титаном.

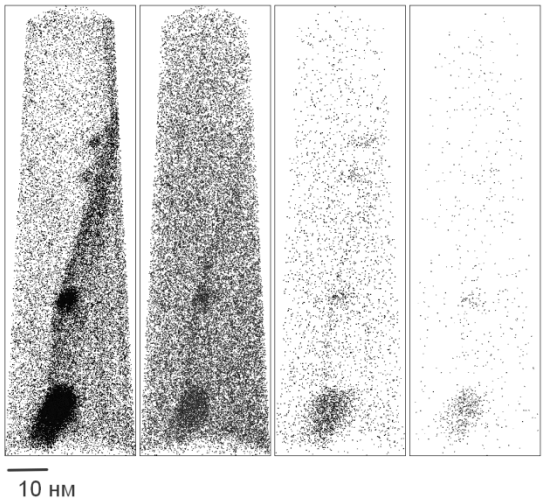


Рис. 2 Распределения в объеме образца атомов различных химических элементов в сплаве V-4Ti-4Cr (слева направо: кислород, титан, азот и углерод).

В заключении отметим, что разработанная и собранная в ИТЭФ уникальная научная установка ПАЗЛ-3D позволяет проводить исследования нано-структуры и распределения химических элементов в широком классе материалов на масштабах от 1 до 100 нанометров. Разработаны и апробированы методики проведения исследования различных материалов. Продемонстрированы возможности установки по исследованию перспективных разрабатываемых материалов для различных областей применения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Рогожкин С.В., Искандаров Н.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Разницын О.А., Никитин А.А., Залужный А.Г., Кулевой Т.В., Куйбида Р.П., Андрианов С.Л., Леонтьева-Смирнова М.В., Можанов Е.М., Никитина А.А. Исследование наноструктуры ферритно-мартенситной стали ЧС-139 в исходном состоянии и после облучения ионами Fe, Перспективные материалы, 2017. № 11. С. 5-17
2. Rogozhkin S.V., Nikitin A.A., Orlov N.N., Kulevoy T.V., Fedin P.A., Korchuganova O.A., Kozodaev M.A., Vasiliev A.L., Orekhov A.S., Kolobylina N.N., Leonov V.P., Schastlivaya I.A. Microstructure of Ti–5Al–4V–2Zr alloy in the initial condition and after irradiation with titanium ions Inorganic Materials: Applied Research. (2017) V. 8. No. 2. P. 279–285
3. Рогожкин С.В., Алеев А.А., Лукьянчук А.А., Шутов А.С., Разницын О.А., Кириллов С.Е., Прототип атомного зонда с лазерным испарением, Приборы и техника эксперимента, 2017, № 3, С. 129-134

АРХИТЕКТУРИРОВАННЫЕ АУКСЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ 3D - ПЕЧАТИ

Львов В.А.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» НИЦ Композиционных материалов, кафедра Физической химии,lvovvlad@hotmail.com

Ауксетические структуры и материалы на их основе привлекают широкий интерес как в области теории, так и для решения практических задач в области механики, машиноведения, трибологии. Отдельный интерес представляют собой задачи в области медицины и спортивной индустрии, где ауксетический эффект может быть применен для создания компрессионного трикотажа, предназначенного для поддержания тонуса мышц, предотвращения тромбоза глубоких вен и отеков, а также создания индивидуальных средств защиты для головы, живота, паховой области, локтевых и коленных суставов.

Для создания ауксетической структуры в компрессионном трикотаже и в средствах спортивной защиты возможно применение технологии 3D-печати из термопластов с эффектом памяти формы (ЭПФ).

В качестве полимерной матрицы использован термопластичный полиуретан (ТПУ). Экспериментальные образцы ауксетических структур получали методом послойной 3D-печати, при T = 240 °C с толщиной слоя 200 мкм и скоростью печати 15 мм/сек. Исследованы механические свойства ауксетических структур при растяжении и ЭПФ методом ДМА.

Полученные ауксетические структуры имели значение коэффициента Пуассона μ = - 0,429 при деформации ε =0,891 с углом поворота θ = 65˚. При этом значение предела прочности ТПУ составляет 63 Мпа при деформации более чем на 600%.

Таким образом, ауксетические структуры из ТПУ могут быть использованы для создания компрессионного трикотажа обеспечивающее равномерное давление по всей площади покрытия, а также демпфирующих элементов спортивной защиты.

Работа выполнена под руководством научного сотрудника, к.ф-м.н. Сенатова Ф.С.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ УВ МОНОКРИСТАЛЛОВ GAS ОБЛУЧЕННЫХ Г - КВАНТАМИ

Мадатов Р. С., Тагиев Т.Б., Халыгзаде А.Ш.
Института Радиационных Проблем НАН Азербайджана,
AZ1137, Баку, ул Б.Вахабзаде 9, aydanxaliqzade@gmail.com

Как известно, обучение полупроводниковых кристаллов частицами высокихт энергии приводит к возникновению различных электрически активных дефектов решётки, которые при достаточно больших дозах облучения вызывают радикальные изменения электрических параметров полупроводников[1].

Исследованные монокристаллы GaS с удельным сопротивлением 10^9 ом· см при комнатной температуре, вырашеные по методу Бриджмена, Легирование иттербием осуществлялось в процессе вырашивания. Концентрация Yb в образце состовляло $N=10^{18}$ $см^{-3}$. Обучение образцов квантами с энергией 1,33MeV (дозой D_γ =20, 50крад) осуществлялос на установке Co^{60}, при комнатной температуре. Омические контакты наносились на противопожные поверхности кристалла серебряной пастой. Измерение фотопроводимости проводились по стационарной методике[2].

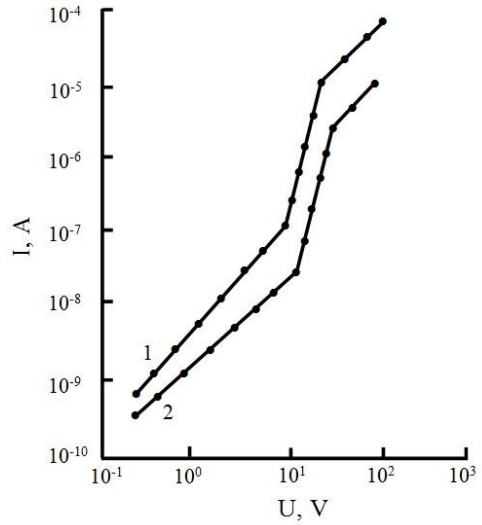


Рис.1. ВАХ монокристаллов GaS:Yb при комнатной температуре.
D_γ =0, 2. D_γ =20крад.

На рис. 1 представлена вольтамперная характеристика (ВАХ) образца при комнатной температуре до (кр. 1) и после (кр. 2) облучения. Как видно из графика в ВАХ наблюдается омический участок, “ловушечный” квадратичный участок, область резко роста, и “безловушечная” квадратная область. Известно, что такая ВАХ характерна для токов, ограниченных обьемными зарядами[3].

Используя [3] по ВАХ следует, что ток переходит от омической к квадратичной зависимости от напряжения при

$U=qP_0L^2/\varepsilon\ \varepsilon_0\theta$

P_0-равновесая (при U=0) концентрация носителей тока, q- елементарный электрический заряд, $\theta=(gN_c/N_t)\exp[(E_t-E_c)/kT]$- величина, определяющая отношение токов, обьемных зарядов, до и после заполнения ловушек, а L-ширина зазоров. U_c определяется как точка пересечения экстраполированных зависимостей линейного и квадратичного участков ВАХ. E_t и E_c- энергия залегания ловушек и дне зоны проводимости, g-коэффициент спинового вырождения, N_c,N_t -концентрация ловушек и эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

При комнатной температуре были получены следующие значения: P_0=5,53· 10^8 $см^{-3}$, N_t=2,76· 10^{11} $см^{-3}$, Θ=1,25· 10^{-2}, E_t=0,28эв.После облучения дозой D_γ =20крад: P_0=1,14· 10^7 $см^{-3}$, N_t=1· 10^{12} $см^{-3}$, Θ=1· 10^{-2}, E_t=0,28эв.

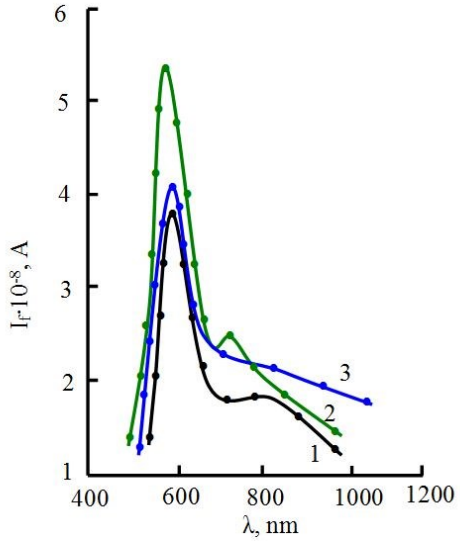


Рис.2 Спекральное распределение фотопроводимости GaS:Yb при T=300K .
D_γ =0, 2. D_γ =20крад, 3. D_γ =50крад.

На рис. 2 показаны спектральные зависимости фотопроводимости исследуемых образцов до и после облучения при T=300K. Спектральная область монокристаллов GaS:Yb охватывает область длии воли 0,400-1mkm. На спектре фотопроводимости появляются два пика с λ = 0,400 mkm и λ = 0,400 mkm. С увеличением дозы D_γ =20крад облучения наблюдается рост фотопроводимости во всех исследуемых областях.

Отметим, что при этом наблюдается незначительное смещение максимума в коротковолновую область спектра. Это указывает на возникновение большого количества цвентров рекомбинации с большим сечением захвата для основных носителей тока. После обновления дозой D_γ =50крад фоточувствительность уменьшается во всех исследованной области спектра.

В результате γ -облучения, вводимые в образец дефекты, образуют комплексы с имеющимися в кристалле при местными атома и ликвидируют их как центры захвата фотовозбужденных носителей. Это приводит к увеличению чувствительности образцов после соответствующих доз γ -облучения. Увеличение дозы облучения (D_γ =50крад)способствует существенному повышению концентрации дефектов вызывающее уменьшение фоточувствительности кристалла.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. В.С.Вавилов, Н.А.Ухин. Радиационные эффектв в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.Атомиздат, (1969)
2. С.М.Рывкин, Фотоэлектрически явления в полупроводниках, Физматгиз, М., 1963.
3. М.Ламперт, П.Марк, Инжекционные токи в твердых телах, М.1973.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $PB_{1-X}MN_XSE$

Мадатов Р.С., Мамишова Р.М., Мамедов М.А.

Институт Радиоционных Проблем НАН Азербайджана, rexsane@yandex.ru

Одними из материалов, представляющих особый интерес для фундаментальных исследований и практических разработок, являются твердые растворы $Pb_{1-x}Mn_xSe$, относящиеся к группе полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$. Изменяя соотношение компонентов твердых растворов можно целенаправленно управлять их свойствами [1,2]. Получение эпитаксиальных слоев на основе этих твердых растворов, разработка механизма управления их электрическими и фотоэлектрическими свойствами в зависимости от воздействия гамма-лучей представляется важным с научной и практической точек зрения.

Эпитаксиальные слои твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xSe$ были получены на вакуумной установке УВН-71П3 при вакууме 10^4 Ра, температуре подложки $T_{подл}$ = 663÷673 К и скорости конденсации 8÷9 Å/с методом конденсации из молекулярного пучка (КМП). В качестве источника использовались предварительно синтезированные твердые растворы $Pb_{1-x}Mn_xSe$ различного химического состава, а в качестве источника испарения - ячейка типа Кнудсена, изготовленная из графита. Для исследования свойств эпитаксиальной пленки соединения $Pb_{1-x}Mn_xSe$ на стеклянной подложке в качестве контактного материала была использована серебряная паста. Толщина полученного эпитаксиального слоя составляла 3 мкм, расстояние между контактами была равна 0,6 мм.

В представленной работе для полученных на стеклянной подложке эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Mn_xSe$ в темноте и под воздействием света были исследованы ВАХ при различных температурах, а также зависимости lg $I \sim \frac{10^3}{T}$ при различных напряженностях электрического поля (5÷40 В) как в исходном состоянии (до облучения), так и после воздействия γ –лучей. Образцы облучались γ -квантами, исходящими из изотопного источника ^{60}Co [3].

Показана что, после облучения при температурах 125-300 К для приложенного напряжения электрическая проводимость в темноте увеличивается по сравнению с состоянием до облучения. Определено, что в облученном гамма-квантами образце до температуры 200 К значение тока под воздействием света превышает значение темнового тока. В дальнейшем, по мере увеличения температуры до 300 К значение тока под воздействием света становится меньше значения темнового тока. Тот факт, что в облученных образцах после определенной температуры значение тока под воздействием света становится меньше значения темнового тока можно объяснить тем, что в результате облучения в запрещенной зоне эпитаксиального слоя $Pb_{1-x}Mn_xSe$ появляются локальные уровни, действующие как рекомбинационные центры. В результате облучения в запрещенной зоне эпитаксиального слоя $Pb_{1-x}Mn_xSe$ появляются локальные уровни, которые под воздействием температуры и света снижают концентрацию равновесных носителей заряда.

В результате изучения зависимости силы тока от дозы поглощения при 300 К для облученного γ -квантами эпитаксиальных слоев $Pb_{1-x}Mn_xSe$ установлено, что с ростом дозы поглощения их электрическая проводимость уменьшается незначительно, а это означает, что при этих температурах их можно рассматривать как материал, достаточно устойчивый к воздействию γ -квантов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Абасова А.З., Мадатов Р.С., Стафеев В.И. Радиационно- стимулированные процессы в халькогенидных структурах. Баку, ЭЛМ, 2010, 349 с.

2. I.R., Nuriyev İ.R.,Gadzhieva N.N., Ramazanov M.A., Sadighov R.M. Mamishova R.M. A microscopic study of the effect of γ-radiation on $Pb_{1-x}Mn_x$ Se epitaxial films, Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2013, Vol. 49, No. 1, pp. 45–50.
3. Мамедов М.А., Мамишова Р.М. Исследование воздействия гамма-излучения на электрических свойств эпитаксиальных пленок $Pb_{1-x}Mn_xSe$ Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы», Москва, 21-24 ноябрь 2017, с.128-130

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ НАПРЯЖЕНИЙ ДВОЙНИКА У ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА НА ДИФФУЗИЮ

Макеев А.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (ФГАОУ ВО СПбПУ), г. Санкт-Петербург, tommymac@mail.ru

Двойник – дефект упаковки в металлах. Он появляется в тот момент, когда либо формируется структура материала, либо под действием нагрузки. Как правило, в начале пластической деформации металла под действием внешних нагрузок на материал у поверхности появляются двойники клиновидного типа. Данный дефект искажает поле напряжений вблизи поверхности материала.

Образование и развитие двойников приводит к локализации пластической деформации и образованию «шейки», которая непосредственно предшествует разрушению металлов под нагрузкой.

Разрушение существенно ускоряется за счет коррозии, так как в возмущенном двойником поле напряжений идут процессы диффузии водорода и кислорода, приводящие к изменению механических свойств самого несущего нагрузку металла. Поэтому, влияние поля напряжений двойника у поверхности на диффузию представляет большую важность при расчете процесса коррозии металлических деталей и узлов машин, находящихся под внешней нагрузкой.

В работе был проведен расчет диффузии водорода, являющегося самым подвижным продуктом коррозионных реакций в поле напряжений, создаваемых двойником. Для этого была использованы модель клиновидного двойника, как совокупность двойникующих дислокаций, построены поля напряжений и деформаций. Затем была использована модель диффузии водорода в поле напряжений.

Работа выполнена при поддержке стипендиальной программы ООО «Сименс».

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ZK-19 НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА
HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZK-19 ON THE BASES OF ZEOLITE OF NAKHCHIVAN

Мамедова Г.А.

Mamedova G.A.

Азербайджан, Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, gunelmamadova@mail.ru

Целью работы явилось проведение гидротермальной обработки природного образца Нахчывана для получения адсорбента и катализатора. Так как синтетические цеолиты по своим физико-химическим свойствам превосходят природные, использовав местные ресурсы синтезирован цеолит ZK-19, который имеет большое практическое применение в качестве катализатора. Использование местного природного сырья уменьшает зависимость от зарубежного сырья, что приводит к рациональному использованию природных ресурсов.

Впервые изучен синтез цеолита ZK-19 на основе природного минерала Нахчывана. Необходимо отметить, что до нас цеолит ZK-19 получали в присутствии минерализаторов, связующих, органической среды [1], а нами процесс проведен при умеренных условиях, без вспомогательных компонентов был получен продукт гидротермального синтеза.

Природный образец был взят из цеолитсодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5 % кварц и 2,00 % анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100˚С в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 $см^3$. Установлены оптимальные условия получения цеолита ZK-19: время обработки 100 часов, температура 100^0С, концентрация термального раствора NaOH 1,5 N. Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента ΔT=0 и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10.

Цеолит ZK-19 кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки a = 9.92 Å, b = 14.23 Å, c = 8.75 Å. Была рассчитана степень кристалличности полученного продукта по ИК-спектрам, что составило 79 %. Определение степени кристалличности цеолитов по ИК-спектрам основано на измерении интенсивности потока излучения, пропорционального максимальному значению пропускания образца цеолита.

Идентификация цеолитовых фаз проводилась методами рентгенофазового, элементного, ИК-спектроскопического и дериватографического анализов.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α-излучение, 2θ=20-80^0). ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolete IS-10» в диапазоне частот 400—5000 $см^{-1}$, американской фирмы Thermo Scientific. Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку диаметром 1 мм. Элементный анализ провели в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator», английской фирмы Oxford instrument. Термогравиметрический анализ образцов проводился на «Q-Дериватографе 1500-Д» венгерской фирмы МОМ в динамическом режиме в области температур 20-1000^0С.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Deer W.A., Howie R.A., Wise W.S., Zussman J. Rock-forming Minerals: Silica Minerals, Feldspathoids and the zeolites, Volume 4B, second edition. The geological society. London, 2004, 987 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИМИ И СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ СИСТЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАНА

STUDY OF STRUCTURAL-ENERGY PROPERTIES OF NANOPOROUS CARBON ADSORBENTS FOR METHANE STORAGE SYSTEMS BY ANALYTICAL AND SORPTION METHODS

Меньщиков И. Е.[1], Школин А. В.[1], Фомкин А. А.[1]

Men'shchikov I. E. [1], Shkolin A. V. [1], Fomkin A. A.[1]

[1]Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им.А.Н.Фрумкина РАН, 119071 г.Москва, Ленинский проспект,31,стр.4,

e-mail: i.menshchikov@gmail.com

Разработка фундаментальных закономерностей адсорбции энергетически газов, таких как метан, водород, синтез газ, кислород, азот, ксенона в нанопористых углеродных адсорбентах является важной и актуальной задачей альтернативной энергетики [1]. Использование адсорбированного природного газа метана

в системах его хранения, транспортировки и применения требует разработки новых функциональных «прецизионных» адсорбентов. Такими адсорбентами, по ряду физико-химических характеристик, являются микропористые углеродные адсорбенты с узким распределением пор по размерам.

Характеризация таких адсорбентов требует проведения комплексных исследований, включающих анализ структурно-энергетических характеристик адсорбентов по адсорбци в стандартных условиях, а также выявление взаимосвязи адсорбционных свойств с реальными физико-химическими, структурными, и генетическими свойствами адсорбентов. Наиболее полная информативность при описании адсорбционных систем достигается при сочетании экспериментальных адсорбционных и аналитических методов.

Теория объемного заполнения микропор, разработанная М.М. Дубининым [2], основывается на трех ключевых интегральных структурно-энергетических параметрах адсорбентов: объем микропор W_0, средняя эффективная полуширина микропор x_0 и характеристическая энергии адсорбции стандартного пара E_0. Имея эти данные можно с высокой точностью рассчитывать адсорбцию газов и паров веществ в микропористых адсорбентах в широких интервалах температур и давлений. В то же время, ТОЗМ не несет информации о реальных свойствах пористого материала, которая очень важна для разработки методик синтеза адсорбентов с прецизионными параметрами.

Для решения этой задачи, в работе были проведены комплексные исследования свойств нанопористых углеродных адсорбентов различного происхождения с использованием адсорбционных и аналитчиеских методов.

Структурно-энергетические характеристики исследуемых адсорбентов, W_0, E_0 и x_0 рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича на основе экспериментальных данных по адсорбции стандартного пара бензола при температуре 293 К [2]. Величину удельной поверхности S_{BET} рассчитывали по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера с использованием данных адсорбции стандартного пара азота при 77 К [3]. Структурно-энергетические характеристики микропористых углеродных адсорбентов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики микропористых углеродных адсорбентов

№ п/п	Адсорбент	E_0, кДж/моль	W_0, см3/г	x_0, нм	S_{BET}, м^2/г
1.	ПАУ-10	30.00	0.47	0.40	971.8
2.	АУ-300	13.50	0.95	0.89	2014.8
3.	АУ-464	23.20	0.49	0.52	998.0
4.	АУ-Н	20.70	0.44	0.58	864.2
5.	АУ-Ф	18.70	0.5	0.64	980.0
6.	АУ-5	21.15	0.53	0.57	1093.0
7.	АУ-6	19.07	0.60	0.63	1334.0
8.	АУ-4	20.60	0.48	0.58	957.0
9.	АУ-3	16.90	0.50	0.71	962.0
10.	АУ-1	19.70	0.62	0.61	1111.0
11.	АУ-2	19.13	0.58	0.63	1112.0
12.	АУ-7	23.85	0.40	0.50	790.0
13.	АУ-ЕК	24.70	0.34	0.49	664.5
14.	АУК	29.00	0.51	0.41	1431.0
15.	АР-В	13.1	0.26	0.91	894

Дифракцию рентгеновских лучей исследовали с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Empyrean Panalytical в области углов рассеяния 2θ от 10 до 120°. Для определения структурно-энергетических характеристик адсорбентов применяли метод рассеяния рентгеновского излучения на малых углах (МУРР). Основа метода заключается в упругом рассеивании рентгеновских лучей на неоднородностях вещества,

которые имеют размеры, значительно превышающие длину волну испускаемого луча. В связи с этим по интенсивности рассеивания под малыми углами (до 20-30°), представляется возможным определение морфологических свойств образца – размеры и форма кристаллитов, ориентация и расположение в пространственной структуре материала, а также определение параметров пор [4]. Для экспериментов по рассеянию использован специализированный дифрактометр SAXSess (Anton Paar). С целью получения данных о морфологии и элементном химическом составе образцов проводили исследования при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На основе полученных экспериментальных данных МУРР для области Порода был рассчитан наиболее показательный параметр пористой структуры микропористых адсорбентов – радиус гирации (инерции) R_G – интегральный параметр, условно характеризующий средние размеры микропор [4, 5] и далее на его основе размеры модельных микропор адсорбентов разной формы – сферической, цилиндрической и щелевидной.

В результате проведенной работы получены характеристики углеродных адсорбентов с точки зрения их фазового состава, химии поверхности и морфлогии. Наиболее важным результатом работы является корреляцимя между размерными характеристиками пор адсорбентов, полученными двумя независимыми методами: сорбционным на основе ТОЗМ и аналитическим на основе МУРР.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. I. E. Men'shchikov, A. A. Fomkin, A. Yu. Tsivadze, A. V. Shkolin, E. M. Strizhenov, E. V. Khozina Adsorption accumulation of natural gas based on microporous carbon adsorbents of different origin // Adsorption, 2017, Vol. 23, Issue 2–3, P.327–339
2. Dubinin M. M. Fundamentals of the theory of adsorption in carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures // Carbon, 1989, vol. 27, P. 457-467.
3. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc., 1938, vol. 60, № 2, P.309–319.
4. Shiryaev A.A., Voloshchuk A.M., Volkov V.V., Averin A.A., Artamonova S.D. Nanoporous active carbons at ambient conditions: a comparative study using X-ray scattering and diffraction, Raman spectroscopy and N2 adsorption // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series, 2017, vol. 848.
5. 5. Dubinin M.M., Plavnik G.M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon, 1968, vol. 6, P. 183-192.

ВЛИЯНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА
EFFECT OF MONTMORILLONITE ON THE ELECTRET PROPERTIES OF POLYETHYLENE

Минзагирова А.М.[1], Камалова Р.И.[1], Спиридонова Р.Р.[1], Галиханов М.Ф.[1]

Mlinzagirova A., Kamalova R., Ph.D. Spiridonova R., Prof. Dr. Galikhanov M.

[1] Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет

Электреты – это диэлектрики, создающие в окружающем пространстве сильное электрическое поле. Они нашли свое применение в электроакустических, электромеханических преобразователях, в медицине (в качестве антитромбогенных имплантантов), в машиностроении (в узлах трения, уплотнения), также применяются электретные воздушные фильтры и т.д.

Наиболее популярными являются электреты на основе полимеров, среди которых выделяется полиэтилен, т.к. он является одним из самых распространенных материалом во всем мире. Но электреты на основе полиэтилена, имеют невысокие показатели электретных свойств и их стабильность низка. В ряде работ

[1, 2] говорится, что повысить электретные характеристики полимера можно путем введения в него дисперсного наполнителя.

Целью настоящей работы было создание короноэлектретов на основе полимерных композиционных материалов и изучение влияния введенного нанонаполнителя на электретные свойства полиэтилена.

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления марки 15803-020 и природный нанонаполнитель – монтмориллонит (ММ). Электретирование материалов осуществлялось в поле коронного разряда.

Было установлено, что добавление в полиэтилен 2 об. % или 4 об. % монтмориллонита приводит к повышению его электретных свойств. Так, если потенциал поверхности полиэтилена на 20-е сутки составляет 0,12 кВ, то у композиции ПЭ с 2 % ММ – 0,17 кВ, у композиции ПЭ с 4 % ММ – 0,14 кВ. Кроме этого, введение наполнителя, повышает стабильность электретных характеристик при действии повышенных температур (до 130 °С).

Введение монтмориллонита в полиэтилен уменьшает показатель текучести расплава, так если для полиэтилена он равен 0,905 г/10 мин, то для композиции полиэтилена с 2 и 4 об. % монтмориллонита, равен 0,8 и 0,55 г/10 мин. соответственно. Термомеханический анализ показал, что введение монтмориллонита не влияет на температурную стабильность электретов. Методом ИК-спектроскопии показано, что введение наполнителя в полиэтилен не ведет к возникновению в его структуре кислородосодержащих групп. При обработке полиэтилена и его композиций с монтмориллонитом в поле коронного разряда значительного окисления не происходит.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Курамшина З.Д. Влияние цеолита на свойства полиэтилена низкого давления / Курамшина З.Д., Галиханов М.Ф., Дебердеев Р.Я. // Вестник Казанского технологического университета. 2012 - № 14. – С. 126-128.
2. Галиханов М.Ф. Влияние шунгита на свойства полимерных короноэлектретов / Галиханов М.Ф., Каримов И.А.// Вестник Казанского технологического университета. 2010

ЭКРАН ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ КОНВЕКТИВНЫХ ПОТЕРЬ ТЕПЛА В ЗДАНИЯХ
SCREEN TO REDUCE CONVECTIVE HEAT LOSS IN BUILDINGS

Михалева А.Д.

Mikhaleva A.D.

[1] Россия, ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Мытищинский филиал, anastasia.mihaleva0812@yandex.ru

До 20% потерь тепла в зданиях обусловлено теплопередачей через стены. Одним из факторов теплопотерь является конвективный теплообмен вблизи нагретой стены [1]. Цель работы заключается в предложении способа уменьшения конвективного теплообмена доступными и дешёвыми средствами. Тема и цель работы сформулированы в соответствие со Стратегией научно-технологического развития Российской Федерации и направлением деятельности ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», соответствуют Большому вызову 15д, Приоритету 20б с Ожидаемым результатом 36б.

Цель работы заключается в уменьшении тепловых потерь в зданиях и строительных сооружениях при конвективном теплообмене в вентилируемом фасаде.

Объектом исследования является здание с навесным вентилируемым фасадом.

Предмет исследования – тепловой поток изнутри здания наружу только зимой.

Новизна работы состоит в предложении экрана от конвективного теплообмена. С патентной точки зрения это новый способ, новое устройство и новое применение известных способов и устройств.

Актуальность научно-исследовательской работы обоснована как увеличением размеров зданий, сооружений и строительных конструкций, так и всё более широким применением навесных вентилируемых фасадов в градостроительстве.

Практическая значимость результатов работы заключается в энергосбережении, экономии финансовых средств на обогрев зданий и сооружений, а также в уменьшении тепловой нагузки на коммунальные теплосети.

Известен способ экранно-вакуумной теплоизоляции конструкций. Однако этот способ применяется в основном в космической технике, в криогенном производстве, в авиации, потому что дорог и технологически сложен, требует создать вакуум. В жилых зданиях на долю теплопотерь за счёт излучения приходится незначительная часть энергии. В основном тепло изнутри зданий теряется за счёт теплопроводности и конвекции [2-4]. В этой работе предметом исследования является только конвекция.

Суть работы заключается в выравнивании температурного поля в пространстве вентилируемого фасада здания между внешней стороной стены и декоративной облицовкой. Обычно это пространство исключают из расчётов, не учитывают тепловые потоки, рассматривают только декоративные свойства фасада. Однако в зазоре между стенками существует градиент температурного поля, потому что, например, зимой внешняя сторона стены здания всегда более нагрета по сравнению с декоративной облицовкой. Следовательно, имеет место свободная конвекция.

Плотность конвективного теплового потока определяется уравнением Фурье и прямо пропорциональна градиенту температурного поля $q = -\lambda \cdot gradT$, где λ - коэффициент теплопроводности. Если в зазоре вентилируемого фасада уменьшить или даже полностью исключить перепад температур между стенкой и облицовкой, то свободная конвекция также уменьшится или даже полностью прекратится. Сделать это можно только после определения температурных полей в конструкциях.

Если посмотреть на стену здания сбоку, то она представляется отрезком. Значит, можно применить параболическое одномерное уравнение теплопроводности в частных производных.

Для корректной формулировки задачи краевые условия требуют отдельного рассмотрения. Сначала вполне можно предложить краевые условия первого типа - термостатирование концов стержня. Это означает, что верхняя и нижняя часть стены, выходящие торцами за облицовку, имеют температуру окружающей среды, например 0^0C.

Начальные условия Коши для параболического уравнения в частных производных зависят от внешнего теплового воздействия на стержень. Сначала можно предположить, что в какой-то части стены, а значит и стержня, произошло скачкообразное повышение температуры, например, на 10^0C. Температуру воздуха в зазоре вентилируемого фасада будем предполагать равной температуре облицовки. При возникновении градиента температуры сразу же появится дополнительная конвекция и дополнительные потери тепла. Основная идея и принцип действия конвективного теплового экрана схематично представлены на рис.1.

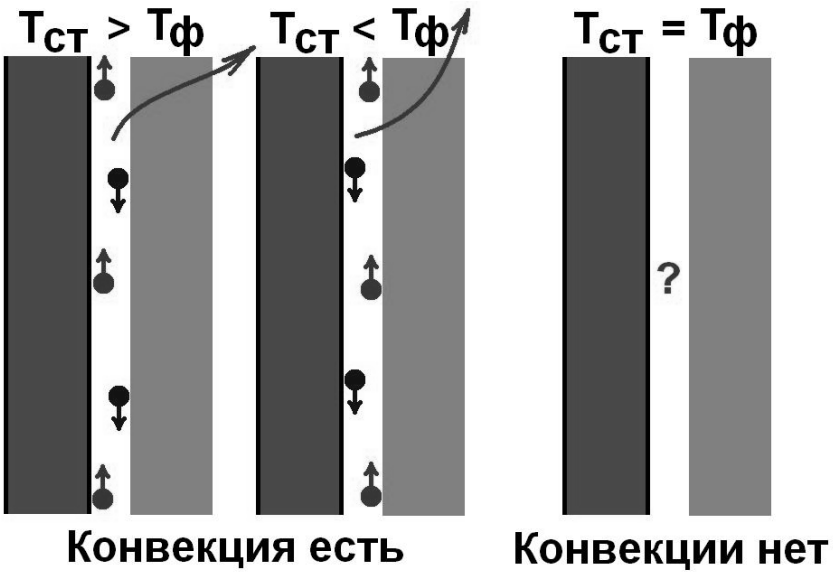


Рис.1 Принцип действия конвективного теплового экрана.

Материалы стены и облицовки различные, имеют разные коэффициенты температуропроводности – это тоже учитывалось при исследовании. Исследование свелось к решению двух смешанных начально-краевых задач для параболического уравнения в частных производных $\frac{\partial U}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U(x,t)}{\partial x^2}$; $U(0,t) = 0$; $U(L,t) = 0$; $U(x,0) = \varphi(x)$, где U – температурное поле, a^2 – коэффициент температуропроводности. Краевые задачи были решены методом Фурье. Решения были получены в виде рядов Фурье. По этим двум решениям была вычислена разность температур $\Delta U = \Delta T$ стенки и облицовки в каждой точке по высоте конструкции.

Плотность свободного конвективного потока тепла прямо пропорциональна этой разности температур. Полученные решения в виде рядов Фурье были введены в программу MathCAD-14 для анализа с различными коэффициентами температуропроводности. Были исследованы два вида конструкций. Во-первых, кирпичная стена и тонкий алюминиевый экран с небольшим воздушным зазором между ними. Во-вторых, деревянная стена и тонкий алюминиевый экран.

Алюминиевый экран – это фольга. Расчётная схема задачи – это два рядом расположенных стержня с термостатированными концами. На один стержень происходит резкое температурное воздействие, в какой-то части стержня температура скачкообразно возрастает. В каждом варианте были изучены два случая: экран снаружи стены и экран изнутри стены. Коэффициенты температуропроводности взяты из справочника и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты температуропроводности изученных материалов.

Материал	*Алюминий*	*Кирпич силикатный*	*Дерево (сосна)*	*Воздух*
Коэффициент a^2 ($м^2/с$)	*$8{,}4 \cdot 10^{-5}$*	*$5{,}2 \cdot 10^{-7}$*	*$8{,}2 \cdot 10^{-8}$*	*$1{,}9 \cdot 10^{-5}$*

Воздух обладает сравнительно большим коэффициентом температуропроводности по сравнению с рассматриваемыми материалами, для него $a^2 = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ ($м^2/с$), поэтому приближённо можно предположить такое же начальное распределение температуры в соседнем стержне. После температурного удара вследствие, например, открытия и закрытия форточки, температура в обоих стержнях начинает изменяться вследствие теплопроводности, но изменяется она по-разному, поэтому возникает разность температур и дополнительный свободный конвективный теплообмен с потерями тепла. За счёт теплопроводности при термостатированных концах, то есть при краевых условиях первого типа, деревянный стержень остынет за 16 лет, в то время как алюминиевый стержень остынет за часы и даже минуты. Совмещение времени остывания деревянного и

алюминиемого стержней в одном масштабе показано на рис.2. Однако за счёт конвекции даже деревянный стержень остынет за часы и даже минуты, то есть почти как алюминиевый стержень.

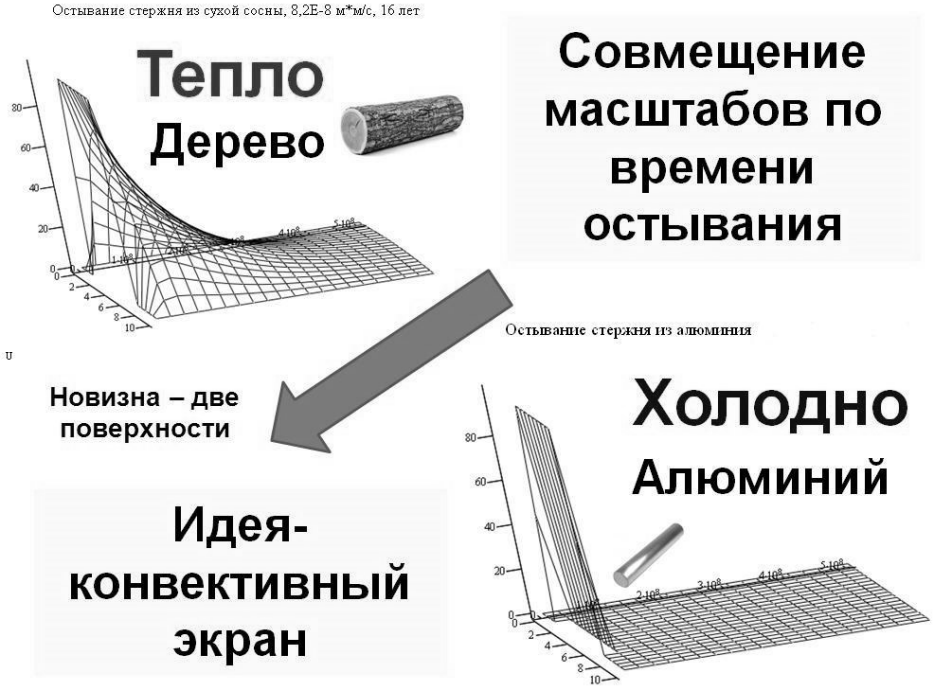


Рис.2 Сравнение времени остывания дерева и алюминия за счёт теплопроводности.

Задача анализа свелась к определению потерь тепла при различных конструкциях, материалах и вариантах установки экрана относительно стены здания.

Даже начальное исследование свободного конвективного теплообмена в зазоре вентилируемого фасада позволило получить важный результат о возможности уменьшения теплопотерь сравнительно простым и дешёвым способом – установкой тонкого листа алюминиевой фольги на внутреннюю сторону декоративной облицовки. Иными словами, перед установкой декоративной облицовки на вентилируемый фасад надо с помощью строительного степлера прикрепить лист тонкой алюминиевой фольги, типа пищевой, на обрешётку, на которую будет крепиться облицовка. На рисунке представлена схема конструкции.

Особенностью предлагаемой конструкции является строгий подбор материалов с вполне конкретными значениями коэффициента температуропроводности. Эти материалы надо расположить в правильном порядке [5-14]. Например, алюминий, с большой температуропроводностью, всегда должен располагаться с внешней стороны здания за небольшим воздушным зазором вентилируемого фасада.

Пока не удалось обосновать и обнаружить эффект снижения конвективных теплопотерь при внутреннем расположении алюминиевого экрана. Не для всех материалов алюминий будет экранировать свободный конвективный теплообмен в зазоре. Например, замена кирпича, казалось бы, более «теплым» деревом, естественно, улучшит тепловые свойства здания, но не уменьшит конвективный теплообмен в зазоре вентилируемого фасада. В изученных четырёх вариантах экранирования свободного конвективного теплообмена в зазоре вентилируемого фасада только первый вариант позволил обосновать существование эффекта, когда кирпичная стена снаружи экранируется алюминиевой фольгой. Физическая сущность этого явления заключается в быстрой передаче тепла от стены к алюминию, в приблизительно одинаковом распространению тепла по стене и алюминиевому экрану, в максимальном снижении разности температур в большинстве точек между стеной и экраном, в выравнивании температуры воздуха в зазоре вентилируемого фасада для уменьшения свободного конвективного теплообмена. Схема выравнивания температурного поля в свободном пространстве вентилируемого навесного фасада показана на рис.3.

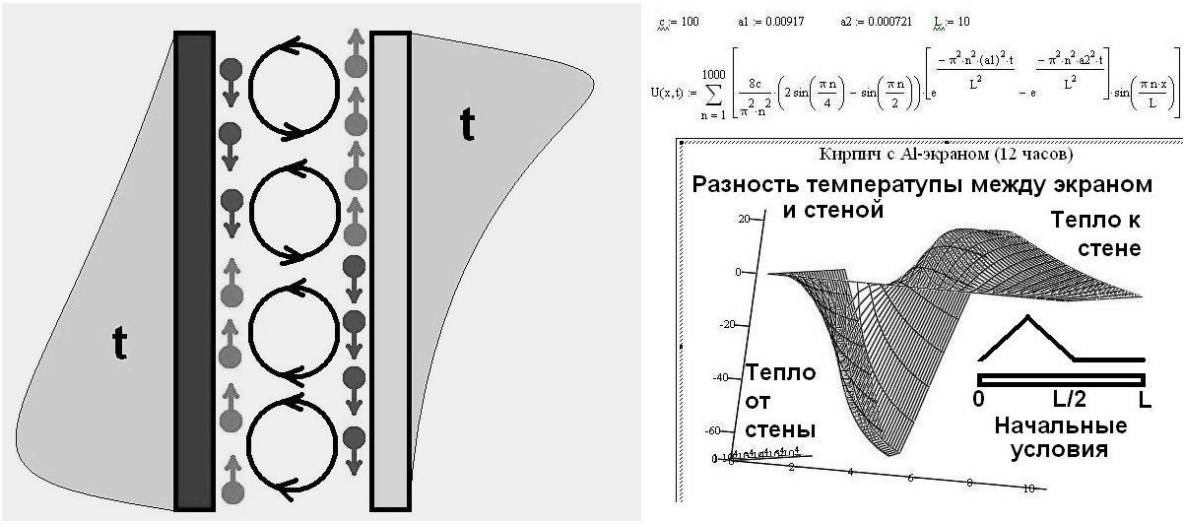


Рис.3 Схема выравнивания температурного поля конвективным экраном.

С практической точки зрения монтаж конвективного экрана не вызывает ни технологических, ни экономических трудностей.

Следующий этап работы заключается в экспериментальном исследовании предложенного конвективного теплового экрана. Одновременно с экспериментом планируется провести более детальное моделирование распределения тепла и тепловых потоков не только в одномерной задаче, но и в двумерной. Возможно, получится выполнить трёхмерное моделирование температурного поля в свободном пространстве вентилируемого фасада с целью изучения тепловых потоков и оценки энергоэффективности предагаемого к внедрению простого и дешёвого устройства.

Выводы

1. Математически доказана возможность уменьшения градиентов температуры в вентилируемом фасаде за счёт теплопроводного алюминиевого экрана.

2. Снижение перепада температур приводит к уменьшению макровихрей и конвективного теплообмена.

3. Обоснована возможность создания нового устройства - конвективного теплового экрана.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Михалёва А.Д. Роль конвективного теплообмена в устойчивости ограждающей конструкции / Строительство — формирование среды жизнедеятельности. - Электронный ресурс: сборник трудов XX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых (26–28 апреля 2017 г., Москва). - М-во образования и науки Рос. Федерации, Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т. - Электрон. дан. и прогр. (73,7 Мб). — Москва : Изд-во Моск. гос. строит. Ун-та, 2017. — Режим доступа: http://mgsu.ru/resources/izdatelskaya-deyatelnost/izdaniya/izdaniya-otkrdostupa/ — Загл. с титул. экрана. - ISBN 978-5-7264-1660-1.- С.1023-1025.
2. Богословский В. Н. Строительная теплофизика (теплофизические основы отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха): Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1982. 415 с.: ил.
3. Волков А.А., Б.И. Гиясов Б.И., Челышков П.Д., Седов А.В., Стригин Б.С. Оптимизация архитектуры и инженерного обеспечения современных зданий в целях повышения их энергетической эффективности // Научно-технический вестник Поволжья. – 2014. - №6, с. 111.
4. Гиясов Б.И. Влияние развития инфраструктуры городов на жилую среду// Вестник МГСУ- 2012. - №4.
5. Фокин К.Ф. Строительная теплотехника ограждающих частей зданий. Изд. Авок-Пресс: 2006.
6. Михалева А.Д. Экран от конвективного теплообмена / Механика и моделирование материалов и технологий. Сборник трудов Секции Международной молодёжной научной конференции «XLIV Гагаринские

чтения» 17-20 апреля 2018, Москва, ИПМех РАН, 2018.-182 с. - С.98-100. - ISBN 978-5-91741-213-9. - Электронный ресурс: http://ipmnet.ru/~gagarin/IPMechRASGagarin2018.pdf

7. Михалева А.Д. (Мытищинский филиал НИУ МГСУ, 3 курс). Новый способ экранирования конвективного теплообмена. – Международная научная конференции «Строительство – формирование среды жизнедеятельности 2018». – М.: НИУ МГСУ, апрель 2018 г. – В печати, прията к публикации.
8. Михалева А.Д. Новая технология экранирования конвективного теплообмена / Ч52 IV Музруковские чтения: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, 15 февраля 2018 г., ГБПОУ СПТ Б.Г.Музрукова. – Отв. за вып. И.В.Столяров. – Саров, Нижегородская обл., Интерконтакт, 2018, 310 с. – ISBN978-5-6040145-6-1. – С.18-23.
9. Михалева А.Д. Экран от конвективного теплообмена / XXIX Международная конференция «Машиноведение и инновации. Конференция молодых учёных и студентов» (МИКМУС - 2017): материалы конференции (Москва, Институт Машиноведения им. Акад. А.А.Благонравова Российской академии наук, 6-8 декабря 2017 года). – Отв. ред. Н.А.Татусь. – Секция 8: Студенческая. – М: Изд-во ИМАШ РАН, 2018 – 483 с. – С.413-415. – УДК 62 - ISBN 978-5-4465-1752-7. – Электронный ресурс: http://mikmus.ru/opendocs/Archive_materials/mikmus_2017.pdf
10. Михалева А.Д. Экранирование конвективного теплообмена // Программа 60-й Всероссийской научной конференции МФТИ 20-26 ноября 2017 г. - М.: МФТИ, 2017. - 116 с. - Факультет авиационной и космической техники - Факультет аэромеханики и летательной техники (ФАКТ-ФАЛТ). - Секция физических проблем аэрогидромеханики и авиационной экологии. - С.64. - ISBN 978-5-7417-0651-0. - УДК 53(06). - ББК 20 П78. - Электронный ресурс: https://conf60.mipt.ru/public/admin/mipt-conference/Programma.pdf
11. Михалева А.Д. Экран для конвективного теплообмена (Доклад, Программа) / Третий Междисциплинарный молодёжный научный форум с международным участием "Новые материалы 2017". - Москва, Российская академия наук, Совет молодых учёных Российской академии наук, Координационный совет по делам молодёжи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию, 21-24 ноября 2017 г. - Секция№6. Конструкционные материалы. - Электронный ресурс: http://n-materials.ru/
12. Михалева А.Д. Экран для конвективного теплообмена / Тезисы докладов XXI Научно-технической конференции молодых учёных и специалистов. - Город Королёв, Московская область, ПАО РКК "Энергия" им. С.П.Королёва, 30 октября - 3 ноября 2017 г. - Том 1. - Секция №12 "Системы терморегулирования и жизнеобеспечения" - С.235-236. - Грамота победителя: https://conf.energia.ru/images/news/2017/11-03/spisok_laureatov.pdf - Электронный ресурс: https://conf.energia.ru/images/tezis-1.pdf
13. 12. Михалева А.Д. Роль конвективного теплообмена в теплоустойчивости ограждающей конструкции / Сборник трудов конференции "Строительство - формирование среды жизнедеятельности". XX Международная межвузовская научно-практическая конференция студентов, магистров, аспирантов и молодых учёных. - Москва, Московский государственный строительный университет, 26-28 апреля 2017 г.
14. Михалева А.Д. Экранирование конвективного теплообмена в зданиях / Материалы 11-го Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых учёных "Наука и инновации в технических университетах" 25-27 октября 2017 г. - Санкт-Петербург, Издательство Политехнического университета, 2017. - 121 с.
15. Михалева А.Д. Информационное обеспечение для проектирования тепловых экранов в зданиях и строительных сооружениях / Международная конференция «Информационные технологии в образовании 2018». – ИТО-ТРОИЦК-2018. – Принята к публикации, в печати. - http://ito2018.bytic.ru/members?id=%D0%9C&page=3&per-page=16

ЗАЩИТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ НАСЫЩЕНИЕМ ФЕРРОМАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА ТРАНСФОРМАТОРА
PROTECTION OF ELECTRIC CHAIN WITH SATURATION OF FERROMAGNETIC MATERIAL OF TRANSFORMER

Молочная А.А.
Molochnaya A.A.
Россия, МБОУ «Гимназия №5» города Королёва Московской области, molona16@mail.ru

Направлением работы является ламповая мощная высокочастотная техника. На первый взгляд может показаться, что недостатков у электронной лампы больше, чем преимуществ. Однако до сих пор электровакуумные лампы выпускаются в промышленном масштабе, например Калашниковским заводом электровакуумных ламп, расположенном в Тверской области, и Саранским заводом в Республике Мордовия. Для работы лампового устройства любого назначения сначала надо обеспечить надёжный и правильный разогрев катода. В связи с этим была поставлена первая техническая задача – включить мощный генераторный пентод ГУ-81М в цепь накала и проверить правильный разогрев при различных допустимых характеристиках бытовой электросети.

Задачей более высокого уровня является создание мощного высокочастотного лампового генератора. Конечная цель работы предполагает создание индукционного нагревателя для получения левитационной сверхчистой технологии плавки металлов. Мощный высокочастотный ламповый генератор может применяться не только по прямому назначению для достижения сформулированной цели работы, но и в других устройствах: трансформаторе Тесла, ЕН-антенне, генераторе высокочастотной плазмы и др. При начальном этапе работы конечные цели и задачи пока не обсуждаются, потому что будут постоянно уточняться. Даже первая, казалось бы, простая задача разогрева катода известным напряжением и током оказалась далеко не такой простой.

Первая (начальная) техническая задача - правильно разогреть катод.

Для решения этой задачи надо изучить характеристики мощного лампового генераторного пентода ГУ-81М, а также знать, что может произойти при нарушении этих характеристик. Основные характеристики лампы ГУ-81М содержатся в её паспорте, который вкладывается в каждую коробку с упакованной лампой. Обычно радиолюбители смотрят на три характеристики: напряжение накала $U_н$, анодное напряжение U_A, анодный ток I_A, а потом изучают другие, например, сеточные напряжения.

Для генераторного пентода ГУ-81М были выписаны следующие характеристики нормального режима работы лампы. Основные параметры: Uн=12,6 В, Ua=2 кВ, Uc2=0,6 кВ, Ia=200 мА.

Из этих характеристик, например, можно определить анодную мощность лампы $P_A=I_AU_A$=0,2Ах2000В=400Вт. Это очень большая мощность! При пиковых нагрузках анодная мощность лампы ГУ-81М может доходить до 1,5 кВт, превышая все паспортные данные, но не нарушая работоспособность лампы. В этом заключается преимущество ламповой техники. При четырёхкратной перегрузке по мощности, не говоря о трёхкратном превышении рабочего напряжения, транзистор давно бы вышел из строя.

Для обеспечения правильного разогрева катода потребовалось более детально изучить характеристики лампу ГУ-81М, в том числе предельные.

Напряжение накала катода должно находиться в пределах 11,8-13,5 В.

Ток накала катода имеет значение 10.5 А.

Первая техническая задача от словесной формулировки постепенно перешла к формальной – обеспечить указанные характеристики разогретого катода лампы ГУ-81М а заданных пределах.

Сначала была определена максимальная мощность электрического тока, которая нужна только для нагрева катода. По закону Джоуля-Ленца

$P_H = I_H \cdot U_H = 10{,}5\ A \cdot 13{,}5\ B = 141{,}75$ Вт .

Только для разогрева катода нужен силовой трансформатор мощностью не менее 150 Вт с выходным напряжением 13 В, способный выдавать силу тока до 11 А. Трансформаторы – это стандартные устройства,

выпускаемые промышленностью [2,3]. После анализа имеющихся в распоряжении деталей был выбран силовой трансформатор ТС-160-3 от диапроектора «Витязь».

Моточные данные показали, что теоретически трансформатор ТС-160-3 может быть применён для накала катода лампы ГУ-81М. Для этого были проведены пять расчётов.

1-й расчёт по мощности потребления электроэнергии.

При среднем рабочем напряжении питания катода от вторичной обмотки трансформатора U_2=13 В и рабочем токе вторичной обмотки I_2=10,5 А потребляемая мощность равна $P_2=I_2U_2$=10,5А*13В=136,5Вт. Расчётная мощность трансформатора ТС-160-3 содержится в его обозначении и равна 160 Вт. Это означает, что трансформатор будут работать на 136,5:160*100%=85,4% нагрузки. Это вполне допустимо, если учитывать, что включения прибора будут кратковременными, не дольше пяти минут, в основном в учебных и демонстрационных целях. «Запас прочности» по мощности составляет 160/136,5=1,18.

2-й расчёт по напряжению питания в первичной обмотке.

В трансформаторе первичные обмотки 1-2 и 1`-2` рассчитаны на рабочее напряжение по ~110 В каждая. Эти обмотки можно соединить последовательно попутно, тогда получится первичное рабочее напряжение ~220 В. Это напряжение бытовой электросети, поэтому требование по напряжению питания устройства выполнено.

3-й расчёт по силе тока питания в первичной обмотке.

Потребляемая трансформатором мощность выдаётся во вторичную обмотку, а потом на катод лампы ГУ-81М для его разогрева. При теоретических расчётах сначала можно предположить, что в трансформаторе потерь энергии нет, то есть вся электрическая энергия из первичной обмотки передаётся во вторичную обмотку. Это означает, что мощность P_1, забираемая трансформатором в первичную обмотку из питающей бытовой электросети, равна мощности P_2, отводимой из вторичной обмотки трансформатора для нагрева катода лампы ГУ-81М, то есть $P_1=P_2$. Из этого условия сила тока в первичных последовательно соединённых обмотках 1-2 и 1`-2` трансформатора ТС-160-3 определяется выражением $I_1=P_1/U_1=P_2/U_1$=136,5Вт/220В=0,62А<0,65А. Рабочая величина силы тока в первичных обмотках трансформатора под нагрузкой будет равна 620 мА, а допустимая величина равна 650 мА. Это означает, что трансформатор применять на таком режиме работы можно, он будет работать на 620мА/650мА*100%= 95,4% от допустимой нагрузке по силе тока в первичной обмотке, то есть с «запасом прочности» по току в первичной обмотке 650мА/620мА=1,04. Такой режим работы является штатным и вполне допустимым для трансформатора ТС-160-3.

4-й расчёт по напряжению вторичной обмотки.

Вторичные обмотки 4-7 и 4`-7` трансформатора ТС-160-3 по паспорту имеют рабочее напряжение ~13 В при питании от бытовой электросети ~220 В. Для увеличения силы тока эти обмотки надо соединить параллельно попутно, при этом рабочее напряжение U_2=13 В не изменится. Первый опыт параллельного соединения вторичных обмоток 4-7 и 4`-7` трансформатора ТС-160-3 оказался неудачным, потому что были соединены клеммы 4-4` и 7-7`. После включения в бытовую электросеть ~220 В трансформатор сразу громко загудел, поэтому тут же был выключен, но нагрелся очень сильно. Это означает, что обмотки 4-4` и 7-7` были соединены параллельно, но встречно. На электрической схеме точками обозначены начала обмоток. Однако надо помнить, что трансформатор ТС-160-3 стержневой, а не броневой. Трансформатор имеет две одинаковые катушки, надетые на стержневой 0-образный сердечник. Но если мысленно переместить по сердечнику одну катушку, то она перевернётся, когда займёт положение второй катушки. Это означает, что начало обмотки на одной катушке становится окончанием обмотки на другой катушке. Следовательно, соединять надо не «точку с точкой», а «точку с пустотой». Пример правильного соединения, но последовательного попутного показан на схеме в первичных обмотках. После перекрёстного соединения клемм 4-7` и 4`-7 трансформатор заработал правильно.

5-й расчёт по току вторичной обмотки.

Вторичные обмотки 4-7 и 4`-7` трансформатора ТС-160-3 по паспорту имеют допустиный ток 6 А. При параллельном попутном соединении этих обмоток рабочее напряжение не изменилось, а ток удвоился и стал равен 12 А. Для накала катода лампы ГУ-81М требуется рабочий ток 10,5 А. Это означает, что трансформатор по току вторичной обмотки будет работать га 10,5А/12А*100%=87,5%, то есть с «коэффициентом запаса по прочности» 12А/10,5А=1.14. Такой режим работы по силе тока вторичных обмоток является допустимым для трансформатора ТС-160-3.

Общий вывод – трансформатор ТС-160-3 может быть применён для нагрева катода лампы ГУ-81М.

После доказательства возможности накала катода с помощью трансформатора ТС-160-3 надо определить, сможет ли мощный генераторный пентод ГУ-81М работать с правильным накалом при колебаниях напряжения в бытовой электросети. Величина напряжения в бытовой электросети в среднем может отклоняться от значения ~220 В на 10% в обе стороны. Это отклонение допускается Межгосударственным стандартом [4]. По этому стандарту напряжение в бытовой электросети должно находиться в пределах от 220В*0,9=198В до 220В*1,1=242В. Следовательно, мощный генераторный пентод ГУ-81М должен надёжно работать в пределах напряжений питания первичной обмотки трансформатора 198-242 В. Прежде всего, это касается напряжения накала катода.

Для изучения возможности работы пентода ГУ-81М от бытовой электросети было проведено точное измерение характеристик накала катода.

Оказалось, что минимально допустимое напряжение накала катода 11,8В достигается при напряжении в бытовой электросети 208 В, то есть на 10 В выше нижнего допустимого значения по Межгосударственному стандарту ГОСТ-32144-2013. Это означает, что для нормальной работы радиолампы нижнее отклонение напряжения бытовой электросети должно составлять не -10%, как указано в Межгосударственном стандарте ГОСТ-32144-2013, а -(220-208)В/220В*100%=-5,5%.

При изучении допустимого верхнего значения напряжения бытовой электросети оказалось, что правильный накал радиолампы ГУ-81М, максимально допустимый с напряжением на катоде 13,5 В, достигается при напряжении в бытовой электросети не 242 В, а 237 В. Это означает, что допустимое превышение нормального напряжения бытовой электросети составляет не 10% по Межгосударственному стандарту ГОСТ-32144-2013, а +(237-220)В/220В*100%=+7,7%.

Из проведённых измерений можно сделать вывод, что качество электроснабжения бытовой электросети с колебаниями напряжения -10%+10% не сможет обеспечить правильный разогрев катода мощного генераторного пентода ГУ-81М, потому что для нормальной работы и правильного нагрева катода радиолампы допускается колебание напряжения от стандартного значения ~220 В в пределах -5,5%+7,7%.

Следовательно, необходимо поставить стабилизатор напряжения первичной обмотки трансформатора ТС-160-3. Такие стабилизаторы широко применялись для правильной работы ламповых телевизоров. Например, хорошо зарекомендовал себя магнитный стабилизатор напряжения «Жигули» с мощностью потребителя до 200 Вт. Однако внешний дополнительный стабилизатор напряжения значительно увеличит массу конструкции, не менее чем на 4-5 кг и даже больше. Одновременно увеличиваются габаритные размеры устройства.

Как решить техническую задачу улучшения качества электропитания без дополнительных больших и тяжёлых устройств? Для решения этой технической задачи в основу было положено общепринятое в радиотехнике правило: «Катод любой радиолампы лучше немного перегреть, чем немного недогреть!» Это правило связано с особенностями работы катода, когда на него подано отрицательное рабочее напряжение относительно анода.

Если катод нагрет правильно, то электроны с катода без затруднений перелетают на анод под действием сильного электростатического анодного поля. При хорошем разогреве катода электроны находятся рядом с ним

в свободном состоянии термоэлектронном облаке, поэтому электростатическое анодное поле сразу подхватывает их и увлекает к положительно заряженному аноду, не воздействуя на разогретый катод.

Если катод нагрет мало, то термоэлектронное облако вокруг него будет слабым, не достигнет насыщения, потому что часть электронов будет связана с металлом катода. Однако сильное электрическое поле анода будет действовать, как и при разогретом катоде. Очень сильное электростатическое поле анода подхватит не только термоэлектроны, которых в облаке вокруг «холодного» катода мало, но и металлические частицы катода с отрицательным зарядом от тех электронов, которые не перешли в электронное облако из-за маленькой температуры катода. Металлические частицы катода с отрицательным зарядом будут ускорены электростатическим анодным полем, а потом с большой скоростью упадут на анод. Анод начнёт разрушаться. Более того, если анодное напряжение высокое, как в мощном генераторном пентоде ГУ-81М, то ускоренные металлические частицы катода могут пробить анод, потом с высокой скоростью продолжить движение к стеклянному горячему, разогретому до 350^0С, стеклянному баллону радиолампы, пробить тонкое стекло, взорвав радиолампу. Такие случаи на практике уже были. Доказательством этому является цитата из Интернета при обсуждении работы радиоламп при нерасчётных режимах, приведённая здесь без малейших изменений для передачи не только физической сущности явления, но и эмоций автора (http://www.cqham.ru/forum/archive/index.php/t-3219.html): «…ГУ-5Б стреляли ну оччень громко и страшно! остатки блокировочных, по сетке, конденсаторов разлетались со скоростью осколков ручной гранаты! Физика жестчения на мой взгляд такая…»

Перегревать катод радиолампы тоже нельзя, потому что он просто перегорит. Конечно перегорание нити накала катода радиолампы не сопровождается взрывом стеклянного баллона, можно увидеть только яркую вспышку внутри лампы, но после этого радиолампа полностью выходит из строя, поэтому её можно будет сразу выбросить или использовать как наглядный учебный материал, естественно, не работающий.

На рис.1 показана схема и последствия работы недогретого и перегретого катода радиолампы.

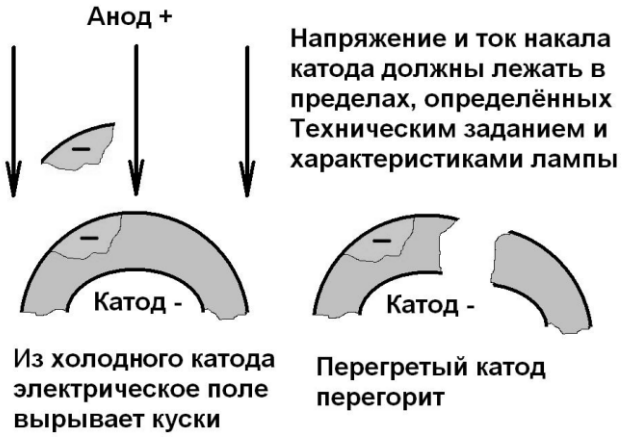


Рис.1 Схема разрушения недогретого и перегретого катода лампы.

Напряжения питания для нагрева катода лучше сделать немного, например, на 0,2 В, выше нормального 12,6 В, но в пределах допустимых значений 11,8-13,5 В, чем немного ниже, даже на 0,1 В. Но тогда появляется другая проблема – резкий нагрев катода. Холодный катод обладает маленьким электрическим сопротивлением, поэтому в момент включения через него течёт большой ток, выше допустимого значения 10,5 А. Нить накала катода может перегореть во время включения. Лампочки освещения часто перегорают именно при включении, потому что они холодные.

Для уменьшения первичного тока в холодном катоде в первичную обмотку трансформатора ТС-160-3 последовательно включён обычный бытовой диммер для плавной регулировки яркости осветительных ламп.

Диммер имеет собственный включатель и обеспечивает плавную регулировку напряжения питания первичной обмотки от 0 В до максимального значения. Но и здесь появилась дополнительная техническая задача, потому что диммер уменьшил напряжение питания первичной обмотки трансформатора на 15 В, то есть падение напряжения на диммере составило 15 В. Этот недостаток был устранён дополнительным ключом, который шунтирует диммер после плавного разогрева катода. Схема работает следующим образом. Сначала вручную включают диммер, а потом очень плавно и медленно повышают напряжение в течение приблизительно 10 секунд до максимального значения. После этого радиолампа выдерживается без анодного напряжения, например, полминуты, катод максимально разогревается, после чего ключом шунтируется диммер. Скачок напряжения 15 В на хорошо разогретом катоде не чувствителен для радиолампы. Работоспособность катода сохраняется.

На рис.2 показана электрическая схема предлагаемого устройства плавного разогрева катода радиолампы ГУ-81М с приборами для определения вольтамперных характеристик первичной и вторичной обмоток трансформатора под нагрузкой катода радиолампы ГУ-81М. После дополнения схемы устройством для плавного разогрева катода были определены вольтамперные характеристики первичной и вторичной обмоток трансформатора ТС-160-3 с нагрузкой – нитью накала катода радиолампы ГУ-81М.

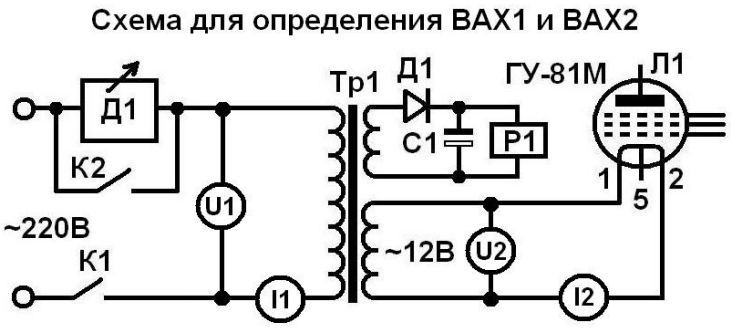
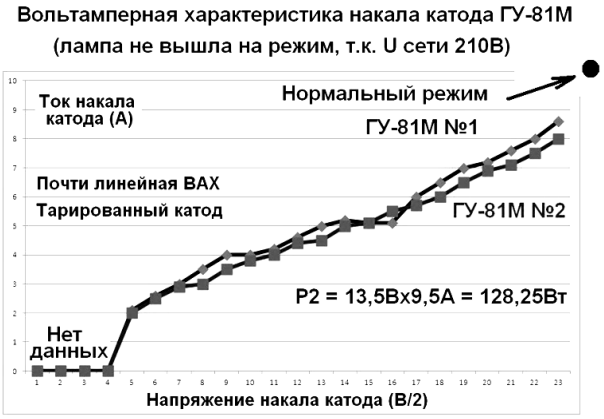


Рис.2 Схема лабораторной установки.

В школьном кружке есть три радиолампы ГУ-81М, две из которых разрешено было испытать. На рис.3 показаны полученные вольтамперные характеристики первичной и вторичной обмоток трансформатора с нагрузкой – нитью накала катода радиолампы ГУ-81М.



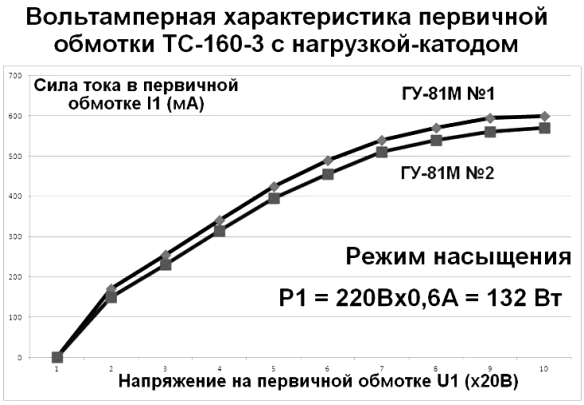


Рис.3 Вольтамперные характеристики первичной и вторичной обмоток.

Построенные вольтамперные характеристики подтвердили правильность гипотез и принятых технических решений по правильному разогреву катода мощного генераторного пентода ГУ-81М.

Выводы.

1. Бытовая электросеть не обеспечивает нужное для пентода ГУ-81М качество напряжения 220В (-10%+10%), то есть 198-242В.

2. Для схемы с пентодом ГУ-81М требуется качество напряжения 220В (-5%+7%), то есть 208-237В.

3. Желателен плавный разогрев катода, например, с помощью диммера.

4. Необходимо шунтировать диммер проводом после разогрева катода.

5. В ламповых схемах опять возвращаемся к тяжёлому стабилизатору напряжения.

6. Низковольтную цепь нагрева катода можно дополнить защитой высоковольтной анодной цепи от работы при «холодном» катоде.

7. Защитить электрическую цепь нагрева катода от перенапряжения можно насыщением феромагнитного материала сердечника силового трансформатора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Электронный ресурс (видеоролик). ГУ-81М генераторный пентод. Радиолампа ГУ-81-М (4K, ULTRA HD): https://youtu.be/aBMwBFwUUIo
2. Трансформаторы бытовой радиоэлектронной аппаратуры: Справочник. Сидоров И.Н., Скорняков СВ. - 2-е изд., доп. - М: "Радио и связь", "Горячая линия - Телеком", 1999. - 336 с: ил.
3. Резисторы, конденсаторы, трансформаторы, дроссели, коммутационные устройства РЭА: Справ./ Н. Н. Акимов, Е. П. Ващуков, В. А. Прохоренко, Ю. П. Ходоренок - Мн.: Беларусь, 1994.- 591 с.
4. Государственный стандарт ГОСТ-32144-2013. Межгосударственный стандарт. Электрическая энергия. Совместимость технических средств электромагнитная. Нормы качества электрической энергии в системах электроснабжения общего назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИИ МЕХАНИЗМА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ МОРСКИХ ВОЛН В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО

EXPERIMENTAL METHOD OF STUDYING THE DESIGN OF THE MECHANISM FOR CONVERTING THE ENERGY OF SEA WAVES INTO ELECTRICITY

Молочный Д.А.

Molochny D.A.

Россия, МБОУ «Гимназия №5» города Королёва Московской области, molochniy.danila@yandex.ru

Идея работы появилась после ознакомления с метеорологическими данными для Балтийского моря. Этот район очень хорошо отслеживается множеством метеостанций, в том числе космическими метеорологическими космическими аппаратами типа «Метеор». В Балтийском море очень сильно развито судоходство, причём не только грузовое, но и пассажирское. Вопросы безопасности пассажиров требуют как можно точнее предсказывать погоду и волнение моря. Данные о погоде в Балтийском море настолько важны, что создан специальный сайт, на котором можно посмотреть не только историю погоды в Прибалтике, но и получить прогнозы (http://cammeteo.ru/wave_sea).

Океанские волны обладают большой энергией, которую пока, увы, люди никак не используют. Энергия морских волн – это экологически чистый вид энергии, или, как говорят, «зелёная» энергия. При получении энергии морских волн нет никаких выбросов продуктов сгорания, как у тепловых станций. Единственное последствие, которое можно ожидать при широкомасштабном использовании энергии морских волн, связано с уменьшением волнения моря по закону сохранения энергии. Уменьшение штормовой нагрузки является благоприятным фактором для судоходства.

Основное направление выбранной научной темы связано с техническими вопросами преобразования энергии морских волн в полезную для человека энергию, прежде всего, в электрическую.

Средняя мощность волн морей и океанов превышает 15 кВт/м, то есть один погонный метр длины вдоль направления движения волн обладает энергией самой мощной горелки кухонной газовой плиты. При высоте волн в 2 м мощность достигает 80 кВт/м. Это означает, что в океанах и морях только на поверхности энергии предостаточно для решения многих промышленных и социальных задач. В механическую и электрическую энергию можно использовать только часть мощности волн, но для воды коэффициент преобразования выше, чем для воздуха – до 85 %. В этой работе основное внимание уделено новому способу преобразованбия энергии волны в механическую энергию маховика электрического генератора.

В Полном собрании сочинений П.Л.Чебышева одним из самых загадочных механизмов считается механизм №13 по фотоснимку из архива русского инженера, учёного, изобретателя, профессора Санкт-Петербургского университета. Кратко этот механизм называется «Велосипед» [1,2,3]. Загадка этого механизма заключается как в исторической, так и в технической области. Историческое направление исследовано в школьной научной работе, заявленной на Первые Всероссийские Музруковские чтения в городе Сарове Нижегородской области 15 февраля 2017 года. В этой работе основное внимание уделено научно-технической области изобретения русского инженера и применению для «зелёной» энергетики, то есть использованию в качестве альтернативного источника энергии.

Практически доказанным является факт истории техники о несоответствии названия механизма его прямому назначению. П.Л.Чебышев не изобретал велосипед, а скорее, создал механизм для преобразования качательного движения во вращательное. В 19-ом веке в производство и транспорт внедрялись паровые машины, поэтому такие механизмы были очень нужны, а об экологии и «зелёной» энергетике полтора века назад никто даже не слышал. Однако есть заметка в переписке русского инженера о возможности применить механизм «Велосипед» в инвалидной коляске, хотя для самокатного кресла П.Л.Чебышев создал и испытал другой механизм. История сложилась так, что механизм «Велосипед» был надолго забыт, демонстрировался как экспонат в Музее Санкт-Петербургского университета и одновременно стал темой для создания и многократного, законного и незаконного, перекопированния видеоролика [4].

Интерес к механизму «Велосипед» П.Л.Чебышева у меня появился по нескольким причинам.

Во-первых, этот механизм не имеет мёртвых точек, как например традиционные кривошипно-шатунный механизм с двумя спаренными кривошипами, работающими в противофазах, не говоря о механизме с одним кривошипом. Под мёртвой точкой понимается положение механизма, при котором даже большие усилия, прилагаемые к ведущему кривошипу внешними силами и моментами не в состоянии повернуть ведущий вал. В механизме с одним кривошипом может появиться как неустойчивая, так и устойчивая мёртвая точка. В механизме с двумя и большим количеством противофазных кривошипов появляется, как правило, неустойчивая мёртвая точка. Под устойчивостью мёртвой точки понимается сохранение больших усилий поворота ведущего вала кривошипа при небольших отклонениях от заданного нежелательного положения. Одна из решаемых задач в новой энергетике заключается в применении механизмов без мёртвых точек, способных без посторонних вмешательств начинать вращение для получения и преобразования энергии.

Прежде чем обосновать актуальность изобретения П.Л.Чебышева для современности, я изготовил действующую модель знаменитого исторического механизма, используя только проверенные достоверные источники информации [1,2,3]. Сайт «Механизмы П.Л.Чебышева» [3] имеет иллюстративное направление, но на этом сайте содержатся очень важные ссылки на первоисточники [1,2]. Изучив описание механизма в обоих изданиях Полного собрания сочинений П.Л.Чебышева, я обнаружил ошибку в размере одного рычага в издании 1945 года [1], которая была исправлена И.И.Артоболевским и Н.И.Левитским в издании 1948 года. С этой ошибкой в размере рычага механизм нельзя было собрать, потому что длина двух сторон треугольника

получалась меньше третьей стороны. После исправления ошибки был собран сначала черновой вариант механизма «Велосипед», проверена его работоспособность, а затем было начато практическое исследование возможностей этого устройства [5]. Механизм «Велосипед» - это плоский пятизвенный шарнирно-рычажный механизм, шестое неподвижное звено – корпус. Механизм состоит из ведущего коромысла, шатуна, сложного треугольного шатуна, промежуточного коромысла и ведомого шатуна. Пять рычагов и семь цилиндрических шарниров обеспечивают механизму одну степень свободы по формуле П.Л.Чебышева. Кинематическая схема механизма «Велосипед» П.Л.Чебышева показаны на рис.1.

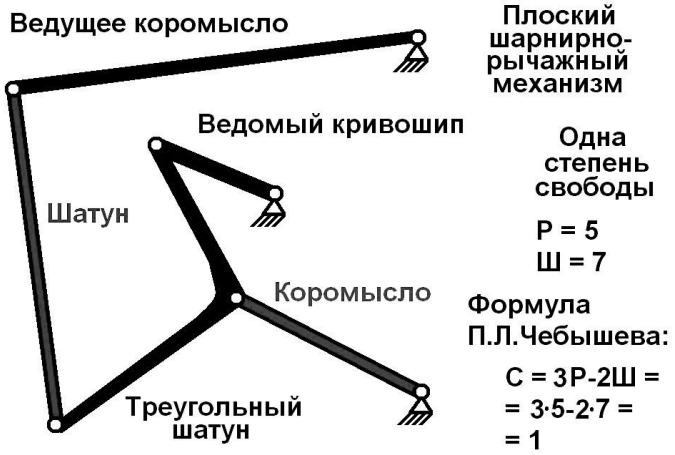


Рис.1 Кинематическая схема механизма «Велосипед» П.Л.Чебышева.

Колесо или наждачный круг для заточки режущего инструмента крепятся неподвижно относительно ведомого вала с двумя кривошипами на концах, работающих в противофазах двух спаренных механизмов «Велосипед. Соединение двух механизмов происходит только общим ведомым валом двух ведомых кривошипов, поэтому одна степень свободы в спаренном механизме сохраняется.

Действие волнового генератора для преобразования энергии морских волн в электричество основано на принципе волнового явления. Волна – это перенос энергии без переноса вещества. Следовательно, морские волны обладают энергией, переносят её, но не переносят громадные массы воды, как реки. Научно-техническая задача заключается в получении этой энергии и её преобразовании в электричество. Большие массы воды в морских волнах совершают колебательные движения вверх и вниз, поэтому периодически изменяется уровень воды, причём с небольшой частотой и большим периодом, в единицы секунд. Вода с изменяющимся уровнем способна поднимать и опускать поплавок. Поплавок должен обладать двумя свойствами.

Во-первых, поплавок должен быть относительно тяжёлым, чтобы достаточно быстро самостоятельно опуститься после прохождения через него гребня волны во впадину за счёт собственной силы тяжести, потому что в это время сила Архимеда перестанет на него действовать.

Во-вторых, поплавок должен быть плавучим, то есть сила Архимеда должна существенно превосходить силу тяжести. Такой поплавок быстро поднимется на гребень подошедшей к нему волны.

После выявления правильной кинематической и механической схемы механизм был собран из дюралюминиевых прямоугольных профилей с шарнирными соединениями из шайб, винтов и гаек М8 [5]. Общий вид собранного механизма показан на рис.2.



Рис.2 Общий вид собранного механизма.

Схема движения поплавка показана на рис.3. Для большей иллюстративности на этом рисунке показаны два рядом расположенные поплавка, разнесённые на расстояние, равное полудлине морской волны. Это расстояние в реальном генераторе можно сделать регулируемым, чтобы подстраиваться под различные длины волн. Однако вполне можно упростить схему генератора, если настроить его на фиксированную длину морской волны, наиболее характерную для заданного побережья.

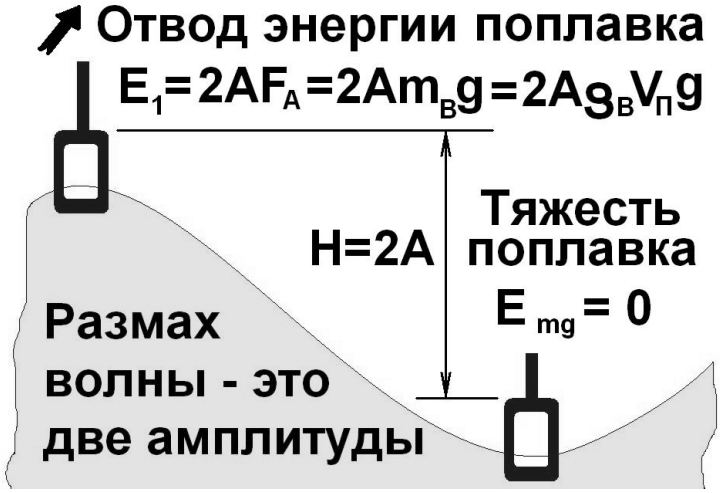


Рис.3 Схема движения поплавка.

При вертикальном возвратно-поступательном движении поплавка вверх на гребень набегающей волны и вниз во впадину происходит взаимное преобразование двух видов энергии. Амплитуда волны обозначена символом А, поэтому размах волны равен двум амплитудам, то есть 2А.

Во-первых, работу совершает сила тяжести поплавка. Однако за один цикл движения поплавка работа силы тяжести равна нулю. Это становится ясно, если изучить два участка движения тяжёлого поплавка на волне.

При подъёме поплавка из впадины на гребень волны сила тяжести совершает отрицательную работу, потому что вектор силы направлен вниз, а перемещение поплавка направлено вверх.

$$A_{mg\ \text{вверх}} = -mg \cdot 2A$$

На этом участке волна совершает положительную работу, потому что преодолевает силу тяжести. Рабочей силой в волне является сила Архимеда, которая должна превосходить силу тяжести поплавка, чтобы он всплывал. Но работу силы Архимеда лучше рассмотреть отдельно.

При опускании тяжёлого поплавка с волны во впадину глубиной 2А сила тяжести совершает положительную работу, потому что вектор силы направлен вниз и перемещение тоже направлено вниз.

$$A_{mg\ \text{вниз}} = +mg \cdot 2A$$

На этом участке тяжёлый поплавок отдаёт генератору запасённую при подъёме потенциальную энергию. Сила Архимеда на этом участке не учитывается, предполагается, что тяжёлый поплавок мгновенно проваливается с гребня волны во впадину глубиной 2А. Работа силы Архимеда будет изучена отдельно.

Общая работа силы тяжести поплавка получается нулевой.

$$A_{mg} = A_{mg\ \text{вверх}} + A_{mg\ \text{вниз}} = -mg \cdot 2A + -mg \cdot 2A = 0$$

Так как работа силы тяжести равна нулю, то её можно не рассматривать. Сила тяжести нужна для того, чтобы тяжёлый поплавок быстро упал во впадину волны, когда гребень волны пройдёт под ним, поднимет его наверх, отдаст свою энергию генератору и подготовится к следующему циклу работы.

Во-вторых, работу совершает сила Архимеда. Сила Архимеда направлена вертикально вверх, поэтому её работа будет положительной, когда перемещение поплавка тоже направлено вверх. Это может быть только при всплывании поплавка из впадины волны на гребень, когда тот подойдёт к поплавку. Работа силы Архимеда отличается от работы силы тяжести не только формулой, но и действием на цикле движения поплавка. Обозначим массу воды, вытесненную поплавком символами

$m_{\text{выт}} = \rho_{\text{воды}} V_{\text{попл}}$.

Тогда сила Архимеда равна $F_{\text{Арх}} = m_{\text{выт}} g = \rho_{\text{воды}} V_{\text{попл}} g$.

При всплытии поплавка из впадины на гребень волны работа силы Архимеда положительна, то есть морская волна совершает работу и отдаёт энергию генератору. Можно предполагать, что поплавок просто всплывает на поверхность воды с глубины 2А и вычислить работу силы Архимеда.

$\text{А}_{\text{Арх.вверх}} = +m_{\text{выт}} g \cdot 2\text{А} = +\rho_{\text{воды}} V_{\text{попл}} g \cdot 2\text{А}$.

При опускании поплавка с гребня волны во впадину его движение происходит уже не в воде, а в воздухе, потому что гребень волны прошёл. Можно предполагать, что поплавок падает с высоты 2А без действия на него силы Архимеда. Но тогда работа силы Архимеда равна нулю.

$\text{А}_{\text{Арх.вниз}} = 0_{\text{выт}} \cdot 2\text{А} = 0$.

Общая работа силы Архимеда за один цикл будет положительной.

$\text{А}_{\text{Арх}} = \text{А}_{\text{Арх.вверх}} + \text{А}_{\text{Арх. вниз}} = +m_{\text{выт}} g \cdot 2\text{А} + 0 = +\rho_{\text{воды}} V_{\text{попл}} g \cdot 2\text{А}$.

Общая работа тяжёлого поплавка за один цикл прохождения гребня волны и её впадины будет положительной. $A_{1\ цикл} = A_{Арх} + A_{mg} = m_{выт} g \cdot 2A + 0 = +\rho_{воды} V_{попл} g \cdot 2A$.

Эту энергию получит генератор от одной морской волны для дальнейшего преобразования в электричество.

Для иллюстрации приведён пример расчёта мощности одиночной волны, которая может быть передана генератору без учёта потерь. При расчёте были приняты следующие исходные данные.

Амплитуда волны $A = 0{,}5\ м$, размах амплитуды волны $2A = 1\ м$, плотность воды $\rho_{воды} = 1000\ \frac{кг}{м^3}$, объём поплавка $V_{поплавка} = 1\ м^3$, скорость движения волны $v_{волны} = v = 1\ \frac{м}{с}$, ускорение свободного падения $g = 10\ \frac{м}{с^2}$, длина волны $\lambda = 10\ м$. При таких исходных данных мощность одиночной волны от работы силы Архимеда определяется следующим образом $N_1 = \frac{\rho_{воды} V_{попл} g \cdot 2A}{t}$.

В этой формуле t – время прохождения волной поплавка, то есть период, или время прохождения полуволной поплавка, то есть полупериод с последующим холостым ходом полупериода, когда сила Архимеда не совершает работу. Это время выражается из определения длины волны.

$\lambda = \text{v} \cdot t\ ; \quad t = \frac{\lambda}{v}$.

Подставляем время t в формулу для мощности $N_1 = \frac{\rho_{воды} V_{попл} g \cdot 2A \cdot v}{\lambda}$.

Подставляем в расчётную формулу исходные данные.

$N_1 = \frac{1000 \cdot 1 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 0{,}5 \cdot 1}{10} = 1000\ \text{Вт} = 1\text{кВт}.$

Следовательно, поплавок объёмом 1 м^3 способен выдать мощность до 1 кВт. Даже при к.п.д. 10% потребитель получить электрическую мощность 100 Вт, достаточную для электрической лампочки, а главное, для зарядки аккумуляторной батареи, которая необходима на период безволнового моря.

Именно два механизма, соединённые воедино для работы в противофазе, сделали изобретение П.Л.Чебышева актуальным для современности. Такое соединение позволяет превратить энергию морских волн в энергию вращения маховика, а затем в электричество. Два механизма в паре надо разнести на расстоянии полуволны, тогда они будут работать в противофазе, обеспечат качание ведущих коромысел тоже в противофазе, а ведомые кривошипы будут вращать маховик. У механизма «Велосипед» П.Л.Чебышева нет мёртвых точек, поэтому в любом положении ведущего коромысла будет возникать крутящий момент, который получается от силы Архимеда поплавка. Маховик может быть сразу ротором генератора, а может быть валом для соединения с генератором. Можно создать батарею «Велосипедов» П.Л.Чебышева, удаляющуюся от берега, для увеличения мощности новой альтернативной электростанции «зелёной энергетики».

Таким образом, историческое исследование доказало возможность найти новое актуальное применение известному механизму П.Л.Чебышева. Созданная модель доказывает работоспособность предлагаемого устройства.

Выводы

1. Исторический анализ забытого механизма «Велосипед» П.Л.Чебышева позволил найти новое применение изобретению русского инженера, предложенному в 19-м веке.

2. При создании волновых генераторов перспективным направлением является изучение способов преобразования качательного движения ведущих частей (поплавков) во вращательное движение маховика, например, электрического генератора. Именно такое назначение имеет механизм «Велосипед» П.Л.Чебышева.

3. Обоснована реальная возможность получить мощность 1 кВт при объёме поплавка волнового генератора 1 $м^3$, что хорошо, и даже с большим запасом, согласуется с общепринятыми средними значениями 15 кВт/м погонной энергии морских волн при лёгком, не штормовом волнении. Даже при к.п.д. 10% до потребителя дойдёт полезная мощность 100 Вт, достаточная для зарядки аккумуляторов.

4. Для увеличения мощности волновой электростанции надо использовать батарею волновых генераторов. Например, при длине или ширине волновой электростанции 1 км мощность составит не менее 1000 кВт=1МВт с передачей потребителю не менее 100 кВт даже при общем к.п.д. установки 10%. Этого достаточно для электропитания шести квартир с современным нормативным потреблением 16 кВт. При устаревших нормативах энергопотребления 3 кВт на одну квартиру можно обеспечить энергией более 30 квартир, то есть небольшой посёлок, полностью отрезанный от линий электропередач.

5. Совершенствование волнового генератора возможно созданием способов его подстройки, в том числе автоматической, под реальную длину морской волны к конкретный период.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Артоболевский И.И., Левитский Н.И. Механизмы П.Л.Чебышёва / Научное наследие П.Л.Чебышёва. – Вып. II. – Теория механизмов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – С.34-35. – Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/9
2. Артоболевский И.И., Левитский Н.И. Механизмы П.Л.Чебышёва / Научное наследие П.Л.Чебышёва. – Вып. II. – Теория механизмов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – С.219-220. – Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/9
3. П.Л.Чебышев. Механизм «Велосипед». Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/9
4. Электронные ресурсы – копии видеоролика «Велосипед» П.Л.Чебышева: http://www.tcheb.ru/9 (оригинал видеоролика); https://youtu.be/g0o4FH-zFcQ (копия видеоролика); https://youtu.be/Haxo0o58STk (копия видеоролика); http://newsvideo.su/education/video/48957 (копия видеоролика).
5. Молочный Д.А. Велосипед П.Л.Чебышева для новой энергетики. Декабрь, 2017. – Электронный ресурс (видеоролик): https://youtu.be/Jf0xOFTrqYk

ГРАДИЕНТ ЖЕСТКОСТИ СЛОЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИУРЕТАНА ПОСЛЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ
STIFFNESS GRADIENT OF SURFACE LAYER OF ION PLASMA MODIFIED POLYURETHANE

Морозов И.А.[1], Мамаев А.С.[2]
Morozov I.A., Mamaev A.S.
[1]*Россия, г. Пермь, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ilya.morozov@gmail.com*
[2]*Россия, г. Екатеринбург, Институт электрофизики УрО РАН*

Исследовали структурно-механические свойства сечения поверхностного слоя мягких полиуретанов (модуль упругости 7 и 50 МПа) после ионно-плазменной имплантации N_2^+ с энергией 1 и 3 кэВ) и флюенсом методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Жесткость полученного слоя неоднородна по толщине: верхняя часть обработанной поверхности имеет жесткую площадку, плавно переходящую в полиуретан. Толщина жесткой части слоя и переходной области зависит как от исходного полимера, так и от энергии и флюенса обработки. Сопоставление полученных результатов с моделью программы TRIM показало, что последняя может давать заниженные значения глубины проникновения ионов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ионно-плазменная обработка материалов применяется во многих отраслях промышленности. Обработка металлов используется для снижения износа, снижения коэффициента трения, повышения коррозионной стойкости в разных средах, в том числе при высоких температурах. Растет использование модифицированных плазмой материалов в медицине для создания биосовместимых имплантатов.

При плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) ионы проникают в поверхностный слой, и происходит перестройка атомарной структуры полимера. Часть атомов материала замещаются ионами газа, образуются новые связи. Максимальная глубина проникновения ионов рабочего газа в материал определяется энергией ионов. Свойства модифицированного слоя неоднородны по толщине – чем больше расстояние от поверхности вглубь материала, тем меньше ионов проникают на данную глубину. Чем выше флюенс (накопленная доза ионов), тем резче и тоньше переходная область от обработанной части материала к чистому полимеру.

Ионно-плазменная обработка позволяет получить на полимерах поверхность с уникальными физико-химическими свойствами. Среди полимеров особенно стоит выделить полиуретан. Изменение рецептуры позволяет синтезировать полиуретаны с различными механическими характеристиками. Это открывает возможность изготавливать материалы практически любой нужной жесткости. Кроме того полиуретан не токсичен для организма.

Исследования модифицированных плазмой полимеров ведутся уже много лет. Как правило, эти работы посвящены физико-химическим свойствам поверхности модифицированных плазмой полимеров и взаимодействию с такой поверхностью протеинов и живых клеток [1]. ПИИИ может изменять текстуру поверхности мягкого полимера, что положительно влияет на антибактериальные свойства поверхности – адгезия клеток стафилококка к модифицированной поверхности уменьшается [2]. К настоящему времени влияние ПИИИ на структурно-механические свойства поверхности мягких полимеров изучено недостаточно. Данная работа посвящена исследованию влияния режима ПИИИ-обработки на структурно-механические свойства поверхностного слоя мягких полиуретанов. Показаны особенности изменения этих свойств от выбора режима обработки и модуля упругости исходного материала.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изготовлены две композиции эластичного полиуретана (ПУ1 и ПУ2), отличающиеся механическими свойствами (начальный модуль упругости –7 и 50 МПа). Полиуретаны изготовляли из двухкомпонентной системы преполимера (форполимер уретановый на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата) и сшивающего агента (смесь пластификтора и отвердителя) в массовом соотношении 100:46.2 и 100:23.4

согласно предписаниям поставщика. Смесь заливали в формы с открытой верхней поверхностью и отверждали в вакуумном термошкафу. Средняя толщина полученных пластин – 2 мм.

Для генерации плазмы в объеме вакуумной камеры применялся источник электронов с плазменным катодом на основе тлеющего разряда. В камеру напускался азот со скоростью 20 мл/мин и устанавливалось рабочее давление газа 0.2 Па. Пучок электронов низких энергий (до 80 эВ) с сечением диаметром 80 мм и током I_e = 0 – 1 А формировался в слое пространственного заряда в области сетки плазменного катода. Электрически изолированный держатель образцов, охлаждаемый проточной водой до температуры 20°С, находился внутри вакуумной камеры на расстоянии 150 мм от сетки источника электронов. Образец размещался внутри держателя и закрывался металлической сеткой с размером ячейки 0.6х0.6 мм. На держатель подавалось постоянное отрицательное напряжение смещения U_b равное 1 или 3 кВ. Ионы извлекались из плазмы несамостоятельного газового разряда низкого давления и ускорялись в слое катодного падения потенциала вблизи поверхности сетки. В завимости от времени обработки накопленная доза ионов составляла $2x10^{16}$ или $2x10^{17}$ ион/см^2.

Расчетное распределение глубины проникновения ионов азота в полиуретан (плотность 1.24 г/см^3, элементный состав:-NHCOO-) выполненное в программе TRIM [3] показано на рис. 1. Количество ионов, выбранное для симуляции – 10^6. Изменение этой величины на порядок в большую/меньшую сторону не влияет на ширину площадки максимума распределения. Если принять за толщину слоя с измененными свойствами величину $\mu+2\sigma$, где μ – максимум распределения (рис. 1), σ – среднеквадратическое отклонение, то получим следующие значения: 13 и 30 нм.

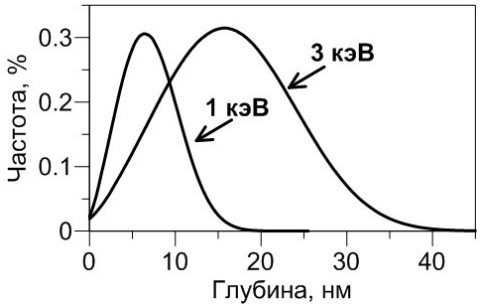


Рис. 1 Распределение глубины имплантации N_2^+ в полиуретан.

Для изучения обработанного слоя по толщине были подготовлены поперечные срезы материалов – на поверхность обработанных плазмой материалов был нанесен слой (толщиной ~1 мм) полиуретана той же композиции, что и основа, т.н. дополнительный полимер. С поперечной поверхности образца при помощи крио-ультрамикротома (Leica UC7) при температуре -100 °С была удалена часть материала. В результате на поверхности оказался срез, содержащий сечение обработанной плазмой поверхности.

В работе использовали АСМ Dimension Icon в в режиме наномеханического картирования PeakForce Capture. Совместно с получением изображения происходит индентация поверхности с частотой 2 кГц. В результате, каждой точке рельефа соответствует своя зависимость усилия $F(z) = kd$ от перемещения z основания зонда, где k и d – жесткость и изгиб балки зонда. Данный режим использовали для исследования механических свойств участков поверхностей размером не более 2х2 мкм и разрешении 128х128 либо 256х256 точек в плоскости xy (при этом каждой точке поверхности соответствует своя кривая $F(z)$). Полученные усилия $F(z)$ обрабатывали при помощи модели Маугиса-Дагдейла (МД) [4]. За точку начала индентации (0; 0) принимали скачок зонда к поверхности. В этом случае глубина вдавливания зонда в материал: $u = (z-z_0) - d$. Примеры силовых кривых представлены на рисунке 2.

Использовали зонды двух типов: жесткостью k = 0.5 Н/м и радиусом острия R ~ 4 нм. Калибровку жесткости производили методом свободных тепловых колебаний (встроен в ПО прибора). Геометрию острия

зонда получали методом слепого восстановления [5] из изображений рельефа калибровочных образцов пористого алюминия (PA01, производство MikroMash).

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рельеф поверхности обработанного плазменной имплантацией полиуретана показан на рисунке 2а. Модифицированный поверхностный слой отчетливо виден на поверхности сечения образца – рисунок 2б; вспомогательный нанесенный на поверхность полимер, находится сверху. На карте жесткости (модуль упругости) – рисунок 2в модифицированный слой представляет собой светлую область, т.е. высокие значения модуля, окруженную мягким полимером.

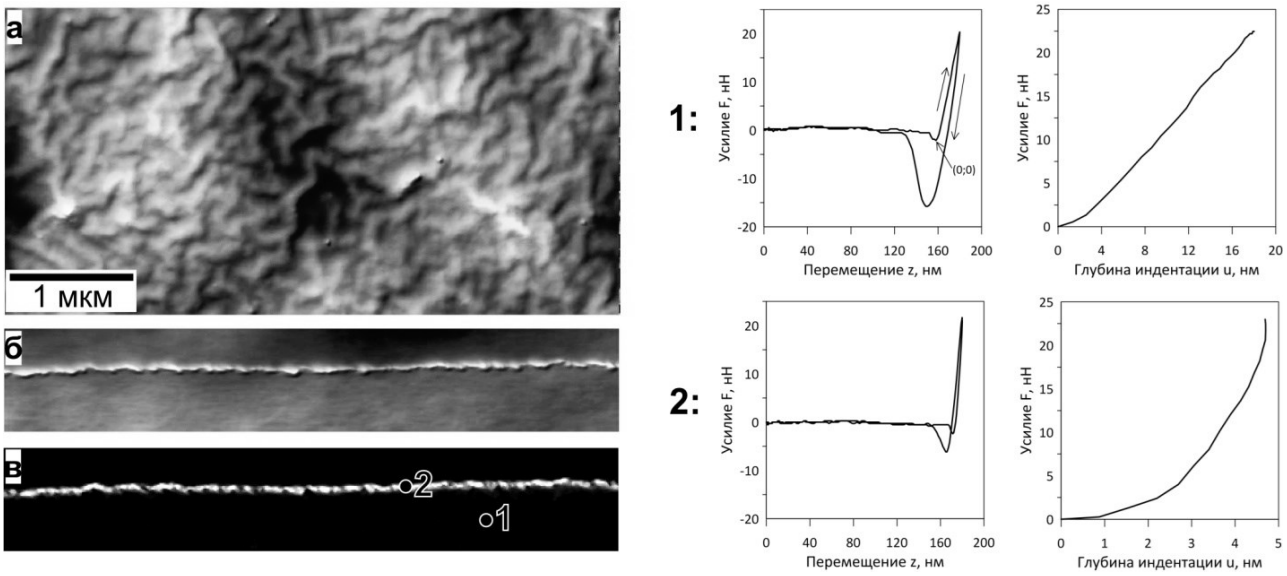


Рис. 2 а – рельеф поверхности 5x2.5 мкм обработанного плазмой ПУ1 (1 кэВ – 2x10^{16} ион/см^2); б – поверхность среза данного рельефа и карта модуля упругости (в). В двух характерных точках (1 и 2) показаны усилия по индентации мягкого полиуретана (1) и жесткого модифицированного плазмой слоя (2): кривые приближения и удаления зонда, зависимости усилия от глубины индентации.

Для количественных измерений использовали детальные изображения (размер стороны < 1 мкм, шаг сканирования 2..4 нм). В качестве примера на рис. 3 представлено изображение крупным планом слоев материала ПУ2 после обработки 3 кэВ – 2x10^{17} ион/см^2. Полимер, нанесенный на обработанный плазмой образец расположен в верхней части изображения («доп. полимер»).

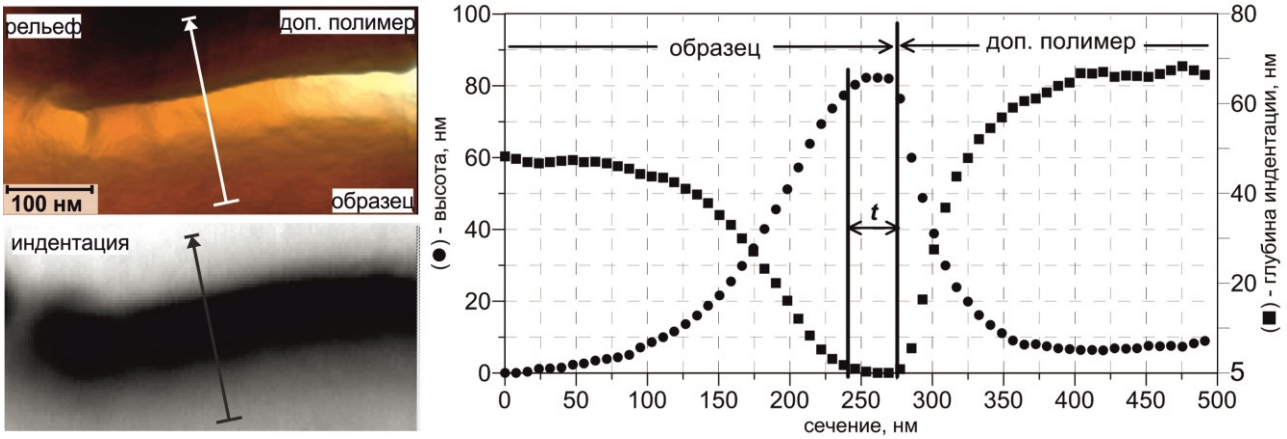


Рис. 3 Рельеф и карта глубины индентации поверхности среза материала ПУ2 после обработки 3 кэВ – 2x10^{17} ион/см^2.

Обработанный плазмой слой полиуретана выступает над поверхностью на 20…80 нм – результат температурного и механического расширения после резки на микротоме. Свойства слоя неоднородны по

толщине – с увеличением глубины вероятность проникновения иона в полиуретан уменьшается и материал измененного слоя плавно переходит в полимер. Оценим толщину *t* жесткой части слоя. За эту величину примем ширину горизонтальной площадки среза слоя, где глубина индентации близка к минимуму, а модуль максимален. Со стороны дополнительного полимера рельеф границы слоя имеет более крутой наклон, чем со стороны обработанного материала (см. рис. 3). Это означает, что общая толщина слоя не ограничивается жесткой площадкой, его свойства слоя изменяются по глубине, а общая толщина измененного слоя > *t*. Чем выше энергия, тем выраженнее данная переходная область. Толщина жесткой части слоя зависит от флюенса и энергии обработки, а также от типа полимера.

Результаты измерений модуля упругости и толщины *t* жесткой части поверхностного слоя представлены на рис. 4.

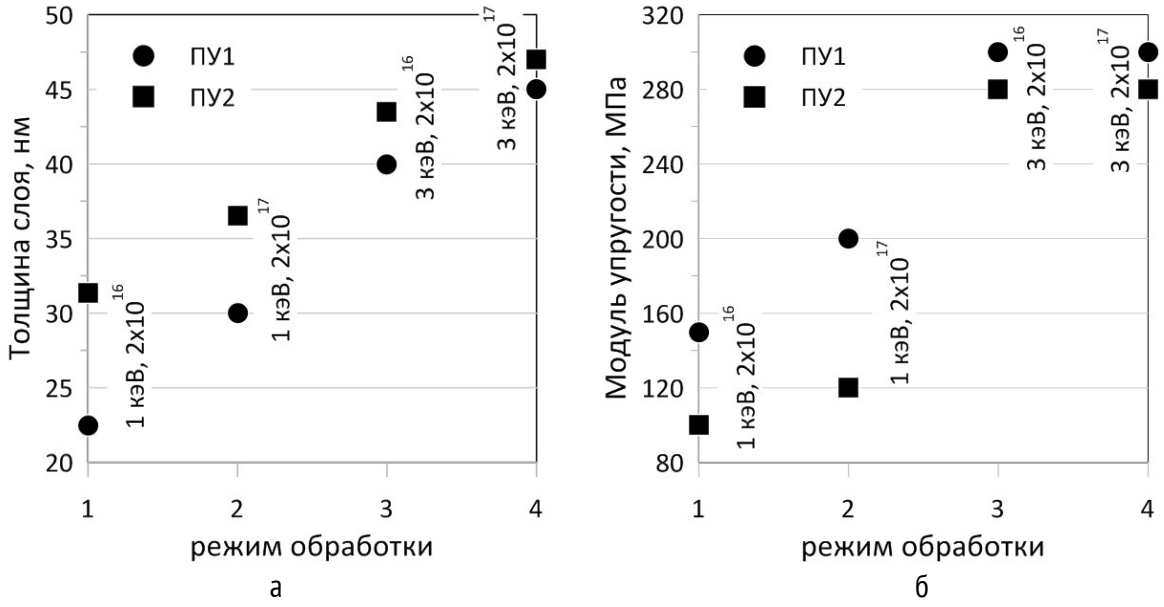


Рис. 4 Толщина (а) и модуль упругости (б) жесткой части слоя.

С увеличением энергии и флюенса влияние типа полимера на толщину и жесткость уменьшается: слой насыщается атомами азота, происходит перестройка структуры углерода и образование равновесной жесткой структуры, слабо зависящей от исходного полимера. Модуль упругости слоя при этом достигает 300 МПа. Отметим, что расчет, выполненный на основе модели программы TRIM, дал заниженные результаты глубины проникновения ионов, особенно для малой энергии обработки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После обработки мягкого полиуретана плазменной ионной имплантацией поверхностный слой приобретает особые свойства, которые зависят от материала и обработки. В работе методами атомно-силовой микроскопии исследованы структурно-механические свойства поверхностного слоя обработанных материалов. Энергия ионов азота варьировалась от 1 до 3 кэВ с флюенсом $2x10^{16}$ и $2x10^{17}$ ион/см^2. Исследование поперечных срезов материалов показало, что свойства слоя неоднородны по толщине: в сечении верхняя часть обработанной поверхности имеет жесткую площадку, плавно переходящую в полиуретан. Толщина жесткой части слоя зависит как от полимера, так и от дозы обработки и меняется от 23 до 47 нм. Модуль упругости – от 100 до 300 МПа. Слои в мягком ПУ оказались незначительно толще, чем в более жестком. Данное отличие уменьшается с увеличением дозы обработки. Установлено, что определение глубины проникновения ионов на основе расчета в программе TRIM дает заниженные результаты (по крайней мере, для полиуретанов и малой энергии обработки). Кроме этого, результаты экспериментов показали зависимость между толщиной слоя в обработанном полимере и флюенсом, что также невозможно определить в модели программы TRIM.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-48-590057_р_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kondyurin A., Bilek M.M.M. Ion beam treatment of Polymers, second ed., Elsevier, 2014.
2. Morozov I.A., Mamaev A.S., Osorgina I.V., Lemkina L.M., Korobov V.P., Belyaev A.Yu., Porozova S.E., Sherban M.G. Structural-mechanical and antibacterial properties of a soft elastic polyurethane surface after plasma immersion N2+ implantation // Mat. Sci. Eng. C-Mater, 2016, V. 62. P. 242–248.
3. http://www.srim.org/, дата обращения: 15.05.2008.
4. Pietrement O., Troyon M. General equations describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load // Journal of Colloid and Interface Science, 2000, V. 226. № 1. P. 166–171.
5. Villarubia J.S. Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction and tip estimation // Journal of research of the national institute of standards and technology, 1997, V. 102. № 4. P. 425–454.

НОВЫЙ ПОДХОД В ОЦЕНКЕ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА УСТАЛОСТЬ
A NEW APPROACH TO THE ASSESSMENT OF THE BEHAVIOUR OF MATERIALS UNDER FATIGUE

Мыльников В.В.
Mylnikov V.V.
Россия, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, e-mail mrmylnikov@mail.ru

На прочностные параметры сплавов при усталостных испытаниях влияют многие факторы, такие как температура, асимметрия нагружения, масштабный эффект, частота, шероховатость поверхности, концентрация напряжений и т.д., при этом каждый фактор может испытывать комплексное взаимодействие, действующих одновременно с ним, других факторов, которые могут как усиливать его действие, так и ослаблять или вообще исключать его влияние на развитие процесса повреждений. При тщательном изучении характеристик изменения показателей сопротивления усталости с одновременным учетом всех факторов и различных схем нагружений возникают значительные трудности, поэтому удобнее разбить этот процесс на экспериментально-теоретическое изучение отдельных факторов. В настоящей работе исследовался фактор частоты циклического нагружения на прочность и долговечность некоторых широко используемых конструкционных материалов.

Анализ российских и иностранных публикаций показывает, что однозначного понимания особенностей влияния фактора частоты циклов на усталость на данный момент времени не существует [1-].

Результаты исследований на усталость, изданные в виде научных статей и монографий, касаются в большей степени высокочастотных спектров нагружения и чаще всего тех частот, при которых проявляются вибрации узлов и деталей различных машин. Однако, очень часто, детали машин и элементы конструкций, например предохранительные мембраны, колонная и теплообменная аппаратура, прокатные станы, преимущественно используемые в металлургическом и химическом машиностроении, работают длительное время с весьма низкой частотой нагружения до 5,0 Гц. Такой спектр нагружения является малоизученным, ввиду большой продолжительности испытания, так для достижения наработки одного образца сравнительной базы 10^6 циклов при частоте 2 Гц уходит 139 часов непрерывной работы установки.

Обычно при расчетах действительных запасов циклической прочности пределы выносливости сплавов выбирают по значениям из металлургических справочников, полученных, в основном, при вращении с изгибом образцов на стандартной базе испытаний при частоте приложения нагрузки не менее 50,0 Гц и выше (до 166,7 Гц). Поэтому, для расчета действительных запасов усталостной прочности в условиях низкочастотных диапазонов эксплуатации деталей необходимо вводить поправочный коэффициент на влияние частоты циклов. Изложенное доказывает потребность в проведении исследований усталостной прочности конструкционных

материалов в пределах от долей герца до 5,0 Гц, что и явилось мотивацией для проведения настоящего исследования с целью определения влияния частоты нагружения и схемы нагрузки на динамику изменения показателей сопротивления усталости и стабильности поведения конструкционных материалов в сопоставлении с данными полученными при испытаниях из стандартного диапазона частот.

В рамках представленного подхода предложенного в настоящей работе предполагается аттестовывать исследованные материалы по динамике эволюции следующих показателей: относительного коэффициента ограниченной выносливости (χ), коэффициента корреляции ($K_{кор}$) и тангенса наклона кривой усталости ($tg\ \alpha_w$), что позволяет обстоятельно отображать функциональные связи и закономерности поведения материалов при испытаниях на усталость. На рисунке 1 представлена схема названных параметров в сопоставлении с экспериментальными данными и прочностными показателями.

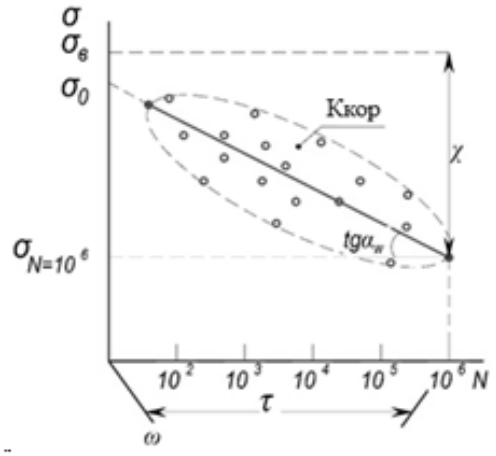


Рис. 1 Схематическое изображение системы показателей оценки поведения материалов при испытаниях на усталость.

Данная система параметров позволяет обстоятельно отображать функциональные связи и закономерности поведения материалов при испытаниях на усталость с учетом изменения частот нагружения (с увеличением частоты нагружения время пребывания под нагрузкой уменьшается, что показано на рис.1) и по нашему мнению дает возможность обеспечить целостность описания совокупности процессов «упрочнения-разупрочнения» не конкретизируя такие важные параметры, как искажения кристаллической решетки, интенсивность дробления зерен на фрагменты, блоки и их взаимная разориентировка и др, которые так или иначе сказываются на значениях используемых нами показателей. В таблице 1 представлены результаты вычислений указанных параметров по полученным экспериментальным данным.

Таблица 1. Показатели сплавов при разных частотах нагружения.

№ п/п	Материал	ω, Гц	$tg\,\alpha_w$	$\sigma_{N=10^6}$, МПа	$K_{кор}$	χ
1	Сталь 40Х	2,0	0,2655	115	0,901	0,125
2	Сталь 40Х	2,7	0,3293	105	0,8956	0,114
3	Сталь 40Х	100,0	0,1337	310	0,411	0,337
4	Сталь 40	2,0	0,0877	540	0,779	0,700
5	Сталь 40	2,7	0,1311	480	0,9977	0,610
6	Сталь 40	46,7	0,16	250	0,98	0,320
7	ОТ-4-1	1,0	0,1461	240	0,9899	0,230
8	ОТ-4-1	37,0	0,2219	240	0,9799	0,230
9	Сталь ($\sigma_в$ = 1280 МПа) 30ХГСН2А	0,17	0,3010	235	0,9795	0,180
10	Сталь ($\sigma_в$ = 1800 МПа) 30ХГСН2А	0,17	0,3010	275	0,9890	0,153
11	Сталь ($\sigma_в$ = 1280 МПа) 30ХГСН2А	40,0	0,2466	200	0,9834	0,156
12	Сталь ($\sigma_в$ = 1800 МПа) 30ХГСН2А	40,0	0,2552	265	0,9900	0,147
13	Сталь 30ХГСН2А	3,33	0,15051	360	0,9940	0,210
14	Сталь 30ХГСН2А	50,0	0,08723	635	0,8404	0,420

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных данных установлено, что у стали 40Х с повышением частоты циклического нагружения усталостная прочность и долговечность возрастает, наблюдается увеличение стабильности поведения в область повышения скорости деформирования, а у сталей 40, 30ХГСН2А и титанового сплава ОТ-4-1 снижается, при этом выявлена высокая стабильность работы во всем диапазоне долговечности, за исключением стали 40 при ω = 2 Гц. Повышение усталостной прочности приводит к уменьшению наклона кривой усталости $tg\,\alpha_w$ независимо от уменьшения или увеличения частоты нагрузки (ω).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Горбовец М.А., Ночовная Н.А. Влияние температуры, коэффициента асимметрии и частоты на скорость роста трещины усталости в сплаве ВТ8 // Вопросы материаловедения. 2015. No. 2(82). С. 216-220.
2. Терентьев В.Ф., Кораблева С.А. Усталость металлов. М.: Наука, 2015. 479 с.
3. Сулима А.М., Евстигнеев М.И. Качество поверхностного слоя и усталостная прочность деталей из жаропрочных и титановых сплавов. М.: Машиностроение, 1974. 255 с.
4. Suresh S. Fatigue of metals. Cambridge University Press, 2006. 701 p.
5. Smith F.C. Brucggeman and Harwell P. H. NACA. Tech. No 2231, 1949.
6. Weiss T. ASTM Bulletin, 1949, Feb. p.188. p.31.
7. Школьник Л.М. Методика усталостных испытаний. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 304 с.
8. Трощенко В.Т., Сосновский Л.А. Сопротивление усталости металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1987. 1303 с.
9. Haw-Ming Huang, Wei-Jen Chang, Nai-Chia Teng, Hung-Lung Lin, and Sung-Chih Hsieh. Structural Analysis of Cyclic-loaded Nickel-Titanium Rotary Instruments by Using Resonance Frequency as a Parameter // JOE — Volume 37, Number 7, July 2011. pp. 993-996.

10. Yasniy P.V., Maruschak P.O., Hlado V.B. Effect of Temperature, Frequency and Loading Waveform on Fatigue Crack Growth in Bimaterial of the Roll for Continuous Casting Machines // Proc. Int. Conf. «Progressive Technologies and Materials in Engineering», 28-30 June 2005, Rzeszow-Bezmiechowa, Poland. Rzeszow: RUT, 2005. P. 117-124.
11. Полетаев Ю.В. Влияние температуры и частоты малоциклового нагружения на склонность к локальному разрушению сварных соединений стали 12Х18Н12Т // Инженерный вестник Дона. 2011. Т. 18. № 4. С. 276-286.
12. Радон Дж. Зависимость роста трещин от частоты при усталости в условиях циклического нагружения с постоянной и случайной амплитудой // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3. №2. С. 81-89.
13. Ясний П.В., Марущак П.О., Панин С.В., Любутин П.С., Баран Д.Я., Овечкин Б.Б. Стадийность деформирования материала и кинетика роста усталостной трещины в стали 25Х1М1Ф при низких частотах нагружения // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15. № 2. С. 97-107.
14. Proceedings of the International Conference VHCF-5, Edited by C.Berger, H.-J.Christ, DVM, June 28-30, 2011,Berlin, Germany, 980p.
15. R.W.K. Honeycombe. The Plastic Deformation of Metals. London: Edward Arnold Ltd., 1984.
16. Mylnikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshev E.A. On Evaluation of Durability Criteria in Carbon Steels // Metals Technology. 2010. № 2. С. 19-22.
17. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. // Влияние частоты циклического нагружения на сопротивление усталости высокопрочных конструкционных материалов // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 2. С. 33-36.
18. Мыльников В.В. О влиянии частоты приложения нагрузки на сопротивление усталости материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 6-2. С. 202-205.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АЗОТИРОВАНИЯ И ПРЕИМУЩЕСТВА ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ

Мьят Со Лвин

Кафедра «Материаловедение», Московский государственный технический университет

В настоящее время азотирование представляет собой термохимический процесс упрочнения, который протекает при температурах от 450 до 600 °С для стали, используемой во многих приложениях. Этот процесс может быть использован для диффузии азота в поверхность подложки с образованием нитридов в сочетании с различными легирующими элементами подложки и для формирования составных слоев, обладающих высокими износостойкими свойствами. Во избежание преобразования участка большого части во время процесса нитрирования предлагает большое преимущество потому что оно уменьшает искажения которые возникают от нормальный обуглероживать и гасить процессы термической обработки. Это имеет большое значение в структуре затрат при обработке компонентов или инструментов, которые будут иметь обработку после термической обработки или процесс отделки.

Процессы азтироваиия осуществляют в широком диапазоне изменения температуры в разных насыщающих атмосферах. Ю. М. Лахгиным предложена классификация этих процессов[5]. В основу классификации паложены представления о низкотемпературном азотировании (при температуре менее 600 °С, т. е. ниже точки эвтектоидного превращения в соответствии с диаграммой состояния Fe—N) и высокотемпературном азотировании (при температуре выше 600˚С). Из приведенной схемы следует, что к низкотемпературному азотированию относят не только классические процессы насыщения в аммиаке,

разбавленном азотом, а аммиаке с добавками кислорода или воздуха, но и процессы, происходящие в аммиаке с добавками углеродсодержащих газов и в углеродсодержащих расплавах солей.

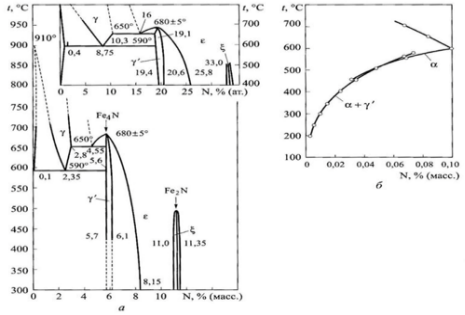


Рис.1 Диаграмма состояния Fe – N (а) и область растворимости азота в феррите(б): - точное положение экспериментально не установлено[6].

При азотировании при обычно используемых температурах, от 450 до 600 °C, азот будет диффундировать в железе только до концентрации 0,1 (мас.%) как показано на фазовой диаграмме на рис.1 (б). Когда содержание азота превышает это значение, начинает формироваться γ'-нитрид. Химическая формула для этого нитрида Fe4N. Когда концентрация азота превышает около 6%, γ' - нитрид начинает изменять нитрид пальца ноги, который химическая формула 3 Fe_3N. Под 500 °C, ξ-нитрид начинает сформировать. В этот момент содержание азота этой смеси около 11% и своя химическая формула Fe_2N.

Обычно при наблюдении азотированной поверхности в микроскопе можно выделить три различных области. Наружный белый слой, содержащий γ' - нитрид (Fe_4N) и ε-нитрид (Fe_3N), обычно наблюдается, хотя существуют некоторые новые технологические процессы, которые позволяют избежать образования этого слоя. Эта зона как "белый слой" должный к своему белому возникновению в микроскопе. Это очень трудная и хрупкая смесь которая во многих случаях должна извлечься для того чтобы получить хорошее представление инструмента или части.

РАЗЛИЧНЫЕ МЕТОДЫ АЗОТИРОВАНИЯ

Проведено литературное исследование механизма азотирования и различных методов азотирования, применяемых в промышленности. Газ, соляная ванна и плазменное азотирование широко объяснены, а также их преимущества и недостатки. При температуре, при которой проходит процесс, диффузия азота происходит в ферритной фазе стали, таким образом, при охлаждении подложки не происходит фазового превращения.

Газовое азотирование

В газовом азотировании, аммиака подается в закрытую камеру, где части должны быть нитрида и нагревают до температуры около 510 °C. процесс времени может идти от 10 до 120 часов в зависимости от применения и глубины азотированных слоев примерно 0,5 мм на 400 HV или 0,7 мм для 300 HV [3]. Глубина корпуса для азотированного слоя обычно определяется как глубина, на которой твердость падает до 400 Hv [4], поэтому это зависит также от критериев проектирования. Аммиак диссоциирует по следующей формуле [1]:

2NH3 N2 +3H

Движущей силой азотирования является азотный потенциал в газовой атмосфере, который выражается [5]:

$$Np = \frac{PNH_3}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}$$

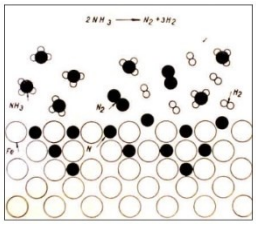


Рис. 2 Диссоциация аммиака и поглощение азота на поверхности стали[1].

Газовое азотирование не использовано для сталей которые имеют высокое содержание хромия как нержавеющие стали. Причина что этот тип сталей, должный к их химическому составу, формирует слой окиси хромия на поверхности стали которая действует как фильм корозии защищая который должен быть сломан для того чтобы позволить диффузии азота в субстрат.Азотирование газа не использовано для сталей которые имеют высокое содержание хромия как нержавеющие стали. Причина что этот тип сталей, должный к их химическому составу, формирует слой окиси хромия на поверхности стали которая действует как фильм корозии защищая который должен быть сломан для того чтобы позволить диффузии азота в субстрат.

Азотирование в соляной ванне

Процесс называется соль нитрирования ванны, потому что части должны быть азотированные погружают в соляную ванну, содержащую комбинации расплавленной соли. Солевые смеси первоначально имели 60-70% по массе Nacl и 30-40% KCN [3]. Есть кроме того, несколько процентов карбонатов Na2CO3 и цианатов NaCNO. Процесс основан на разложении цианида на цианат.

Нормальная температура для этого процесса между 550 – 570 °C и максимальной средней время процесса около 2 часов, а максимум 4 часа. Во время погружения соляная ванна выделяет углерод и азот в соответствии со следующими выражениями[3]: Солевые смеси первоначально имели 60-70% по массе Nacl и 30-40% KCN [3]. Есть кроме того, несколько процентов карбонатов Na2CO3 и цианатов NaCNO. Процесс основан на разложении цианида на цианат.

$$4NaCNO \rightarrow NaCN+Na2CO3+CO+2N$$

$$3Fe+2CO \rightarrow Fe3C+CO2$$

Нормальная температура для этого процесса между 550 – 570 °C и максимальной средней время процесса около 2 часов, а максимум 4 часа. Во время погружения соляная ванна выделяет углерод и азот в соответствии со следующими выражениями[3]:

Процесс используя этот тип солей был начат DEGUSSA и вызван процессом Tufftride (Teniferbehandlung в немце).

Соляные ванны стали очень популярны, так как процесс привел к наружной поверхности составной слой γ'-нитриды (Fe_4N) и ε-нитрид (Fe_3N), которые не хрупкие, как ξ - нитридов (Fe_2N) и использованы для того чтобы увеличить износостойкость, фрикционные свойства и коррозионную стойкость стальной поверхности. Формирование этих слоев вследствие реакции между кислородом и насыщен-цианатов активных соединений, которые образовались путем выветривания ванны, которые окисляются цианиды, и стальной поверхности [7].

Плазменное азотирование

Плазменное азотирование, также известное как нитрирование иона или нитрирование тлеющего разряда, процесс нитрирования газа увеличенный разрядкой плазмы на части, котор нужно нитрировать. Плазма-это газ, который при воздействии электрического потенциала ионизируется и светится. Части, котор нужно нитрировать соединены как катод и стены печи анод. Они поставлены с потенциалом между 0.3 и 1KV [8].

Частицы ускоряются и попадают в катод (заготовку), передавая всю свою кинетическую энергию и нагревая ее. Для того чтобы частицы газа имели достаточно кинетической энергии для переноса, они должны

иметь значительный средний свободный путь и таким образом набирать скорость для столкновения с подложкой перед столкновением с другой частицей газа. Именно поэтому этот процесс и в основном все плазменные процессы работают в вакууме как мера увеличения среднего свободного пробега ускоренных частиц. Давление, используемое для плазменного азотирования, обычно составляет от 100 до 1000 Па [8]. Другие авторы, как в ref [7], предлагают более узкий диапазон между 50-500 Па. Это давление рассмотрено как грубый вакуум в виду того что другие процессы которые используют гораздо высокее значения вакуума.

При ионном азотировании три реакции происходят на поверхности обрабатываемого материала. В первой реакции, железо и другие загрязнения удаляются с поверхности в результате действий, известный как распыления или путем восстановительной реакции с водородом. Удар ионов водопода или аргона бомбардируя рабочую поверхность вытесняет загрязняющий елемент который будет извлечен системой вакуума. Удаление этих загрязняющих веществ позволяет диффузии азота в поверхность [7].Во время второй реакции и в результате воздействия распыленных атомов ионов на рабочей поверхности нитридов железа начинается образование случая [7]. Во время третьей реакции, нервное расстройство FeN начинает под непрерывный sputtering от плазмы. Это приводит к нестабильности Фен, который начинает распадаться на фазу e, за которой следует фаза g и зона соединения железа с азотом [7].

$$2FeN \rightarrow Fe2N+N$$

$$3Fe2N \rightarrow Fe3N+N\ (\varepsilon\text{-фазы})$$

$$4Fe3N \rightarrow Fe4N+N\ (\gamma'\text{-фазы})$$

$$Fe4N \rightarrow 4Fe+N\ (\text{Зона смеси утюга/азота})$$

Аргон более тяжелый газ чем азот или водопод и поэтому, когда ионы Ar ускорять ход, их кинетические энергии более высоки, который увеличивает чистку вступая в противоречия с субстратом. Особое внимание следует обратить на газовые соотношения, так как травление поверхности подложки может быть произведено под действием аргона, поэтому обычно используется рацион 95% H_2 и 5% Ar и до максимума 90% H_2 и 10% Ar [7].

Технология азотирования основана на 3 основных различных линиях процессов. Газовое азотирование внутрит реснутые атмосферы амиака были первым имеющимся методом нитрирования. Этот метод используется простое, недорогое оборудование для процесса, который легко может быть реализован. Это привело к распространению азотирования на промышленном уровне. Из соляной ванны разработано азотирование. Азотирование соляных ванн имеет много преимуществ по сравнению с газом азотирование из за высокой реакционной способности цианидных ванн, которые уменьшили азотирование времена немалые. Солевые ванны имели альтернативу также ввести углерод и серу в поверхность стали. Первое одно помогло увеличить твердость и второе уменьшен коэффициент трения, дает очень хорошие трибологические свойства материал. Плазмерное азотирование, также известное как нитрирование иона, было самым последним начатым нитрированием процесс. Эта технология в которой процесс нитрирования помогать плазмой технология повысила эффективность процесса азотирования газа. Это чистое экологически дружелюбная технология которая также учитывает много изменений нитрирования процесс совмещенный с покрытиями PVD или CVD увеличивая механически и трибологические свойства поверхности стали. Плазмерное азотирование также раскрыло дверь для азотирования и азотирования нержавеющих сталей для цветных металлов, таких как алюминий, который не может быть азотированные до развития этой технологии. Плазмерное азотирование, также известное как нитрирование иона, было самым последним начатым нитрированием процесс. Эта технология в которой процесс нитрирования помогать плазмой технология повысила эффективность процесса азотирования газа. Помимо того, что самые передовые процесс азотирования, плазменного азотирования является очень экономичным процессом должный к своим низким газу и расходу энергии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. HA. Wriedt, N.A. Gokcen, and R.H. Nafziger, 1987
2. KUBASCHEWSKI, Ortrud. IRON-Binary Phase Diagrams. Springer-Verlag. Berlin 1982
3. THELNING, Karl-Erik, Nitriding, Steel and its heat treatment: Bofors Handbook. BUTTERWORTHS, London 1975. p 377-427
4. Smith, Eduard H**.** Mechanical Engineer's Reference Book (12th edition**).**Butterworth Heinemann, Oxford, 1998
5. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. М: Машиностроение, 1976.
6. The iron-nitrogen system / V.G. Paranjie, C.F Floe, M. Cohen, M. B. Bener // J. of Metal. 1950. V. 188. No 2. P. 261-267
7. FUNATANI, K.: *Low-Temperature Salt Bath Nitriding of Steels.* On: Metal Science and Heat Treatment, Vol. 46, Nos. 7 – 8, 2004
8. T. Czerwiec*, N. Renevier1, H. Michel, *Low-temperature plasma-assisted nitriding.* Surf. Coating Technology 131 (2000) 267-277

ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ЦИКЛИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА НАПРЯЖЕНИЙ

DESCRIPTION OF THE KINETICS OF THE STRESS-STRAIN STATE FOR CYCLICALLY UNSTABLE MATERIALS UNDER STRESS GRADIENT CONDITIONS

Новиков А.И.

Novikov A.I.

Украина, Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренка НАН Украины, nova1983@ukr.net

За время изучения усталости материалов исследователями предложено множество сложных гипотез и теорий для описания процесса усталости и расчета циклической долговечности элементов конструкций. Однако в практике реальных расчетов их использование затруднено в связи с необходимостью определения специальных параметров, которые не всегда известны и затрудняют использование созданных баз данных с усталости материалов [1]. Сейчас значительное количество публикаций посвящено взаимосвязи циклических упруго-пластических деформаций с усталостной долговечностью материалов и элементов конструкций [2-5]. При этой форме петли гистерезиса и кинетике процесса циклического пластического (неупругого) деформирования не уделяется значительное внимание, поскольку в зависимости для определения долговечности используются характеристики пластического циклического деформирования, взятые на стадии стабилизации процесса или при наработке, что соответствует половине долговечности [3]. Учитывая то, что интенсивность изменения пластических деформаций отражает интенсивность усталостного повреждения материала [2-5], такие зависимости не могут реально отразить кинетику перераспределения деформаций и повреждений материала по сечению элементов конструкций, при наличии градиента напряжений.

Целью данной работы является использование модели предельного исчерпания циклической пластичности (ПИЦП) [6, 7] для расчетов долговечности элементов конструкций в упруго-пластической постановке и нахождения кинетики напряженно-деформированного состояния (НДС) в условиях концентрации напряжений.

Основные положения модели ПИЦП предложены и описаны авторами ранее [6, 7]. В модели ПИЦП не нужно принятия гипотезы суммирования усталостных повреждений, так как повреждения материала рассматривается как непрерывное укрепление / разупрочнения к исчерпанию ресурса пластичности материала, в результате чего наступает его предельное состояние - разрушение. Для описания процесса укрепления /

разупрочнения материала, который выражается в изменении циклического предела текучести (ЦПТ), введем функцию исчерпания пластичности. Она представляет собой зависимость, которая описывает поцикловое изменение циклической предела текучести от начального значения $\sigma_{T,0}$ до критического $\sigma_{T,cr}$, при котором наступает предельное состояние. Текущее значение циклической предела текучести на *(i+1)*-ом полуцикл через производную функции исчерпания пластичности запишется как:



(1)

где $\sigma_{T,i+1}$, $\sigma_{T,i}$ - ЦПТ в *(i+*1)-ом и *i*-ном полуцикл нагрузки, соответственно, причем $i \in 0 \ldots 2N$, а N - количество циклов до разрушения при заданной амплитуде циклического напряжения σ_a; $\Delta\sigma_{T,i}$ - прирост ЦПТ в процессе наработки от *(i)*-го полуцикл до *(i+1)*-го; $f(\varepsilon_{ine})$ - функция исчерпания пластичности; E - модуль упругости *I-го* рода; ε_{ine}, $\varepsilon_{ine,i}$ -амплитуда неупругой деформации и ее значения в *(i)*-м цикле нагрузки.

В (1) верхний знак (плюс) применяется для упрочняемого материала, нижний (минус) - для разупрочняемого [6]. Зависимость (1) является уравнением для определения прироста ЦПТ в каждом полуцикл нагрузки в рекуррентной форме. Интегрируя дифференциальное уравнение, построенное на (1), получим уравнение кривой усталости, составленное для предельного состояния материала при циклической нагрузке [7]:



(2)

где σ_T, $\sigma_{T,0}$, $\sigma_{T,cr}$ - текущее, исходное и критическое значение ЦПТ; N долговечность.

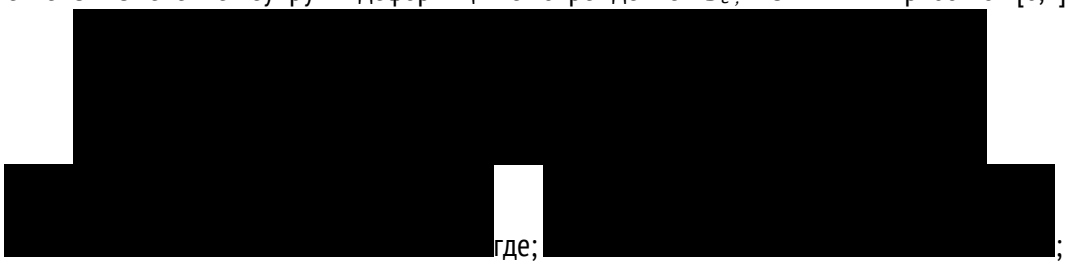
Для конкретизации уравнений (1) и (2) необходимо задаться видом функции исчерпания пластичности и уравнением диаграммы циклического деформирования, которые учитывают накопления усталостных повреждений за счет исчерпания пластичности (такая диаграмма в дальнейшем названа полной). Для этого предположим, что ядро функции исчерпания пластичности определяется некоторой степенной функцией, значение которой зависит от неупругой деформации:



(3)

где a, b - показатели нелинейности и пропорциональности, соответственно.

Для аналитического описания полной диаграммы циклического деформирования используем уравнение Осгуда-Рамберга для описания стадии стабилизации деформаций с модифицированной частью, которая отвечает за изменение неупругих деформаций с повреждением D_ε, вызванным наработкой [6,7]:



(4)

где;

$\varepsilon_a(\sigma_a, D_\varepsilon)$, $\varepsilon_e(\sigma_a)$, $\varepsilon_{ine}(\sigma_a, D_\varepsilon)$- функции, описывающие амплитуду полной, упругой и неупругой составляющей полной диаграммы циклического деформирования, соответственно; $\varepsilon_{ine,\ s}(\sigma_a)$- функция неупругих деформаций от σ_a, на стадии их стабилизации; $f(\sigma_a, D_\varepsilon)$ - функция, учитывающая изменение значения неупругой деформации при циклической деградации материала учитывается повреждением D_ε; K, m - коэффициенты уравнения диаграммы (4) на стадии стабилизации неупругой деформации, σ_K - критическое напряжение усталости, что соответствует N_K по кривой усталости; σ_{-1} - предел выносливости при симметричном

цикле; $L_{0,0}$, $L_{0,K}$, $L_{K,0}$, $L_{K,K}$ - значение неупругой деформации в начальном и конечном состоянии, отнесенные к ее среднего значения при σ_1 и σ_K соответственно.

Согласно модели, критерием предельного состояния материала является условие $\sigma_i=\sigma_{T,cr}$. В начале нагрузки, когда $\sigma_i=\sigma_{T,0}$, повреждения D_ε =0, при достижении предельного состояния D_ε =1. Тогда D_ε можно определить как:



(5)

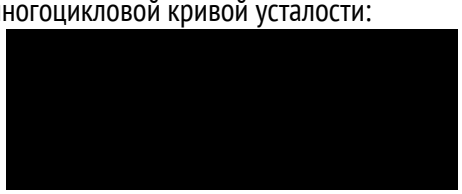
Зная (4) и подставив (5) в (1), можно получить окончательное уравнение для определения ЦПТ в каждом полуцикл нагрузки. С учетом этого и найденной зависимости (4), выражение (2) после упрощений окончательно примет вид:



(6)

Уравнение (6) определяет кривую усталости для описанного критерия предельного состояния материала при циклической нагрузке и не содержит в себе интегральных зависимостей, упрощает дальнейшие расчеты при определении параметров модели ПИЦП.

Систему уравнений для определения параметров a и b диаграммы исчерпания пластичности составляем с помощью (6) и найденной условия о связи усталостных повреждений D_ε при относительном выработке $D_N=n/N$ равном 0,5 (связь следует из условия нормирования при рассмотрении модифицированной части уравнения полной циклической диаграммы деформирования (4)). Так, если известна экспериментальная кривая усталости в виде $N(\sigma_a)=f(\sigma_a)$, то, используя полученное уравнение кривой усталости (6) согласно модели в виде - $N(\sigma_a)=F(a,b,\sigma_a)$ и условия нормирования (значение функции $f(\sigma_a, D_\varepsilon)$=1 при D_N=0,5), получаем систему нелинейных уравнений, по определению параметров a и b, составленную для напряжения σ_a, которое соответствует по значению многоцикловой кривой усталости:



(7)

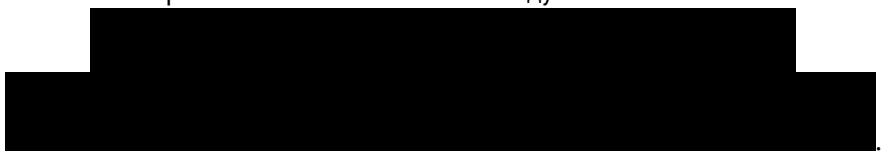
Далее модель была применена для численной оценки кинетики повреждения и НДС материала и расчетного определения кривых усталости для цилиндрических образцов с концентраторами. Выражение (6) можно применять непосредственно для определения количества циклов до разрушения при регулярном режиме нагрузки. Для режимов нагрузки, когда в исследуемом объекте присутствует градиент напряжений, для нахождения долговечности и кинетики НДС необходимо пользоваться системой уравнений, построенной на выражениях (1) - (5) с учетом реального НДС, который в данном случае зависит от повреждения, полученного циклическим наработкой.

Для исследований кинетики НДС элемента, необходимо определить изменение упруго-пластических напряжений по сечению цилиндрического образца радиусом r. Для этого используется метод конечных элементов (МКЭ). Для учета изменения численного развязку от изменения свойств материала при накоплении усталостных повреждений предлагается следующая схема. Полученные с помощью МКЭ развязки на разных уровнях нагрузки приводятся к нормированному виду:



(8)

Далее, для заданного σ_a определяются новые нормированные решения. Тогда функции упругих и упруго-пластических напряжений в зависимости от r найдутся соответственно как:



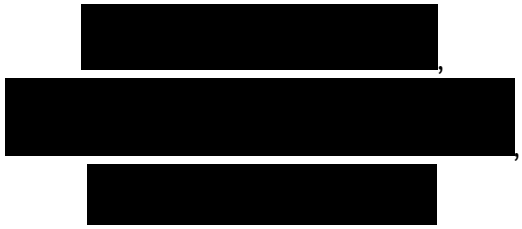
(9)

Так, если известно обратное уравнения обобщенной диаграммы циклического деформирования $\varepsilon_a(\sigma_a, D_\varepsilon)$ в виде $\sigma_a(\varepsilon_a, D_\varepsilon)$ с учетом того, что напряжение определяются как (9), уравнение равновесия при растяжении в упругой и упруго-пластической постановках можно представить в зависимости от неизвестных параметров $K_{e,i}$ и $K_{ep,i}$:



(10)

Решая уравнение (10) относительно $K_{e,i}$ и $K_{ep,i}$ с учетом упруго-пластического диаграммы деформирования, получаем упругие, упруго-пластические и остаточные напряжения по глубине при растяжении образца с концентратором, в виде:



(11)

Для применения подхода к концентрации напряжений были выбраны сталь 45 и 1Х2М [1]. Эти материалы избирались таким образом, чтобы для них были определены экспериментальные данные, полученные в области многоцикловой усталости, которые необходимы для наполнения модели: кривые усталости при симметричном растяжения-сжатия и данные о кинетике неупругой деформации.

Для расчета кинетики НДС и усталостной долговечности при концентрации напряжений предлагается численно-аналитическая схема, которая заключается в проведении расчета до наступления предельного состояния на глубине 0,2 мм (критерием предельного состояния является D_ε=1) для этого заданный брус разбивается на j равномерных интервалов по глубине (радиуса). После чего на *(i)*-ом полуцикле нагрузки для текущих повреждений D_{i-1}j,полученных на*(i-1)*-ом полуцикле нагрузки, аппроксимацией получается функция повреждений $D_{\varepsilon,i}(y)$ по глубине образца и дальше уравнениями (8) - (11) выполняется расчет текущего НДС. Для полученного НДС по уравнениям (11) и (2) рассчитываются значения текущей неупругой деформации $\varepsilon_{i,j}$ и ЦПТ $\sigma_{i,j}$ на границах интервалов (количество точек - $j+1$)и текущее значение повреждения в этих точках $D_{i,j}$. После чего выполняется следующая итерация численной процедуры.

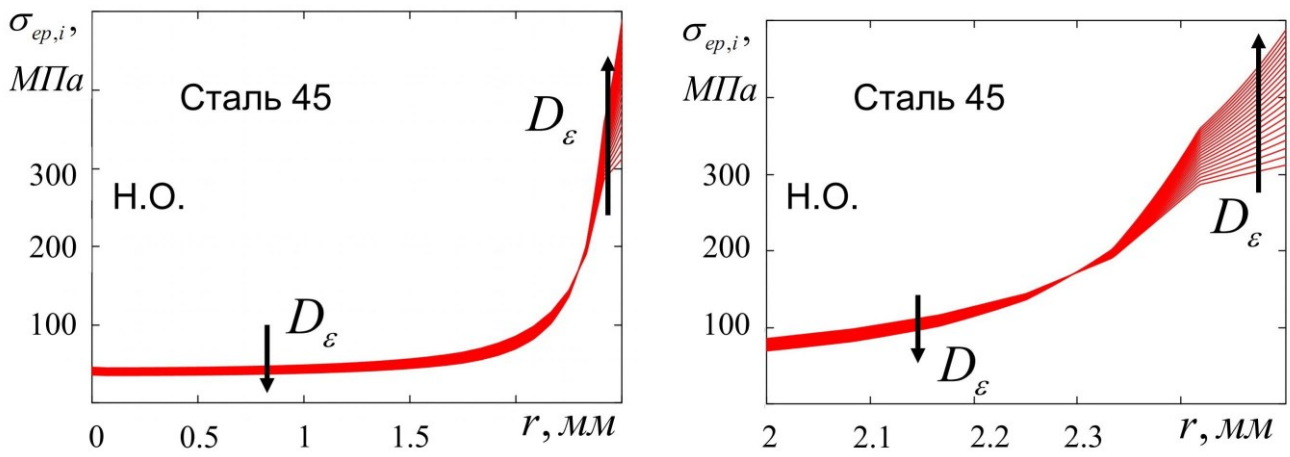


Рис. 1 Кинетика НДС при симметричном растяжения-сжатия цилиндрического образца с выточкой с теоретическим коэффициентом концентрации α_t= 2.45 в зависимости от радиуса: а - общий вид кинетики эпюр упруго-пластических напряжений; б - увеличенная кинетика эпюр упруго-пластических напряжений в зоне концентрации. Стрелкой указано направление увеличения повреждения, а соответственно и числа наработанных циклов.

Выше описаны основные положения расчетной модели ПИЦП для определения усталостной долговечности до наступления предельного состояния различных групп конструкционных материалов в области многоцикловой усталости. Модель позволяет построить кинетику НДС в условиях концентрации напряжений по экспериментальным данным, которые получены на гладких образцах при симметричном растяжения-сжатия в мягком режиме нагружения. Получено комбинированное численное решение задачи о распределении упруго-пластического НДС в условиях концентрации напряжений для материала, который меняет свои упруго-пластического свойства с увеличением наработки, а соответственно, имеющим их разный уровень с удалением от поверхностного слоя при наличии градиента напряжений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Трощенко В.Т. Автоматизированный банк данных ”Прочность материалов” / В.Т. Трощенко, П.П. Лепихин, Л.А. Хамаза, Ю.Н. Бабич // Проблемы прочности. – 2009. – №3. – С. 5 – 13.
2. Feltner C.E. Microplastic strain hysteresis energy as a criterion for fatigue fracture / C.E. Feltner, J.D. Morrow // Trans. ASME A. – 1961. – Volume83 N1. – P. 15 – 22.
3. Freudental A.M. The inelastic behavior of engineering materials and structures / A.M. Freudental. New – York: Wiley. – 1950. – 587 p.
4. Klesnil M. Fatigue of Metallic Materials / Klesnil M., Lucas P. – Prague: Academia. – 1980. – 271 p.
5. Roessle M. Strain – controlled fatigue properties of steels and some simple approximations / M.L. Roessle, A. Fatemi // International Journal of Fatigue. – 2000. – Volume 22. – P. 495 – 511.
6. Tsyban'ov G.V. Ultimate hardening/softening model of material for fatigue crack initiation onset and determination of its parameters/G.V. Tsyban'ov, A.I. Novikov//International Journal of Fatigue. – 2012. –Volume 39. – P. 15 – 24.
7. Цыбанёв Г.В. Определение долговечности материала при циклическом нагружении со случайной амплитудой напряжений по модели предельного исчерпания пластичности / Г.В. Цыбанёв, А.И. Новиков // Надежность и долговечность машин и сооружений. – 2011. – Выпуск 34. – С. 67 – 79.

СОЗДАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ
OPTICAL STRUCTURES FORMATION IN QUARTZ GLASS

Опарин Е.С., Тарасова М.А., Иващенко А.В., Кочуев Д.А., Хорьков К.С.
Oparin E.S., Tarasova M.A., Ivashchenko A.V., Kochuev D.A., Khorkov K.S.
Россия, Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых, Egorka.oparin@yandex.ru

Изменение распределения интенсивности в поперечном сечении пучка востребовано в различных производствах. Модификация кварцевого стекла с использованием филаментации лазерного излучения позволяет создавать в кварце структуры, перераспределяющие интенсивность проходящего через стекло излучения [1-2].

При филаментации лазерного излучения в образце из кварцевого стекла изменяется показатель преломления в той области, где происходила филаментация. Данное изменение необратимо, даже после прекращения филаментации в среде остается оптический канал, который изменяет распределение интенсивности излучения, проходящего через образец. Можно достичь необходимого распределения интенсивности, создав в кварцевом стекле структуру заданной геометрии. Были проведены эксперименты по созданию подобных структур.

В экспериментах для записи оптических структур использовалась фемтосекундная лазерная система (длина волны 1030 нм, длительность импульса 280 фс, частота повторения импульсов 10 кГц, энергия в импульсе 150 мкДж). Регистрация проходящего излучения DPSS системы с длиной волы 532 нм производилась с помощью измерителя профиля интенсивности BeamStar. Получены изображения распределения интенсивности в каждой точке образца, а после объединены с помощью графического редактора в панораму, соответствующую настоящим размерам образца. Из-за малого охвата камеры было невозможно охватить весь образец в один сплошной снимок, поэтому мы применили такой метод фиксации данных. Изображения объединялись в соответствии с матрицей измерений, имеющей 10 столбцов и 8 строк, каждая длиной 5 миллиметров, по ширине образца.

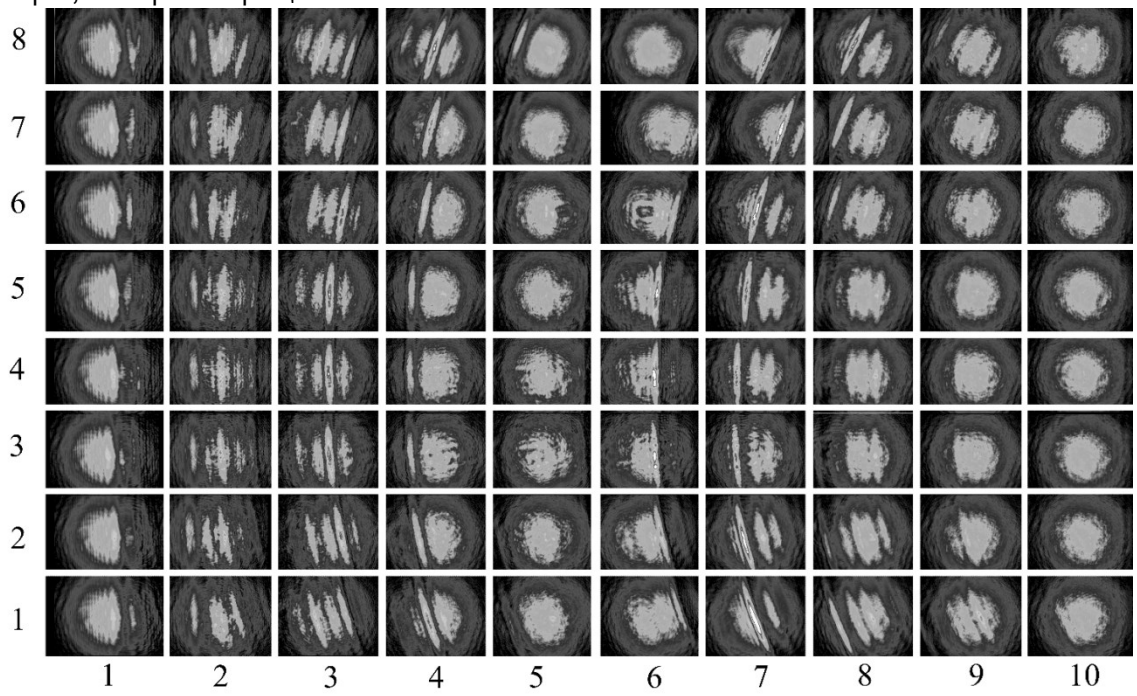


Рис. 1 Панорама, объединённая из снимков распределения интенсивности в различных местах модифицированного образца кварцевого стекла.

Формирование концентрических оптических структур осуществлялось с помощью оптико-механического блока, состоящего из фокусирующей и цилиндрической линз. Он вращался вокруг оси излучения с постоянной скоростью 6 град/сек. Полный оборот составлял 1 минуту. Были получены образцы с различными структурами, когда цилиндрическая линза обернулась вокруг оси излучения 1 раз и 10 раз.

Для наблюдения формы созданных структур образец подсвечивался ультрафиолетовым излучением (257 нм, четвертая гармоника). При этом модифицированные участки люминесцируют в красном диапазоне длин волн, кварцевое стекло в ультрафиолетовой области спектра прозрачно (Рис. 2).

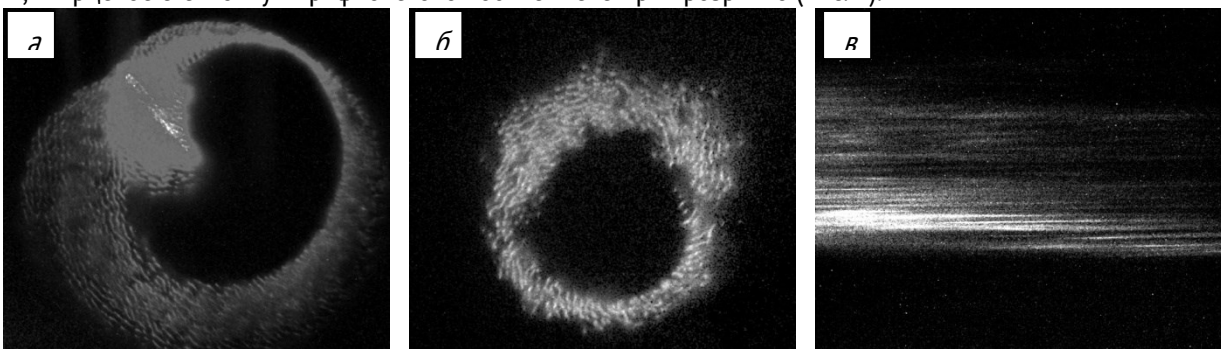


Рис. 2 Структура, созданная филаментацией в кварцевом стекле: а) за 1 минуту, б) за 10 минут, в) вид сбоку.

Видно, что структура состоит из мельчайших каналов, созданных отдельными филаментами, которые перемещались во время вращения цилиндрической линзы. Явно видно место, из которого начиналась запись, в нем филамент находился наиболее продолжительное время, поэтому был создан более широкий плазменный канал. При распространении через такую структуру лазерного излучения оно будет перераспределяться, а распределение его интенсивности будет иметь форму кольца. Для сравнения представлена структура, записанная за более продолжительное время.

Данная структура в сравнении с предыдущей более симметрична, имеет более широкие плазменные каналы, потому что время записи было увеличено в 10 раз. Темные области между плазменными каналами внутри одной структуры объясняются тем, что структура состоит из отдельных каналов и они не плотно прилегают друг к другу.

С помощью данной методики можно создать структуры не только цилиндрической, но и любой другой необходимой формы. Например, можно создать распределение с несколькими максимумами в поперечном сечении пучка. Это может найти применение в различных областях обработки материалов, например при сварке либо пайке металлов.

Работа была выполнена в рамках государственного задания ВлГУ 3.5531.2017/8.9 ГБ-1106/17 и грантов РФФИ №№ 16-42-330651, 16-08-01226, 16-48-330031

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Khorkov K. S. et al. Processing materials in the mode of multiple filamentation of femtosecond laser radiation //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2017. – V. 81. – №. 12. – P. 1438-1441.
2. Khorkov K. S. et al. Laser processing of materials in the multiple filamentation mode //Laser Optics (LO), 2016 International Conference. – IEEE, 2016. – C. R8-52-R8-52.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ТРЕЩИН
MODELLING OF CRACKS SELHEALING PROCESSES

Перельмутер М.Н.
Perelmuter M.N.
Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, perelm@ipmnet.ru

Развитие и накопление микроскопических трещин в недоступных частях конструкций, а также внутри материала, может привести к катастрофическому разрушению. Для предотвращения разрушения и поддержания работоспособности в таких случаях эффективно использование самовосстанавливающихся материалов. Свойство самовосстановления материала особенно важно, когда вмешательство человека затруднено при удалённой эксплуатации изделия (например, в космосе) или при экстремальных условиях эксплуатации. Наибольший эффект самовосстановления проявляется на начальной стадии формирования трещин. Можно выделить три основных этапа в процессе самовосстановления трещин:

1) формирование и рост трещин под действием внешней нагрузки и агрессивных сред в ослабленных областях материала и зонах высокой концентрации напряжений;

2) инициирование процесса самовосстановления при внешнем воздействии и/или внедрении в трещину залечивающего агента;

3) укрепление и восстановление связей между берегами трещины, приводящее к восстановлению (частичному или полному) несущей способности материала или изделия.

Для анализа указанных этапов и решения задач, возникающих при этом, эффективно использование модели, основанной на объединении кинетической термофлуктуационной теории и модели концевой области трещины [1-3], позволяющей объединить при анализе развития-восстановления трещины подходы механики, физики и химии [4, 5]. Ниже приведены результаты, полученные при использовании этой модели для анализа восстановления нарушенных адгезионных связей.

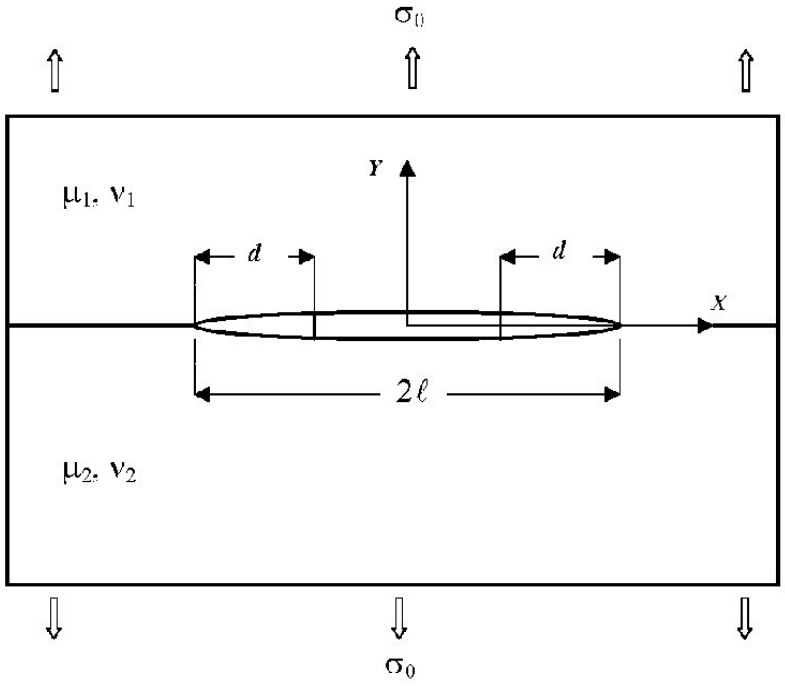


Рис. 1 Трещина на границе соединения материалов.

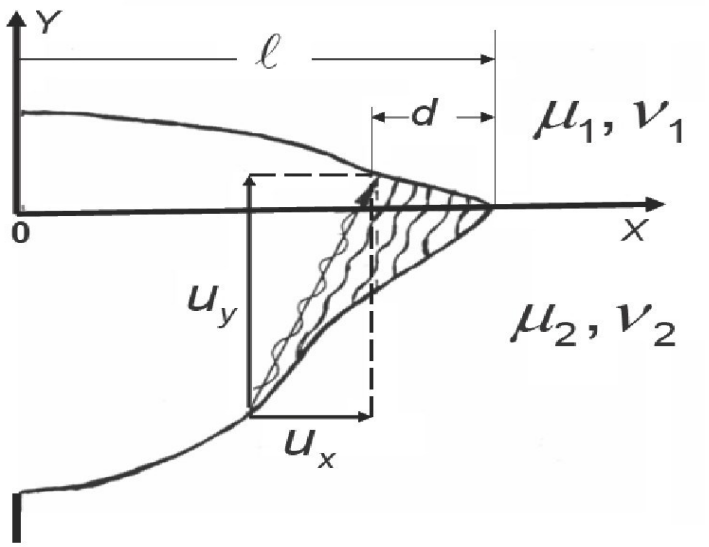


Рис. 2 Связи между поверхностями трещины в концевой области.

Рассматривается прямолинейная трещина на границе соединения различных материалов под действием растягивающего напряжения σ_0, см. Рис. 1. В начальный момент времени (когда поверхности трещины свободны от связей) в трещине активизируется процесс восстановления адгезионных связей между поверхностями трещины, см. Рис. 2, где d - размер зоны восстановленных адгезионных связей между берегами трещины, $u_{x,y}$ - компоненты раскрытия трещины на краю концевой области.

Процесс восстановления связей между берегами трещины исследован при следующих допущениях:

1) в начальный момент времени в трещину на границе соединения материалов попадает «залечивающая» жидкость – полимер;

2) количество полимера достаточно, чтобы заполнить трещину ($d = \ell$);

3) в трещине начинается процесс полимеризации, приводящий к образованию связей между поверхностями трещины;

4) плотность связей между поверхностями трещины $n_h(x,t)$ является возрастающей функцией времени (n_0 - плотность связей исходного материала, $\tau_h(x)$ - время восстановления связи в точке концевой области трещины с координатой x)

$$n_h(x,t) = n_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau_h(x)}});$$

5) возрастание плотности связей между поверхностями трещины сопровождается увеличением жёсткости связей.

Методом сингулярных интегро-дифференциальных уравнений [1-2] определялись напряжения в связях, образующихся в трещине, и получены зависимости эффективности процесса самовосстановления при изменении энергии активации процесса. Расчёт заканчивался при увеличении плотности связей между берегами трещины до величины (0.8-0.9)n_0. Вычисления выполнены для состояния плоской деформации, упругие постоянные материалов $E_1 = 135 ГПа$; $E_2 = 25 ГПа$ (медь - эпоксидный полимер) и связей $E_b = E_2$ (модуль упругости связей), $\nu_1 = 0.35, \nu_2 = 0.3$. Полагается, что соединение материалов выполнено с помощью адгезива, обладающего свойством самовосстановления. Цель вычислений - анализ зависимости эффективности процесса самовосстановления (мера эффективности – величина модуля коэффициента интенсивности напряжений (КИН) в вершине трещины) при возрастании жёсткости связей.

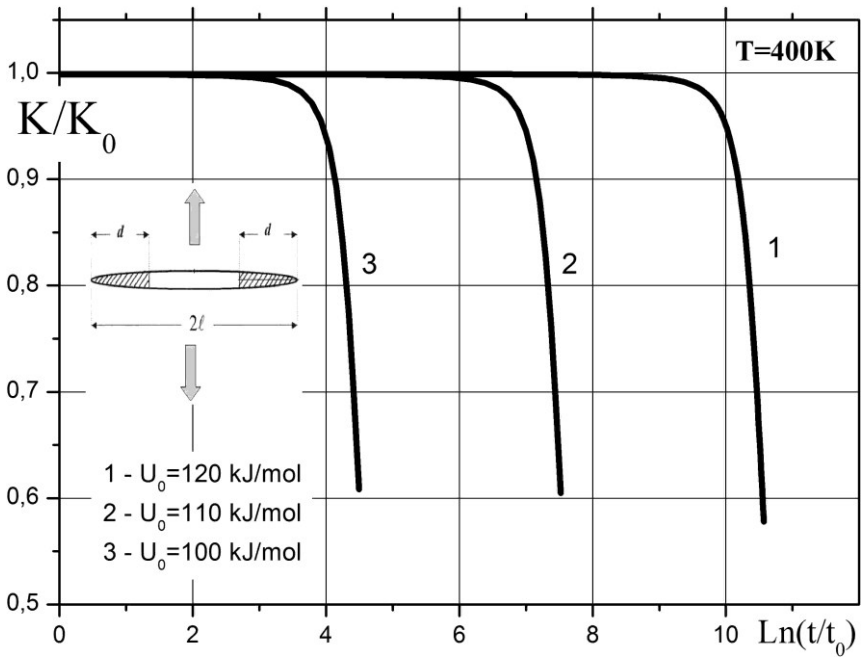


Рис. 3 Зависимость модуля КИН от времени при различных значениях энергии активации формирования связей, $t_0 = 1c$, $K_0 = \sigma_0\sqrt{\pi\ell}$.

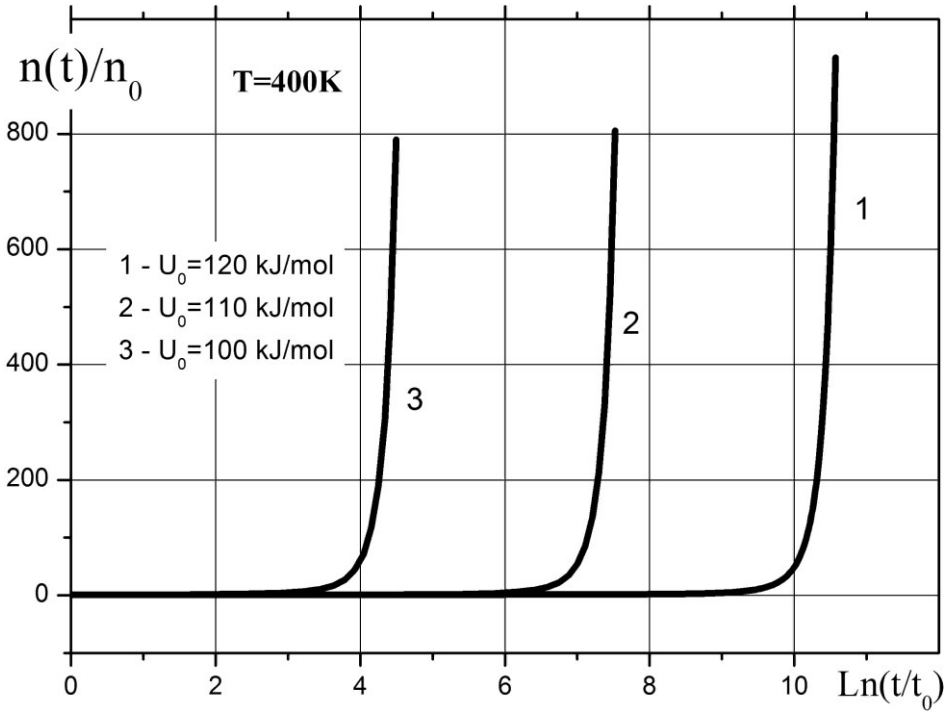


Рис. 4 Изменение плотности связей во времени при различных значениях энергии активации.

На Рис. 3 приведены зависимости модуля КИН от времени при различных значениях энергии активации формирования связей. Значительное укрепление связей (спад КИН) наблюдается на последних шагах по времени. Уменьшение энергии активации на 10% приводит к сокращению времени восстановления связей примерно в 10 раз. Соответствующее изменение плотности связей во времени приведено на Рис 4, где видно интенсивное нарастание плотности связей на заключительном этапе расчёта. Увеличение плотности связей между поверхностями трещины приводит к возрастанию жёсткости связей, а также к увеличению напряжений в связях и к уменьшению раскрытия трещины. Напряжения в связях вдоль трещины для нескольких шагов по

времени вблизи момента окончания расчёта (окончание расчёта – шаг 72) при энергии активации восстановления связей равной 100 кДж/моль приведены на рис. 5. Возрастание напряжений в связях сопровождается соответствующим уменьшением раскрытия трещины, см. Рис.6.

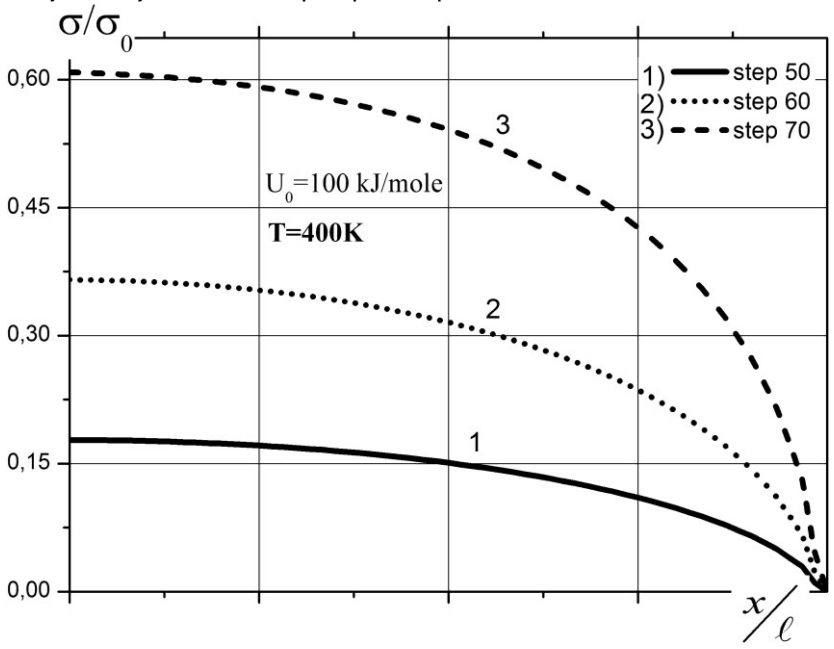


Рис. 5 Напряжения в связях вдоль трещины для нескольких шагов по времени вблизи момента окончания расчёта, энергия активации - 100 кДж/моль.

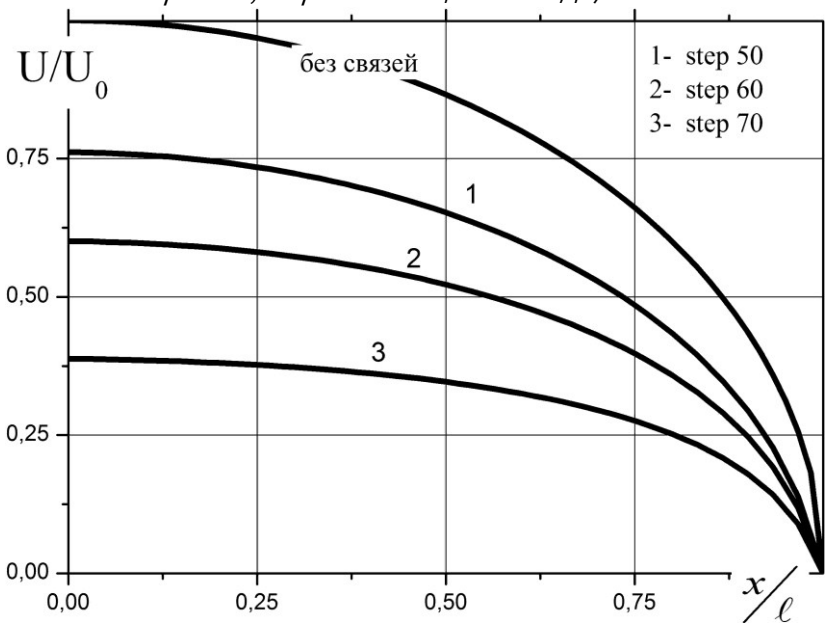


Рис. 6 Безразмерное раскрытие трещины для нескольких шагов по времени, энергия активации -100 кДж/моль, U_0 - раскрытие трещины без связей.

Предложенная модель позволяет выполнять совместное исследование физических процессов формирования, роста и самовосстановления дефектов и трещин в рамках подхода, основанного на объединении кинетической термофлуктуационной теории разрушения и модели концевой области трещины.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №17-08-01312

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гольдштейн Р.В. Перельмутер М.Н. Трещина на границе соединения материалов со связями между берегами Изв. РАН МТТ, 2001, №1, С. 94-112.
2. Гольдштейн Р.В. Перельмутер М.Н. О кинетике формирования и роста трещин на границе соединения материалов, Изв. РАН МТТ, № 4, 2012, С. 32-49.
3. Perelmuter M. Kinetics of interfacial crack bridged zone degradation. Journal of Physics: Conference Series, vol. 451, P.1-8.
4. M. Perelmuter Bridged crack approach to model materials self-healing// Proceedings of Fourth International Conference on self-healing materials (ICSHM2013), Belgium, Ghent, 16-20 June, 2013, De Belie, N.; van der Zwaag, S.; Gruyaert, E.; Van Tittelboom, K.; Debbaut, B. (Ed.) P. 138-141.
5. M. Perelmuter, Application of the bridged crack model for evaluation of materials repairing and self-healing. Journal of Physics: Conference Series, 2017, Volume 937, P. 1-7.

РАЗРУШЕНИЕ И ДЕФОРМИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ПОЗИЦИЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРОЧНОСТИ
FRACTURE AND DEFORMATION OF MATERIALS FROM THE STANDPOINT OF THE KINETIC CONCEPT OF STRENGTH

Петров М.Г.

Petrov M.G.

Россия, ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина», mark-st@ngs.ru

Развиваемая методология анализа прочностных свойств материалов и прогнозирования их долговечности по существу основывается на теории скоростей реакций, появившейся в 1935 году [1]. Первая публикация, рассматривающая течение твёрдых тел с позиций теории скоростей реакций, вышла в 1941 году [2]. С 50-х годов в ФТИ им. А.Ф. Иоффе начались всесторонние исследования долговечности материалов, и сформировалась кинетическая концепция разрушения [3–5].

Наши исследования, ориентированные на этот подход к разрушению материалов, начались в 1975 году и были в основной своей части обобщены в работе [6]. Они начались, естественно, с анализа ползучести при постоянных напряжениях как наиболее простого случая разрушения, позволяющего выявить его закономерности. На рисунке 1 показаны зависимости долговечности дуралюмина от напряжений и температуры, полученные для 80-ти образцов плакированного листа толщиной 3 мм.

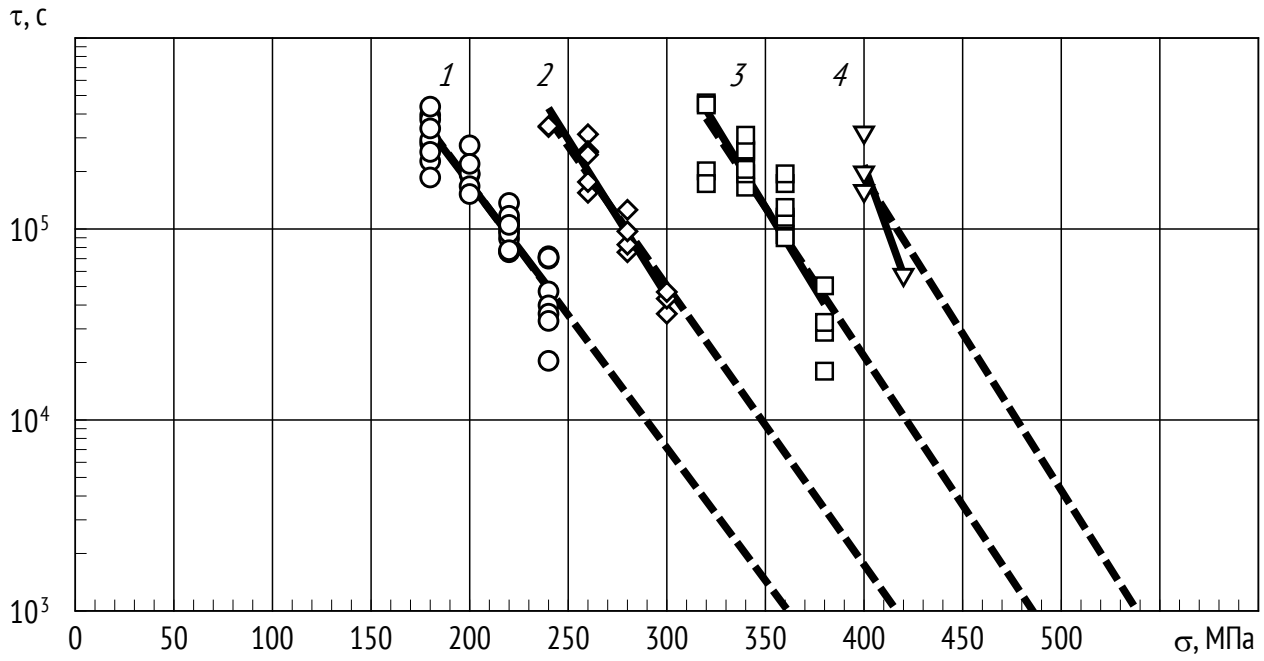


Рис. 1 Температурно-силовые зависимости долговечности дуралюмина (лист), испытанного при различных температурах, °С: 1 – 200, 2 – 175, 3 – 150, 4 – 125

Экстраполируя прямые регрессии *1*, *2* и *3* до их пересечения, получим для данного эксперимента среднее значение ординаты центра пересечения (полюса) $\lg\tau_0 = -13{,}2$, что близко к его «обычному» значению $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с [3–5]. Соединяя логарифм этого значения с центрами рассеяния экспериментальных данных (штриховые линии на рисунке 1), видим, что они мало отличаются от прямых регрессии (сплошные линии), если диапазон напряжений достаточно большой.

Умножив разность логарифмов долговечности и $\lg\tau_0$ на абсолютную температуру T и универсальную газовую постоянную R, получим силовую зависимость энергии активации (ЭА) разрушения, изображённую на рисунке 2. Она выражается уравнением прямой $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$. Активационный объём γ связан с уровнем внутренних напряжений в тех объёмах материала, где появляются повреждения (в данном случае микротрещины) [3, 5], и имеет постоянное значение, если структура материала существенно не изменяется.

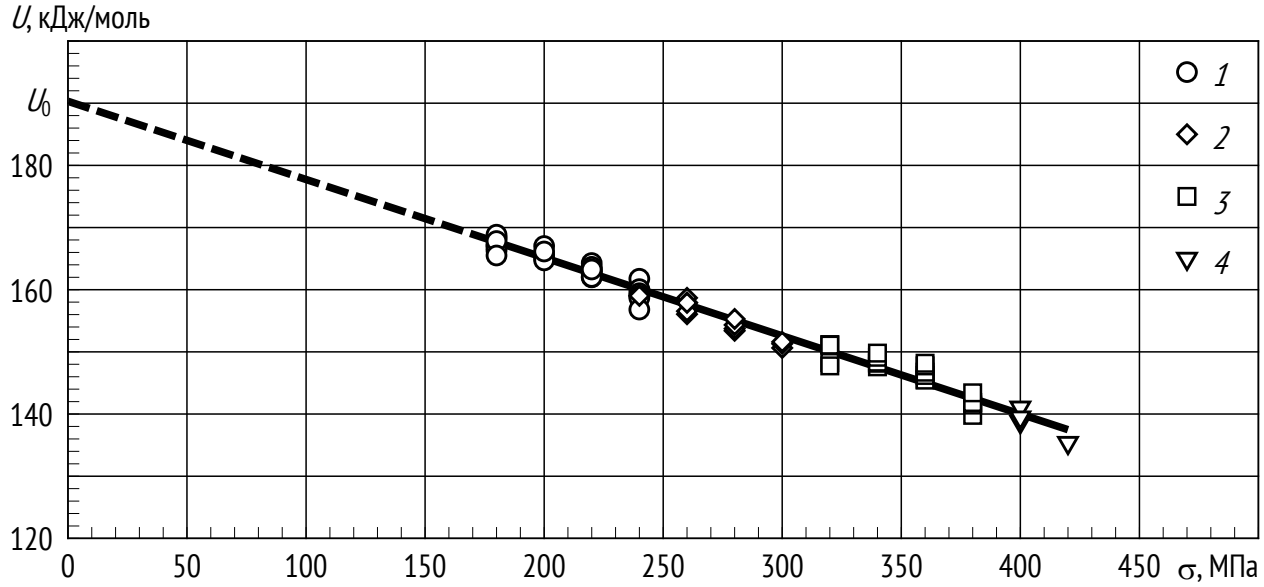


Рис. 2 Силовая зависимость ЭА разрушения 80-ти образцов дуралюмина в диапазоне напряжений 180–420 МПа: 1 – 200°С, 2 – 175°С, 3 – 150°С, 4 – 125°С.

В результате имеем уравнение долговечности при постоянных напряжениях σ

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/(RT)] \quad (1)$$

которое вытекает из термодинамического уравнения состояния твёрдого тела [7], и подтверждается численным экспериментом, выполненным методом молекулярной динамики [8]. Оно отражает основной закон разрушения, согласно которому разрушение как термодинамический процесс происходит за счёт внутренней тепловой энергии твёрдого тела, а напряжения только уменьшают её потребную величину, которая и определяет скорость процесса. Под скоростью процесса разрушения понимается величина, обратная долговечности $d\omega/dt = 1/\tau$ [3–6]. Чтобы определить долговечность при переменных напряжениях и температуре, нужно проинтегрировать уравнение скорости разрушения в соответствии с изменениями внешних условий. При практическом использовании этого подхода вычисления ведутся численно по временны́м шагам, напряжения и температура на которых полагаются изменяющимися линейно [6]. И получаем оценку долговечности материала в результате общего течения – ползучести.

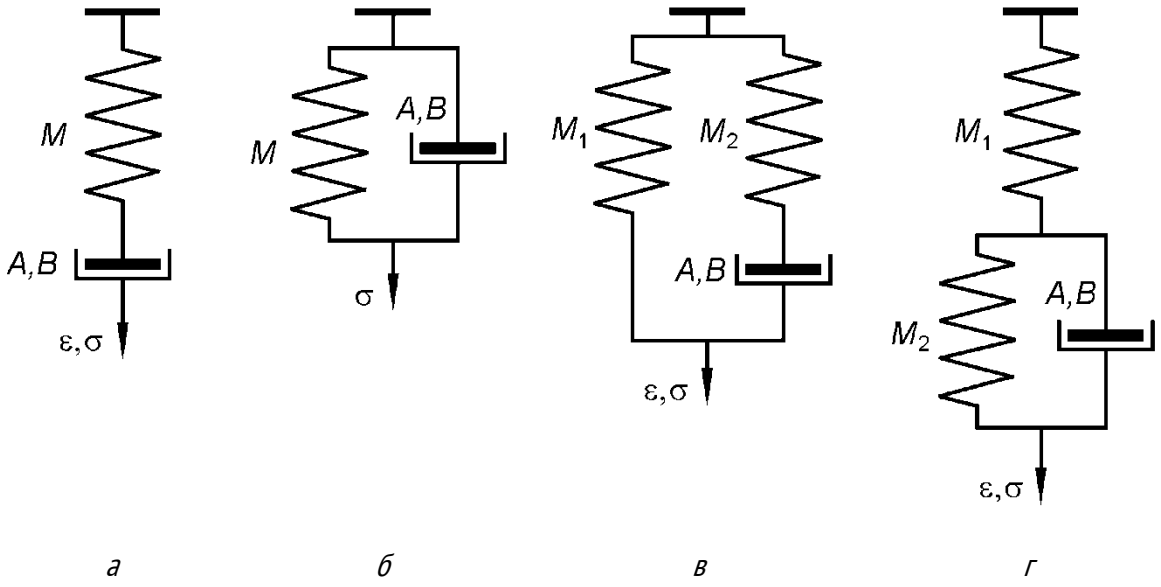
Скорости течения материалов на основании экспериментальных данных и в соответствии с теорией термоактивированных процессов выражаются подобной же зависимостью [3–6]

$$d\varepsilon/dt = d\varepsilon_0/dt \exp[-(Q_0 - \alpha\sigma)/(RT)], \quad (2)$$

где начальная ЭА пластического течения Q_0 и U_0 для металлических материалов обычно совпадают, как и совпадают значения активационных объёмов α и γ [3, 6]. В предэкспоненциальный множитель $d\varepsilon_0/dt = \varepsilon^*\nu_0$ входит параметр ε^*, характеризующий пластичность материала, и $\nu_0 = 1/\tau_0$ – характерная дебаевская частота [5]. Параметры ε^*, α и γ являются структурно-чувствительными, а произведение (1) и (2) равно ε^* – остаточной деформации.

Для решения задачи прогнозирования усталостного разрушения требуется математическая модель, описывающая локальные пластические деформации, сопровождающие этот процесс [9]. Подобные модели ранее использовались [10], но необходима физическая интерпретация процессов локального деформирования и разрушения, чтобы отразить реальные процессы в материале, протекающие во времени и зависящие от температуры. Для этого в реологию материалов введены новые модели, содержащие тела пластического течения (2) и названные телами Журкова и Кауцманна [6, 11]. Состоящие из набора таких реологических элементов и тел Гука, составные тела образуют структурную модель материала. На рисунке 3 показан основной набор используемых реологических элементов, для которых получены решения дифференциальных уравнений

для постоянных и линейно изменяющихся напряжений [11]. Структурная модель материала, изображённая на рисунке 4, описывает процессы общего и локальных, распределённых по объёму, пластических течений, происходящих в нём во времени при произвольных изменениях температуры и напряжений. Локальные модули упругости элементов модели $M_1 \ldots M_n$ воспроизводят распределение внутренних напряжений в соответствии со структурной неоднородностью материала. Параметрическая идентификация элементов модели выполняется по результатам термоактивационного анализа данных испытаний образцов при постоянных напряжениях и температурах, по амплитудной зависимости неупругости и по долговечности материала при определённом наборе режимов циклического нагружения [6].



а *б* *в* *г*

Рис. 3 Реологические модели материалов с телами Журкова (Zh) и Кауцманна (Km): а – упругопластическое тело PM_1(Zh) или PM_5(Km); б – жёсткопластическое тело PM_2(Zh) или PM_6(Km); в – упругое тело, воспроизводящее пластический гистерезис PM_3(Zh) или PM_7(Km) – параллельное соединение упругого и упругопластического тел; г – упругое тело, воспроизводящее пластический гистерезис PM_4(Zh) или PM_8(Km) – последовательное соединение упругого и жёсткопластического тел.

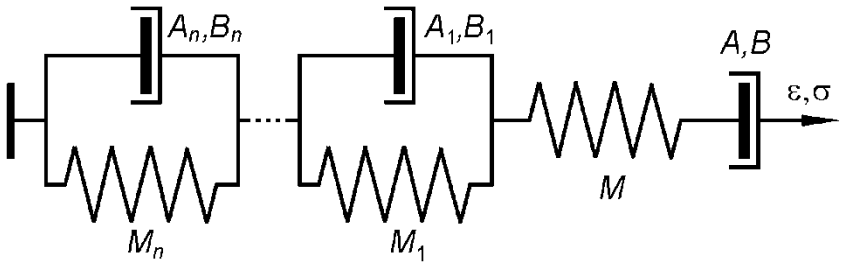


Рис. 4 Структурная модель материала, описывающая ползучесть и неупругость гистерезисного типа.

При $T = const$ реологические элементы (2) с телом Журкова – $d\varepsilon/dt = A\exp(B\sigma)$ – и телом Кауцманна – $d\varepsilon/dt = 2A\,\mathrm{sh}(B\sigma)$ – лишь при малых напряжениях дают отличающиеся результаты, отражая в последнем случае правильное приближение при $\sigma \to 0$. Скорости процессов деформирования и разрушения, как при ползучести, так и при усталости, для каждого объёма материала обратно пропорциональны и взаимосвязаны [4, 12]. Поэтому накопление повреждений по структурным элементам модели материала вычисляется на временно́м шаге по величине пластической деформации. Расчёты покажут, произойдёт ли разрушение в результате ползучести или усталости в зависимости от того, какой структурный элемент модели будет быстрее накапливать повреждения в соответствие с критерием Бейли, включая и низкотемпературные особенности разрушения [6].

Модель материала тестирована по стандартным реализациям Society of Automotive Engineers для конструктивных образцов из стали Man-Ten и G 40.21-50A, а также для сплава 1201 T1 [6] по программам псевдослучайного полигармонического нагружения. Сравнение расчётных и экспериментальных данных долговечности конструктивных образцов, испытанных по различным температурно-силовым программам, приведено на рисунке 5. Сравнение показывает, что результат получается лучше при независимом суммировании повреждений по структурным элементам модели материала, чем суммирование их в одну меру. Взаимовлияние же повреждений различного происхождения требует специальных исследований, поскольку они появляются в различных местах структуры материала.

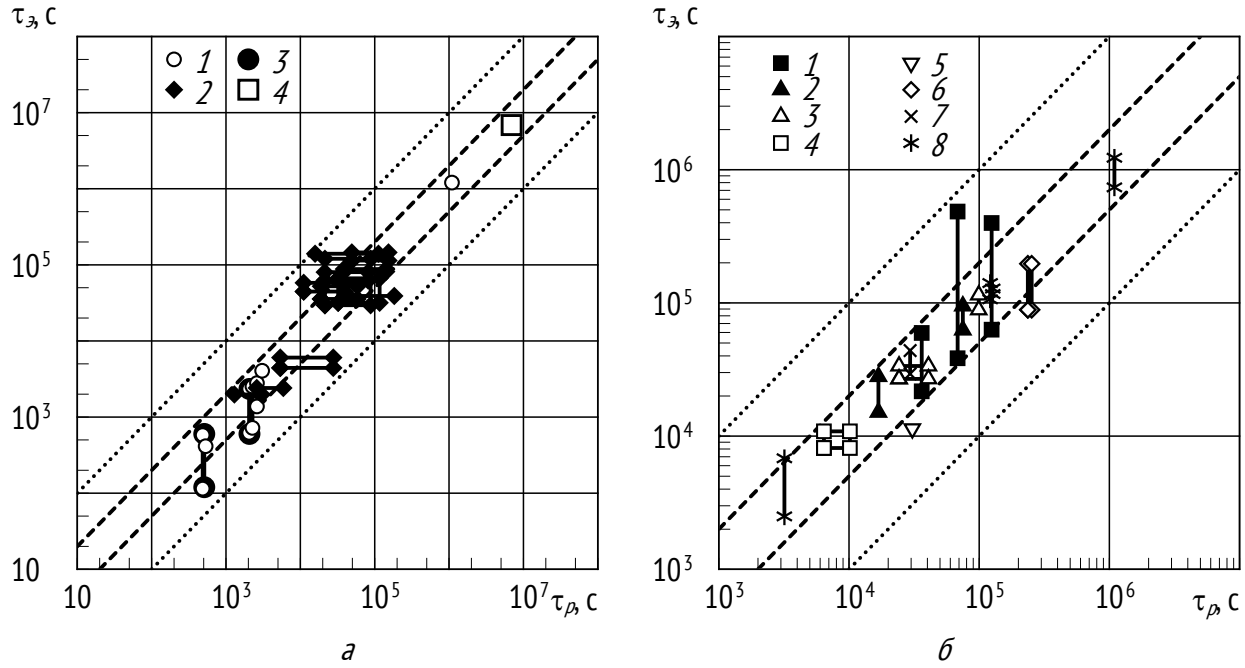


Рис. 5. Сопоставление расчётных и экспериментальных значений долговечности образцов и конструкций, испытанных в различных температурно-силовых условиях:
а – термомеханическое нагружение образцов и натурной конструкции, изготовленных из сплава АК4-1 Т1 (1 – полоса с центральным отверстием; 2 – обшивка с продольным стрингером; 3 – пруток: постоянные и переменные с частотой 10 Гц напряжения при 543 К; 4 – натурная конструкция с добавлением периода роста трещины);
б – ПСП нагружения и программные испытания образцов, испытания натурных панелей, изготовленных из сплава 1201 Т1 (1 – полоса без надреза: постоянное значение спектральной плотности в интервале 0,5–10,5 Гц, 6 гармоник; 2 – полоса без надреза: узкополосный случайный шум в интервале 0–5,5 Гц, 13 гармоник; 3 – полоса с надрезом: узкополосный случайный шум в интервале 0–5,5 Гц, 13 гармоник; 4 – полоса с надрезом: блочная 87-ступенчатаяая программа, треугольная форма цикла на частоте 10 Гц; 5 – акустические испытания панелей в интервале 0–200 Гц, 6 – полоса с надрезом: форсированный полётный цикл 1200 с, составленный из записей изгибающих моментов на крыле самолёта-лаборатории; 7 – полоса с надрезом: цикл ЗВЗ форсированного полётного цикла на частоте 0,025 Гц; 8 – полоса шириной 30 мм с центральным отверстием ∅20 мм: циклические испытания в диапазоне частоты 0,1–40 Гц с различной формой цикла нагружения).

Первое применение развиваемой методологии прогнозирования долговечности материалов в конструкциях осуществлено в 1978 году при анализе разрушения натурной конструкции при теплопрочностных ресурсных испытаниях (точка *4* на рисунке 5,а). Расчёт по температурно-силовой полётной программе

длительностью 87 минут показал, что трещина появилась после 80 полётных блоков в результате циклической ползучести. Причём, учитывалось изменение пластических свойств материала в связи с распадом пересыщенного металлического твёрдого раствора в дисперсионно твердеющем сплаве, ускоряющимся за счёт действующих напряжений [13]. Сопоставление результатов испытаний в одних единицах измерения – единицах времени – позволяет увидеть, что является причиной разрушения. Соединение знаний и методов механики, физики и физического металловедения позволяет решать задачи прогнозирования долговечности в таких условиях, для которых механика деформируемого твёрдого тела ещё не предложила методов решения [6]. Это относится также и к композитам, особенно к тем, для которых комнатная температура является криогенной [14].

Итак, подход к разрушению материалов с позиций физики твёрдого тела позволяет решить задачу прогнозирования долговечности конструкций при произвольных тепловых и силовых воздействиях без каких-либо схематизаций и искажения исходной информации об условиях нагружения, поскольку температура и время в решения дифференциальных уравнений для элементов модели материала входят в явном виде. Расчёты ведутся по временны́м шагам в соответствии с заданными спектрами температуры и нагрузки. Значения долговечности, вычисленные по кусочно-линейным реализациям этих условий нагружения, можно затем перевести в циклы, блоки, полёты и оценить эквивалентность программ испытаний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948.
2. Kauzmann W. Flow of solid metals from the standpoint of the chemical-rate theory // Trans. of the AIME, 1941, V. 143. pp. 57-83.
3. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твёрдых тел. М.: Наука, 1974.
4. Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твёрдых телах. Л.: Наука, 1984.
5. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993.
6. Петров М.Г. Прочность и долговечность элементов конструкций: подход на основе моделей материала как физической среды. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2015.
7. Комаровский А.А. Прогнозирование остаточного ресурса и долговечности // Контроль. Диагностика, 2000, № 12. С. 8-12.
8. Ющенко В.С., Щукин Е.Д. Молекулярно-динамическое моделирование при исследовании механических свойств // ФХММ, 1981, Т. 17. № 4. С. 46-59.
9. Головин С.А., Пушкар А. Микропластичность и усталость металлов. М.: Металлургия, 1980.
10. Michetti A.R. Fatigue analysis of structural components through math-model simulation // Experimental mechanics, 1977, № 2. pp. 69-76.
11. Петров М.Г. Реологические свойства материалов с позиций физической кинетики // ПМТФ, 1998, Т. 39. № 1. С. 119-128.
12. Петров М.Г. Ползучесть и усталость металлов с позиций кинетической концепции разрушения // Актуальные проблемы в машиностроении, 2017, Т. 4. № 1. С. 105-111.
13. Петров М.Г. Распад металлических пересыщенных твёрдых растворов при разрушении дисперсионно твердеющих алюминиевых сплавов // Труды VI Международной научной школы–конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». Барнаул: АлтГТУ, 2009. С. 203-209.
14. Petrov M.G. Fundamental studies of strength physics – methodology of longevity prediction of materials under arbitrary thermally and forced effects // International Journal of Environmental and Science Education, 2016, Vol. 11. No. 17. pp. 10211-10227.

ВИБРОАКУСТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАШИН В ЦЕХОВЫХ УСЛОВИЯХ
VIBROACOUSTIC TESTS OF TEXTILE MACHINES IN SHOP CONDITIONS

Поболь О.Н.[1], Фирсов Г.И.[2]
Pobol O.N., Firsov G.I.
[1] *Россия, Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского*

[2] *Россия, Институт машиноведения им А.А. Благонравова РАН, firsovgi@mail.ru*

Рассматривается методика уточненного определения шумовых характеристик машин, учитывающая звукопоглощение и рассеяние шума поверхностью машин, плотность тел рассеяния в поперечном сечении производственного помещения и его акустические и геометрические характеристики.

The technique of refined determination of noise characteristics of machines is considered, which takes into account sound absorption and noise scattering by the machine surface, density of scattering bodies in the cross section of the production room and its acoustic and geometric characteristics.

Характеристики шумового режима в производствах и уровни звукового давления в заданных точках при работе машин не могут однозначно характеризовать их звуковую активность, поскольку зависят от акустических характеристик производственных помещений и соседних машин, плотности их установки и эксплуатационных условий. [1,2], Основной стандартной шумовой характеристикой машин, позволяющей объективно оценить их шум и выполнять расчеты шумового режима, является спектр уровней звуковой мощности L_P в октавных полосах частот. В качестве дополнительных сюда включаются: корректированный уровень звуковой мощности (УЗМ) L_{PA}, уровни звукового давления в октавных полосах L и уровень звука L_A, измеренные в контрольных точках (обычно на расстоянии 1 м от контура машины L_{d1A}). Эти характеристики удобны для выполнения экспресс-оценок и при невозможности определения спектра УЗМ. Подробное описание действующих в настоящее время отечественных и международных стандартов по изменению и нормированию шумовых характеристик машин приведено в работе [3]. Точность измерений шумовых характеристик принято характеризовать величинами средних квадратических отклонений (СКО) результатов измерений уровней шума.

Имеющиеся в литературе сведения о погрешностях измерения звуковой мощности крупногабаритных машин весьма противоречивы, при этом отмечается, что точность часто определяется конкретными условиями измерений. Для некоторых типов машин эти методы обеспечивают повышенную точность, близкую к методам первой группы, однако в ряде случаев допускают большие погрешности (СКО до 7 дБ), связанные с некорректным учетом влияния ближнего звукового поля и отраженного звука.

Шумовые характеристики вычисляются по результатам измерений уровней звукового давления (УЗД) в контрольных точках на измерительной поверхности. Для машин с наибольшими габаритными размерами l_{max}, в пределах 1 м наиболее целесообразно применение точного метода измерений в заглушенной камере. Октавные уровни звуковой мощности (УЗМ) определяются по результатам измерений УЗД в точках на сферической или полусферической (в случае камеры с отражающим полом) поверхности радиуса $r \geqslant 2 l_{max}$ $L_P = L_m + 10\lg (S/S_0)$, где L_m - средний УЗД на измерительной поверхности в данной октаве, дБ; S - площадь измерительной поверхности, м^2; $S_0 = 1$ м^2. Для машин с габаритными размерами более 1 м с размерами до 20 м и более, возникают проблемы, связанные с обеспечением требуемой точности измерений. Строительство для измерений специальных акустических камер невозможно по экономическим соображениям, а сами испытания технологического оборудования, включающие определение шумовых характеристик, выполняются в процессе эксплуатации в производственных цехах, при высокой плотности установки машин. На результаты измерений влияют акустические свойства производственного помещения и соседних машин, а также особенности звукового поля самой машины: тип излучателей, их расположение в объеме машины и наличие ближнего поля излучения. Единственным приемлемым по простоте и доступности в условиях эксплуатации методом

определения УЗМ крупногабаритных машин является стандартный метод измерений на расстоянии 1 м от наружного контура, однако точность этого метода, допускающего максимальные СКО до 4-5 дБ, не позволяет использовать его без дополнительной корректировки. На его основе разработан уточненный метод определения УЗМ машин на расстоянии 1 м в условиях эксплуатации [4], учитывающий тип и расположение излучателей в объеме машин, конструктивные особенности машин, что учтено в расположении контрольных (измерительных) точек на измерительной поверхности, имеющей форму параллелепипеда, отстоящего от наружного контура машины на расстоянии d = 1 м. Измерительные точки располагаются равномерно на измерительной поверхности на двух измерительных линиях на высоте 0,9 ± 0,2 м и 1,5 ± 0,2 м. Площадь измерительной поверхности определяется по формуле $S = 4(a+b+c)(ab+ac+bc)/(a+b+c+d)$, где $a = 0{,}5l_1 + 1$, $b = 0{,}5\ l_1 + 1$, $c = 0{,}5\ l_3 + 1$ - характерные размеры поверхности в м, l_1, l_2, l_3, - основные габаритные размеры машины в м. УЗМ машин по уточненному методу измерений на расстоянии 1 м от наружного контура определяется по формуле $L_P = L_m + 10\lg(S/S_0) - K$, где K - коррекция на отраженный звук и характер звукового поля, $L_m = 10\lg\left(\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}10^{0,1L_i}\right)$, L_i - УЗД в i-той измерительной точке, τ – общее число измерительных точек,

$$K = 10\ 1g(\psi + 4S/B) \qquad (1)$$

$\psi = \psi_1\psi_2$ - коэффициент учета увеличения УЗД в измерительных точках из-за неравномерного расположения локальных источников шума в объеме машины (ψ_1) и их ближнего звукового поля (ψ_2), B - акустическая постоянная цеха с площадью ограждающих поверхностей S_V, $B = aS_V/(1 - a)$, a - среднее значение коэффициента звукопоглощения цеха в расчетной полосе частот (характеризует долю поглощенной ограждениями и машинами звуковой энергии). Второе слагаемое в уравнении (1) учитывает влияние на результаты измерений отраженного звука при условии диффузности (однородности и изотропности) звукового поля в измерительной зоне. Для определения коррекции K необходимо прежде всего знание характеристик звукового поля в проходах между машинами. Большинство цехов на старых фабриках являются соразмерными (отношение длины 1 к ширине b и высоте h не превосходит для них соответственно 5 и 4), в то время как на предприятиях постройки последних десятилетий они относятся к плоским (отношение длины к ширине и высоте значительно превосходят 5).

Исследованы спады УЗД в проходах между машинами на разных расстояниях r от точечного образцового источника (паспортные значения СКО для источника в измерительных частотных полосах в пределах 0,7 дБ) как для соразмерных, так и для плоских цехов. Результаты измерений спадов УЗД сопоставлялись с расчетными значениями спадов уровней, определенными в соответствии с классической теорией Сэбина для диффузного отраженного звукового поля в соразмерных помещениях по уравнению

$$L = L_P - 10\lg(2\pi r^2/S_0) + 10\lg(1 + 8\pi r^2/B), \qquad (2)$$

где L_P - УЗМ образцового источника шума, дБ. Как показали исследования, отраженное звуковое поле в зоне измерений для всех цехов является диффузным: спад УЗД в проходах подчиняется уравнению (2). Справедливость этого заключения подтверждается совпадением результатов определения УЗМ однотипных машин по уточненному методу на расстоянии 1 м от наружного контура как в соразмерных, так и в плоских цехах. Коэффициент ψ_1 для машин найден с учетом данных локализации и идентификации источников шума в объеме машины - в полосах измерений преобладают некогерентные точечные излучатели и линейные системы точечных излучателей. Оценка величины коэффициента ψ_1 сводится к нахождению средней плотности звуковой энергии w прямого излучения на измерительной поверхности S при известной мощности источника P_0

$$\psi_1 = P/P_0 = wcS/P_0, \qquad (3)$$

где P - измеренная звуковая мощность, Вт; c - скорость звука в воздухе, м/с.

При излучении в полусферу плотность энергии в точке на расстоянии r находится из соотношений:

• для локального точечного источника на измерительных линиях

$$w_i = P_0 / 2\pi r^2 c, \qquad (4)$$

где w_i - плотность звуковой энергии в i-ой точке, Вт с/м^3;

• для линейного источника длины l в точках D_1 и D_2, на измерительных линиях AB, CE, AC, BE, параллельных и перпендикулярных источнику

$$w_{D_1} = \frac{P_0}{2\pi cl}\int_d^{d+l}\frac{dx}{(x-a)^2+d^2} = \frac{P_0}{2\pi cl}\left(arctg\frac{d+l-a}{d} - arctg\frac{d-a}{d}\right) = \qquad (5)$$

$$= P_0(arctg\theta_2 - arctg\theta_1)/2\pi cl,\ w_{D_2} = P_0(arctg\theta_4 - arctg\theta_3)/2\pi cl,$$

где d - расстояние от измерительной линии до источника, м; a и a_1 - соответственно координаты элемента излучателя и измерительной точки D_1 в прямоугольной системе координат, м; θ_1, θ_2, θ_3, θ_4 - угловые координаты измерительных точек D_1 и D_2 относительно концов линейного источника, рад.

Применительно к оборудованию текстильной и легкой промышленности можно показать, что прядильные, крутильные, ровничные, мотальные, плоские трикотажные и подобные им длинные машины представляют собой систему параллельных линейных излучателей, состоящих из некогерентных точечных. Ленточные машины, ткацкие станки, круглые трикотажные, швейные и большая часть обувных машин можно рассматривать как точечные излучатели или системы точечных и линейных излучателей. Из компьютерных расчетов для основных типов машин, при рассмотрении их в виде указанных моделей, в соответствии с уравнениями (3) - (5) найдены значения ψ_1 = 1,35 - 1,53, средние значения $\psi_{1ср}$ = 1,4. Величина коэффициента ψ_2, учитывающего влияние в зоне измерений ближнего поля машины, может быть найдена из отношения, аналогичного (3)

$$\psi_2 = P_1/P_0 \qquad (6)$$

где P_1 - мощность источника в ближнем поле, определяемая по результатам измерения УЗД на измерительной поверхности площади S, Вт; P_0 - истинная звуковая мощность источника, определяемая интенсивностью его излучения /в измерительных точках.

Для мощностей сферического излучателя порядка n получены выражения [5]

$$P_0 = \frac{8\rho ckr_0^3}{\left|kr_0H^{(2)}_{n+1/2}(kr_0) - nH^{(2)}_{n+1/2}(kr_0)\right|^2}v^2_{r_0}, \qquad (7)$$

$$P_1 = \frac{\pi kr_1}{2}\left|H^{(2)}_{n+1/2}(kr_1)\right|^2\frac{8\rho ckr_0^3}{\left|kr_0H^{(2)}_{n+1/2}(kr_0) - nH^{(2)}_{n+1/2}(kr_0)\right|^2}v^2_{r_0}, \qquad (8)$$

$$H^{(2)}_{n+1/2}(z) = \left(\frac{2}{\pi z}\right)^{1/2} j^{n+1}e^{jz}\sum_{l=0}^{n}\frac{(n+l)!}{l!(n-l)!}\frac{1}{(2/z)^l},$$

где ρ - плотность воздуха, кг/м^3; $k = \omega/c$ - волновое число, м$^{-1}$; r_0 - радиус сферического излучателя, м; $H^{(2)}_{n+1/2}(z)$ - функция Ганкеля аргумента (z) для излучателя порядка n; r_1 - расстояние от центра источника до измерительной точки, м; $j = \sqrt{-1}$; l = 1, 2,3,....

После подстановки уравнений (7) и (8) в формулу (6) выражение для коэффициента ψ_2, приобретает вид:

$$\psi_2 = 2/nkr_1\left|H^{(2)}_{n+1/2}(kr_1)\right|^2. \qquad (9)$$

Выполненные по уравнению (9) расчеты дают следующие значения коэффициента ближнего поля:

• при n = 0 (точечный сферический излучатель) ψ_2 = 1 при любых r, во всем частотном диапазоне;

• при n = 1 (дипольный излучатель) ψ_2 = 1 при $r_1 \geq 1$ м в частотном диапазоне при f > 500 Гц;

• при n = 2 величина $\psi_2 \approx 1$ при $r_1 \geq 1$ м в частотном диапазоне при f > 1000 Гц.

Результаты расчетов дают основание для заключения, что для машин с преобладанием излучателей порядков n = 0 и n = 1 для измерительной зоны на расстоянии от основных излучателей $r_1 \geq 1$ м в

представляющем практический интерес частотном диапазоне значения коэффициента ближнего поля можно принимать $\psi_2 = 1$. Тогда значение коэффициента ψ в уравнении (1) составит в среднем $\psi = \psi_1\psi_2 = 1{,}4$, а само уравнение (1) для расчета: коэффициента коррекции будет иметь вид

$$K = 10\ 1g(1{,}4 + 4S/B) \qquad (10)$$

Следовательно, найденная при измерениях по стандартному методу на расстоянии 1 м, в котором принято значение коэффициента $\psi = 1$, звуковая мощность машин оказывается завышенной в среднем на 40%, а в ряде случаев и более 50%, по причине неравномерности расположения основных источников шума в объеме машины. В уточненном методе эта систематическая погрешность исключена. Величина коэффициента коррекции K для производственных помещений в зависимости от отношения его объема V к площади измерительной поверхности S установлена на основе статистической обработки результатов массовых измерений и расчетов акустической постоянной помещений (после измерений в них времени реверберации) $B = A/(1 - \alpha)$, где α - средние значения коэффициентов звукопоглощения в расчетных полосах частот. Эквивалентная площадь звукопоглощения A производственных помещений определялась при этом по экспериментальным значениям времени реверберации по стандартной методике. Для плоских цехов звукопоглощение рассчитывалось по формуле $A = \alpha S_V$ с учетом значений КЗП α для однотипных соразмерных цехов - расчетные и экспериментальные значения практически равнозначны (разница в пределах 4%).

При практических расчетах средние значения коэффициента коррекции K, найденные по уравнению (10) с учетом данных массовых измерений их акустических характеристик, принимаются согласно табл. 1 в зависимости от отношения объема помещения к площади S измерительной поверхности. Значения УЗМ, определенные для машин по описанной выше методике, лежат в основном в диапазоне 70-110 дБ. Анализ точности определения УЗМ машин описанным выше уточненным методом измерений на расстоянии 1 м от наружного контура (метод I) выполнен в сравнении с техническими методами - в свободном звуковом поле (метод II) и в реверберационном помещении (метод III), точным методом в заглушенной камере (метод IV), а также ориентировочным методом точным методом в заглушенной камере (метод V),. Были определены УЗМ основных типов машин с габаритными размерами от 1 до 20 м. Измерения выполнялись как для одной машины, так и для групп однотипных машин при работе на одинаковых скоростях. Как показали результаты исследований, погрешности средств измерений при использовании прецизионной аппаратуры практически не влияют на результаты и потому средние отклонения можно определять без дополнительной коррекции.

Таблица 1. Значения коэффициента коррекции для производственных помещений.

Интервалы изменения акустических параметров	*Отношение V/S для обычных цехов, м*	*Отношение V/S для цехов с сильно отражающими звук поверхностями без технологических звукопоглотителей, м*	*Коэффициент коррекции К, дБ*
1	*20 - 50*	*50 - 100*	*4,5*
2	*50 - 90*	*100 - 200*	*3,5*
3	*90 - 300*	*200 - 600*	*2,5*
4	*Свыше 300*	*Свыше 600*	*1,5*

Доверительные границы результатов измерений для одной машины в случае достаточно высокой доверительной вероятности $\beta \leqslant 0{,}98$ и при числе измерительных точек не менее 8 для среднегабаритных машин и 16 для крупногабаритных определяются уравнением $a_{B,H} = L_m \pm s$, где s - СКО результатов измерений УЗД. Проведенные исследования показали, что результаты определения УЗМ машин по методам I, II, Ш следует считать равнозначными как по абсолютным значениям измеренных параметров (разница УЗМ в основном не превосходит 1 дБ), так и по точности их определения. СКО для этих методов составляют в среднем 1,5 - 2,5 дБ и лежат в пределах, допускаемых стандартами для технических методов измерений. Установлено, что для обеспечения необходимой точности измерений по уточненному методу (I) для среднегабаритных машин

размерами в пределах 7 м число измерительных точек должно быть не менее 8, для машин с габаритными размерами более 7 м должно быть не менее 16 измерительных точек. Измерительные точки рекомендуется располагать на двух горизонтальных уровнях на расстоянии 2 - 4 м в продольном направлении и 1 - 3 м в поперечном направлении относительно оси машины.

Метод IV (сравнения с образцовым источником шума) относительно методов I, II, III дает на частотах октавных полос с номинальной частотой 64, 125 и 250 Гц значения УЗМ, заниженные на 2 - 7 дБ. Это объясняется расположением образцового источника вблизи машины (по условиям контрольных испытаний расположить источник на месте машины невозможно), когда наличие ограждающих поверхностей в зоне его расположения приводит к увеличению звуковой мощности P_0 источника до величины P вследствие появления мнимого источника равной мощности на частотах, где величина критерия $2kl > 1$ (где $k = \omega/c$ - волновое число, l - расстояние до отражающей поверхности) $P = P_0\left(1+\sin 2kl / 2kl\right)$. Погрешность измерений в этом случае составляет

$$\delta = 10\lg\left(1+\sum_{i=1}^{m}\sin 2kl / 2kl\right), \qquad (11)$$

где c - скорость звука в воздухе, м/с; τ - число отражающих поверхностей; $i = 1, 2, 3,.....$

Расчетные значения δ по формуле (11) для октавных полос 63, 125 и 250 Гц при расстоянии до отражающей плоскости $l = 0{,}2 - 0{,}3$ м составляют соответственно в среднем 3, 2,3 и 1,7 дБ, а при наличии двух отражающих поверхностей - 5, 4 и 2,2 дБ. Полученные по ориентировочному методу V значения УЗМ испытанных машин превышают соответствующие значения по методам I, II, Ш на 1-4 дБ вследствие неучета расположения локальных излучателей шума в объеме машины и неравномерности распределения измерительных точек на измерительной поверхности. Величины СКО для методов IV и V составляют в среднем 2,5- 3 5 дБ, т.е. эти методы значительно уступают по точности методам I, II, Ш. Разница между УЗМ по уточненному методу I для одной машины и группы однотипных машин в среднем не превышает 2 дБ и лежит в пределах СКО для одной машины. СКО для групп из 5 и более среднегабаритных машин (с размерами в пределах 7 м) составляют $s_1 = 4{,}9 - 6{,}7$ дБ и для групп из 3 и более крупногабаритных машин равны $s_2 = 4{,}2 - 5{,}4$ дБ и определяют современный технический уровень машиностроения. В случае проведения контрольных испытаний на одной машине измерительные значения УЗМ следует увеличивать на акустический допуск $\Delta = 0{,}4 s$, который для среднегабаритных машин следует принимать $\Delta_1 = 3$ дБ и для крупногабаритных $\Delta_2 = 2$ дБ. Для обеспечения по этому методу необходимой точности в пределах акустического допуска $\Delta = 2 - 3$ дБ должно быть испытано не менее 3 крупногабаритных и 5 среднегабаритных однотипных машин. Выполненные исследования точности измерений звуковой мощности машин в условиях эксплуатации с помощью уточненного метода I позволяют гарантировать акустический допуск в пределах 2-3 дБ, в то время как априори эта величина в соответствии со стандартом по статистической обработке результатов определения и контроля уровней шума машин принимается не менее 5 дБ. Таким образом, разработанный уточненный метод I определения УЗМ машин в производственных условиях, учитывающий конструктивные особенности машин, их установку при испытаниях и усредненные акустические характеристики типовых производственных помещений предприятий, обеспечивает необходимую для проведения контрольных испытаний точность, равнозначную стандартным техническим методам и приближающуюся к точному методу измерений в заглушенной камере.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Поболь О.Н. Шум в текстильной промышленности и методы его снижения. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 212 с.
2. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Проблемы технического нормирования шумовых характеристик текстильных машин и управление шумовым режимом в производственных цехах // Известия Самарского научного

центра Российской Академии наук. Специальный выпуск: Безопасность. Технологии. Управление. 2007. Том 1. - Самара: Самарский научный центр РАН, 2007. - С.277-280.
3. Tsukernikov I.E. Russian and international standards in the field of machinery noise. State and activity perspectives // Proc. of Fourth Int. Congress on sound and vibration. Vol. 2. - SPb.: 1996. – P.709-712.
4. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Оценка шумовых характеристик машин в цеховых условиях (на примере текстильной и легкой промышленности) // Вестник научно-технического развития. - № 12(40). - 2010. - С.12-20.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА ВОДОРОДА АВ-1

INVESTIGATION OF CHANGES IN THE STRUCTURE OF MODERN MATERIAL WITH USING HYDROGEN ANALYZER AV-1

Полянский А.М.[1], Полянский В.А.[2], Яковлев Ю.А.[2]
Polyanskiy A.M., Polyanskiy V.A., Yakovlev Yu. A.
[1]Россия, Научно-производственный комплекс Электронные и Пучковые Технологии
ampol@electronbeamtech.com
[2]Россия, ФГБУН Институт проблем машиноведения Российской академии наук (ИПМаш РАН)
yura.yakovlev@gmail.com

Одной из важнейших характеристик отливки металла, из которой в дальнейшем изготавливаются элементы конструкций, различные механизмы и детали машин является величина концентрации водорода. Несмотря на относительно низкое содержание, водород оказывает сильное воздействие на механические свойства металла. Превышение начальной концентрации водорода всего в 2 раза, как правило, приводит к существенной деградации механических свойств [1]. Поэтому учет влияния водорода на механические характеристики конструкционных материалов является чрезвычайно важной задачей.

Современные инженерные подходы предполагают использование материалов с экстремальными механическими свойствами. Доля новых высокопрочных материалов с экстремальными свойствами с каждым годом становится все больше. Например, массовая доля высокопрочных сталей в кузове автомобиля составляет более 70%. Особенностью этих материалов является высокая чувствительность к водороду. Ввиду изначально низкой фоновой концентрации водорода в высокопрочных материалах и большой диффузионной активности водорода время накопления критических концентраций снижается в разы. Известно, что под действием термомеханических нагрузок диффузия компонент сплавов ускоряется, поэтому быстрый рост локальной концентрации водорода обусловлен как экстремальными условиями эксплуатации, так и диффузией из внешней среды. Площадки текучести у современных высокопрочных сплавов уменьшены из-за существенного увеличения пределов прочности, поэтому пластическое течение само по себе может приводить к разрушению, а влияние водорода может сделать ситуацию катастрофической из-за снижения пределов усталости, текучести и прочности. Поэтому индуцированное водородом разрушение высокопрочных материалов идет быстро, без длительного процесса образования и развития магистральных трещин.

Основной механизм такого разрушения образования площадок водородной хрупкости. Точно определить ресурс материала и провести диагностику состояния изделия в таких случаях очень трудно. Провести неразрушающую диагностику "на месте" просто невозможно. К сожалению, существующие методы испытаний материалов на стойкость к водородной коррозии и растрескиванию также не всегда применимы для реальных конструкций, работающих в сложном напряженном состоянии. Особенность водородного

охрупчивания заключается в том, что оно не диагностируется стандартными способами (ультразвук, рентген, химический анализ и т.д.). Единственный способ диагностики - определение водорода в пробе - разрушающий контроль. Достоверных неразрушающих методов контроля водорода в металлах пока нет.

Описание экспериментального оборудования.

Прецизионный анализатор водорода АВ-1 разработан для определения содержания водорода в металлах и сплавах в условиях заводской лаборатории при выходном контроле отливок из различных сплавов [2-5]. Прибор включен в государственный реестр средств измерений. Принцип действия анализатора – масс-спектрометрический. Пробоподготовка состоит из вакуумного экстрактора и печки. Образец сбрасывается магнитным толкателем в прогреваемый рог экстрактора. В процессе анализа происходит постепенное нагревание металлического образца внутри экстрактора до температуры экстракции. Температура экстракции выбирается ниже температуры плавления для данной пробы, как правило, она лежит в интервале 400-900°С. Выделившиеся при нагревании газы откачиваются из экстрактора до давления 50 мкПа и анализируются масс-спектрометром, находящимся в канале вакуумной откачки и настроенным на линию водорода.

Временная зависимость потока водорода q(t) фиксируется системой цифровой регистрации в виде экстракционной кривой. В качестве простого для описания примера на рисунке 1 приведена экстракционная кривая для стали 14 ХГНДЦ.

Интеграл от экстракционной кривой по времени (закрашен серым цветом на рисунке 1), относительно фонового потока водорода пропорционален выделившемуся из образца водороду. Коэффициент пропорциональности определяется при калибровке анализатора.

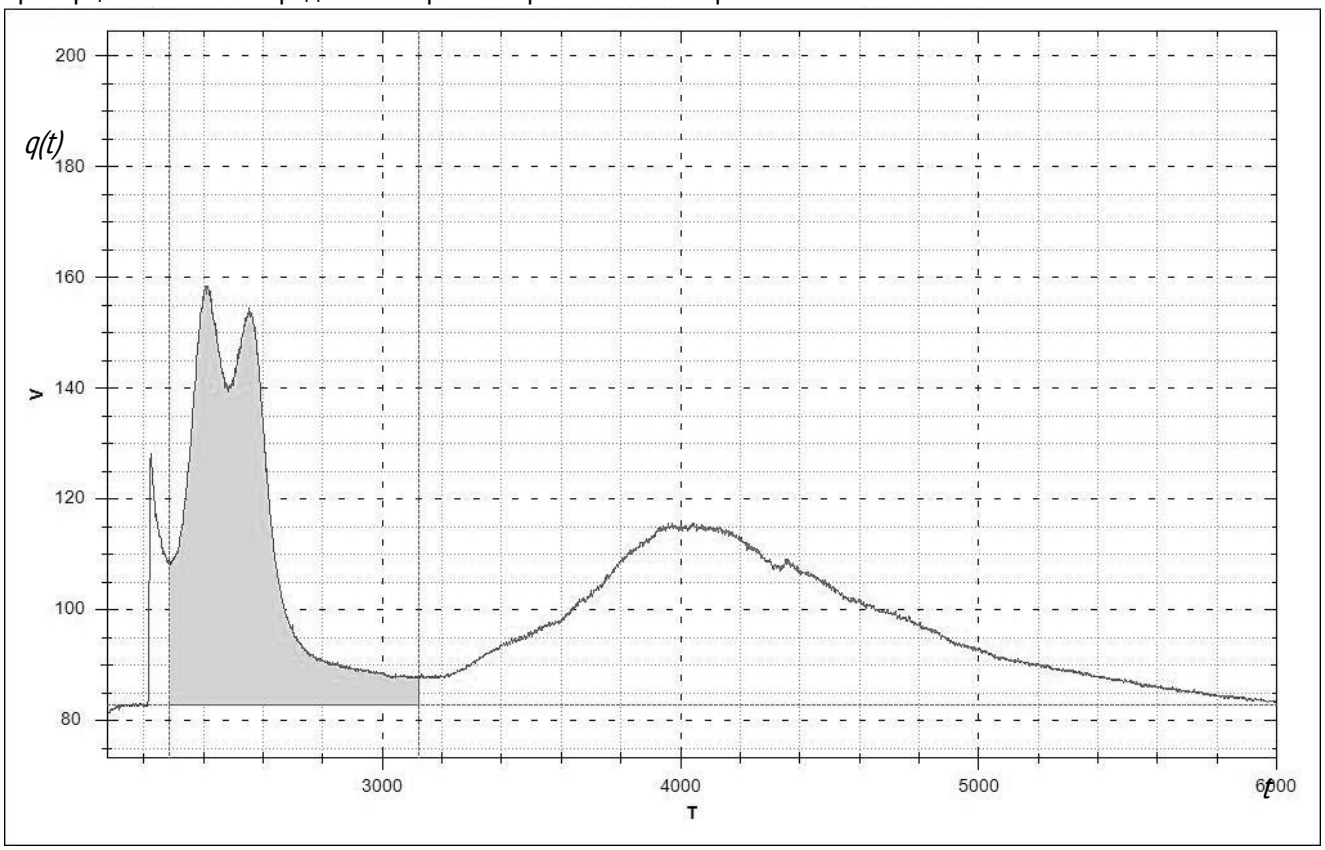


Рис. 1 Экстракционная кривая для стали 14 ХГНДЦ.

Результаты экспериментов

Была проведена серия экспериментов с материалами, полученными с применением аддитивных технологий. В частности исследовался жаропрочный никелевый сплав 718. Для сравнения были исследованы сплав, полученный металлургическим путем и полученный по технологии 3d печати. Исследование

распределений концентраций водорода проходило по методике дискретных термодесорбционных спектров [3]. Данная методика заключается в том, что сначала экстракция водорода из исследуемого образца происходит при одной температуре, затем образец остывает в вакууме, при этом устанавливается новая температура экстракции. После установки фоновых потоков водорода исследуемый образец снова анализируется. Исследования проводились в интервале температур от 200^{0}C до 800 ^{0}C с шагом 100 ^{0}C. На рисунке 2 приведены результаты измерения концентраций водорода в 3 образцах. Образец, полученным металлургическим путем: metal- сплошная линия, образец, полученный с применением аддитивных технологий: 3d – пунктирная линия, и образец, полученный с применением аддитивных технологий и после отжига 3d+HT-точка.

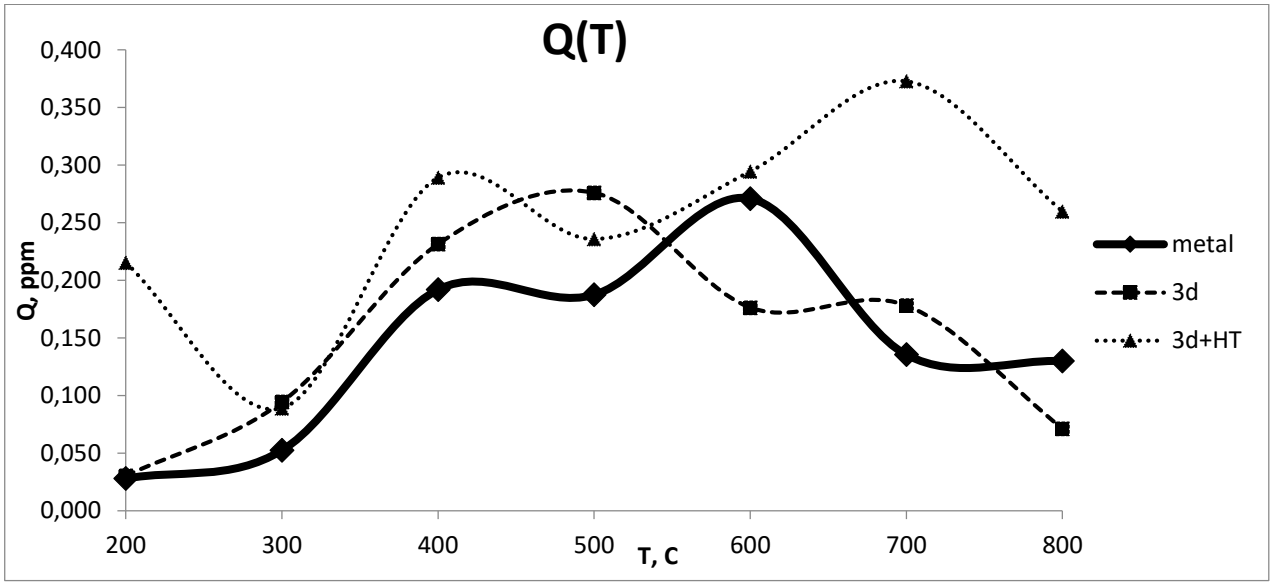


Рис. 2 График зависимости количества экстрагированного водорода (Q) из образца от температуры экстракции T для трех исследуемых образцов.

Анализ зависимости для образца, полученного металлургическим путем (сплошная линия) показывает, наличие двух хорошо отличимых энергетических состояния водорода внутри металла – пик на кривой при 400 ^{0}C и при 600 ^{0}C. При анализе результатов исследований термо-дессорбционных спектров для различных марок можно сделать вывод о том, что температура 400^{0}C является предельной для первой диффузинного водорода, а температура 600^{0}C – предельной для водорода, который иногда называют диффузно-подвижным. Температура 800^{0}C была выбрана для полного извлечения всего водорода. Принято различать, водород с небольшой энергией связи - пик на графике при температуре экстракции 400 ^{0}C - диффузно-подвижный водород, а более высокоэнергетическое состояние, которое соответствует пику в районе 600 ^{0}C – сильносвязанным водородом. Считается, что диффузно-подвижный водород оказывает сильное влияние на механические свойства сталей.

Обсуждение результатов

Сравнение образцов, полученных металлургическим путем (сплошная линия) и при использовании 3d технологий (пунктирная линия), показывает, что при примерно одинаковом суммарном содержании водорода 0,9 ppm и 1, 05 ppm существенно различается его энергетическое распределение. У образца, полученного при помощи аддитивных технологий, пик диффузно-подвижного водорода гораздо больше. Это может говорить о другой внутренней структуре материала. Накопление водорода в диффузно-подвижном состоянии таит скрытую опасность, так как под действием нагрузки возможно накопление критической концентрации водорода, которое приведет к охрупчиванию. К сожалению, такое накопление может произойти довольно быстро. Диагностировать накопление водорода в диффузно-подвижном состоянии стандартными методами технической диагностики практически невозможно. Для сравнения на рисунке 2 приведена еще один график

для 3d образца после термообработки – линия из точек. Данная кривая располагается выше остальных, это означает что содержание водорода в образце существенно больше 1, 8 ppm. Помимо этого под действием термической нагрузки началось перераспределение водорода в область с малой энергией связи – дополнительный пик на графике в при 200 ^{0}C. По всей видимости, приложенная нагрузка приводит к образованию дополнительных каналов диффузии и ловушек водорода. Обычно термообработка уменьшает концентрацию диффузно-подвижного водорода. В данном случае происходит наоборот, при термообработке концентрация диффузно-подвижного водорода возрастает примерно в 2 раза. Такое увеличение концентрации водорода достаточно для существенной деградации механических свойств. Таким образом, в данном случае термообработка может существенно снижать механические свойства материала.

Дополнительно были измерены потенциалы питтингообразования для исследуемых образцов. И увеличение концентрации диффузно подвижного водорода в 2 раза у образца после термической обработки приводит к сопоставимому уменьшению энергии активации питтиногообразования.

Заключение.

Нами экспериментально определены концентрации водорода в жаропрочном никелевом сплаве 718. Проведено сравнение образцов полученных металлургическим путем и при помощи аддитивных технологий. Обнаружено, что при одинаковой концентрации водорода у образца, полученного по технологии 3d печати концентрация диффузно подвижного водорода существенно больше, чем концентрация сильно связанного водорода. Для сталей повышенная концентрация диффузно-подвижного водорода оказывает сильное влияние на механические свойства. При приложении термо-механической нагрузки возможно существенное увеличение концентрации диффузно-подвижного водорода, что подтверждается проведенным опытом с образцом, полученным про помощи 3d печати после термообработки.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-19-00160

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. New Metrological Support for Measurements of the Concentration of Hydrogen in Solid Samples / L. A. Konopel'ko, A. M. Polyanskii, V. A. Polyanskii, Yu. A. Yakovlev // Measurement Techniques. – 2018. – Vol. 60, No. 12. – P. 1222-1227. – DOI: 10.1007/s11018-018-1343-3.
2. Konar J., Banerjee N. G. Vacuum heating hydrogen determination in aluminium and aluminium alloys // NML Technical Journal. – 1974. – Vol. 16, No. 1-2. – P. 18-19.
3. Multichannel diffusion vs TDS model on example of energy spectra of bound hydrogen in 34CrNiMo6 steel after a typical heat treatment / A. K. Belyaev, A. M. Polyanskiy, V. A. Polyanskiy, Ch. Sommitsch, Yu. A. Yakovlev. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, No. 20. – P. 8627-8634. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.198.
4. Polyanskiy A. M., Polyanskiy V. A., Yakovlev Yu. A. Experimental determination of parameters of multichannel hydrogen diffusion in solid probe // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, No. 30. – P. 17381-17390. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.07.080.
5. Application of multichannel diusion model to analysis of hydrogen measurements in solid / D.Yu. Andronov, D.G. Arseniev, A.M. Polyanskiy, V.A. Polyanskiy, Yu.A. Yakovlev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, No. 1. – P. 699-710. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.126

РАСШИРЕНИЕ МЕТОДА СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ВЕСОМ В ЕДИНИЦЫ НАНОГРАММ

ULTRA-FAST CHIP CALORIMETRY TO ADDRESS STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF NANOGRAM-SIZED SAMPLES

Рычков А.А.[1,2], Мельников А.П.[1,2], Родыгин А.И.[1,2], Анохин Д.В.[1,2], Розенталь М.[3], Иванов Д.А.[1,2,4]

Rychkov A.A., Melnikov A.P., Rodygin A.I., Anokhin D.V., Rosenthal M., Ivanov D.A.

[1] Россия, г. Москва, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 73, 119991

[2] Россия, г. Долгопрудный, Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, 141701

[3] France, Grenoble, European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs, 380004

[4] France, Mulhouse, Institut de Sciences de Matériaux de Mulhouse-IS2M, CNRS UMR 7361, Jean Starcky, 15, F-68057, e-mail: a.rychkov@inenergy.ru

Новый комплексный метод исследований теплофизических и структурных свойств был использован для исследования формирования микроструктуры и кинетики кристаллизации образцов поли(триметилен терефталата) (ПТМТФ), изотактического полипропилена, регулярно замещенных полиэтиленов и поли(3-(2'-этил)гексилтиофена) (P3EHT), изотермически закристаллизованных из расплава в широком интервале температур. За основу комплекса экспериментальных установок был взят прибор «нанокалориметр», разработанный в лаборатории инженерного материаловедения МГУ имени М.В. Ломоносова. Данный прибор позволяет проводить стандартные нанокалориметрические измерения с очень малыми образцами, массы которых составляет единицы нанограмм и даже сотни пикограмм. Это позволяет исследовать с его помощью тонкопленочные образцы на подложках (например, полимерные пленки, полученные центрифугированием), микрофрагменты полимерных волокон, отдельные микрочастицы различных порошков и т.д.

Для расширения возможностей метода сверхбыстрой калориметрии на чипе авторами работы были разработаны специальные устройства, совместимые с нанокалориметром. Так, были разработаны блоки дифференциальных держателей нанокалориметрических сенсоров, позволяющие интегрировать нанокалориметр в различные экспериментальные установки. При помощи данных держателей было реализовано совмещение сверхбыстрой калориметрии на чипе с нано- и микрофокусной рентгеновской дифракцией, а также с оптической микроскопией. [1-3] Реализованные экспериментальные комплексы позволяют проводить эксперименты широкого спектра: in-situ эксперименты с использованием медленных скоростей нагрева (от 0,1 °C/мин до 100 °C/мин), быстрых скоростей нагрева (до 600 000 °C/мин) и отслеживанием эволюции микроструктуры в ходе температурных обработок при помощи методов рентгеновского рассеяния и оптической микроскопии, ex-situ эксперименты по температурной обработке образцов и их последующем сканировании нанофокусным пучком рентгеновских лучей и т.д. [1, 4-8].

Для расширения диапазона рабочих температур экспериментальной установки была разработана оптимальная конструкция низкотемпературного нанокалориметра и опытный образец прибора, основой которого является составной модуль охлаждения, принцип работы которого основан на жидкостном охлаждении и использовании термоэлектрических преобразователей Пельтье [9]. Благодаря использованию специальных фиксаторов достигается жесткое крепление чипа нанокалориметра и его неподвижность при термическом расширении элементов конструкции, что особенно важно при проведении структурных исследований. Низкотемпературный нанокалориметр также позволяет использовать при измерениях дополнительный (эталонный) нанокалориметрический сенсор для снятия базовой линии эксперимента, необходимой при дальнейшей обработке полученных экспериментальных данных. На рисунке 1 представлен

внешний вид устройства с указанием основных элементов конструкции. Слева – вид с разнесенными частями, справа – вид термостатирующего устройства в сборе.

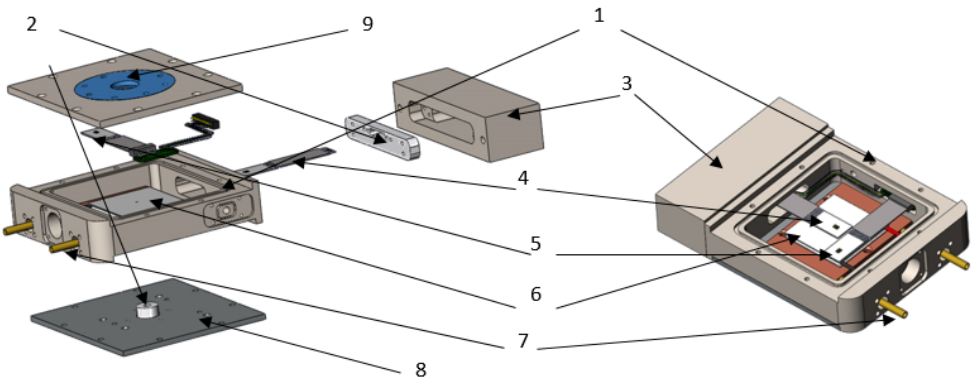


Рис. 1 Внешний вид термостатирующего устройства. Цифрами отмечены: 1 – корпус термостатирующего устройства, 2 – керамические тепловые экраны, 3 – фланец с блоком держателей нанокалориметрических сенсоров, 4 – чип с исследуемым образцом, 5 – эталонный чип, 6 – элемент Пельтье, 7 – трубки жидкостного охлаждения, 8 – крышка из сплава invar, 9 – окно из нитрида кремния.

Совмещение низкотемпературной нанокалориметрии с методами рентгеноструктурного анализа производилось на линии нано- и микрофокусной рентгеновской дифракции «ID13» источника синхротронного излучения ESRF, Гренобль, Франция. Была реализована дополнительная система обдува газообразным азотом некоторых элементов конструкции, исключающая возможность конденсации влаги из атмосферы. На рисунке 2 изображена схема и фотография реализованного совмещения. Проведенные работы позволили проводить эксперименты в температурном интервале от -25 до 500 °C, а также с использованием режимов сверхбыстрой контроллируемой закалки образцов до 600 000 °C/мин.

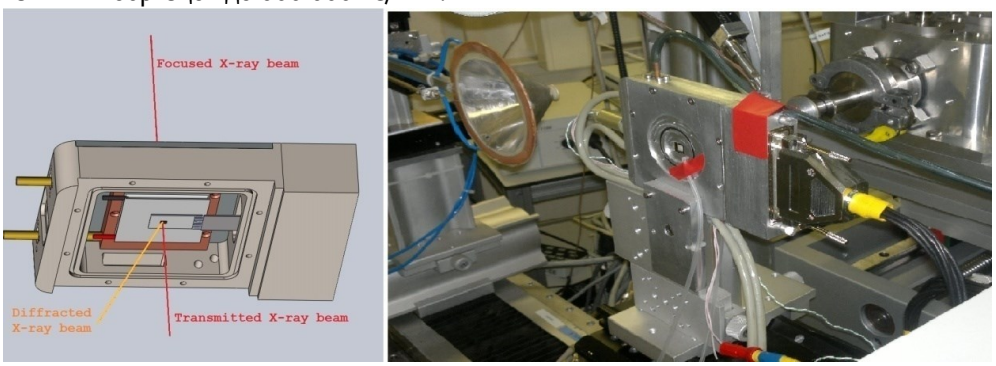


Рис. 2 Схема и фотография низкотемпературного нанокалориметра, интегрированного в линиию микрофокусной рентгеновской дифракции «ID13» источника синхротронного излучения ESRF, Гренобль, Франция.

Размер нанокалориметрического сенсора позволяет достаточно легко создавать особые условия вокруг рабочей области чипа, в частности была разработана герметичная ячейка с контролем влажности среды и атмосферы, окружающей сенсор. Ячейка, как часть установки для исследований, соединена с контрольно-измерительным блоком нанокалориметра. Контроль влажности в ячейке осуществляется регулированием потоков сухого и влажного газов, поступающих в капсулу с чипом нанокалориметра независимо и смешивающихся внутри этой капсулы. Значения относительной влажности измеряются электронным датчиком контроля влажности и температуры Sensirion SHT31. Датчик обеспечивает высокую точность и скорость измерения относительной влажности (до 3300 точек в секунду), а также снабжен термопарой, что делает возможным синхронизацию показаний датчика с сигналами нанокалориметрического сенсора. В целом ячейка

представляет собой герметичный призматический корпус, имеющий два боковых окна из нитрида кремния - тонкого, рентгенопрозрачного материала. Модель собранной ячейки представлена на рисунке 3.

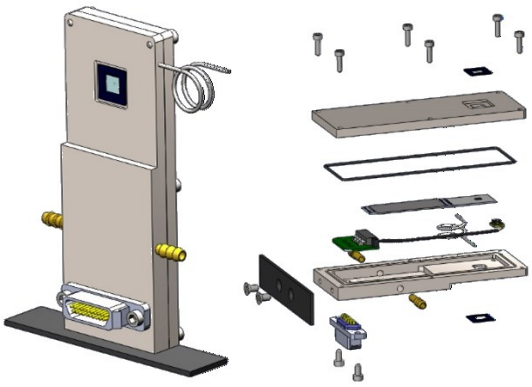


Рис. 3 3D модель ячейки для контроля влажности вокруг нанокалориметрического сенсора.

Разработанный экспериментальный комплекс предоставляет возможность проведения широкого спектра экспериментов, а также использования различных типов экспериментальных образцов: тонкие пленки, микрофрагменты волокон, микрочастицы порошков и др.

К примеру, разработанный метод был применен для исследования процессов структурообразования и плавления полужесткоцепных полимеров на примере типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата). При помощи ex-situ совмещения нанокалориметрии и нанофокусной рентгеновской дифракции были исследованы сигналы малоглового рассеяния рентгеновских лучей и сопоставлены с соответствующими температурными профилями. При помощи исследования корелляционных функций было показано, что в ходе быстрых нагревов образцов некоторые кристаллы в ламеллярной пачке плавятся раньше других, нарушая дальний порядок в ламелляпной пачке без изменения средней толщины кристаллов. На основе проведенных экспериментов была предложена модель, объясняющая феномен множественного плавления полужесткоцепных полимеров. Предполагается, что разница в термодинамических стабильностях кристаллов возможно обусловлена не только толщиной кристаллов, как это считалось ранее, а также и другими факторами, к примеру, механическими напряжениями, которые испытывают кристаллы со стороны соседних аморфных областей (отрицательное давление).

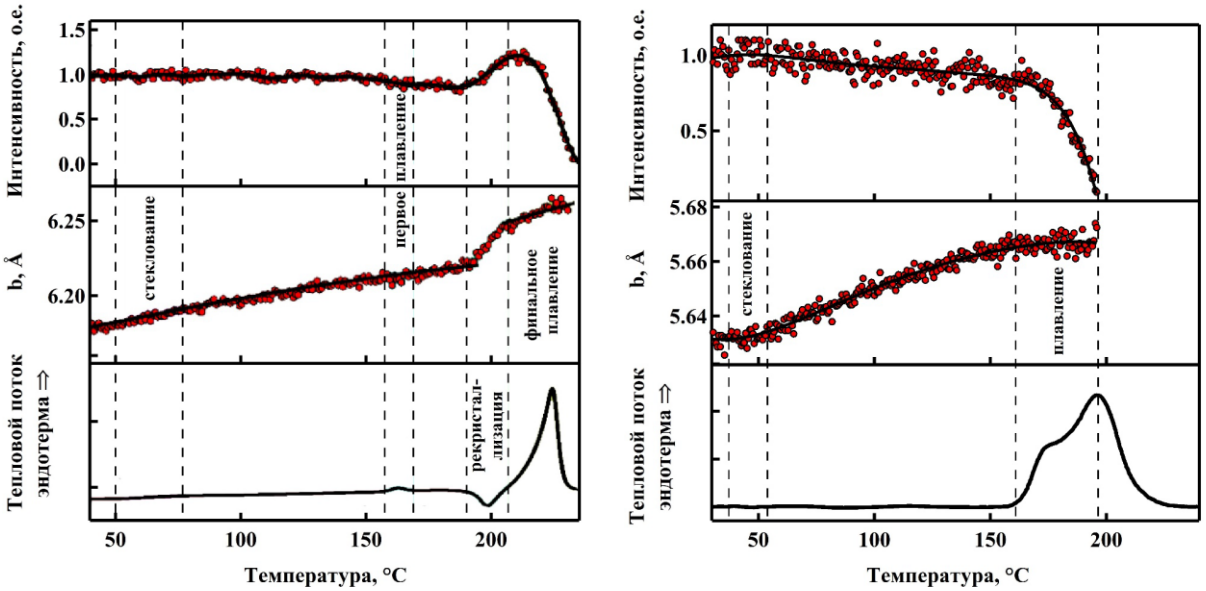


Рис. 4 Температурные зависимости интенсивности пика кристаллической решетки ПТМТФ (010), b-параметра, а также соответствующие нанокалориметрические кривые. Использованные скорости нагрева – 1 °C/мин и 30

000 °C/мин. Для наглядности обозначены области, соответствующие процессам стеклования и финального плавления.

В ходе in-situ экспериментов по совмещению нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции при нагревах с различными скоростями (от 1 °C/мин до 180 000 °C/мин) была исследована эволюция микроструктуры образцов ПТМТФ, закристаллизованных в различных условиях. В качестве примера, на рисунке 4 приведены результаты исследования эволюции параметра **b** кристаллов ПТМТФ в ходе нагревов со скоростями 1 °C/мин и 30 000 °C/мин [1,4,10]. Показано, что для образца ПТМТФ, полученного при одних и тех же условиях можно наблюдать на разных скоростях нагрева как процессы рекристаллизации-плавления, так и множественное плавление изначально сформированных кристаллов. Проведенные исследования показывают, что даже при наличии одной популяции кристаллов, сформированных в процессе изотермической кристаллизации, в ходе нагревов можно получить два пика плавления, что подтверждает предложенную модель плавления кристаллической структуры полимера.

Кроме того, были получены нанокалориметрические кривые, которые демонстрируют влияние скорости нагрева и охлаждения на образование различных фаз внутри образца. Для изотактического полипропилена (ИПП) удалось выявить минимальную скорость охлаждения, при которой еще возможен переход вещества в стеклообразное состояние. На рисунке 5 представлены калориметрические кривые, снятые при нагреве одного и того же образца ИПП со скоростью 60 000 °C/мин. Разница состояла лишь в начальных условиях приготовления образца: перед нагревом производилось охлаждение образца с разными скоростями.

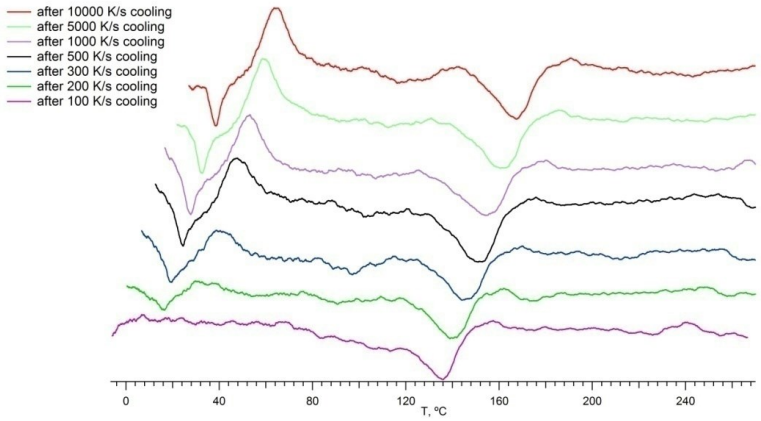


Рис. 5 Калориметрические кривые нагревов образца изотактического полипропилена.

Температура стеклования использованного в эксперименте образца изотактического полипропилена составляла −7 °C. В области этой температуры на шкале представленного графика наблюдается переход, соответствующий расстекловыванию образца и характерный энотермический пик, соответствующий физическому старению. Однако на самом нижнем графике (фиолетовый, «after 100 K/s cooling») переход, соответствующий расстекловыванию, отсутствует, что свидетельствует о том, что при охлаждении образца со скоростью около 100 K/с, полимер успевает перейти из аморфного в частично упорядоченное состояние.

Помимо этого, была исследована кинетика кристаллизации образцов поли(3-(2'-этил)гексилтиофена) (P3EHT) при разных температурах кристаллизации, от 7 °C до 65 °C. Для этого образцы были закристаллизованы в широком интервале температур в течение различного временного интервала, после чего был применен нагрев и определены энтальпии плавления частично-кристаллических образцов. По величине изменения энтальпии плавления строились зависимости времени кристаллизации. При помощи совмещения нанокалориметрии с нанофокусной рентгеновской дифракцией было произведено сканирование образцов, закристаллизованных при различных температурах, с целью их картографирования. Обработка полученных результатов осуществлялась путем построения ориентации двумерных дифрактограмм, снятых в каждой точке образца с шагом в 1 мкм. Размер рентгеновского пучка составлял 90x90 нм, область сканирования – 60x60

мкм. По полученным данным была установлена корреляция между размерами кристаллических доменов и температурой кристаллизации полимера.

Сочетание экспериментальной возможности проводить эксперименты, используя малое количество образца (несколько нанограммов) и высокую стабильность температуры активной области нанокалориметрического сенсора, открывает широкие возможности для применения нанокалориметра в качестве термостатирующего устройства. Базовые принципы устройства нанокалориметрического чипа позволяют проводить длительные изотермические эксперименты в воздушной среде, а при помощи использования дополнительных термостатирующих ячеек для нанокалориметрического чипа возможно проведение экспериментов в инертной атмосфере или вакууме, а также в средах с контролируемой влажностью. Авторами работы были проведены эксперименты по длительной изотермической кристаллизации образцов малой массы с целью получения из расплава высокотемпературной фазы регулярно замещенных полиэтиленов (PE15Cl и PE21Br). В химической структуре этих полимеров атомы галогенов расположены на каждом 15-ом или 21-ом углероде. Были сформированы сферолитические структуры, которые для PE15Cl образуются при изотермической кристаллизации только в узком температурном диапазоне 38-40 ℃. Данные сферолитические структуры использовались для определения особенностей строения высокотемпературной зигзагообразной фазы, характерной только для регулярно замещенных полиэтиленов [11]. При меньших температурах сильно увеличивается количество образующихся зародышей кристаллической фазы, что приводит к наслоению сферолитических структур друг на друга, тогда как при превышении верхнего предела температурного диапазона вероятность зародышеобразования и скорость роста зародышей падает настолько быстро, что время кристаллизации образца увеличивается в десятки раз. Поэтому получение закристаллизованного образца материала PE15Cl с 1-2 центрами кристаллизации на 1000 $\mu м^2$ является показателем превосходной температурной стабильности прибора с колебаниями температуры в пределе 1 ℃.

Достигаемые высокие скорости нагрева и охлаждения, применяемые к образцам малой массы на высококачественной прозрачной для рентгена и оптики, удобной для структурных исследований полимерных объектов подложке, позволяют на образцах малой массы проводить большой комплекс теплофизических измерений. Таким образом, в сочетании с дополнительными устройствами для расширения функциональных возможностей системы формируется уникальный комплекс оборудования, позволяющий проводить передовые научные исследования даже в условиях наличия чрезвычайно малого количества образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 14.604.21.0072 от 28.07.2016 г. (RFMEFI61616X0072)).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Rosenthal M. et al. Design of an In Situ Setup Combining Nanocalorimetry and Nano- or Micro-focus X-Ray Scattering to Address Fast Structure Formation Processes Fast Scanning Calorimetry // Springer International Publishing Switzerland, 2016, Chapter 9.
2. Иванов Д.А., Мельников А.П. // Патент №2593211, 10 мая 2017.
3. Иванов Д.А., Мельников А.П. // Патент №2593209, 10 мая 2017.
4. Rosenthal M. et al. Reorganization of semicrystalline polymers on heating: analyzing common misconceptions in the interpretation of calorimetric data. // European Polymer Journal, 2017, vol. 94. pp. 517-523.
5. Melnikov A.P. et al. High temporal resolution nanocalorimetry and its combination with micro- and nanofocus x-ray diffraction for study of fuctional nanostructured materials // Nanoindustry, 2016, vol. 70(8), pp. 60-66.
6. Melnikov A.P. et al. Re-exploring the double-melting behavior of semirigid-chain polymers with an in-situ combination of synchrotron nano-focus x-ray scattering and nanocalorimetry // European Polymer Journal, 2016, vol. 81, pp. 508-606.

7. Rosenthal M. et al. Design of a combined setup for simultaneous measurements of the microstructural and thermo-analytical parameters of nanogram-size samples // Applied Mechanics and Materials, 2015, vol. 788. pp. 136–142.
8. Melnikov A.P. et al. Studies of the melting processes in semicrystalline polymers with a combination of synchrotron nanofocus X-ray scattering and in-situ ultrafast calorimetry / Nanotechnologies in Russia, 2016, vol. 11(5-6), pp. 28-32.
9. Мельников А.П., Родыгин А.И., Рычков А.А., Иванов Д. А. // Патент №2620029, 22 мая 2017.
10. Мельников А.П. Исследование процессов структурообразования полимеров методами нанокалориметрии и синхротронной нанофокусной рентгеновской дифракции, диссертация, 2017.
11. Santonja-Blasco L. et al., Crystallization of Precision Ethylene Copolymers // Advanced Polymer Science, 2015, vol. 276, pp. 133-182.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ (ГРАФИТ И КАРБИДЫ) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ОТ 2000 ДО 7000 К)

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES FOR REFRACTORY MATERIALS (GRAPHITE AND CARBIDES) AT HIGH TEMPERATURES (FROM 2000 UP TO 7000 K)

Савватимский А.И.[1,2], Онуфриев С.В.[1]

Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V.

1 Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, s-onufriev@yandex.ru

2 Россия, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, savva@iht.mpei.ac.ru

Современные технологии могут создавать защитные покрытия для использования в авиации, космонавтике и в ядерной технике. Однако свойства этих покрытий (в твердой и в жидкой фазах), особенно в области высоких температур не могут быть исследованы обычными стационарными методами, поскольку речь идет о температурах порядка 5000 К. Стационарные методики исследования свойств веществ не могут обеспечить измерения при столь высоких температурах.

Импульсные методы исследования свойств материалов выполняются либо нагревом лазерным импульсом, либо нагревом импульсом тока. Лазерный нагрев позволяет измерить высокие температуры, однако получение свойств веществ (электросопротивление, теплоемкость, введенная удельная энергия) возможны только при объемном нагреве вещества импульсом тока. Разумеется, при электрическом джоулевом нагреве вещество должно быть проводящим (графит и тугоплавкие карбиды относятся именно к этим веществам).

В импульсных экспериментах основной проблемой является измерение истинной температуры образца. Эта задача может быть решена с применением модели черного тела, изготовленной из исследуемого материала, и регистрацией излучения этой модели. Образец в виде модели черного тела нагревается импульсом электрического тока, а температура измеряется в полости черного тела быстродействующим оптическим пирометром. За счет скорости нагрева (длительность нагрева около 5 мкс) образец сохраняет свое положение в пространстве, не меняя формы модели черного тела. Однако за то же самое короткое время тепловое расширение образца реализуется в направлении малого размера – толщины покрытия (~ 5 – 10 мкм) или толщины пластины (50 – 100 мкм). Таким образом, стандартные теплофизические свойства (например, теплоемкость, джоулева энергия, электросопротивление) в зависимости от температуры могут быть исследованы при быстром нагревании. Сравнение полученных “импульсных результатов” с равновесными теплофизическими данными показало, что между ними имеется хорошее соответствие. В случае нагрева

плоских образцов температура измеряется по нормали к поверхности с подбором излучательной способности из литературных данных. На рис. 1 представлена схема установки для получения однократного импульса тока и схема измерения температуры.

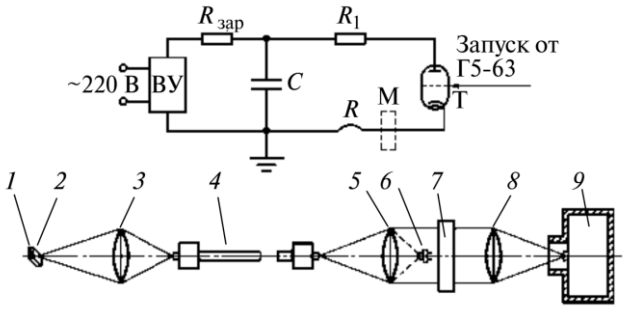


Рис. 1 Схема электрической установки для получения однократного импульса тока.

а – электрическая схема: ВУ – выпрямительная установка ВС-20–10, $R_{ЗАР}$- зарядный резистор (200 кОм), С- конденсатор (12 мкФ), R1- дисковые балластные сопротивления (0.5 – 1 Ом); R – исследуемый образец; М – монитор тока (типа 5046, Pearson Electronics) Т – тиратрон или разрядник;

б – схема регистрации излучения: 1 – подложка, 2 – напыленный образец, 3 – фокусирующая линза, 4 – световод, 5 – коллимирующая линза, 6 – световод (вводится при юстировке образца), 7 – интерференционный фильтр (длина волны λ = 856 нм, $\Delta\lambda$ = 11.5 нм), 8 – фокусирующая линза, 9 – быстродействующий фотодетектор PDA-10A (Thorlabs).

Импульсный нагрев карбидов [1, 2]

Магнетронное напыление карбида циркония на изолирующие подложки осуществлялось в МГТУ им. Баумана и в ВИАМе. Образцы представляли собой тонкие напыления толщиной 1 – 7 микрон на подложках из стекла К-8 или кварцевого стекла. В качестве примера приведем экспериментальные данные для импульсного нагрева модели черного тела, изготовленной из напыленной пленки карбида циркония (ZrC+C) с избыточным содержанием углерода [1].

В книге 2012 года по ядерным материалам [3] отмечается, что карбид циркония (особенно с высоким содержанием углерода) имеет перспективное применение в ракетных двигателях и сверхзвуковой авиации. Карбид циркония имеет высокую температуру плавления, стоек к тепловому удару, сравнительно легок относительно тугоплавких металлов и других карбидов, а также не имеет фазовых переходов в твердой фазе. Ниже приведен пример исследования напыленной пленки карбида циркония ZrC + C и создания модели черного тела (рис. 2), а также результаты импульсного эксперимента (рис. 5,6).

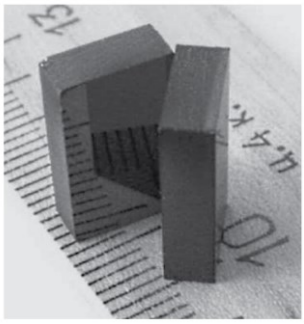


Рис. 2 Форма клиновидной модели черного тела, состоящей из двух пластин стекла с напыленным карбидом циркония ZrC + C.

Угол между двумя пластинами стекла изменялся от 14° to 30° для различных образцов. На рис. 2 виден зеркальный характер отражения от напыленного карбида. Электрический ток проходил по напыленным слоям двух пластин в вертикальном направлении.

Исходная плотность пленки карбида составила 4.3 г/см^3. Содержание Zr - 17.88 ат% (61.1 мас%), содержание углерода С - 67.69 ат% (30.45 мас%). Исследования проводили на: 1) плоских образцах, погруженных в воду; 2) в воздухе на плоских образцах, прижатых сверху дополнительной стеклянной пластинкой; 3) на образцах в виде модели черного тела, погруженных в воду. Вода предотвращала возникновение поверхностного разряда при высоких температурах. Для более надежного измерения температуры образцов, в основном использовали клиновидную модель черного тела. Модель представляла собой две подложки, склеенные вдоль ребер, с напыленными слоями, обращенными внутрь клина. Модель черного тела зажимали в токоподводящих электродах и стягивали винтами через изоляционные пластины. На рис. 3 представлены осциллограммы одного из экспериментов с моделью черного тела.

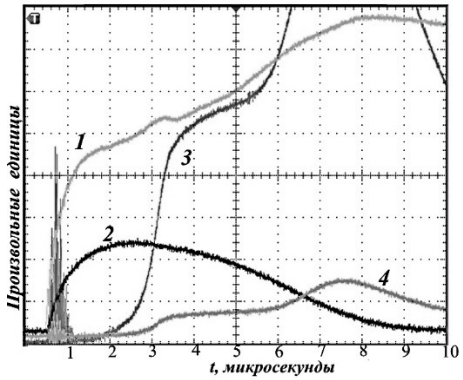


Рис. 3 Осциллограммы эксперимента с моделью черного тела, изготовленной на основе карбида циркония ZrC + C.

1 – напряжение; *2* – импульс тока; *3* – излучение из клиновидной модели черного тела (высокая чувствительность). Область плавления (переход солидус – ликвидус) выглядит как наклонное плато (3); *4* – то же самое излучение (низкая чувствительность). Отмечена особенность на кривой напряжения (*1*) перед самым началом плавления (структурный переход).

Теплоемкость определяли по полученным зависимостям джоулевой энергии E, введенной в образец, от температуры. Шаг по температуре составлял ≈ 100 – 150 K. Пошаговое измерение температуры позволило избежать скрытых ошибок при получении теплоемкости путем прямого дифференцирования зависимости E(T).

Повышенная теплоемкость, наблюдаемая для твердой фазы (перед плавлением карбида циркония) сохранялась и в жидком состоянии, сразу после плавления. Эксперимент показывает, что падение повышенной теплоемкости жидкого карбида циркония (вблизи плавления) к нормальному (стационарному) значению наблюдается в диапазоне температур несколько сотен градусов после плавления (рис. 4).

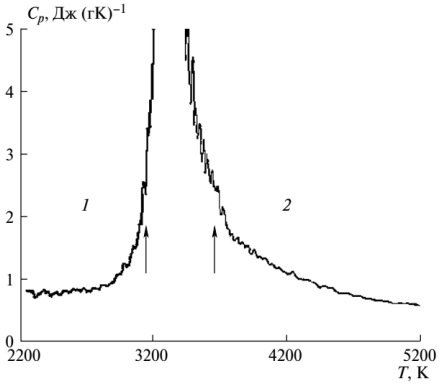


Рис. 4 Зависимость теплоемкости карбида циркония ZrC + C от температуры
Левая кривая (до плавления) получена для модели черного тела, правая кривая (после плавления) получена для образца, зажатого между двумя кварцевыми пластинами, модель «сэндвич». Стрелками отмечена область плавления. 1 – твердое состояние, 2 – жидкое состояние.

Приведем расчетную фазовую диаграмму для карбида циркония (рис. 5), которая опубликована в 1995 году [4].

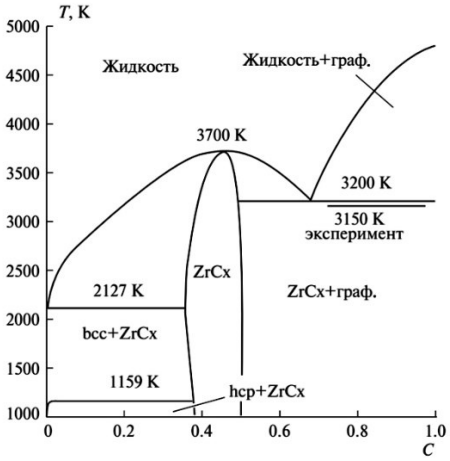


Рис. 5 Равновесная фазовая диаграмма карбида циркония [10].

Температура 3150 К, отмеченная как “эксперимент”, получена в [1] для эвтектической линии при импульсном микросекундном нагреве.

Импульсный нагрев графита [5-7]

Тройная точка углерода (твердое тело–газ–жидкость), в отличие от металлов, имеет давление 120 атм. [8]. Поэтому импульсные эксперименты с графитом должны обеспечить создание высокого давления, если необходимо получить и исследовать жидкую фазу углерода.

Импульсный метод нагрева позволяет измерить температуру плавления графита и исследовать его свойства в жидкой фазе. Эксперимент по плавлению графита и получению жидкой фазы углерода выполнялся с учетом создания импульсного давления в процессе короткого по времени эксперимента. Образец анизотропного пиролитического графита зажимали между пластинами сапфира, а затем на боковые грани ячейки наклеивали пластинки, изготовленные из стекла толщиной 1.5–2 мм

Ячейку (с торцов) зажимали между двумя электродами. Таким образом, образец оказывался зажатым в замкнутом объеме. Нагрев и расширение образца приводили к росту давления в ячейке выше 120 атм., что необходимо для получения жидкой фазы углерода [8]. Температуру образца графита измеряли быстродействующим пирометром. Измерения выполнялись на длине волны λ = 856 нм. Известно, что температура плавления графита порядка 5000 К. Поэтому, для сохранения линейной зависимости сигнала пирометра от светового потока от образца графита, во время опыта перед пирометром помещали нейтральный светофильтр НС-7. Пределы линейности сигнала пирометра определяли с помощью светодиода АЛ124-А с максимумом излучения на длине волны 860 нм.

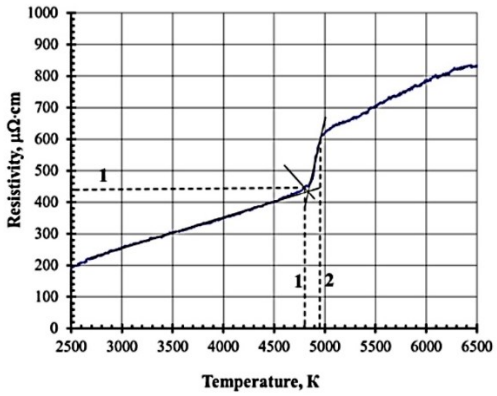


Рис. 6 Сопротивление графита в твердой и жидкой фазе (отнесенное к начальным размерам) от температуры при росте давления при плавлении.

Начало плавления – при 4800 K, при этом сопротивление равно 440 мкОм·см (1). Окончание плавления – при 4950 K (2). Выше этих температур – жидкий углерод (вплоть до 6500 K).

Приведем теплоемкость углерода (рис. 7) при импульсном (микросекундном) нагреве анизотропного графита высокой начальной плотности марки HAPG [7]. Еще до плавления (4900 K) теплоемкость круто растет, начиная от T = 4600 K.

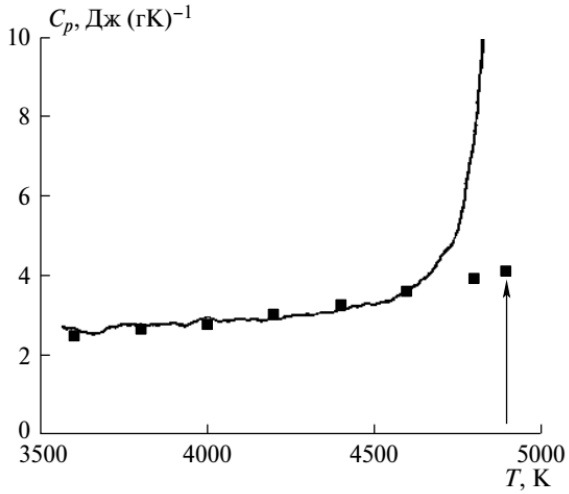


Рис. 7 [7]. Зависимость теплоемкости от температуры для графита HAPG.

Сплошная кривая – импульсный эксперимент вплоть до температуры плавления 4900 K для графита УПВ–1Т (квадраты – стационарные данные [11], эксперимент только до 3818 K, выше – расчет). Стрелкой отмечена измеренная температура плавления графита HAPG (4900 K); расчетное значение в [9] также равно 4900 K.

Обращает на себя внимание крутой рост теплоемкости перед началом плавления графита при быстром нагреве. Такой же крутой рост теплоемкости наблюдается и при быстром нагреве металлов.

С.В. Лебедевым и С.Э. Хайкиным в 1954 году [10] была обнаружена аномально высокая электронная эмиссия металлов, импульсно нагреваемых электрическим током. Причиной этого эффекта, возникающего перед самым плавлением металлов, как указывалось в [11], было возникновение парных дефектов Френкеля (междоузельный атом + вакансия). Возможность существования такого типа дефектов в металлах была постулирована и обоснована Я.И. Френкелем [12]. По-видимому, одним из условий плавления вещества является насыщенность дефектами, которые обеспечивают структурную «свободу» решетке. При обычном медленном нагреве материал насыщается в основном вакансиями, по сравнению с междоузельными атомами, имеющими меньшую энергию образования, которые диффундируют в объем с поверхности (точнее следует

сказать, с поверхности зерен, в том числе и с поверхности образца). При быстром нагреве равновесный диффузионный процесс не может обеспечить насыщение вакансиями. Неизбежно возникает конкурирующий процесс образования вакансий непосредственно в объеме металла, сопровождающийся дополнительной тратой энергии на образование парных дефектов. Энергия образования френкелевского дефекта (междоузельный атом + вакансия) больше, чем появление двух вакансий. По справочным данным, энергия образования вакансии в меди – 1 эВ, а междоузельного атома – 3 эВ. Избыточная энергия, которую несет с собой образование дефектов по Френкелю, обнаруживается по росту теплоемкости твердой фазы вблизи плавления.

Авторы благодарны Российскому научному фонду (грант № 14-22-00273-П) за финансовую поддержку. Авторы благодарны коллегам за участие в экспериментальном исследовании:

Мубояджян С.А., Евдокимов С.А. (ВИАМ); Цыганков П.А., Духопельников Д.В. (МГТУ им. Баумана); Середкин Н.Н., Конюхов С.А. (Институт ядерной физики МИФИ).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kondratyev A.M., Muboyajan S.A., Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., The application of the fast pulse heating method for investigation of carbon-rich side of Zr–C phase diagram under high temperatures.// Journal of Alloys and Compounds, 2015, V. 631. P. 52–59.
2. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. Measurement of ZrC properties up to 5000 K by fast electrical pulse heating method // J. Mater. Res., 2017. V. 32. No. 7. P. 1287- 1294.
3. Jackson H.F., Lee W.E. Chapter 2.13 in the book “Comprehensive Nuclear Materials”.Elsevier Ltd. 2012. V. 2. P. 339.
4. Guillermet AF. Analysis of thermochemical properties and phase stability in the zirconium-carbon system. //Journal of Alloys and Compounds. 1995; 217: 69-89.
5. Савватимский А.И. Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматлит, 2014. 257 с.
6. Savvatimskiy A.I. Carbon at High Temperatures // Springer Ser. in Mater. Sci,. 2015, V. 134. 246 p.
7. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Kondratyev A.M. Capabilities of pulse current heating to study the properties of graphite at elevated pressures and at high temperatures (up to 5000 K) // Carbon. 2016. V. 98. P. 534-536.
8. Gokcen N.A., Chang E.T., Poston T.M., Spencer D.I. Determination of graphite-liquid-vapor triple point by laser heating // High Temp. Sci. 1976. V. 8. P. 81.
9. Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А., Кутейников А.Ф., Костиков В.И. Экспериментальное исследование энтальпии квазимонокристалла графита и стеклоуглерода в интервале температур 300-3800 К. // Теплофизика высоких температур, 1987, Т.25. №6. С. 1120-1125.
10. Лебедев С.В. и Хайкин С.Э. Аномалии электронной эмиссии вольфрама, нагреваемого импульсом тока большой плотности // ЖЭТФ. 1954, том 26. № 6. С. 723-725.
11. Лебедев С.В. Явления, связанные с электронной эмиссией «врывающихся проволок» в стадии плавления // Теплофизика высоких температур. 1970, том 8. № 2. С. 252-259.
12. Френкель Я.И., Введение в теорию металлов. М-Л: Гос. изд-во техн.-теоретич. лит-ры,1950, 383 с.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЖНЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГРАНИЦЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ГАЗОПРОВОДОВ

NEW METHOD OF DETERMINATION OF THE LOWER TEMPERATURE BOUND FOR OPERATION OF POLYETHYLENE GAS PIPELINES

Саввина А.В., Васильев С.В., Федоров Ю.Ю.
Savvina A.V., Vasilyev S.V., Fedorov Y.Y.
Российская Федерация, ФГБУН Институт проблем нефти газа СО РАН,
e-mail: io1982@mail.ru
Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk, Russian Federation,
e-mail: io1982@mail.ru

В современных условиях интенсивного роста потребления в различных отраслях промышленности изделий и элементов конструкций на основе полимерных композитных материалов и технологий, крайне актуальным становится оценка их несущей способности и прогнозирование долговечности в различных условиях эксплуатации. Для условий холодного климата на первый план выдвигается охрупчивание материалов и изделий, обусловленное ужесточением условий эксплуатации (прежде всего низкие температуры) и технологическими факторами (сварные соединения, многослойные армированные изделия и элементы конструкций).

Оценка надежности материала для ПЭ трубопровода базируется на рассмотрении трех ключевых параметров: длительная прочность (*MRS*), стойкость к медленному распространению трещин (*SCG*) и стойкости к быстрому распространению трещин (*RCP*). Что касается ПЭ газопроводов, то учитывая необходимость прокладки трубы в грунте, определяющим является параметр *RCP*. Условия холодного климата и многолетнемерзлого грунта определяют актуальность задачи установления регламентных требований по допустимой нижней эксплуатационной температуре ПЭ газопровода и, соответственно, минимально приемлемой глубине заложения, определяющей существенную долю затрат в общей стоимости сооружения.

Полиэтилен может становиться хрупким при неблагоприятном сочетании таких факторов, как высокие скорости деформации, низкие температуры, возникновение объемных равновесных напряжений, препятствующих развитию одноосной деформации. В трубах в этом случае инициатором хрупкого разрушения может быть внешнее воздействие, например, удар или, что чаще бывает на практике дефекты или плохое качество стыкового сварного шва [1].

Быстрое распространение трещин – *RCP (Rapid Crack Propagation)* – это явление, которое может развиться в трубах на значительном расстоянии со скоростью, близкой скорости звука. С 1975г. проводились интенсивные исследования свойств полиэтиленовых материалов, которые могут влиять на их способность к быстрому распространению трещин. Появилось два основных метода определения стойкости ПЭ труб к этому явлению. Полномасштабное испытание *(Full Scale Test)*, разработанное специалистами *British Gaz*, позволяет определять стойкость трубы к распространению «быстрых трещин» способом, который симулирует реальные условия эксплуатации трубопровода. Маломасштабный метод (*S4*) (отечественный аналог – ГОСТ Р 50838-2009 [2]) позволяет достичь типичного для распространения «быстрой трещины» состояния (*RCP*), при небольшой длине трубного образца и более низком давлении, чем требует для такого же эффекта та же труба при полномасштабном испытании (*Full Scale Test)* [3]. В связи с тем, что существующие в настоящее время экспериментальные методики определения *RCP* признаются чрезмерно дорогими и технически сложными и трудоемкими в реализации, стоит задача разработки и обоснования более простых и оперативных методик. При очевидной актуальности задачи для природно-климатических условий России, сведения о соответствующих отечественных исследованиях и разработках в научной литературе отсутствуют.

Согласно требованиям трубной индустрии, задача сводится к разработке и научному обоснованию оперативного маломасштабного метода испытания модельных образцов трубного материала, изготовленных непосредственно из «тела» трубы, который позволит получать экспериментальную информацию адекватную той, которая определяется при реализации метода *S4* [4], см. рисунок 1.

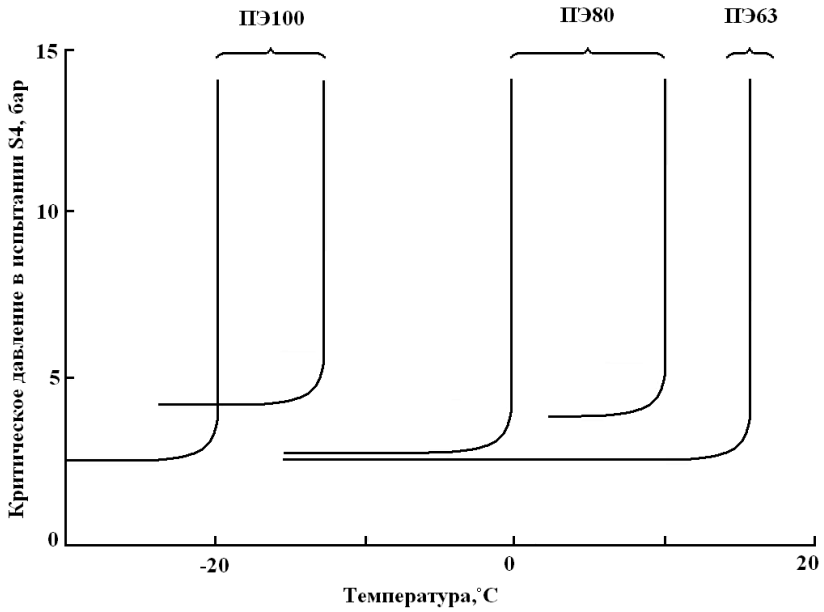


Рис. 1 Зависимость критического давления от температуры, установленная в маломасштабном испытании по определению стойкости к быстрому распространению трещины (S4), для образцов труб из материалов ПЭ63, ПЭ80 и ПЭ100 [3].

Значимость результатов, приведенных на рис.1 заключается:

- в установлении факта существования температурной границы (температуры перехода $T_{хр}$), определяющей возможность распространения быстрой трещины (область $T<T_{хр}$) при внутреннем давлении транспортируемой среды $P>P_{кр}$ ($P_{кр}$ - критическое давление в трубе, ниже которого невозможно поддержание процесса быстрого распространения трещины) и ее торможения (область $T>T_{хр}$) в ПЭ трубе, - признак 1;

- в выявлении процесса формирования так называемых «губ сдвига» на поверхностях разрушения образцов ПЭ труб. Они начинают проявляться при температуре испытаний, несколько меньшей $T_{хр}$ и имеют ограниченную ширину – меньше 0,5мм [5]. При $T\geq T_{хр}$ «губы сдвига» быстро растут приводя к аресту трещину, - признак 2;

- в констатации факта, что природа наблюдаемого при $T= T_{хр}$ хрупко-вязкого перехода неизвестна и отлична от природы перехода, выявляемого в ударных испытаниях образцов трубных марок ПЭ по методу Шарпи ($T_{хр}$, определенная по методу Шарпи лежит, примерно, на 15°С ниже $T_{хр}$, определенной по методу *S4*).

Кроме того, авторы нового метода испытаний, разработанного с целью решения сформулированной выше задачи [5] указывают, что с формированием и развитием «губ среза» наблюдается резкое повышение «послепиковой» энергии, идущей на разрушение, которую рассчитывали используя диаграмму деформирования и разрушения трубного образца с надрезом в разработанном «инвертном» ударном методе испытания. Метод предполагает использование инструментального оснащения (с записью диаграммы процесса) аналогичного методу Шарпи. Отличие от метода Шарпи заключается в том, что удар наносится по надрезанной поверхности образца.

В данной работе была рассмотрена и апробирована следующая методика определения температур, при которых возможно распространение быстрых трещин. Суть методики сводится к испытаниям на растяжение, в

предполагаемом диапазоне температур эксплуатации трубопровода, модельных образцов трубных марок полиэтиленов с хрупкими поверхностными слоями. Главная особенность методики – быстрая трещина инициируется и распространяется из хрупкого поверхностного слоя. Таким образом, методика предполагает использование стандартного метода испытаний – испытания на прочность при растяжении, которое реализуется на стандартном оборудовании – разрывной машине, оснащенной термокриокамерой.

Способ осуществляется следующим образом. Полиэтилен трубной марки ПЭ80 охрупчивают путем его наполнения дисперсными частицами литейного каменноугольного кокса марки КЛ-1, в соотношении 50% или 60% от массы полиолефина по следующей технологии: частицы кокса размерами 10 мкм и гранулы полиолефина смешивают в миксере при температуре 180°С, из полученной смеси, методом экструзии, изготавливается пластина толщиной 2-3 мм. Затем поверхности пластины из испытываемого полиэтилена и полученного охрупченного слоя полиэтилена активируют электронагревательным прибором, например, сварочным аппаратом *FORA FW1500*, то есть нагревают и прижимают друг к другу до плотного прилегания. Прижимающая поверхность, должна быть металлической для обеспечения быстрого теплоотвода и уменьшения степени термического влияния на изделие. При этом необходимая адгезионная прочность соединения, которая исключает отслаивание слоя от поверхности образца, достигается, прежде всего, за счет минимизации проблем, связанных с совместимостью материалов, так как полиолефины относятся к трудносклеиваемым полимерам.

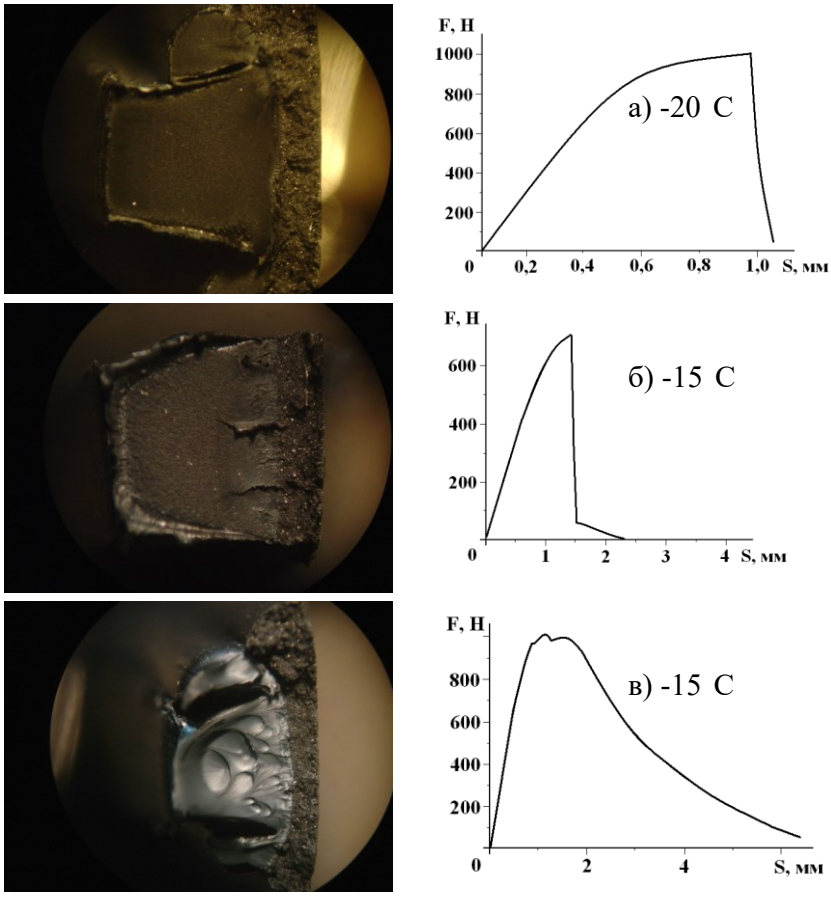


Рис. 2 Диаграммы деформирования и микрофотографии поверхностей разрушения модельных образцов полиэтилена трубной марки ПЭ100 с нанесенным хрупким слоем, при растяжении: а – при -20°С – хрупкое разрушение; б – при -15°С – хрупко-вязкое разрушение; в – при -15°С – вязкое разрушение.

Модельные образцы изготовлены в соответствии с ГОСТ 11262-80 [6], тип 5, из ПЭ труб диаметром 63мм *SDR11*. Общая длина образца 80мм. Продольная ось образца совпадает с осью трубы. Испытательная машина –

универсальная разрывная машина *UTS-20K* с температурной камерой. Температура испытаний: +5°С, 0˚С, -5°С, -10°С, -15°С, -20°С, при скорости движения захватов испытательной машины 50мм/мин.

На рисунке 2 и 3 представлены результаты по оценке допустимой нижней температурной границы эксплуатации трубопровода из материала марки ПЭ100 и ПЭ80.

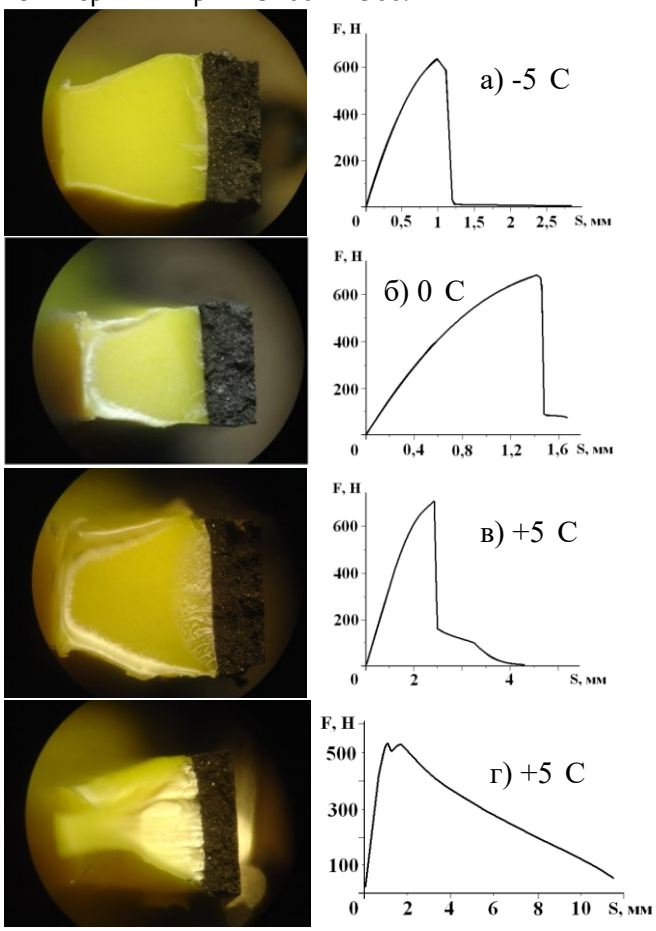


Рис. 3 Диаграммы деформирования и микрофотографии поверхностей разрушения модельных образцов полиэтилена трубной марки ПЭ80 с нанесенным хрупким слоем, при растяжении: а – при -5°С – хрупкое разрушение; б – при 0°С – хрупкое разрушение; в – при +5°С – хрупко-вязкое разрушение; г - при +5°С – вязкое разрушение.

Анализ результатов – фрактографических изображений изломов и диаграмм разрушения модельных образцов, показывает, что предлагаемый метод испытаний способен выявлять температуру перехода -20°С< $T_{хр}$<-15°С и характерные признаки, определяющие температуру перехода $T_{хр}$. Для трубного материала ПЭ80 значение соответствующей температуры перехода составило -5°С< $T_{хр}$<-0°С (Рис. 3).

Результаты проверочных испытаний ПЭ100, по предложенной методике определения температур, при которых возможно распространение быстрых трещин, соответствуют положениям СП 62.13330.2011 Газораспределительные системы [7], согласно которому, эксплуатация газопроводов из полиэтиленовых труб допускается при температуре стенки газопровода выше минус 20°С.

Таким образом, нами предложен упрощенный метод определения допустимых величин нижней температурной границы эксплуатации полиэтиленовых труб, основанный на определении температуры хрупко-вязкого перехода в испытаниях на растяжение образцов с предварительно нанесенным хрупким поверхностным слоем.

Работа выполнена по Госзаданию ФАНО РФ 0377-2016-0004.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гвоздев И.В. Феномен быстрого распространения трещины при опрессовке ПЭ труб большого диаметра // Полимерные трубы. 2004. №4. С. 25-27.
2. ГОСТ Р 50838-2009 Трубы из полиэтилена для газопроводов. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2010. 54 с.
3. Сезонов М. Быстрое распространение трещин в ПЭ трубах // Полимерные трубы. 2007. №4(5). С. 32-35.
4. John Scheirs, Ludwig L. Böhn, Jesse C. Boot and Pat S.Leevers. PE100 resin for pipe applications: Continuing the demelopment into the 21st century/Trends Polymer Science, Vol. 4, December 1996, pp. 408-414.
5. S.J.K. Ritchie, P. Davis and P.S. Leevers. Brittle-tough transition of rapid crack propagation in polyethylene/ Polymer, Vol. 39, Number 25, 1998, pp. 6657-6663.
6. ГОСТ 11262-80 Пластмассы. Метод испытания на растяжение. М. 1986. 16 с.
7. СП 62.13330.2011 Газораспределительные системы. Актуализированная редакция СНиП 42-01-2002. М. 2010. 65 с.

СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ D- И F –ЭЛЕМЕНТОВ
A SPECTRAL ANALYTICAL SYSTEM FOR REGISTRATION OF ELECTRONIC SPECTRA OF HIGH-TEMPERATURE OXIDE AND FLUORIDE MELTS CONTAINING IONS OF D - AND F -ELEMENTS

Самойлова М.А., Пайвин А.С., Вершинин А.О.
Samoylova M.A., Paivin A.S.,Vershinin A.O.
Институт металлургии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

Спектральные методы широко используются для определения структурных единиц расплавов. Самый распространенный на сегодняшний день спектральный метод исследования – это метод электронной спектроскопии поглощения [1]. Применение этого метода к оксидным и фторидным расплавам осложнено по следующим причинам. Во-первых, в качестве оптических окон высокотемпературных кювет используют такие материалы, как кварц и сапфир, которые при прямом контакте с расплавом взаимодействуют с ними. Это приводит к изменению состава исследуемого расплава и разрушению окон оптических кювет. Во-вторых, метод поглощения применяется в основном только для разбавленных растворов, для которых выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера. Концентрированные по ионам d- и f-металлов растворы непрозрачны и недоступны для исследований методом спектроскопии поглощения. Все эти проблемы решаются методом электронной спектроскопии отражения. В этом методе световой пучок падает на поверхность расплава по нормали, отражается от расплава и анализируется спектрометром. Метод позволяет в случае разбавленных по поглощающему хромофору растворах измерять спектральные коэффициенты поглощения, а в случае концентрированных растворов – спектральные коэффициенты отражения. Спектрально аналитический комплекс для регистрации электронных спектров отражения расплавов был изготовлен ООО “СОЛ инструментс” (г. Минск). Комплекс работает в диапазоне 42500–6000 $см^{-1}$ до 1650 К, а в диапазоне 10000–6000 $см^{-1}$ до температур 1400 К. При помощи данного метода[1] было проведено исследование спектральных характеристик боратных и фторидных расплавов разной концентрации, содержащих ионы d- (Fe и Nb) и f-элементов (Er и Tm).

На рис.1.1 представлен электронный спектр отражения FeF_3 в расплавленном фториде натрия. Полосы отражения в области волновых чисел свыше $14 \cdot 10^3$ $см^{-1}$ отнесены к комплексной группировке FeF_6^{3-} симметрии O_h [2]. Стоит отметить, что основной терм иона Fe^{3+} ^6S в полях любой симметрии преобразуется в состояние $^6A_{1g}$ ($^6A_1$) и является единственным в данной мультиплетности, тогда как возбужденное состояние иона относят к

квартетным термам. Поэтому все электронные переходы в комплексной группировке FeF_6^{3-} симметрии O_h запрещены по спину и правилу Лапорта и их интенсивности малы. Исключение составляет полоса отражения $39 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ ($^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$). Эта полоса располагается на низковолновой границе полосы переноса заряда, это приводит к заимствованию её интенсивности. Точное положение полосы переноса заряда для комплекса FeF_6^{3-} во фторидных расплавах не определено. В области волновых чисел $(9\text{-}14) \cdot 10^3$ см$^{-1}$ (рис.1.1.) регистрируется две интенсивные полосы отражения, которые характерны для комплексных группировок FeF_6^{4-}. Известно, что четырехкоординированные группировки Fe^{2+} имеют полосы поглощения ниже $9 \cdot 10^3$ см$^{-1}$ [3-4]. В октаэдрическом поле основное состояние иона Fe^{2+} - $^5T_{2g}$ и имеется единственное возбужденное состояние той же мультиплетности ^5E_g. Из рис.1.1. видно, что ^5E_g –состояние подвергается искажению Яна-Тейллера, что приводит к расщеплению этого состояния на $^5A_{1g}$ и $^5B_{1g}$ и понижению симметрии комплекса FeF_6^{4-} с O_h до D_{4h}. Необходимо отметить, что это расщепление не может быть связано со спин-орбитальным эффектом, так как его величина ~100 см$^{-1}$. На рис. 1.2 приведен электронный спектр поглощения разбавленного раствора FeF_3 в расплаве BeF_2. Как видно из рисунка, на спектрограмме 2 выделяется широкая неразрешенная полоса, вызванная двумя электронными переходами $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ и $^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ и более узкие интенсивные полосы выше $20 \cdot 10^3$ см$^{-1}$. Видно, что многие полосы отражения, отнесенные в расплаве NaF-10 FeF_3 к октаэдрическим группировкам FeF_6^{3-} расщепляются. Наблюдаемая интенсивность электронных переходов в расплаве BeF_2- FeF_3 не характерна для групп симметрии с центром инверсии. Поле катионов бериллия окружающее группировки FeF_6^{3-}, приводят к несимметричным смещениям лигандов фтора. Это означает, что d-d переходы получают примесь d-p переходов и такие переходы становятся разрешенными.

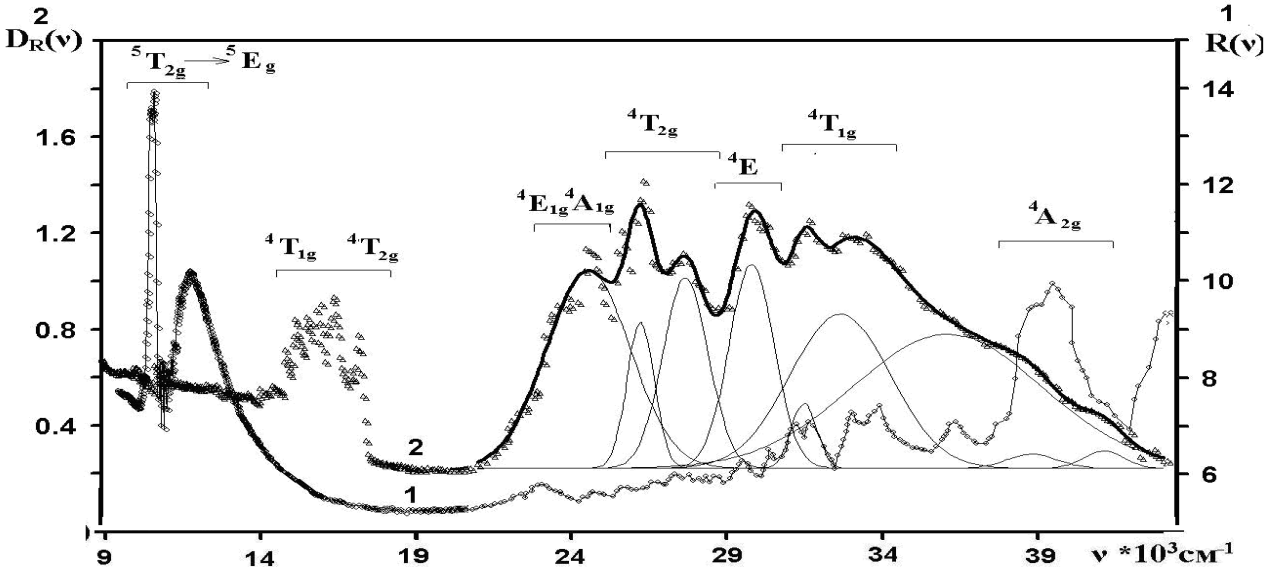


Рис. 1.1 Электронные спектры отражения расплавленной системы NaF-FeF_3(10%), T=1300K, атмосфера гелий; 2.Электронные спектры поглощения расплавленной системы BeF_2-FeF_3 [FeF_3]=5,1· 10^{-3} мол.дол., T=1000K.

Электронные спектры поглощения растворов Nb_2O_5 во фторидных расплавах и фторидных расплавах показаны на рис 2. Из рис.2. видно, что на высокочастотном участке спектра ($30\text{-}42 * 10^3$см$^{-1}$) регистрируется сложная по структуре полоса, которая может быть разложена на две гауссовские полосы поглощения с максимумами 35283 и 39648см$^{-1}$. Электронные спектры поглощения соединений ниобия (V) могут быть проанализированы только как энергетические переходы с переносом заряда, т.е. $3p^x \rightarrow 4d^1 3p^{x-1}$. На рис.2 основные полосы оксофторидных комплексов ниобия (V) формируются за счет электронных переходов с 3pπ молекулярной обитали (МО), связанных с атомами кислорода, на МО, образованные в основном d-атомными орбиталями ионов ниобия (V) в ниобильной группе $NbO_2F_4^{3-}$.

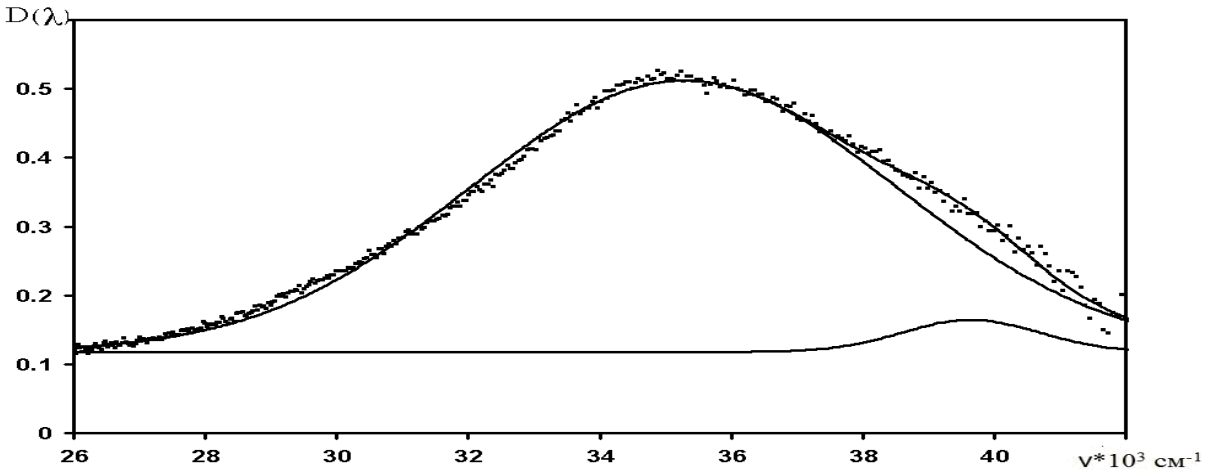


*Рис. 2 Электронные спектры поглощения расплавленной системы LiF-CaF_2-Nb_2O_5, [Nb_2O_5]=5,3*10^{-4} мол.дол., T=890K.*

Растворение Nb_2O_5 во фторидных расплавах связано с взаимным обменом лигандами между катионами среды, что приводит к образованию разнолигандных комплексов $NbO_2F_4^{3-}$ и $Ca_2OF_6^{4-}$. Существование комплекса $Ca_2OF_6^{4-}$ во фторидногалогенидных расплавах было установлено в работе [5]. Таким образом, растворение Nb_2O_5 (разбавленные растворы) во фторидногалогенидных расплавах можно представить в виде реакции:

$Nb_2O_5+2Ca_2+14F^- \rightarrow 2NbO_2F_4^{3-}+Ca_2OF_6^4$

Натриевоборатные расплавы, содержащие ионы Er(III) и Tm(III) являются основой для синтеза специальных стекол, флюсов и других функциональных материалов. Физико-химические свойства этих расплавов зависят от межчастичных взаимодействий, которые формируют структурные единицы расплавов. В настоящей работе для примера иллюстрирующего возможности метода электронной спектроскопии реализуемом на спектрально аналитическом комплексе исследовании координационной структуры f-элементов в расплавленных смесях $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln=Tm и Er) по методике, описанной в работе [1] взяты ионы тулия и эрбия.

Электронный спектр расплавленной оксидной системы $Na_2O-B_2O_3$, содержащей ион Er(III), показан на рис.3. Выделяются узкие полосы внутри конфигурационных f-f переходов ионов Er(III) с основного состояния $^4I_{15/2}$ на уровни возбужденных состояний. В ближней УФ-области присутствуют широкие интенсивные полосы электронных переходов матрицы расплава $O2p_\pi \rightarrow 3s$. [6-7]

Хорошо известно, что с увеличением концентрации оксида натрия в натриевоборатных расплавах последовательно образуются кольцевые группировки: триборатные, тетраборатные, диборатные [6]. В расплавах $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Er_2O_3$ этот процесс прерывается в окрестностях 26 и 35 мол. % Na_2O (рис.4). Первый минимум при 26 мол. % Na_2O связан с изменением структуры как среднего, так и ближнего порядка. Наиболее вероятным процессом становится распад тетраборатных групп. При этом его полиэдры BO_4^- трансформируется в группировки $BØ_2O^-$, которые затем, возможно, входят в состав кольцевых метаборатных групп, которые обнаружены в этих расплавах [7].

Хорошо известно, что редкоземельные ионы имеют частично заполненную 4f оболочку, экранированную заполненными $5s^2$ и $5p^6$ оболочками. Экранирующее влияние наружных оболочек приводит к слабому взаимодействию внутриконфигурационных переходов с борокислородной сеткой расплавов. Вследствие этого сдвиги f-f переходов при изменении состава расплава незначительны. Следует отметить, что f-f переходы запрещены по правилу Лапорта (переходы с одинаковой четностью и между состояниями с разной мультиплетностью). Тем не менее на спектрограммах наблюдаются интенсивные полосы поглощения, наиболее значительные из них - гиперчувствительные: $^4G_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$ и $^2H_{11/2} \leftarrow {}^4I_{15/2}$ (рис. 1). Основные причины нарушений

правил отбора в расплавах: высокотемпературные флуктуации зарядовой плотности, сильныйангармонизм колебаний, асимметрия комплексов Er(III). Асимметрия комплексов связана с тем, что оксидные лиганды входят в состав разных фрагментов сетки расплава: B^{IV}-O-B^{IV}, B^{IV}-O-B^{III} и $BØ_2O^-$. Для ионов Er(III) с нечетным числом электронов (f^{11}) количество подуровней мультиплета различно для кубического и некубического окружения. Выделить необходимое количество линий в спектре Er(III) невозможно из-за сильного фононного вклада в контуры полос поглощения.

Наиболее чувствительными к окружению являются интенсивности гиперчувствительных переходов. Это позволяет использовать их для корреляционных оценок положения ионов Er(III) в расплавах. Ранее было установлено, что изменение гиперчувствительных переходов, обусловленных изменением координационных чисел, происходит в ограниченном концентрационном интервале в пределах 0-10 мол.% Na_2O. Эти изменения демонстрируют изовалентный изоморфизм ионов РЗЭ. Замена одного иона другим ионом РЗЭ приводит к образованию группировок одного типа: ReO_6 и ReO_8 (Re = Pr, Nd, Eu)[6]. Из рис.5 следует, что в интервале от 0 до 12 мол. % Na_2O изменяется интенсивность переходов $^4G_{11/2} \leftarrow\!\!- {}^4I_{15/2}$ и $^2H_{11/2} \leftarrow\!\!- {}^4I_{15/2}$, что почти полностью совпадает с изменениями гиперчувствительных переходов легких РЗЭ.

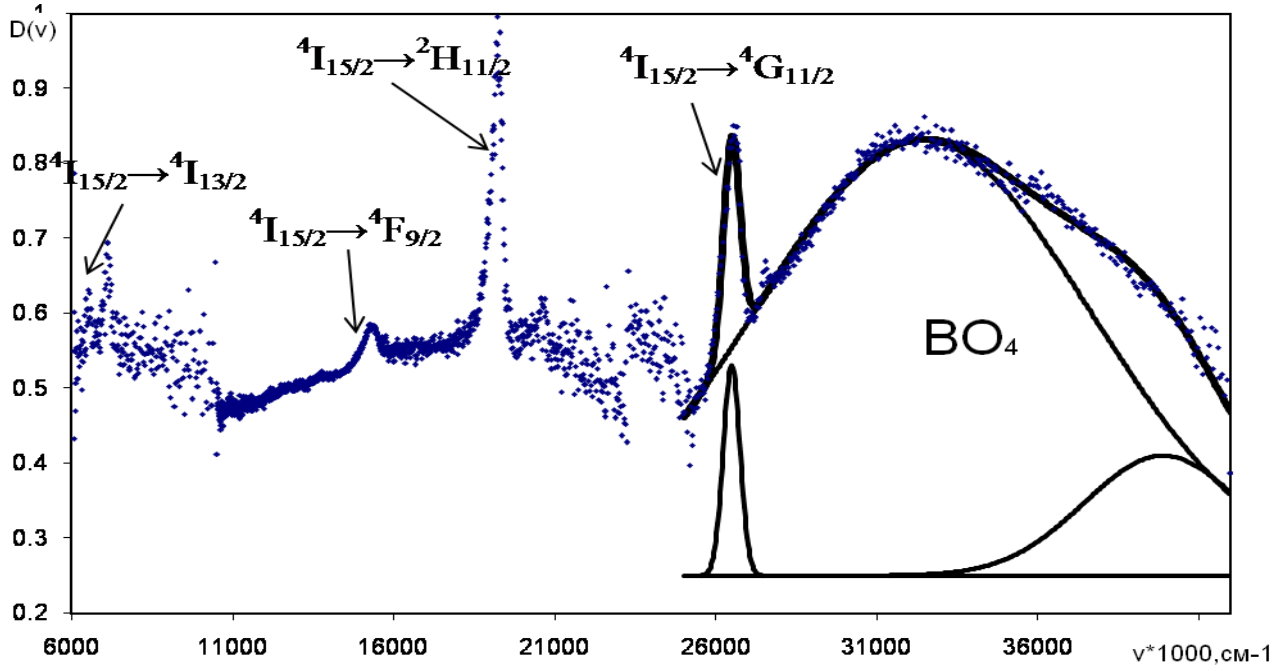


Рис. 3 Электронный спектр расплавленой системы 27%Na_2O–72%B_2O_3-Er_2O_3 при температуре 1150 K.

Электронный спектр расплава Na_2O – B_2O_3, активированный ионом Tm(III), показан на рисунке 4. Выделяются узкие полосы внутри конфигурационных f-f переходов ионов Tm(III) с основного состояния $^3H_6$ на уровни возбужденных состояний. Так же как и в эрбийсодержащих натриевоборатных расплавах в ближиейУФ-области спектров тулийсодержащих натриевоборатных расплавов присутствуют широкие интенсивные полосы электронных переходов матрицы расплава $O2p_\pi \rightarrow 3s$.

Гиперчувствительный переход тулия $^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ под действием внешнего окружения подвергается расщеплению на две компоненты. Расщепление полосы $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{3,2}$ находящейся в области 12 тыс. $см^{-1}$ указывает на несимметричное окружение иона лантаноида боратными структурами в расплаве. По характеру расщепления можно сказать, что поведение ионов тулия в натриевоборатном расплаве подобно ионам эрбия.

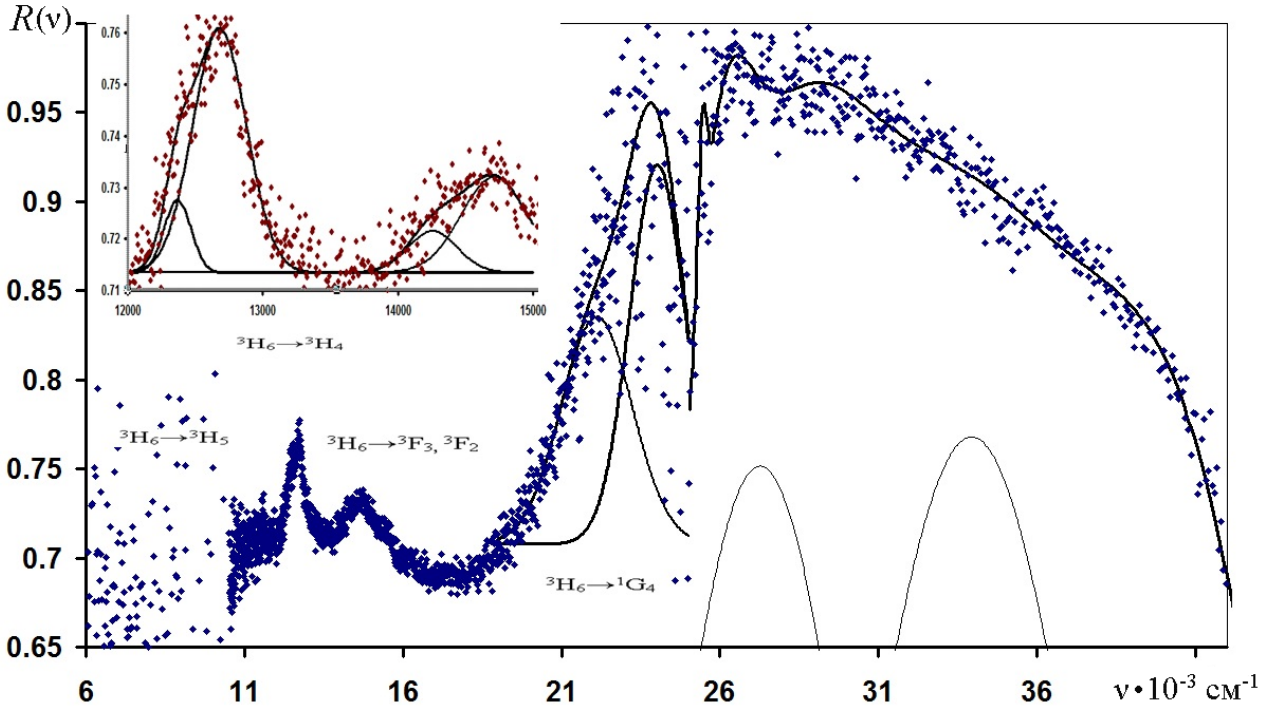


Рис. 4 Электронный спектр расплавленой системы 22%Na_2O–77%B_2O_3-Tm_2O_3 при температуре 1150 К.

Рассмотрев приведенные примеры регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов оксидной и фторидной природы можно утверждать, что представленный метод позволяет получать спектральные характеристики химически агрессивных расплавленных систем, а из полученных данных обоснованно судить о координационных состоянии d- и f- элементов, химических реакциях происходящих в расплаве, и структурных группировках образующихся в высокотемпературных оксидных и фторидных расплавах. Необходимо отметить, что представленный метод электронной спектроскопии относится к методам напрямую позволяющим исследовать структурные и физико-химические свойства сложных в изучении расплавленных систем имеющих большое прикладное значение.

Работа выполнена в ИМЕТ УрО РАН по госбюджетной тематике № 0396-2015-0077 и проекту УрО РАН 18-10-3-28.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Хохряков А.А.,. Пайвин А.С, Норицын С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // Расплавы. 2014.Т 1. С. 62 – 70.
2. Э.Ливер Электронная спектроскопия неорганических соединений. Т.2. М.: Мир. 1987. 443с.
3. Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах М.:Наука, 1976.- 267с.
4. О.Н. Бокше, С.В. Грум-Гржимайло Исследование оптических спектров кристаллов с ионами группы железа при комнатной и низких температурах М.:Наука, 1972. 99с.
5. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И. Электронные спектры оксофторидных комплексов ванадия (V, IV, III) в галогенидных расплавах// Расплавы. 2013. № 2. С. 35-41.
6. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А. Электронные спектры и строение расплавленных смесей xNa_2O-Re_2O_3-(100 - x)B_2O_3 (Re = Pr, Nd)// Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 2. С. 97-107.
7. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А. Электронные спектры расплавленных смесей xNa_2O-(100 - x)B_2O_3 и xNa_2O-(100 - x)B_2O_3-Re_2O_3 (Re = Sm, Eu) // Расплавы. 2017. № 6. С. 538-549.

ЛЁГКИЕ ЦИСТЕРНЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ
LIGHT CLOCKS FOR STORAGE OF LIQUIDS AND LOOSE MATERIALS

Сафронов А.В.
Safronov A.V.
Россия, ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет», Мытищинский филиал, shyrik98@inbox.ru

Цель работы заключается в разработке проекта перспективной лёгкой цистерны для хранения жидкостей и сыпучих материалов. Исследование актуально в связи с увеличением грузопотока жидкого углеводородного топлива. Другой областью применения полученных результатов является авиационная и космическая техника, требующая создания лёгких и прочных конструкций. Ещё одна область применения находится в создании силовых корпусов новых подводных аппаратов. Наконец, перевозка и хранение сыпучих материалов и веществ, таких как цемент, мука, зерно, песок и т.д., тоже требуют иметь лёгкие и прочные ёмкости.

Работа началась с выяснения оптимальных или рациональных форм бассейнов с целью экономии средств Заказчика при работе с Подрядчиком, а также с обоснования актуальности Технического задания в строительстве. Но очень скоро исследование стало междисциплинарным [1-6].

В настоящее время традиционной цистерной является цилиндрическая конструкция, потому что она наиболее технологична. Является ли такая конструкция оптимальной или рациональной по массе, особенно важной для транспортных средств? Для иллюстрации был исследован пример оптимальной по массе цилиндрической ёмкости. Пусть, например, требуется создать цилиндрическую ёмкость для перевозки жидкости или сыпучего материала объёмом 1000 м^3. Это вполне реальный модельный пример, если говорить о перевозке жидкого углеводородного топлива или зерна морским транспортом. Объём цилиндрической цистерны равен $V_{\text{ц}} = \pi r^2 h = 1000$ м^3. Следовательно, высота цилиндра, или длина консрукции при горизонтальном её расположении, равна $h = \frac{V_{\text{ц}}}{\pi r^2}$. Подставляем выражение для высоты в формулу для площади полной поверхности цилиндра, включающей боковую поверхность и два круглых основания, и получаем целевую функцию для поиска её минимального значения $S_{\text{ц}}(r) = 2\pi rh + 2\pi r^2 = \frac{2\pi r V_{\text{ц}}}{\pi r^2} + 2\pi r^2 = \frac{2V_{\text{ц}}}{r} + 2\pi r^2$. Определяем производную полученной целевой функции $\frac{dS_{\text{ц}}(r)}{dr} = \frac{-2V_{\text{ц}}}{r^2} + 4\pi r = \frac{-2V_{\text{ц}} + 4\pi r^3}{r^2}$. Применяем необходимое условие экстремума функции одной переменной $\frac{dS_{\text{ц}}(r)}{dr} = 0$. Получаем уравнение для нахождения точки, подозрительной на экстремум, $-2V_{\text{ц}} + 4\pi r^3 = 0$. Из этого уравнения определяем радиус цистерны $r = \sqrt[3]{\frac{V_{\text{ц}}}{2\pi}} = \sqrt[3]{\frac{1000}{2\pi}} \approx \sqrt[3]{159{,}155} \approx 5{,}419$ м. Найденное значение радиуса цистерны является точкой локального минимума, потому что при переходе через неё производная функция $\frac{dS_{\text{ц}}(r)}{dr}$ изменяет знак с минуса на плюс. При таком радиусе цилиндрической цистерны площадь полной поверхности консрукции будет равна $S_{\text{ц}} = \frac{2V_{\text{ц}}}{r} + 2\pi r^2 \approx \frac{2 \cdot 1000}{5{,}419} + 2\pi \cdot 5{,}419^2 \approx 369{,}072 + 184{,}509 \approx 553{,}581$ м^2. Высота цилиндра, или длина горизонтальной цилиндрической цистерны, будет равна $h = \frac{V_{\text{ц}}}{\pi r^2} = \frac{1000}{\pi \cdot 5{,}419^2} \approx 10{,}840$ м. Длина самой лёгкой цилиндрической цистерны получилась равной диаметру конструкции $D = 2r = 2\sqrt[3]{\frac{V_{\text{ц}}}{2\pi}} \approx 10{,}838$ м. На практике применение такой конструкции ограничено. Если для морского транспорта такое соотношение размеров допустимо, то для автомобильного не может быть применено, потому что проезжая часть окажется перекрытой. Автомобильные цилиндрические цистерны имеют большое удлинение, поэтому далеки от самых лёгких конструкций.

Противоречие между минимальной массой и нерациональными габаритными размерами цилиндрической цистерны можно устранить только переходом к другим формам конструкций, более сложным, менее технологичным, более дорогим в изготовлении, но зато окупающимся в перспективе.

Сначала рассмотрим пример открытой ёмкости в виде сферического сегмета радиуса r высотой h. Объём сферического сегмента равен $V_{cc} = \frac{\pi h^2(3r-h)}{3} = \frac{3\pi r h^2 - \pi h^3}{3}$, а площадь поверхности $S_{cc} = 2\pi r h$. Рассмотрим отношение объёма открытой ёмкости в виде сферического сегмета к площади её поверхности как функцию от высоты сферического сегмента $f(h) = \frac{V_{cc}}{S_{cc}} = \frac{\pi h^2(3r-h)}{3 \cdot 2\pi r h} = \frac{h(3r-h)}{6r} = \frac{3rh-h^2}{6r}$. Определяем производную этой функции по высоте сферического сегмента $\frac{df(h)}{dh} = \frac{3r-2h}{6r}$. Применяем необходимое условие экстремума функции одной переменной $\frac{df(h)}{dh} = 0$. Получаем уравнение для нахождения точки, подозрительной на экстремум, $3r - 2h = 0$. Из этого уравнения находим критическую точку $h = \frac{3r}{2}$. Это точка локального максимума, так как при переходе через неё функция $f(h)$ изменяет свой знак с плюса на минус. Получилось, что максимальный объём сферического сегмента при минимальной его площади будет достигнут, если отсечь от сферы «шапочку» высотой, равной половине радиуса сферы. Сферические аквариумы для рыбок выполняют именно такой формы для максимизации объёма наливаемой в них воды. При этом объём сферического сегмета равен $V_{cc} = \frac{\pi h^2(3r-h)}{3} = \frac{\pi\left(\frac{3r}{2}\right)^2\left(3r-\frac{3r}{2}\right)}{3} = \frac{\pi\left(\frac{3r}{2}\right)^2\frac{3r}{2}}{3} = \frac{\pi\left(\frac{3r}{2}\right)^3}{3} = \frac{9\pi r^3}{8} \approx 3{,}534r^3$, а площадь его поверхности равна $S_{cc} = 2\pi r h = 2\pi r \frac{3r}{2} = 3\pi r^2 \approx 9{,}425r^2$.

Полученных предварительных данных достаточно, чтобы исследовать новую конструкцию цистерны. Цистерна должна быть закрытой, поэтому достаточно соединить два сферических сегмета друг с другом по окружностям открытых частей. Получится закрытая ёмкость с удвоенным бъёмом и с удвоенной площадью поверхности по сравнению с единичным сферическим сегментом, то есть с объёмом $V = \frac{2\pi h^2(3r-h)}{3} \approx 7{,}068r^3$ и площадью поверхности $S = 2 \cdot 2\pi r h \approx 18{,}850r^2$.

Для сравнительного анализа новой конструкции цистерны с традиционной цилиндрической формой возвращаемся к конкретному модельному примеру с объёмом ёмкости $V = 1000$ м^3. Тогда радиусы двух состыкованных сферических сегментов должны быть одинаковыми и равными $r \approx \sqrt[3]{\frac{V}{7{,}068}} \approx \sqrt[3]{\frac{1000}{7{,}068}} \approx \sqrt[3]{141{,}483} \approx 5{,}211$ м. При этом площадь поверхности цисцерны, то есть масса конструкции, будет минимальной и равной $S \approx 2 \cdot 9{,}425r^2 \approx 2 \cdot 9{,}425 \cdot 5{,}211^2 \approx 511{,}863$ м^2.

После аналитического и численного изучения традиционной цилиндрической цистерны и новой конструкции в виде двух состыкованных сферических сегметов был проведён сравнительный анализ полученных результатов. Для иллюстрации соотношение габаритных размеров традиционной и новой конструкций представлено на рис.1.

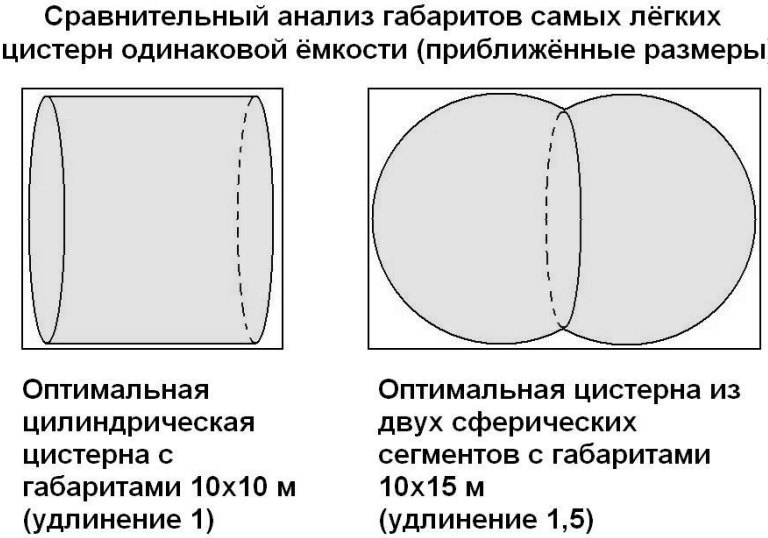


Рис.1 Соотношение габаритных размеров традиционной и новой цистерн.

Выводы.

1. Объёмы обеих цистерн одинаковые. В модельном расчётном примере они были приняты равными $V = 1000\ \text{м}^3$.

2. Площадь поверхности, то есть масса конструкции в виде двух состыкованных сферических сегметов для рассмотренного конкретного объёма оказалась меньше площади традиционной цилиндрической системы на $\frac{553{,}581\ \text{м}^2 - 511{,}863\ \text{м}^2}{553{,}581\ \text{м}^2} \cdot 100\% \approx 7{,}536\%$.

3. В абсолютном сравнении для рассмотренного объёма 1000 м^3 экономия листового материала составит $553{,}581\ \text{м}^2 - 511{,}863\ \text{м}^2 = 41{,}718\ \text{м}^2$.

4. При толщине стального листа 2 мм экономия объёма стали равна $41{,}718\ \text{м}^2 \cdot 0{,}002\ \text{м} = 0{,}083\ \text{м}^3$, то есть $647{,}4$ кг при плотности стали $7800\ \text{кг}/\text{м}^3$. Цистерна становится легче более чем на 600 кг и более чем на 7,5%.

5. Два состыкованных сферических сегмента позволяют создать рациональную конструкцию с увеличенным удлинением для улучшения транспортабельности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сафронов А.В. Экономическая роль технического задания в строительстве / Сборник трудов конференции "Строительство - формирование среды жизнедеятельности". XX Международная межвузовская научно-практическая конференция студентов, магистров, аспирантов и молодых учёных. - Москва, Московский государственный строительный университет, 26-28 апреля 2017 г. – С.753-755. – Электронный ресурс: http://mgsu.ru/resources/izdatelskaya-deyatelnost/izdaniya/izdaniya-otkr-dostupa/2017/StFJD2017.pdf
2. *Сафронов А.В. Экономическое обоснование технического задания в строительстве / XI Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах». – Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 23-27 октября 2017. – Секция «Экономика и управление». – Диплом «За лучший секционный доклад». – Электронный ресурс:* http://ysc.spbstu.ru/forum2017/
3. Сафронов А.В. Экономическое обоснование технического задания в строительстве / Машиноведение и инновации. 29-я конференция молодых учёных и студентов (МИКМУС-2017). Труды конференции. - Москва, Институт Машиноведения им. А.А.Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН), Отделение энергетики, машиностроения, механики и процессов управления, 6-8 декабря 2017 г. - ISBN 978-5-44-65-1752-7. - С.242-244. – Электронный ресурс: http://mikmus.ru/opendocs/MIKMUS-2017/Pr_17_v_002.pdf

4. Сафронов А.В. Сочетание дополнительного образования школьников с учебным планом и научной работой студентов / Материалы 28-й Международной конференции "Современные технологии в образовании" - Троицк-Москва, 27 июня 2017. - ISBN 978-5-9907219-4-4. С-399-401.
5. Сафронов А.В. Математика технического задания для новых строительных объектов / XXI Международная научная конференция "Строительство - формирование среды жизнедеятельности 2018", - НИУ МГСУ, Конкурс "Молодёжные инновации 2018", апрель 2018.
6. Сафронов А.В. Междисциплинарные связи при обучении информатике в строительстве / Материалы 29-й Международной конференции "Современные технологии в образовании" -Троицк-Москва, 26 июня 2017. - С.137-139. – Электронный ресурс: http://ito2018.bytic.ru/materials

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ ЧАСТИЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
NANOPARTICLE TRACKING ANALYSIS FOR STUDY SUBMICRON BIOLOGICAL OBJECTS

Седенков П.Н. [1], Курьяков В.Н. [2], Сафонов А.В. [3]
Sedenkov P.N., Kuryakov V.N., Safonov A.V.
[1] Россия, Московский государственный педагогический университет, Институт биологии и химии, студент 3-го курса
[2] Россия, Институт проблем нефти и газа РАН
[3] Россия, Институт физической химии и электрохимии РАН, pavel.sedenkov@yandex.ru

Метод анализа траекторий наночастиц позволяет наблюдать в обычный оптический микроскоп за движением субмикронных объектов и наночастиц за счет использования оптической схемы ультрамикроскопа. В методе ультрамикроскопии в поле зрения видны не сами частицы, а небольшие светлые пятна - это рассеянный на объектах свет лазерного излучения, поэтому ограничений, связанных с дифракционным пределом здесь нет. Нано- и субмикронные частицы в жидкости совершают броуновское движение. Из анализа броуновского движения таких объектов можно оценить их гидродинамический радиус, использую формулу Эйнштейна-Стокса. Некоторые субмикронные биологические объекты обладают способностью совершать направленное движение и, тем самым, принципиально отличаются от других субмикронных объектов, не обладающих способностью двигаться самостоятельно. Метод NTA позволяет дифференцировать такие частицы от объектов, совершающих только броуновское движение и охарактеризовать их такими параметрами, как средняя скорость, траектория движения и концентрация.

В работе представлена разработанная авторами лабораторная установка, позволяющая проводить измерения методом NTA. Также представлены результаты измерения размеров эталонных образцов наночастиц, измеренных и другими экспериментальными методами. Для нескольких образцов биологических объектов, обладающих способностью двигаться в жидкости, получены такие параметры, как средняя скорость движения и концентрация.

ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

EVALUATION OF THE DYNAMICS OF MODIFIED POLYETHYLENE FILM'S SURFACE HYDRATION BY ATOMIC-FORCE MICROSCOPY

Семенова В.А., Кочеткова А.С.
Semenova V.A., Kochetkova A.S.
Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), semenovaleria@mail.ru

Полимерные пленочные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Так, в электронной промышленности полимеры используют не только в качестве изолирующих и/или защитных покрытий, а, благодаря способности удерживать электрический заряд, их применяют также в качестве тонкопленочных электретов – материалов, способных создавать вокруг себя квазипостоянное электрическое поле [1].

Однако «чистые» полимерные материалы обладают далеко не лучшими эксплуатационными характеристиками, поэтому с целью регулирования их функциональных свойств (паро- и газопроницаемости, термоокислительной стойкости, электретных характеристик) исходный полимер подвергают поверхностной или объемной модификации [2, 3].

Известно, что формирование на поверхности полимерного материала методом молекулярного наслаивания (МН) [4] наноразмерных титан- или фосфороксидных структур, которые выступают в роли энергетических ловушек и способны значительно усилить поляризационные эффекты в диэлектриках, приводит к появлению у полимера длительно (до нескольких лет) сохраняемых электретных свойств и способность сохранять на поверхности стабильную плотность зарядов, равную 10^{-4} – 10^{-3} Кл/м^2 [3, 5, 6]. Однако, воздействие факторов окружающей среды, особенно сорбции паров воды из атмосферы, приводит к утрате композитом электретных свойств вследствие образования каналов стекания поверхностного заряда. Поэтому контроль степени гидратации поверхности полимерных электретных материалов является актуальной задачей.

Основными преимуществами атомно-силовой микроскопии (АСМ) перед другими методами исследования поверхности являются как реальность визуализации структур на атомно-молекулярном уровне, так и возможность проведения неразрушающего контроля изменений в структуре, размерах и свойствах модифицированных твердотельных материалов без создания специальных условий (высокого вакуума, напыления проводящего покрытия и т.п.).

В данной работе на примере поверхностно модифицированного полиэтилена высокого давления (ПЭВД) показана возможность использования АСМ для контроля степени гидратации поверхности композитных пленок.

Синтез фосфороксидных (-P-O-) структур на поверхности полиэтилена осуществляли по технологии МН при температуре 60°С путем однократной обработки парами $POCl_3$ с последующим парофазным гидролизом полученных структур и удалением избытка реагента и газообразных продуктов реакции.

Наиболее распространенным способом придания водоотталкивающих свойств различным материалам является гидрофобизация поверхности органическими или кремнийорганическими соединениями [7]. Поэтому для оценки возможности снижения сорбционной активности фосфороксидных групп, ухудшающей электретные характеристики материала, и придания поверхности пленочного электрета гидрофобных свойств, после завершения синтеза фосфороксидных структур материал в тех же условиях обрабатывали парами $Si(CH_3)_2Cl_2$ с последующим газофазным гидролизом.

С целью изучить скорость гидратации поверхности, модифицированные образцы полимерных пленок были помещены в эксикаторы с различным содержанием паров воды (с относительной влажностью воздуха 50% и 85%). Для контроля степени обводненности, поверхность всех образцов полимерных пленок

исследовали методами АСМ через равные промежутки времени с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия). Измерения проводили в полуконтактном режиме АСМ с использованием кремниевых кантилеверов с радиусом кривизны острия зонда ~ 10 нм.

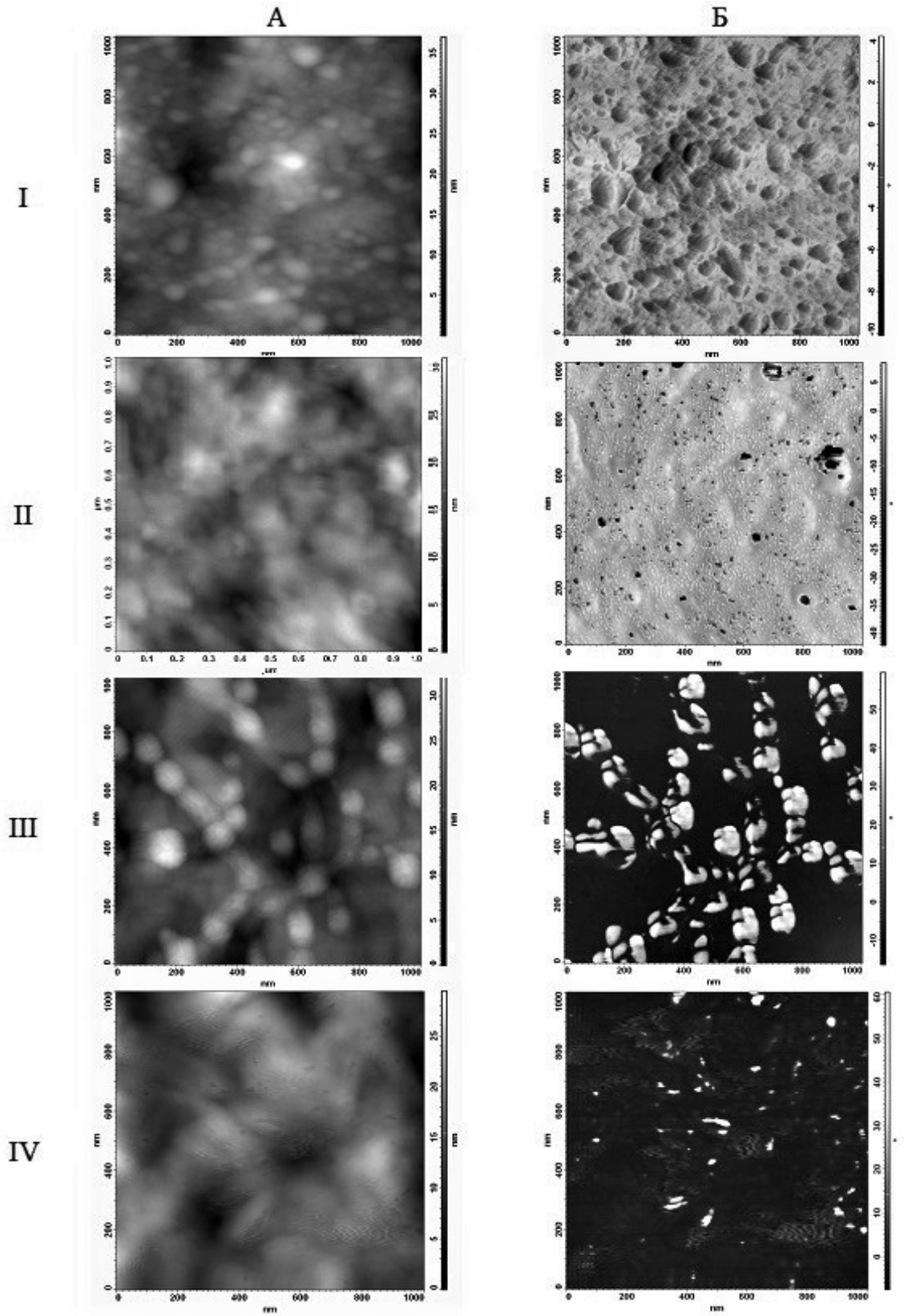
Согласно результатам АСМ-исследований (рис. 1), полное перекрывание поверхности пленки ПЭВД с -P-O группами слоем сорбированной воды при нахождении в среде с постоянной относительной влажностью воздуха 50% происходит по истечении 850 часов, т.к. на полученных АСМ-изображениях поверхности материала становится невозможным различить структуру полимерной матрицы, а сканирование в режиме фазового контраста показывает однородность адгезионных свойств поверхности, причиной чего может служить плотный слой сорбированной воды, препятствующий контакту между зондом микроскопа и поверхностью полимера. При этом процесс полной гидратации поверхности полимерной пленки, содержащей двойную систему наноструктур, при тех же условиях занимает почти в 2 раза больше времени (~ 1500 часов).

При нахождении модифицированных пленок ПЭВД в среде с повышенным содержанием паров воды (относительная влажность воздуха 85%) начало гидратации поверхности образцов, модифицированных как фосфороксидными, так и фосфор-кремнийорганическими структурами, наблюдается по истечении примерно 330 часов. Так, на АСМ-изображениях фазового контраста образца ПЭВД с -P-O структурами (рис. 2, I Б) наблюдается увеличение площади участков поверхности, имеющих отличные от полимера адгезионные характеристики, в качестве которых могут выступать сливающиеся друг с другом островки воды, сорбированной фосфор-оксидными группами, а на АСМ-изображениях поверхности пленки ПЭВД, модифици-рованной $POCl_3$ и $Si(CH_3)_2Cl_2$, наблюдается появление структур округлой формы диаметром 50 – 80 нм и выступающих над поверхностью на 10 – 15 нм (рис. 2, II Б).

Несмотря на неполную защиту поверхности модифицированного полимера от сорбции паров воды, кремнийорганические группы все же снижают активность дальнейшей гидратации поверхности в условиях 85% относительной влажности воздуха. Так, по данным АСМ-исследований, полное обводнение поверхности образца ПЭВД с -P-O структурами наступает по истечении ~ 500 часов, тогда как в случае пленки ПЭВД с -P-O-Si-R группами этот процесс занимает почти в 3 раза больше времени (~ 1350 часов). Так, о полном перекрывании поверхности модифицированных ПЭВД пленок слоем сорбированной воды можно судить как по выравниванию адгезионных характеристик по всему участку сканируемой поверхности (рис.2, III Б и рис. 2, IV Б), так и по невозможности различить структуру полиэтилена.

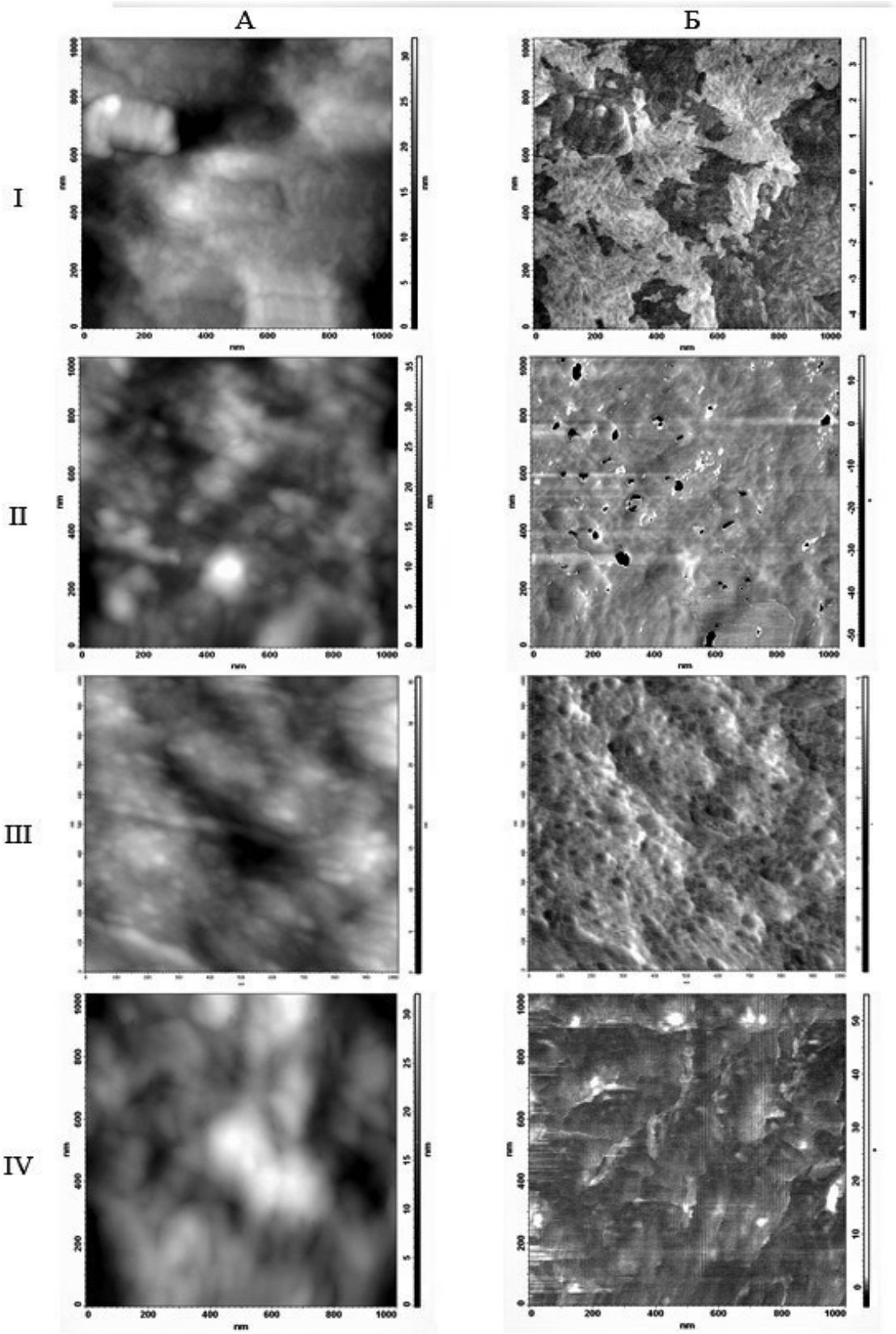
Таким образом, в работе показано, что метод атомно-силовой микроскопии позволяет осуществлять инструментальный контроль гидратации поверхности (и, соответственно, сохранности необходимых функциональных свойств) модифици-рованных полимеров в условиях эксплуатации в средах, содержащих пары воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект 16.1798.2017/4.6)



Степень гидратации поверхности: I, III – начало сорбции, II, IV – образование сплошного слоя адсорбированной воды

Рис. 1 АСМ-изображения поверхности образцов ПЭВД с -P-O- (I, II) и -P-O-Si-R (III, IV) группами, находившихся в среде с относительной влажностью воздуха 50 %.



Степень гидратации поверхности: I, III – начало сорбции, II, IV – образование сплошного слоя адсорбированной воды

Рис. 2 АСМ-изображения поверхности образцов ПЭВД с -P-O- (I, II) и -P-O-Si-R (III, IV) группами, находившихся в среде с относительной влажностью воздуха 85 %.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Рычков, Д.А. Стаблизация заряда полимерных электретов / Д.А. Рычков, А.Е. Кузнецов, А.А. Рычков. - СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. - 159 с.
2. Сажин, Б.И. Электрические свойства полимеров. / Б.И. Сажин, А.М. Лобанов, О.С. Романовская. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
3. Рычков, А.А. Стабильность электретного заряда в пленках и волокнитах полиэтилена, модифицированных парами трихлорида фосфора / А.А. Рычков, Д.А. Рычков, С.А. Трифонов // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. - 2007. - Т.8, № 38. - С. 89 - 97.
4. Малыгин А.А. Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения.// Журн. прикл. химии.- 1996. - Т. 69, № 10.- С.1585-1593.
5. Рычков, А.А. Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхностью / А.А.Рычков, Д.А.Рычков, С.А.Трифонов// Известия РГПУ им. А.И. Герцена. - 2004. - Т.4, №8. – С. 122 – 134.
6. Влияние химического модифицирования поверхности полиэтилена высокого давления на его электретные свойства / А.А.Рычков [и др.]// Журн. прикл. Химии. - 2007.- Т. 80, № 3.- С.463-467.
7. Воробьев А.А. Кремнийорганические соединения в модификации полиэтилентерефталата / А.А. Воробьев, О.А. Сухинина, И.М. Костылев, Т.И. Рыбкина // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. - Т. XXII, №4 (84). – С. 95 – 98.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ

EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR INVESTIGATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF REFRACTORY CARBIDES NEAR ITS MELTING POINT

Сенченко В.Н., Беликов Р.С.

Senchenko V.N., Belikov R.S.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, pyrolab@ihed.ras.ru

Современные технологии требуют знания теплофизических свойств тугоплавких материалов, в частности карбидов, при высоких температурах и в области плавления. Перспективным методом для исследования таких свойств является метод миллисекундного импульсного электрического нагрева.

Суть реализованного метода заключается в быстром нагреве образца до заданной температуры вплоть до температуры плавления и выше за время от 100 мкс до 3000 мкс за счет однородного объемного выделения тепла при прохождении по нему импульса электрического тока большой амплитуды. Нагрев осуществляется в изобарических условиях в камере высокого давления при статическом давлении буферного инертного газа (Ar) до 2 кбар.

С помощью двухканального цветового пирометра и быстродействующего спектрометра измеряется термодинамическая температура поверхности образца. Таким образом, измеряя температуру образца во время эксперимента T(t), ток I(t) и падение напряжения U(t) между потенциальными зондами, размещенными в средней части образца, можно определить зависимость изменения энтальпии $\Delta H_P(T)$, а также изобарной теплоемкости $C_p(T)$ путем дифференцирования аналитического выражения для энтальпии. Кроме того, методика позволяет вычислять удельную теплоемкость, не прибегая к дифференцированию, рассчитывая вводимую мощность в каждый момент времени. Величина теплоты плавления определяется по термограммам нагрева в координатах энтальпия-температура, исходя из разницы вложенных энергий между точками начала и окончания плато плавления.

Значение эффективного электросопротивления (т.е. сопротивления без учета расширения) образца можно получить непосредственно из измеряемых электрических величин тока I(t) и напряжения U(t). Для нахождения удельного сопротивления материала необходимо также учитывать линейное расширение образца, меняющее сечение образца. Расширение образца фиксируется напрямую с помощью теневой видеосъемки или регистрации собственного теплового свечения нагретого образца. Общие принципы данной методики схематически изображены на рисунке 1.

Разработанная методика обладает определенными преимуществами по сравнению с другими методиками, как стационарными, так и импульсными, такими как лазерный или пучковый нагрев. Среди этих преимуществ следует выделить возможность прекращения нагрева при достижении заданной температуры. Такая возможность приводит к повышению точности измерений температуры на температурном плато. Прерывая импульс тока при заданной температуре, можно провести более точные вследствие усреднения большого числа точек измерения температуры и геометрического размера нагретого образца при практически неизменной температуре, а также изучить микроструктуру не разрушившегося образца после его остывания. Кроме того, важной особенностью такого подхода также является возможность проверки влияния скорости нагрева в широких пределах на измеряемые величины: энтальпию, теплоемкость, температуру плавления, что представляет особую важность при исследовании нестехиометрических карбидных систем [1].

Другой важной особенностью созданной установки является подвижная конструкция одной из цанг, позволяющая образцу свободно расширяться вдоль оси без нарушения электрического контакта. Данный способ крепления образцов позволяет работать с хрупкими материалами, такими, как многие карбидные системы. Необходимо отметить, что наряду с трудностью изготовления однородных образцов методом плавки, именно хрупкость карбидов препятствует их широкому исследованию методом быстрого электрического нагрева.

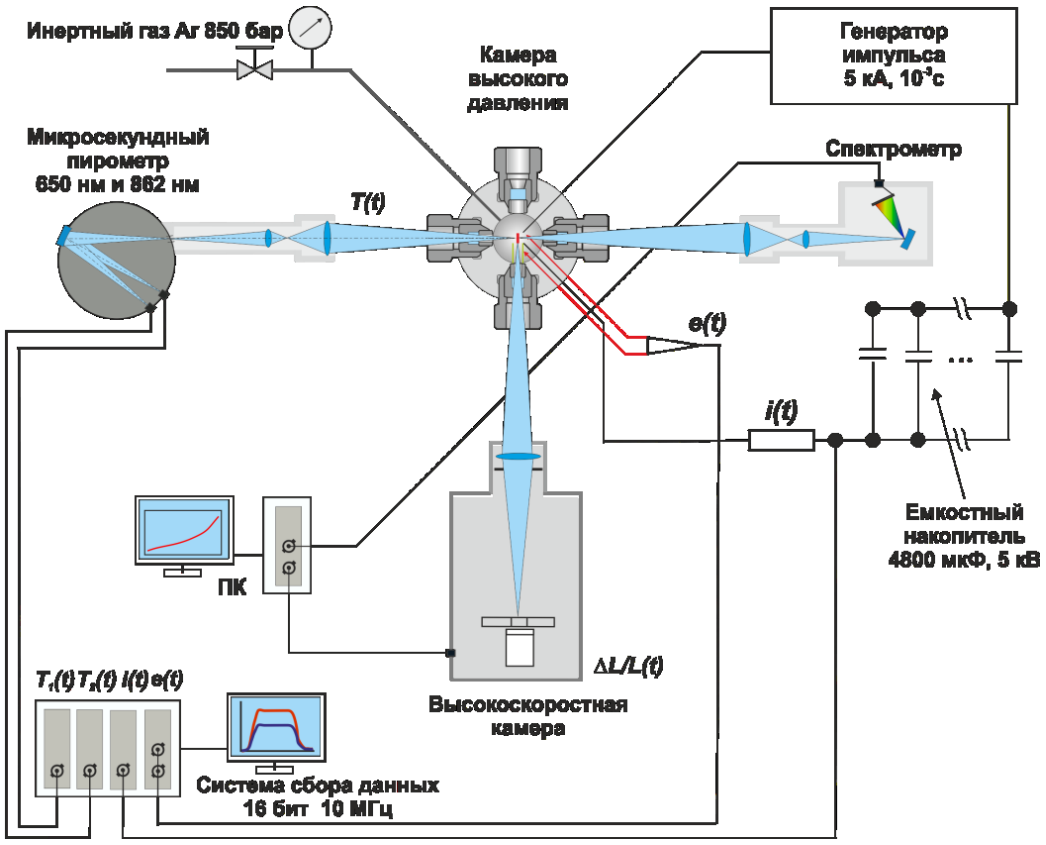


Рис.1 Упрощенная схема экспериментальной установки.

Методика измерения термического расширения с помощью теневой фотосъемки также была дополнена измерением линейного термического расширения исследуемого образца по его тепловому свечению, что является важным преимуществом методики, позволяющим проводить исследования при высоких статических давлениях окружающего газа [2, 3].

Наконец, измерение как двух яркостных температур образца с помощью двухканального цветового пирометр, так и, одновременно, спектров теплового излучения исследуемого материала позволяет получать данные как о его истинной температуре, так и о его излучетельных характеристиках, таких как спектральная излучательная способность на двух длинах волн.

Необходимо также упомянуть важную возможность исследования фазовых превращений в системе металл-углерод с помощью разработанной методики. Прекращение нагрева при заданной температуре позволяет сохранить в целости исследуемый образец, который затем может быть подвергнут рентгенографическим и микроскопическим исследованиям. Полученные таким образом данные о фазовой структуре металл-углеродной системы известной стехиометрии, претерпевшей быстрый (порядка 10^6-10^7 К/с) нагрев, могут позволить получить информацию о наличии и температуре фазовых переходов, что для тугоплавких карбидных систем представляет несомненный интерес.

Таким образом, разработана экспериментальная методика исследования различных металл-углеродных систем методом миллисекундного нагрева с отключением импульса греющего тока по достижению заданной температуры в области высоких температур (до 10 кК) и давлений (до 2 кбар), позволяющая варьировать скорости нагрева в пределах 10^6-$5*10^7$ К/с.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. R.S. Belikov, V.N. Senchenko and S.N. Sulyanov, Experimental investigation of thermophysical properties of eutectic Re–C at high temperatures//Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 946 P.012106.
2. V.N. Senchenko and R.S. Belikov, Experimental investigation of linear thermal expansion of pyrolytic graphite at high temperatures//Journal of Physics: Conference Series, 2017, Vol. 891 P.012338.
3. V.N. Senchenko and R.S. Belikov, Experimental investigation of density of pyrolytic graphite up to melting point//Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 946 P.012105.

АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ
ACOUSTOELECTRIC METHOD OF RESEARCH OF DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF ADSORBED WATER

Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж., Базарова С.Б.

Simakov I.G., Gulgenov Ch.Zh., Bazarova S.B.

Россия, Институт физического материаловедения СО РАН, baz_say@mail.ru

При контакте твердой и жидкой фазы под воздействием поверхностных сил в жидкости образуется переходный (граничный) слой с измененной структурой. Типичными граничными слоями являются тонкие прослойки, смачивающие пленки и адсорбционные слои. Структура жидкости в граничном слое, соответственно, её физические свойства, такие как плотность, вязкость, сжимаемость, диэлектрическая проницаемость и др. отличаются от структуры и свойств жидкости в объемной фазе. Эффекты структурирования заметно выражены в граничных слоях полярных жидкостей. Кроме изменения плотности в них возникает ориентационная структура, связанная с упорядочением ориентации диполей [1].

Особо чувствительными к изменению структуры свойствами полярной жидкости являются ее вязкость и диэлектрическая проницаемость. При исследовании частотной зависимости диэлектрических характеристик адсорбированной воды естественно сравнивать ее с диэлектрическим спектром воды в объемной жидкой фазе.

Релаксационные свойства воды в относительно низкой области частот описываются теорией Дебая. По современным представлениям диэлектрическая релаксация Дебая (область частот 0 – 10^{11} Гц) обусловлена диффузионными перемещениями молекул воды, сопровождающимися разрывом и образованием водородных связей [2].

В области дипольной релаксации используются методы, основанные на измерении емкости измерительного конденсатора (резонансные и мостовые схемы) [3]. К сожалению, метод измерительного конденсатора совершенно не подходит для измерения диэлектрических свойств жидкости в граничном слое. Например, эквивалентная схема измерительного конденсатора, в случае помещенной в него системы (подложка, адсорбционный слой и парогазовая прослойка) может быть представлена в виде трех включенных последовательно конденсаторов, суммарная емкость которых определяется емкостью наименьшего конденсатора. Поэтому изменение емкости измерительного конденсатора при адсорбции паров воды будет в пределах погрешности измерения.

Области дисперсии диэлектрической проницаемости адсорбированной воды находятся в диапазоне частот от 10^4 до 10^9 Гц, поэтому для ее исследования можно использовать поверхностные акустические волны (ПАВ), которые распространяются по поверхности пьезоэлектрической подложки, нагруженной адсорбционным слоем. Диапазон частот ПАВ 10^5 – 10^9 Гц [4].

Дисперсия ПАВ при взаимодействии с тонким слоем жидкости, адсорбированной на поверхности пьезоэлектрика, описывается уравнениями (1), (2). Относительное изменение скорости $\Delta V/V$ и затухание ПАВ α пропорциональны толщине жидкого слоя. Коэффициенты пропорциональности этих уравнений аддитивно учитывают механическую и электрическую природу возмущения условий распространения ПАВ [5, 6]:

$$-\frac{\Delta V}{V}=\left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s}\cdot \mathrm{tg}\theta+\pi K^2\frac{\varepsilon_p\,\varepsilon'}{(\varepsilon_p+1)^2}\right)\frac{h}{\lambda}, \qquad (1)$$

$$\alpha=\left(\beta\frac{\rho_f}{\rho_s}\cdot \mathrm{ctg}\theta+\frac{\pi\omega K^2\varepsilon_p\,\varepsilon''}{V_s(\varepsilon_p+1)^2}\right)\frac{h}{\lambda}. \qquad (2)$$

где ρ_f и ρ_s – плотность жидкости и плотность твердого тела, ε_p, ε_f – относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика $\varepsilon_p=(\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz}-\varepsilon_{yz}^2)^{1/2}$ и жидкости, $\theta=\arccos(V_f/V_s)$ – угол, под которым звуковые волны распространяются в слое жидкости, V_f – скорость звука в жидкости, V_s – скорость поверхностной волны, K – коэффициент электромеханической связи. Для волн рэлеевского типа $K^2=2(V_0-V_m)/V_0$ (здесь скорость ПАВ в случае «металлизированной» V_m и «свободной» V_0 поверхности), β – коэффициент ослабления звука в жидкости, который учитывает потери на вязкое трение. Как следует из дисперсионных уравнений (1), (2) затухание и изменение скорости ПАВ зависят от акустических и диэлектрических характеристик слоистой системы.

Исходя из линейных уравнений (1), (2) действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое $\varepsilon_f=\varepsilon'+j\varepsilon''$ связаны с изменением акустических параметров ПАВ следующими выражениями [6]:

$$\varepsilon'=\frac{2(\varepsilon_p+1)^2}{K^2\varepsilon_p}\left(\frac{\Delta V}{h\omega}-\frac{\rho_f}{2\pi\rho_s}\sqrt{1-V_f^2/V_s^2}\right), \qquad (3)$$

$$\varepsilon''=\frac{(\varepsilon_p+1)^2}{K^2\varepsilon_p}\left(\frac{2\alpha V_s^2}{h\omega^2}-\frac{\rho_f V_f\beta}{\pi\rho_s\omega\sqrt{1-V_f^2/V_s^2}}\right). \qquad (4)$$

Таким образом, относительную диэлектрическую проницаемость адсорбированной воды и тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ = ε″/ε′) можно определить, регистрируя изменение затухания и скорости ПАВ, обусловленное влиянием адсорбционного слоя.

Для регистрации изменений скорости и затухания ПАВ применялся импульсный интерференционный метод [7]. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1 . Метод основан на интерференции прямого и задержанного сигналов.

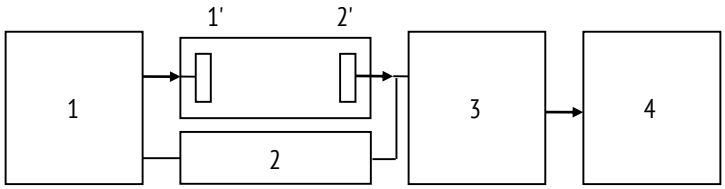


Рис. 1 Блок-схема установки для измерения малых изменений затухания и скорости поверхностных акустических волн.

Сигнал с выхода генератора высокой частоты 1 подается на излучающий преобразователь линии задержки 1′. Задержанный сигнал с приемного преобразователя 2′ поступает на вход усилителя 4. Одновременно с генератора 1 через аттенюатор 3 на вход усилителя подается опорный сигнал, амплитуда которого уменьшена до амплитуды задержанного сигнала. Суммарный сигнал, пройдя усилитель 4, попадает на вход осциллографа или другого регистрирующего устройства 5. Величина суммарного сигнала зависит от соотношения фаз и амплитуд взаимодействующих сигналов. Баланс амплитуд достигается регулировкой опорного сигнала аттенюатором, а баланс фаз – перестройкой частоты генератора. Генератор удобно настраивать на частоту интерференционного минимума.

Любое изменение линейных размеров звукопровода, состояния поверхности и приповерхностной области подложки приводит к возмущению условий распространения ПАВ. В общем случае изменяются линейные размеры, скорость и амплитуда ПАВ, следовательно, меняются время задержки и частота интерференционного минимума $\Delta f/f = -\Delta\tau/\tau$. Изменение скорости ПАВ можно оценить из условия $\Delta V/V = -\Delta f/f$, которое справедливо при неизменных линейных размерах подложки. Затухание можно определить по амплитуде сигнала, установившейся после подстройки частоты интерференционного минимума. Величина изменения затухания компенсируется аттенюатором.

Экспериментальное исследование диэлектрических характеристик адсорбированной воды акустоэлектрическим методом было проведено при разных значениях температуры и влажности (толщины адсорбционного слоя). Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара в зоне адсорбции и состояния адсорбирующей поверхности. Необходимое давление пара в зоне адсорбции можно регулировать, варьируя разность температур парообразующей жидкости (воды) и адсорбирующей поверхности [5, 8].

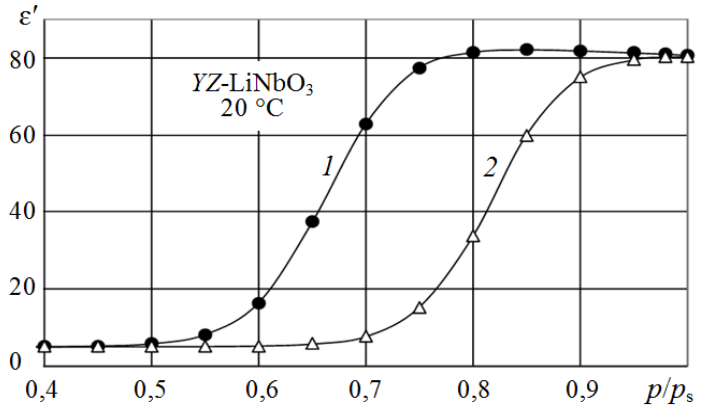


Рис. 2 Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от давления пара на частотах: 43,2 МГц (1), 388,8 МГц (2).

Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от относительного давления пара (соответственно, толщины адсорбционного слоя) показана на рис. 2. Кривая *1* соответствует частоте f = 43,2 МГц, а кривая *2* – 388,8 МГц. Характер зависимости указывает на наличие релаксационного процесса со временем релаксации $\tau \sim 10^{-8}$ с. Ближайшим по времени релаксационным процессом (со временем релаксации порядка 10^{-10} с) в объемной воде является диэлектрическая релаксация Дебая [6].

С ростом частоты ПАВ область релаксационного изменения диэлектрической проницаемости адсорбированной воды смещается в область более высоких значений давления пара. Характер кривой остается практически неизменным. Поскольку зависимость толщины адсорбционного слоя от давления пара p/p_s степенная, следовательно, одинаковому изменению диэлектрической проницаемости при более высокой частоте соответствует большая область изменения толщины адсорбционного слоя [6].

В изученном диапазоне частот (20 – 400 МГц) экспериментально обнаружена аномалия дисперсии диэлектрических характеристик адсорбированной воды, обусловленная дебаевской релаксацией [6]. На рис. 3. представлена дисперсия диэлектрической проницаемости воды в трех состояниях: в твердой фазе (лед), в жидкой фазе и граничном состоянии. Кривые *1*, *2*, *3* дисперсии диэлектрической проницаемости соответственно льда, адсорбированной воды и жидкой воды построены с использованием действительной части уравнения Дебая. Экспериментальные данные диэлектрической проницаемости адсорбированной воды на разных частотах (маркеры на рис. 2) были получены с использованием уравнения (4) [6].

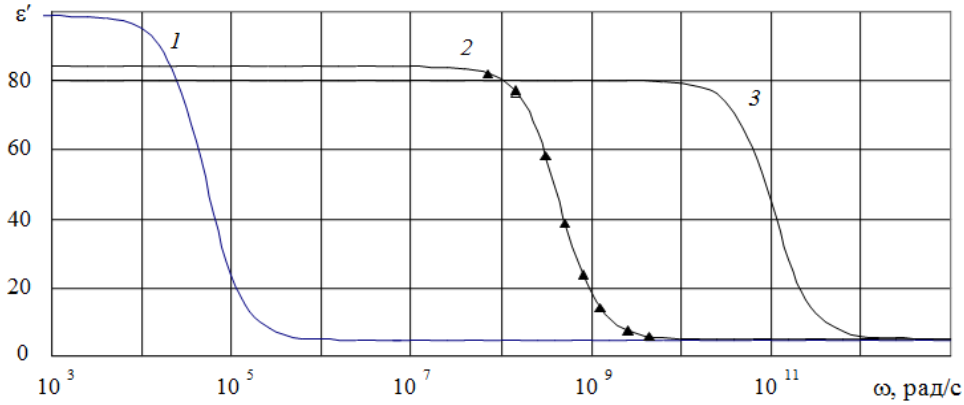


Рис. 3 Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой, жидкой и граничной фазах 1 – лед при температуре 0 °С, 2 – адсорбированная вода (20 °С, p/p_s = 0,7), 3 – вода (20 °С).

Существенное увеличение времени диэлектрической релаксации, скорее всего, обусловлено изменением структуры адсорбированной воды, под воздействием поля сил адсорбирующей поверхности пьезоэлектрической подложки. Как следует из работы [8] частотная зависимость диэлектрических характеристик адсорбированной воды хорошо согласуется с уравнением Дебая. Авторы предполагают, что структурирующее воздействие адсорбирующей поверхности усиливается с уменьшением толщины адсорбционного слоя и температуры жидкости. По их мнению, уменьшение температуры и толщины адсорбционного слоя приводит к возрастанию вязкости и времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды.

Таким образом, для исследования диэлектрических свойств адсорбированной воды могут успешно использоваться поверхностные акустические волны, т.е. упругие волны рэлеевского типа, распространяющиеся в системе «тонкий слой жидкости – пьезоэлектрическая подложка». Измерение относительного изменения скорости поверхностных акустических волн, а также регистрация изменения их затухания на разных частотах позволяют определить дисперсию диэлектрических характеристик (ε', ε'', tg δ) и время диэлектрической релаксации τ. Процесс диэлектрической релаксации в адсорбированной воде, как и в случае объемной воды, может быть охарактеризован в рамках теории Дебая.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Чураев Н.В. Тонкие слои жидкостей // Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журнал. 2000. Т.62, №5. С.581–589.
2. Потапов А.А. Ориентационная поляризация: Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. 336 с.
3. Шахпаронов М.И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. Изд-во Московского университета. 1963. – 281 с.
4. Аузин А.А., Зацепин С.А. О дисперсии диэлектрической проницаемости геологической среды (применительно к интерпретации материалов георадиолокации) // Вестник ВГУ. 2015. № 4. С. 122–127.
5. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж., Гомбоев Р.И. Взаимодействие поверхностных акустических волн с адсорбированной водой на поверхности ниобата лития // Вестник БГУ. 2009. С. 167 – 171.
6. Симаков И.Г. Поверхностные процессы в слоистых структурах и акустоэлектронные методы их исследования: Дис. канд. физ.-мат. наук. – Иркутск, 2005. – 141 с.
7. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Регистрация изменения амплитуды и скорости рэлеевских волн на поверхности пьезоэлектрика // Вестник Бурятского государственного университета. Выпуск 3. Химия. Физика. – 2011. – С. 216–220.
8. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Влияние адсорбированной воды на параметры поверхностных акустических волн при вариациях температуры подложки // Вестник ТюмГУ. 2009. № 6. С. 52 – 59.

СОЗДАНИЕ НОВОГО РЕФЛЕКТОРНОГО ШАГАЮЩЕГО ТРЕНАЖЁРА ПО ПРОГРАММЕ «УМНИК»
THE CREATION OF A NEW REFLEX WALKING EXERCISER ACCORDING TO THE PROGRAM "UMNIK»

Скворцова А.А.

Skvortsova A.A.

Россия, ФГБОУ ВО НИУ «Московский авиационный институт», Saa2509@mail.ru

Целью работы является математическое и численное исследование траектории движения привода шагающей машины П.Л.Чебышева на предмет плавности движения и выявления инерционных ускорений. Актуальность работы обоснована повышенным интересом к шагающим машинам как в тяжёлом машиностроении, так и в области медицины [1]. В тяжёлом машиностроении шагающие платформы изучаются

на предмет перспективного средства передвижения в тундре, Арктике и шельфовых областях. Освоение северных областей сейчас важно для разработки новых месторождений углеводородного топлива и с оборонной точки зрения. Медицина заинтересовалась шагающими механизмами для создания новых тренажёров, позволяющих ускорить лечение и реабилитацию пациентов с нарушениями движений опорно-двигательного аппарата [2,3,4].

Лямбдаобразный механизм П.Л.Чебышева позволяет получить траекторию движения точки, очень близкую к природной линии движения стопы человека или животного. Эта траектория состоит из трёх основных участков. На рис.1 показана кинематическая схема лямбдаобразного механизма П.Л.Чебышева, дополненная двойным параллелограммом. Такое дополнение было необходимо для смещения природной траектории движения стопы человека вниз в реальном макете шагающего рефлекторного тренажёра.

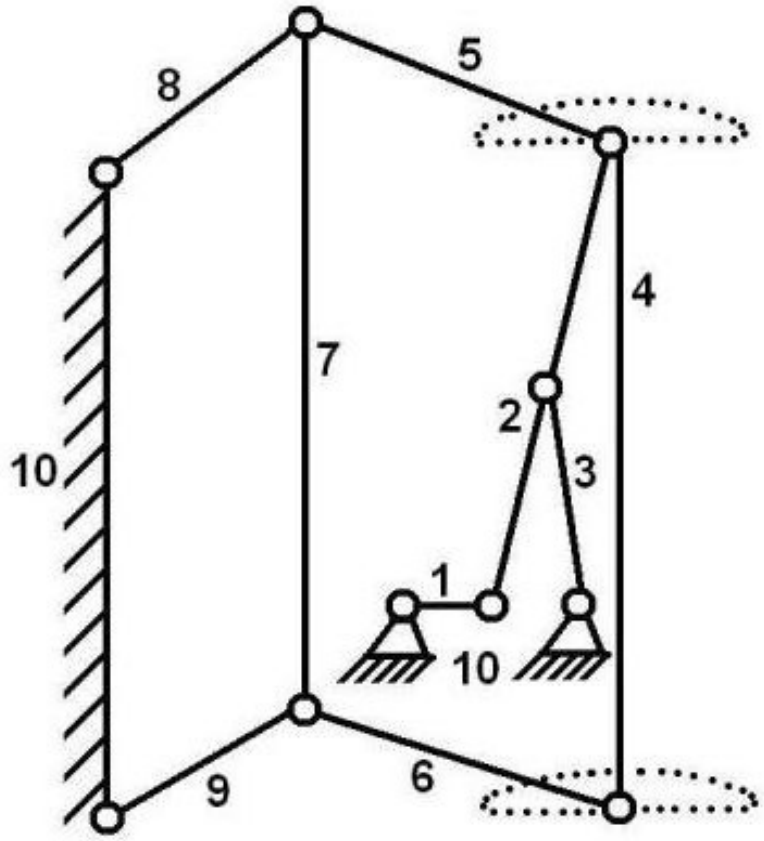


Рис.1 Кинематическая схема лабораторного стенда-макета шагающего тренажёра.

Авторская схема нового механизма состоит из совмещения лямбдаобразного четырёхзвенного механизма П.Л.Чебышева с двойным параллелограммом. Лямбдаобразный механизм состоит из ведущего кривошипа 1, шатуна 2 и коромысла 3. Ведущий кривошип и коромысло шарнирно закреплены на неподвижном корпусе 10. Двойной параллелограмм состоит из трёх пар одинаковых рычагов: двух шатунов 5 и 6, двух шатунов 4 и 7, двух шатунов 8 и 9. Предложенный механизм имеет одну степень свободы, то есть его положение полностью определяется, например, углом поворота ведущего кривошипа 1.

Первым, главным, рабочим участком является нижняя часть траектории, очень близкая к прямолинейному отрезку. Конечно, получить точную прямолинейную траекторию с помощью четырёхзвенного рычажного привода невозможно – это доказал И.И.Артоболевский, для этого нужны более сложные семизвенные рычажные механизмы. Однако отклонения нижней части траектории от прямолинейного участка настолько незначительны, что ими часто пренебрегают. Закономерен вопрос о допустимости такого пренебрежения. Нагрузки на шагающий опорно-двигательный аппарат, например, человека, на 5-6 порядков меньше

аналогичных нагрузок при движении современной плавучей платформы типа «Eiric Raude» водоизмещением более 50 тысяч тонн.

Второй участок – это дугообразная линия обратного движения шагающей опоры, переноса её вперёд относительно корпуса машины. Пренебрегать нагрузками на механизмы во время этого пассивного участки нельзя, потому что скорость движения, а значит и ускорения на переходном участке, повышены. В частности, в циклограмме шага среднестатистического человека дугообразный участок переноса стопы занимает в два раза меньше времени, чем рабочая прямолинейная траектория.

Третий участок связан с переходными процессами от первого участка ко второму участку. В природной траектории таких участков два, при постановке стопы на поверхность и при отрыве от поверхности. Эти участки имеют маленький радиус кривизны, что вызывает большие инерционные ускорения в приводе.

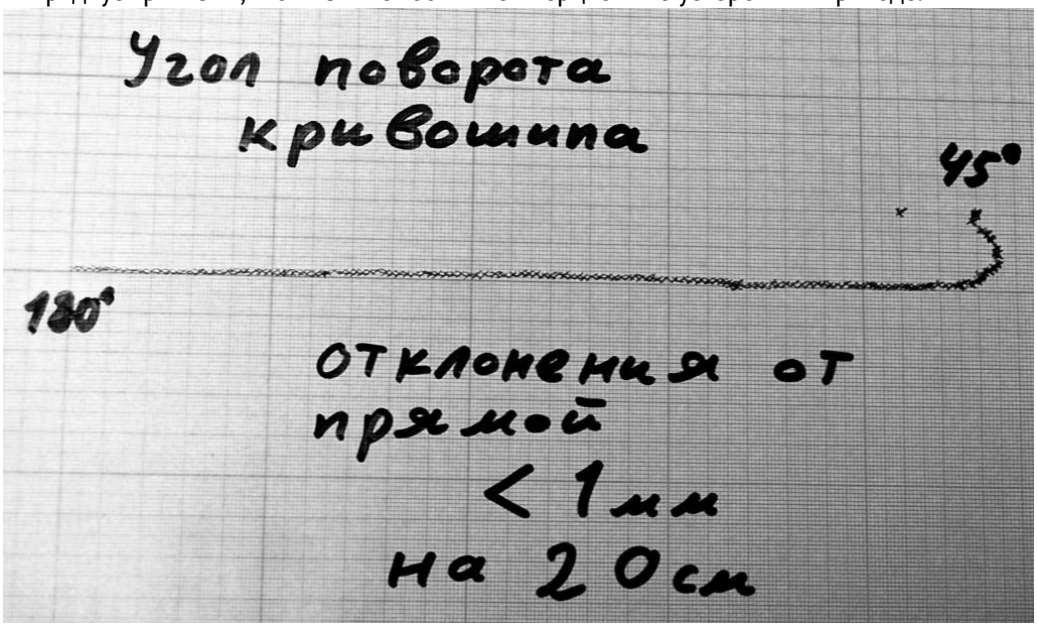


Рис.2 Оценка отклонения траектории движения опоры от прямой линии.

Для исследования инерционных нагрузок предложена математическая модель, основанная на геометрическом представлении движения рычагов в механизме. Математическая модель была дополнена лабораторным стендом-макетом шагающего тренажёра. Результаты исследования плавности хода, отклонения траектории движения от прямой линии на участке опоры стопы механизма при касании с землёй, графики относительного движения опоры были получены с помощью специального программного модуля на языке «Паскаль» и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Оказалось, что три рычага, не считая неподвижного корпуса, в процессе своего движения ориентируются так, что приходится резко переходить от одного геометрического представления к другому. Например, треугольник вырождается в отрезок. Такие резкие переходы называются бифуркациями и связаны с резким изменением характеристик движения. Исследование точек бифуркации начато численными методами. Предложена модель движения стопы для рабочего участка и двух переходных участков, которые наиболее критичны, так как на них стопа работает при максимальных нагрузках. Начато изучение дугообразного верхнего участка. На рис.2 показана нижняя часть траектории шагающего лямбдаобразного механизма П.Л.Чебышева. При длине шага 20 см отклонения точек от прямой линии не превысили 1мм. Это означает, что ошибка реализации прямолинейного участка движения опоры на практике не превышает 1/200, то есть 0,5%. Следовательно, при создании рефлекторного шагающего тренажёра даже с жёсткими медицинскими требованиями нет смысла реализовывать сложные семизвенные рычажные схемы для получения точной прямой линии движения опоры. Простой и надёжный четырёхзвенный

механизм обладает вполне приемлемой точностью для реализации природной траектории стопы человека в медицинской технике. Работа выиграла конкурс на получение гранта по программе «УМНИК».

В соответствие с Календарным планом 1-го года НИР был доработан, собран заново, отрегулирован, изучен, снова переделан, исследован с технической и медицинской точек зрения лабораторный образец-стенд подвижного шагающего тренажёра.

Итоги первого года работы по программе «УМНИК».

1) Анализ уровня технического развития медицинских и физкультурных тренажёров для пациентов с нарушениями движений ног позволил выявить преобладание дорогих образцов с ценовыми показателями от 40.000 рублей до 1.200.000 рублей, сложной конструкцией и, главное, отсутствием природной траектории движения ноги пациента.

2) Была предложена новая простая и надёжная механическая схема шагающего тренажёра, содержащая всего 9 рычагов и 13 шарниров с одной степенью свободы для помощи движения ноге самим пациентом или электроусилителем движения.

3) Была проведена сборка лабораторного образца-стенда подвижного шагающего тренажёра, которая доказала низкую его стоимость: 2100 рублей – материалы, 32 чел.час – сборка, 4 чел.час – предварительные испытания и регулировка.

4) Механические испытания лабораторного образца-стенда тренажёра доказали реализацию природной траектории движения стопы пациента с погрешностью прямолинейного участка не более 2% с помощью простого и надёжного 3-рычажного механизма с 9-рычажным сдвигающим двойным параллелограммом.

5) Медицинские исследования лабораторного образца-стенда шагающего тренажёра выявили дополнительные резервы предложенной схемы, прежде всего, возможность снизить напряжение питания электроусилителя движения с 12 вольт до 6 вольт и даже меньше для нормальной скорости движения ног, комфорта и безопасности пациента.

6) Были определены основные направления совершенствования и доводки механической части лабораторного образца-стенда шагающего тренажёра: исключить 12 пассивных рычагов и 16 пассивных шарниров, которые сначала были введены для перестраховки по надёжности.

7) Были определены основные направления совершенствования и доводки медицинской части лабораторного образца-стенда шагающего тренажёра: отказаться от двукратного увеличения размеров конструкции, выбрав базовую длину шага пациента 20-40 см, учитывая его первые шаги, а не 70-90 см, как планировалось ранее, то есть на 55-71% меньше, с уменьшением массы конечного продукта в 1,9-3,2 раза.

План на 2-й год участия в программе.

Направление научно-технической разработки инновационного продукта.

1) Исследование механических характеристик лабораторного образца – стенда подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

2) Исследование эргономических характеристик лабораторного образца – стенда подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

3) Исследование медицинских характеристик лабораторного образца – стенда подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

4) Сборка макета экспериментального образца детского подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

5) Механическая, эргономическая и медицинская доводка макета экспериментального образца детского подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

6) Исследование технических, медицинских, эргономических и стоимостных характеристик макета экспериментального образца детского подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

7) Определение основных направлений совершенствования перспективного экспериментального образца детского подвижного шагающего рефлекторного тренажёра.

Фотография лабораторного образца-стенда рефлекторного шагающего тренажёра показана на рис.3. Испытания тренажёрв проводились как в помещениях, так и на улице в разные периоды года.



Рис.3 Лабораторный образец-стенд шагающего тренажёра.

Направление коммерциализации инновационного продукта.

1) Найти инвестора и продать тренажёр первым клиентам.
2) Пройти предакселерационную подготовку.
3) Подать не менее двух заявок на предполагаемые изобретения.
4) Повести рекламу тренажёра на конференциях, форумах и фестивалях (начато).
5) Разработать и начать внедрять бизнес-план инновации.
6) Подать заявку на участие в конкурсе по Программе «СТАРТ».
7) Получить первую прибыль от интеллектуальной собственности.

Оценка рынка и конкурентов.

Перспективы коммерциализации: в России приблизительно 1 млн. людей нуждается в предлагаемой разработке. Если даже 1% из них приобретёт новый рефлекторный шагающий тренажёр по цене 10000 руб./ед., то выручка денежных средств составит 100 млн. руб. Первичная оценка распределения выручки: 35 млн. руб. – налоги, 35 млн. руб. – себестоимость, 30 млн. руб. – чистая прибыль. Первичная оценка распределения чистой прибыли: 10 млн. руб. – совершенствование тренажёра, новые разработки и модели, 10 млн. руб. – расширение производства, 10 млн. руб. – поощрение производителей и разработчиков. Первичный объём рынка – 10000 ед., период насыщения – 10 лет, окупаемость вложений 5-6 лет.

Выбор потенциального потребителя (потенциальная сфера использования продукта).

Конечным потребителем будут люди с врождёнными или приобретёнными нарушениями опорно-двигательного аппарата, но сохранёнными нейропроводящими двигательными путями, семьи с детьми-инвалидами, семьи с детьми с задержкой развития движения ног (1-3 года и более), специальные школы России 3, 4, 6, 8 видов, фитнес-центры, тренажёрные залы, физкультурные залы и подобные им организации.

Наличие заинтересованных организаций.

В настоящее время работа по гранту поддерживается Благотворительным фондом «Образование+». Договор о безвозмездной поддержке от 8 декабря 2016 года имеется, копия договора представлена в Фонд содействия при заключении договора. Этот фонд оплатил командировки в Нижний Новгород для участия в 3-м Всероссийском молодёжном научном форуме «Наука будущего – наука молодых 2017» и в Санкт-Петербург для участия в 10-м Всероссийском научном форуме студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах» в Санкт-Петербургском Политехническом университете Петра Великого. Фонд оказывает поддержку в предоставлении места, мастерской, приобретении материалов и научно-методического сопровождения работы по гранту. Взаимовыгодное сотрудничество основано на давних связях с Фондом и начале научного руководства ученицей начальной школы с моей стороны.

Защита интеллектуальной собственности.

Подана заявка на патент на изобретение (устройство) F16H «Механизм шагающей машины». Заявка принята к рассмотрению Федеральной службой интеллектуальной собственности, Федеральным институтом промышленной собственности. Уведомление о приёме и регистрации заявки от 01.11.2017 (дата поступления), входящий №066504, регистрационный №2017138076. Пройден формальный этап проверки материалов заявки на изобретение, в настоящее время поводится патентная экспертиза заявленного устройства..

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. *Скворцова А.А. Шарнирный механизм для шагающего рефлекторного тренажёра / XXVII Международная инновационно-ориентированная конференция молодых учёных и студентов (МИКМУС-2015): материалы конференции (Москва, 2-4 декабря 2015 г.). - Секция 5 "Биомеханика", Институт машиноведения (ИМаш РАН) - М.: Изд-во ИМаш, 2015. - 137 с. - УДК 62. - С.60.*
2. *Скворцова А.А. Рефлекторный реабилитационный шагающий тренажёр / I Международная школа конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», 25-28 ноября 2015. – Казанский (Приволжский) федеральный университет. – Казань: Изд. К(П)ФУ, 2015. -* http://media.wix.com/ugd/14a693_45f91b4f1bb94b6c8f2ad843beeb8ded.pdf
3. *Скворцова А.А. Шарнирный механизм для шагающего рефлекторного тренажёра / XXVII Международная инновационно ориентированная конференция молодых учёных и студентов МИКМУС-2015. – Труды конференции. – ИМаш РАН, 2-4.12.2015. - С.286-289. – Электронный ресурс:* http://mikmus.ru/opendocs/Archive_materials/iicyss_2015_f_p.pdf
4. *Скворцова А.А. Новый шагающий тренажёр / II Международная школа конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Биомедицина, материалы и технологии XXI века», 20-23 сентября 2016. – Казанский (Приволжский) федеральный университет. – Казань: Изд. К(П)ФУ, 2016. – Программа: Секция 9*

«Биоинженерия», 22.09.2016, доклад №4. – Электронный ресурс: http://media.wix.com/ugd/14a693_b2c3ef2616904b0e83da5ff924c337a3.pdf

ВИБРАЦИОННЫЙ МОНИТОРИНГ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И IIOT ТЕХНОЛОГИИ
VIBRATION CONDITION MONITORING OF ENERGY EQUIPMENT AND IIOT TECHNOLOGY

Скворцов О.Б.[1,2]
Skvortsov O.B.
[1]Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
[2]Россия, Научно-Технический Центр "Завод Балансировочных Машин",
e-mail: skv@balansmash.ru

В соответствии с требованиями нормативной документации [1] при эксплуатации энергетического оборудования мощностью 50 Мвт и более, такое оборудование должно обеспечить непрерывный дистанционный вибрационный мониторинг, а также такими средствами контроля должны оснащаться и оборудование меньшей мощности. Современные системы такого мониторинга, основанные на цифровой обработке данных и сетевых технологиях сбора и передачи данных, используемые в различных направлениях энергетики [2], выполнены с использованием типовых подходов SCADA и IIoT. Между указанными направлениями развития систем контроля в настоящее время нет сколько-нибудь значимых принципиальных различий [3], но примеры недостаточно эффективных подходов контроля состояния мощного энергетического оборудования показывают необходимость совершенствования таких систем [4, 5]. Появление эффективных современных систем автоматической диагностики и прогнозирования (ДиП) для основного энергетического оборудования показывает, что основное внимание уделялось именно этому направлению развития систем вибрационного мониторинга. Такое направление развития позволяет совершенствовать стратегии обслуживания оборудования на всех этапах полного жизненного цикла оборудования и, в частности, перейти к техническому обслуживанию и ремонту (ТОиР) оборудования в соответствии с его фактическим состоянием. Постепенно происходит уход от стратегий обслуживания по факту поломки, планово-предупредительного ремонта (ППР) и непрерывной эксплуатации в течении всего срока эксплуатации. При этом, независимо от выбранной стратегии обслуживания оборудования, системы мониторинга должны обеспечивать эффективную автоматическую защиту оборудования при возникновении аварийных ситуаций, для предотвращения их развития до катастрофических размеров. К сожалению существенных улучшений, в вопросах совершенствования систем защит по результатам контроля вибрационного состояния не наблюдается. В основу систем защиты роторного энергетического оборудования положен принцип сравнения текущего среднеквадратичного (СКЗ) уровня интенсивности вибрации в полосе частот. Для обеспечения удовлетворительной достоверности срабатывания системы защиты рекомендуется использовать задержку срабатывания, логическое сравнение результатов многоканального контроля [6], а также резервирование измерительных каналов [7]. Обычное резервирование позволяет существенно повысить надежность и достоверность работы, но ведет к значительному росту затрат на оборудование вибрационного мониторинга и его обслуживание. Хотя большинство современных систем вибрационного мониторинга могут обеспечить резервированный режим работы, необходимость дополнительных затрат показывает практически полное отсутствие применения даже для основного оборудования энергетических объектов. Экономические показатели систем вибрационного мониторинга также весьма существенно ограничивают возможность их применения на объектах энергетике не только для основного оборудования, но и для многочисленных вспомогательных роторных агрегатов (насосов, нагнетателей воздуха, дополнительных приводов, компрессоров, различных

затворов и клапанов с приводом от электродвигателей и т.п.). Такое оборудование требует большого количества каналов непрерывного контроля вибрационного состояния. Низкая стоимость самого вспомогательного оборудования делает применение современных систем мониторинга высокой стоимости для их контроля и защиты проблематичным. Применение упрощенных средств вибрационного мониторинга для такого оборудования, работающих по существенно упрощенным алгоритмам, не может обеспечить удовлетворительной достоверности функционирования. Следует учитывать, что аварии вспомогательного оборудования могут приводить к весьма существенным экономическим, экологическим и престижным потерям. Это связано с сопровождающих такие аварии простоями комплексов оборудования.

Устранить имеющееся противоречие можно созданием систем комплексного мониторинга всей совокупности оборудования энергетических объектов, работа которого связана с проявлением вибрации. При этом большое количество необходимых каналов контроля и защиты должна иметь оптимизированную, минимальную себестоимость в пересчете на канал, обеспечивая одновременно существенное улучшение функциональных возможностей и технических характеристик. При этом надежность и достоверность срабатывания близки к получаемым для систем с мажоритарным резервированием. Такой подход с учетом применения современных платформ IIoT для организации сбора данных позволит использовать их для контроля, диагностики и защиты, как основного, так и вспомогательного оборудования.

Рассмотрим некоторые принципы и конкретные технические решения, которые могут быть применены при создание таких систем мониторинга.

Большая часть энергетического оборудования, работа которого связана с проявлением существенной вибрации, которая может быть не только диагностическим признаком появления и развития дефектов, но и причиной возможного развития аварийной ситуации, может быть отнесена к роторному оборудованию различного типа. Имеются также некоторые другие узлы энергетических агрегатов, работа которых не связана непосредственно с вращательным механическим движением: элементы трубной обвязки, лопатки направляющих аппаратов, мощные трансформаторы и т.п.

Вибрация большинства узлов энергетического оборудования может иметь значительный разброс вибрационных составляющих в широком частотном диапазоне от долей Герц до десятков килогерц [2]. При выборе параметров, характеризующих вибрацию, их часто стараются представить в виде некоторого числа, например максимального среднего значения вибрационной скорости [8]. Вибрацию желательно контролировать в максимально широкой полосе частот средние и экстремальные оценки ускорения, скорости и перемещения, а также фиксировать и сами сигналы [9].

Современные датчики вибрации, как пьезоэлектрические с встроенной электроникой (IEPE), так и микроэлектронные (МЭМС) обеспечивают такие измерения в большом динамическом диапазоне (более 120 дБ). Примеры таких датчиков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Динамический диапазон некоторых акселерометров.

Тип	*Динамический диапазон*	*Примечание*
AC133	*от 135 до 158 дБ*	*X компонента, IEPE, 50 мВ/м·с²*
AC210	*от 135 до152 дБ*	*X компонента, IEPE, 10 мВ/м·с²*
393B04	*от 144 до 162 дБ*	*X компонента, IEPE, 100 мВ/м·с²*
393B31	*от 138 до 162 дБ*	*X компонента, IEPE, 1000 мВ/м·с²*
AC102	*от 131 до 148 дБ*	*X компонента, IEPE, 10 мВ/м·с²*
ADXL1002	*126 дБ*	*X компонента, МЭМС, 5 мВ/м·с²*
ADXL356	*114 дБ*	*X,Y,Z компоненты, МЭМС, 2–8 мВ/м·с²*

Для полного использования получаемой информации недостаточно использования даже 24 разрядных аналого-цифровых преобразователей [10]. В целях получения лучшего разрешения можно использовать программные решения, например, оверсимплинг. Также возможно использовать структурные схемотехнические

решения для преобразования сигналов от датчиков, обеспечивающие проведение измерений в расширенном динамическом и частотном диапазоне. Пример такой структуры входной части аналогового преобразования сигналов акселерометра, обеспечивающей синхронное получение оценок ускорения, скорости и перемещения практически без увеличения затрат оборудования по сравнению с типовыми решениями для виброизмерительных каналов, приведен на рис. 1 [11].

Такая структура многоканального ввода сигналов от датчиков обеспечивает возможность дублированных измерений при реализации функции защиты, что позволяет повысить надежность работы в качестве системы противоаварийной защиты (СПАЗ).

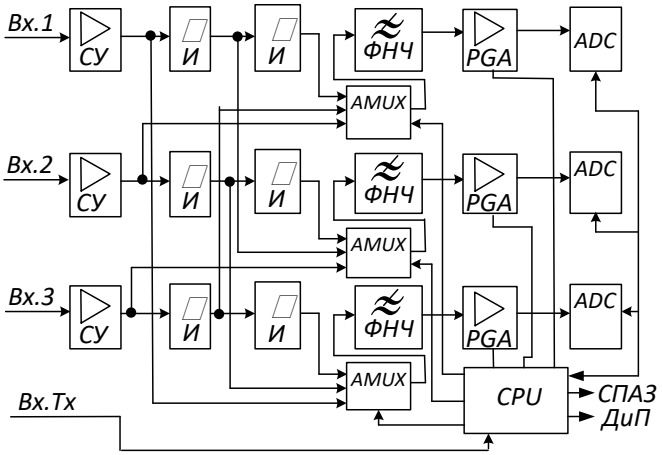


Рис. 1 Структура многоканальной системы с перекрестными связями.

Применение многоканальных измерений вибрации узлов роторного оборудования при реализации контроля вибрации можно использовать для контроля исправности датчиков и каналов измерения, а, в некоторых случаях обеспечивать частичное восстановление информации, например при деградации характеристик датчиков вибрации в процессе эксплуатации без демонтажа непосредственно в процессе эксплуатации [12].

Для повышения эффективности СПАЗ за счет сокращения времени отклика до значений времени порядка одного оборота роторного узла в программу формирования сигналов противоаварийной защиты могут быть введены оценки вибрации, реагирующие на наиболее распространенные дефекты, связанные с оборотной частотой. Пример структуры такой программы приведен на рис. 2.

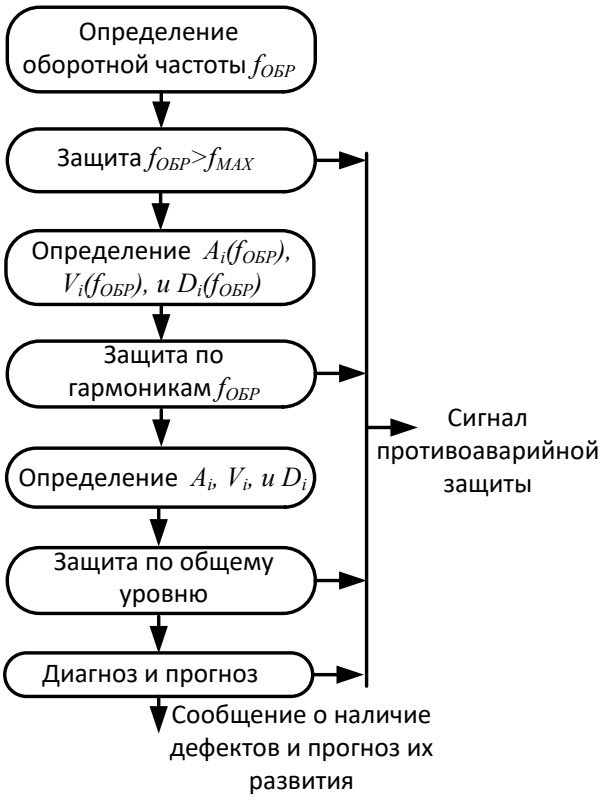


Рис. 2 Структура системы ДиП и многоуровневой СПАЗ.

Работа с короткими реализациями увеличивает влияние статистических погрешностей оценок уровня вибрации. При контроле вибрации опор горизонтального роторного оборудования измерения обычно выполняют в вертикальном, поперечном и осевом направлении. Эти направления наиболее информативны для решения задач ДиП. Для таких измерения можно рекомендовать методы векторной обработки пространственных сигналов [13]. При решении задач реализации СПАЗ при цифровой обработке получаемых данных можно обеспечить переход к нескольким вариантам представления измеряемых данных в системах координат с равными вкладами указанных составляющих. В отличие от методов, предложенных в [6] это позволяет повысить достоверность оценок вибрации используемых для защитного отключения. Предлагаемые решения аналогичны ансамблевым методам статистической обработки коротких реализаций. Примеры оценок получаемого снижения разброса оценок в зависимости от соотношения амплитуд и фаз компонент вибрации приведены на рис. 3. Повышение достоверности таких измерений на коротких реализациях позволяет приблизиться к эффективности систем с резервированными измерениями.

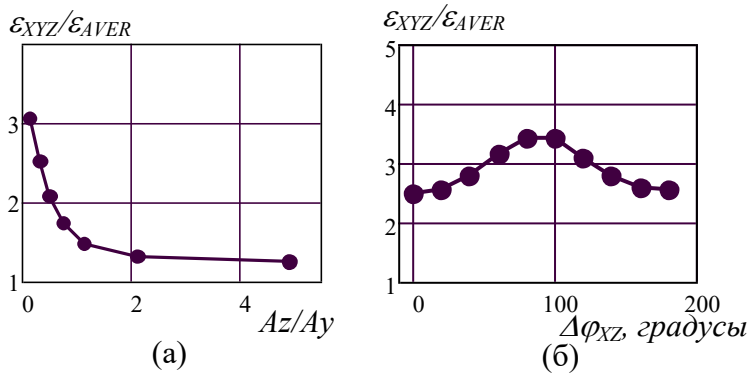


Рис. 3 Снижение относительной погрешности при оценке вибрации по ансамблю выборочных замеров в «равновзвешенных» направлениях от соотношения амплитуд (а) и фаз (б) ортогональных (вертикальной - x, поперечной - y и осевой - z) составляющих. При Ax=1,6 и СКЗ шума=1.

Рассматриваемые решения позволяют использовать при выполнении многоканального вибрационного мониторинга простые структурные схемотехнические, по количеству компонент приближающиеся к «системам на кристалле» SoC. Такие решения одновременно позволяют решать как задачи построения систем диагностики и прогнозирования (ДиП), так и противоаварийной защиты (СПАЗ). При этом удается совместить противоречивые требования к таким системам: высокую точность и расширенные возможности анализа для ДиП и существенное сокращение времени реагирования, а также повышенные надежность и достоверность срабатывания для СПАЗ. Возможно применения систем для широкого круга оборудования, как сложного дорогостоящего, так и для относительно простого и дешевого вспомогательного. Это обеспечивается как использованием технологий SoC, так и снижением стоимости и сложности используемых датчиков, изготовленных с применением микроэлектронных технологий (МЭМС) [14]. Также желательно использовать более эффективные интерфейсные решения для подключения таких датчиков [15, 16]. Многоканальные модули сбора могут быть объединены в единую структуру на основе платформ IIoT.

Заключение.

Использование новых структурных решений и алгоритмов обработки вибрационных сигналов в многоканальных системах мониторинга, диагностики, прогнозирования и противоаварийной защиты позволяет улучшить характеристики систем, критичные для каждого из указанных применений без заметного их усложнения. При этом возможно существенное повышение их надежности, достоверности функционирования и возможностей самотестирования и функционального резервирования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Правила технической эксплуатации электрических станций и сетей Российской Федерации // М.: Энергосервис. 2003. 292 с.
2. Трунин Е.С., Скворцов О.Б. Автоматизация вибрационной защиты гидроагрегатов // Neftegaz.RU. 2012. №9. С.76-83.
3. Поляков В. Выживут ли SCADA, или о влиянии Industrial IoT на рынок промышленной автоматизации // Приложение к журналу Control engineering Россия IIoT. 2016. С.35-38.
4. Скворцов О.Б. Перспективы развития нормативной базы и расширения вибрационного мониторинга роторного оборудования // Электрические станции. 2017. № 8. С.46–53.
5. Скворцов О.Б. Вибрационный мониторинг компрессорного оборудования // Компрессорная техника и пневматика. № 6. 2017. С.33–38.
6. РД 153-34.1-35. 116-2001. Объем и технические условия на выполнение технологических защит теплоэнергетического оборудования электростанций // М.: ОРГЭС. 2001.
7. API Standard 670. Machinery Protection Systems // Fifth edition. November. 2014. 244 p.

8. ГОСТ Р 56646–2015. ИСО/ТР 19201: 2013. Вибрация. Руководство по выбору критериев оценки вибрационного состояния машин.
9. Йориш Ю.И. О термине «измерение» применительно к вибрации. // Вибрационная техника, МДНТП, М.: 1978. С.159–163.
10. Скворцов О.Б. Анализ вибрационных сигналов при решении задач балансировки роторов // Автоматизация. Современные технологии. 2018. № 2. С.60–66.
11. Патент РФ № 2644620, G01M 7/02 // БИ. 2018. № 5. 14 с.
12. Правоторова Е.А., Скворцов О.Б. Компенсация деградации параметров многокомпонентного датчика вибрации методом сравнения статистических характеристик сигналов // Научные труды IV Международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении». М.: Издательский дом «Спектр». 2015. С.212-214.
13. Скворцов О.Б. Управление векторной чувствительностью многокомпонентных датчиков пространственных величин // Приборы. 2017. № 8(206). С.19-28.
14. Патент РФ по заявке № 2016148440/28, решение о выдаче патента 03.04.2018.
15. Патент РФ № 2646311. G08C 19/02 // БИ. 2018. № 7. 11 с.
16. Патент РФ № 2642807. G08C 19/02 // БИ. 2018. № 3. 23 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ УКЛАДКИ ДВУХФРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ КОРУНДОВЫХ ПОРОШКОВ
STUDY THE RELATIVE PACKING DENSITY OF CORUNDUM POWDERS DOUBLE FRACTIONAL MIXTURES

Смирнов А.В.[1], Омаров А.Ю.[1], Кормилицин М.Н.[1], Сидорцова О.Л.[1], Белов В.В.[2]
Smirnov, A.V.[1], Omarov A.Yu.[1], Kormilitsin M.N.[1], Sidortsova O.L.[1], Belov V.V.[2]
[1] Россия, Московский Политех, smirnoff-andrey2009@yandex.ru, asif.omarov@yandex.ru
[2] Россия, ТвГТУ, vladim-bel@yandex.ru

Цель настоящего исследования заключалась в проверке применимости результатов теоретических исследований плотной упаковки жестких сфер [1] в технологиях изготовления керамики с относительной плотностью более 0,95. Экспериментально исследвоананы три смеси двухфракционных составов порошков электрокорунда марки 25А, состоящие из порошков различной зернистости F150, F230, F360, F500. Все порошки были изготовлены одним производителем. Порошки не подвергались какой-либо обработке или дополнительной подготовки кроме сушки в сушильном шкафу при температуре 110 °С.

Смеси корундовых порошков были исследованы двумя методами:

засыпкой смесей в цилиндрический контейнер с последующим виброуплотнением с пригрузом;

динамическим методом на реометре порошков Revolution исследовали реологические свойства смесей такие как: текучесть и упаковку.

В качестве основного параметра оценки порошковых смесей была использована относительная плотность. Как после свободной засыпки, так и после виброуплотнения. Кроме того, дополнительно были измерены реологические свойства, характеризующие текучесть сыпучего материала, а именно: угол схода лавины, угол после схода лавины, время между лавинами, максимальная энергия. Реологические свойства измерялись для оценки степени влияния фракционного состава смесей на технологические свойства порошков.

Принцип действия прибора Revolution заключается в съемке и оценке поведения порошка во время вращения барабана с заданной скоростью. Во время вращения барабана цифровая камера позволяет производить съемку изображения порошка с частотой 30 кадров в секунду. Результаты анализа изображения используются для вычисления реологических свойств порошка [2,3]. Сопоставляя данные о углах схода лавин,

времени между лавинами, величинах максимальной энергии и плотности упаковки, полученные при исследовании разных порошковых смесей, возможно оценивать текучесть порошков [4], внутреннее трение между частицами, склонность к образованию агломератов [5].

Мотивация настоящего исследования состоит в следующем. При изготовлении изделий из плотной керамики необходимо стремиться к получению порошковой прессовки или засыпки с плотностью, как можно более близкой к плотности компактного изделия. Это объясняется тем, что усадка прессовки или засыпки может достигать 40 объемных % [6], что приводит к увеличению припуска на механическую обработку при изготовлении высокоточных изделий. При этом, механическая обработка твердых материалов является весьма трудоемким и затратным процессом. Кроме того, плотная укладка порошковой смеси без использования технологической связки, или с уменьшениеем ее количества, позволит сокрвтить затраты времени на такие технологические операце, как: введение связки в порошок, приготовление шихты, выжигание органической связки. Что приведет к сокращению времени изготовления изделия и снизит производственные затраты энергии и ресурсов.

Теоретической основой настоящего исследования стала классическая работа Хадсона [1]. В данной работе было теоретически исследовано каким образом более мелкие сферы (радиусом r) могут быть упакованы в пустоты плотнейшей регулярной упаковки одинаковых сфер большего размера (радиусом R). Под термином "плотнейшая регулярная упаковка" в данном случае понимается гранецентрированная кубическая ГЦК или гранецентрированная плотная (ГП). Для любого заданного числа N существует максимальный радиус r, такой что N шаров радиуса r могут быть упакованы в каждую октаэдрическую (большую) полость, и n шаров могут быть упакованы в каждую тетраэдрическую (меньшую) полость. Хадсон вывел соотношение r/R для N вплоть до 27 и установил последовательность регулярных плотных упаковок (см. табл. 1).

Таблица 1. Плотность регулярной упаковки для разных соотношений радиусов сфер [1]

Соотношение сфер по размерам, r/R	*N (кол-во малых сфер в октаэдрической полости)*	*n (кол-во малых сфер в тетраэдрической полости)*	*Относительная плотность упаковки*
0,4142	*1*	*0*	*0,79312*
0,2753	*2*	*0*	*0,771379*
0,2583	*4*	*0*	*0,791565*
0,2288	*8*	*0*	*0,811514*
0,2247	*8*	*1*	*0,824576*
0,2166	*9*	*1*	*0,823318*
0,1782	*21*	*1*	*0,83695*
0,1716	*21*	*4*	*0,849005*
0,1547	*26*	*4*	*0,833714*
0,1421	*26*	*5*	*0,816957*
0,1381	*27*	*5*	*0,812625*

Для экспериментальных исследований влияния фракционного состава на плотность упаковки были выбраны три варианта смесей (см. табл. 2), приблизительно соответствующие соотношениям размеров r/R = 0,4142, 0,2247 и 0,1716. как наиболее доступный и распространенный в керамической промышлен-ности. Для приготовления смесей были отобраны порошки, средний размер которых соответствал теоретически установленным соотношениям радиусов сфер (см. табл.2).

Таблица 2. Смеси фракций, выбранные для экспериментальных исследований

№ смеси	*Соотношение сфер по размерам (теоретически [1])*	*Фракции*	*Соотношение количества сфер R : r*	*Соотношение фракций по массе*
№ 1	*R : 0,4142R*	*F150 : F230*	*1 : 1*	*0,93 : 0,07*
№ 2	*R : 0,2247R*	*F150 : F360*	*1 : 10*	*0,89 : 0,11*
№ 3	*R : 0,1716R*	*F150 : F500*	*1 : 29*	*0,85 : 0,15*

Для оценки степени отклонения средних размеров частиц корундовых порошков от теоретических соотношений размеров сфер был проведен анализ гранулометрии исходных фракций F150, F230, F360, F500. Гранулометрический состав определяли с применением метода статического рассеяния света на лазерном анализаторе частиц Fritch ANALYSETTE 22 NanoTec. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Таблица 3. Распределение частиц по размерам в исходных корундовых порошках

	Размер частиц, мкм			
Персентиль, %	*F150*	*F230*	*F360*	*F500*
10	*72,3*	*45,3*	*14,6*	*8,9*
50	*117,8*	*76,1*	*28*	*17,7*
90	*179,9*	*120*	*47,8*	*30,3*
Размер зерен основной фракции, мкм (по FEPA)	*106 … 75*	*50 … 56*	*21.3 …. 24.3*	*11,8 … 13,8*

Анализ текучести и уплотняемости отдельных фракций порошков и их смесей проводился динамическим методом на реометре Revolution. Каждый опыт повторялся трижды. В табл. 4 представлены средние результаты измерений некоторых реологических параметров и относительной плотности укладки порошков после свободной засыпки и вибрации. Текучесть порошков имеет выраженную тенденцию к уменьшению при уменьшении среднего размера частиц. Среди отдельных фракций наибольшей текучестью обладает F150. так как разность между углом схода лавины и углом после схода у данного порошка минимальна, и составляет 3,57 °С. Также, среднее время между сходами лавин у порошка F150 составляет 2,67 с, что меньше чем показатели порошков F230, F360, F500. С уменьшением размеров частиц возрастают углы схода лавин, время между лавинами и максимальная энергия, которая необходима для приведения порошка в движение. Данный факт согласуется с предположением, что с уменьшением размеров частиц менее 100 мкм возрастают силы взаимодействия между частицами, в порошке возрастают силы внутреннего трения, образуются агломераты [7-9]. Помимо ухудшения текучести, уменьшение размера частиц от F150 до F500 сопровождается снижением относительной плотности укладки порошков. Наибольшая относительная плотность зафиксирована у фракции F230. Однако разница с плотностью фракции F150 не столь существенная, по сравнению с разницей между аналогичными показателями фракций F360 и F500.

Добавление к крупной фракции F150 порошков более мелких фракций приводит к ухудшению текучести смеси, но, вместе с тем, и к повышению относительной плотности укладки частиц. Причем, чем больше по массе содержание частиц мелкой фракции, и чем мельче размер этих частиц, тем сильнее уменьшается текучесть и заметнее возрастает относительная плотность укладки. В сравнении с отдельными фракциями порошков, смеси демонстрируют более интенсивное возрастание относительной плотности, чем снижение показателей текучести. Из трех смесей порошков максимальные значения дельты углов, максимальной энергии и времени между лавинами наблюдаются у смеси №3. Но эти значения незначительно отличаются от аналогичных величин у порошков F360 и F500. То есть, смесь №3 по своей текучести не уступает данным отдельным фракциям. При этом, смесь №3 обладает также и максимальной относительной плотностью среди всех рассматриваемых порошков. То есть, добавление небольшой массовой доли порошка мелкой фракции к порошку крупной

фракции незначительно снижает текучесть смеси (по сравнению с исходной крупной фракцией), но заметно повышает относительную плотность упаковки.

Таблица 4. Результаты исследования реологии отдельных фракций и их смесей динамическим методом

Фракции / № смеси	*Угол схода лавины, °С*	*Угол после схода лавины, °С*	*Дельта угла, °С*	*Максимальная энергия, мДж*	*Время между лавинами, с*	*Относительная плотность*	
						свобод-ная засыпка	*вибро-уплотнение*
F150	*37,60*	*34,03*	*3,57*	*5,17*	*2,67*	*0,455*	*0,474*
F230	*39,27*	*33,77*	*5,50*	*4,57*	*3,93*	*0,467*	*0,499*
F360	*49,23*	*38,57*	*10,67*	*6,00*	*3,73*	*0,367*	*0,404*
F500	*48,57*	*42,00*	*6,57*	*7,97*	*3,60*	*0,311*	*0,352*
№ 1	*37,67*	*33,23*	*4,43*	*5,27*	*2,90*	*0,458*	*0,475*
№ 2	*41,40*	*34,90*	*6,50*	*6,53*	*3,63*	*0,471*	*0,497*
№ 3	*45,47*	*37,70*	*7,77*	*8,13*	*3,30*	*0,467*	*0,502*

Для оценки относительной плотности заполнения цилиндрического контейнера порошковыми смесями рассматреваемых составов была проведена серия экспериментов. Образцы были приготовлены методами свободной засыпки в цилиндрический контейнер диаметром 25 мм с последующим виброуплотнением при частоте ν = 50 Гц и амплитуде вибраций а = 100 мкм. Для экспериментов было использовано специальное приспособление, которое состоит из закрытой с одной стороны цилиндрической камеры диаметром 25 мм, в которую засыпается исследуемый порошок. Сверху слой порошка закрывался фильтровальной бумагой и перфорированным (для отвода избыточного воздуха) пуансоном, на который монтировался дополнительный груз (массой 180 г и 410 г). Уплотнение порошка регистрировалось по измерительной шкале, смонтированной на боковой поверхности цилиндрической камеры. Для одной и той же массы порошка определялась высота слоя порошка, как для свободной засыпки, так и при трех режимах виброуплотнения, а именно: без дополнительного пригруза, с пригрузом 180 г. и 410 г. Все три смеси фракционных составов были приготовлены в двух разных навесках: массой 10 г и 20 г. Каждый опыт повторялся три раза. Средние результаты измерения относительной плотности укладки смесей порошков приведены в табл. 5.

Таблица 5. Результаты исследования укладки порошков в цилиндрический контейнер

Фракции / № смеси	*Относительная плотность*			
	Свободная засыпка	*Виброуплотнение*	*Виброуплотнение с пригрузом 180 г*	*Виброуплотнение с пригрузом 410 г*
F150	*0,465*	*0,49*	*0,53*	*0,52*
№ 1	*0,475*	*0,51*	*0,535*	*0,545*
№ 2	*0,495*	*0,52*	*0,55*	*0,555*
№ 3	*0,495*	*0,525*	*0,58*	*0,595*

Как видно из данных табл. 5, наибольшая относительная плотность укладки порошков в цилиндрический контейнер достигается при использовании смеси №3. Что согласуется с результатами, полученными при использовании реометра порошков Revolution (см. табл. 4). Обшие тенденции увеличения относительной плотности при добавлении к крупной фракции F150 небольших массовых долей фракций F230, F360 и F500, также прослеживаются в результатах исследования укладки порошков в цилиндрический контейнер. Отдельно стоит отметить, что максимальное уплотнение смеси №3 достигается с применением пригруза наибольшей массы. Данный факт, вероятно, может быть взаимосвязан с величиной максимальной энергии порошка. Смесь № 3 отличается от смесей № 1 и №2 наибольшей величиной максимальной энергии, равной 8,13 мДж (см. табл. 4). Возрастание степени уплотнения смеси №3 при увеличении массы пригруза объясняется тем, что для

преодоления сил трения и взаимодействия между частицами и их движения в смеси, чтобы распределить частицы фракции F500 в пустотах между наиболее крупными частицами фракции F150, необходима большая механическая энергия. Однако, для установления взаимосвязи максимальной энергии порошковой смеси, относительной плотности ее упаковки и режимов виброуплотнения требуются отдельные исследования.

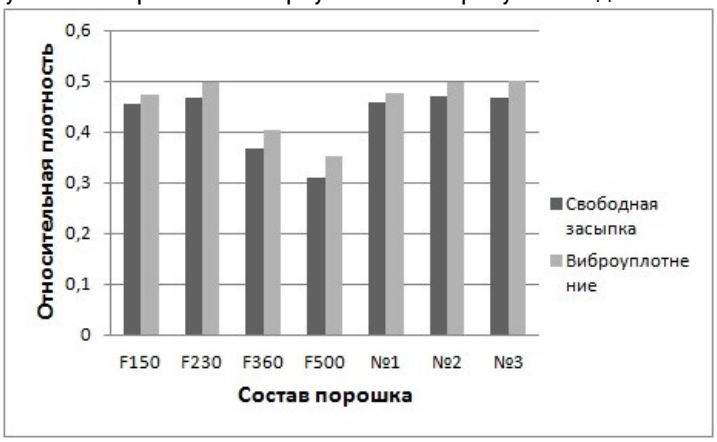


Рис.1 Результаты измерения относительной плотности порошков на реометре Revolution.

При сопоставлении результатов экспериментальных данных (см. табл. 4 и 5, рис. 1 и 2) и расчетных значений максимальной плотности регулярных упаковок сфер двух разных радиусов (см. табл 1) наблюдается существенное расхождение расчетных и экспериментальных данных. Однако, некоторая общая тенденция прослеживается. Так, смеси порошков №2 и 3 (зернистость фракций F150:F360 и F150:F500, соответственно) имеют большую относительную плотность в обоих сериях экспериментов как при свободной засыпке, так и при виброуплотнении чем отдельные фракции порошков (за исключением F230). Значительное отличие экспериментальных и расчетных данных , по всей видимости, может быть объяснено влиянием на плотность укладки корундовых промышленных порошков таких факторов, как:

реальное распределение частиц по размерам отдельных фракций (см. табл. 3);

значительное отклонение морфологии частиц от сферической формы;

характеристики поверхности: шероховатость, поверхностный заряд.

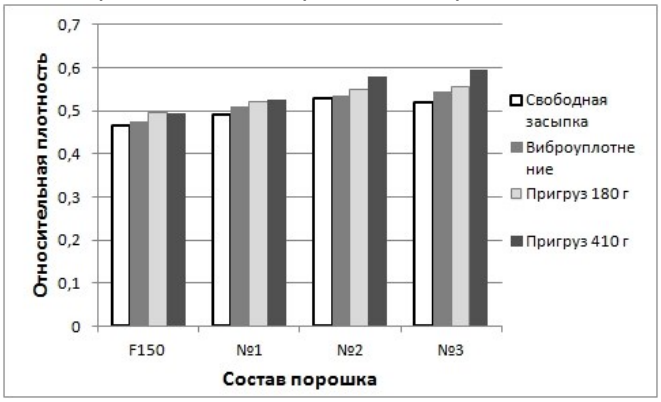


Рис.2 Результаты измерения относительной плотности укладки порошков в цилиндрический контейнер.

Приведенные в настоящей работе результаты позволяют сделать предположение, что определенные теоретические модели регулярной плотной упаковки жестких сфер могут быть использованы при подборе фракционного состава порошковых смесей для изготовления плотной керамики. Однако, такое практическое использование возможно только при условии учета реальных параметров и характеристик порошков. Для изучения реологического поведения реальных порошков и взаимосвязи их с относительной плотностью упаковки, может успешно применятся динамический метод исследования реологических параметров с помощью реометра порошков Revolution.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания № 11.5987.2017/ВУ на выполнение работы «Организация проведения научных исследований» (Номер для публикаций: 11.5987.2017/6.7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hudson D.R. Density and Packing in an Aggregate of Mixed Spheres / D.R. Hudson // Journal of Applied Physics. – 1949 – №. 20 – P. 154.-162.
2. Krantz M., Zhang H., Zhu J. Characterization of powder flow: Static and dynamic testing //Powder Technology. – 2009. – Т. 194. – №. 3. – С. 239-245.
3. Nalluri V. R., Kuentz M. Flowability characterisation of drug–excipient blends using a novel powder avalanching method //European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2010. – Т. 74. – №. 2. – С. 388-396.
4. Basu S. et al. Transport characteristics of dehydrogenated ammonia borane and sodium borohydride spent fuels //international journal of hydrogen energy. – 2010. – Т. 35. – №. 5. – С. 2063-2072.
5. Book G. et al. On-line detection of bed fluidity in gas–solid fluidized beds with liquid injection by passive acoustic and vibrometric methods //Powder technology. – 2011. – Т. 205. – №. 1-3. – С. 126-136.
6. Кингери У.Д. Введение в керамику. / У.Д. Кингери. – Москва: Стройиздат, 1967. – 500 с.
7. Зимон А. Д., Андрианов Е. И. Аутогезия сыпучих материалов. – Металлургия, 1978.
8. Bridgwater J. Fundamental powder mixing mechanisms //Powder Technology. – 1976. – Т. 15. – №. 2. – С. 215-236.
9. Orr N. A., Shotton E. Mixing of cohesive powders //CHEMICAL ENGINEER-LONDON. – 1973. – №. 269. – С. 12-19

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТЕПЛООБМЕННЫХ ТРУБ ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА

Смирнов А.М.[1], Миронова Л.И.[1], Терехов В.М.[1], Кондратенко Л.А.[2]

Svbhyjd A.M., Mironova L.I., Terekhov V.M., Kondratenko L.A.

1 Россия, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», e-mail: mironova_lub@mail.ru

2 Россия, АО «НПО «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения», e-mail: kondrat.leonid@yandex.ru

Разработка и производство энергетических агрегатов нового поколения является одной из приоритетных задач создания отечественной конкурентоспособной техники энергетического машиностроения. В составе теплоэнергетических агрегатов имеются теплообменные аппараты, состоящие из трубных пучков с большим количеством труб, закрепленных в коллекторах (трубных досках).

В таких конструкциях очень важным является коррозионная стойкость теплообменных труб. На этот параметр влияет не только химический состав материала трубы, но и свойства, полученные в результате выполнения операций, предшествующих сборке теплообменного аппарата. К таким свойствам относятся остаточные напряжения, структура металла, наличие внешних повреждений [1-4]. Если отмеченные свойства в поставляемых трубах могут оказать негативное влияние на работоспособность изделия, то целесообразно перед сборкой выполнить работы, снижающие отмеченный негатив. Поэтому качеству труб, поставляемых на сборку, уделяют большое внимание.

Одним из путей обеспечения требуемых качественных показателей и снижения уровней остаточного напряженного состояния в трубах, поставляемых на сборку, являются мероприятия подготовки теплообменных труб к сборочным операциям, которые требуют разработки методов исследования и оценки уровней остаточных напряжений.

Хорошо апробированные методы определения остаточных напряжений [5-8], (метод Давыденкова, интерферометрические методы) в силу некоторых причин не могут использоваться в производственных условиях для качественной оценки остаточных напряжений. Кроме этого, задачи такого класса еще недостаточно изучены. Имеющиеся методики и проводимые исследования состояния поверхностного слоя труб не в полной мере связаны с производственными технологическими процессами. Они проводятся в основном в специализированных лабораториях. Поэтому разработка способов экспресс-оценки состояния поверхностного слоя теплообменных труб является актуальной задачей в обеспечении качественного изготовления трубных соединений. Предлагается следующий подход.

Для экспериментального исследования остаточного напряженного состояния наружной поверхности трубы используем механический метод определения остаточных напряжений.

Известные механические методы определения остаточных напряжений основаны на предположении, что разрезка или удаление части детали с остаточными напряжениями эквивалентна приложению к оставшейся ее части, на вновь появившихся поверхностях, напряжений обратного знака, равных по абсолютной величине остаточным [5]. По измеренным деформациям, возникающим в процессе механического удаления напряженного слоя, вычисляют остаточные напряжения по формулам теории упругости. Одни из таких способов приведены в работах [6, 7]. Данный метод основан на вырезке образца из опытного кольца с последующим послойным удалением поверхностного слоя, в котором залегают остаточные напряжения. Удаление поверхностного слоя осуществляется травлением.

В основе предложенного экспериментального метода экспресс-оценки используется метод колец и полосок [5]. Его суть заключается в следующем. Из тонкостенной трубы вырезаются узкие кольца и полоски. Далее проводится разрезка кольца в радиальном направлении и последовательное снятие слоев. В процессе разрезки и снятия слоев измеряется изменение диаметра кольца. В полоске проводится последовательное снятие слоев и измерение прогибов. Эти исследования с помощью расчетных формул теории упругости позволяют определять радиальные, окружные и осевые напряжения в трубе.

После каждой разрезки или снятия слоя в рассматриваемой точке тела изменяются остаточные напряжения. Появляются дополнительные напряжения, которые противоположны по знаку остаточным напряжениям, существовавшим до разрезки. Определение дополнительных напряжений в слое образца после вырезки кольца, разрезки кольца и снятии слоев с полоски на расстоянии *a* от наружной поверхности можно определить из соотношения

$$\sigma^*(a) = \sigma_1(a) + \sigma_2(a) + \sigma_3(a), \qquad (1)$$

где $\sigma^*(a)$ – дополнительные напряжения; $\sigma_1(a)$ – дополнительное напряжение в слое *a* от вырезки кольца; $\sigma_2(a)$ – дополнительное напряжение в слое *a* от разрезки кольца; σ_3 (а) – дополнительное напряжение в слое *a* от снятия слоев с полоски.

Приведем окончательные расчетные формулы к определению осевых и окружных остаточных напряжений [5].

$$\sigma_\theta(a) = \frac{1}{1-\mu^2}\left[F_\theta(a) + \mu F_z(a)\right];$$

$$\sigma_z(a) = \frac{1}{1-\mu^2}\left[F_z(a) + \mu F_\theta(a)\right];$$

$$D_a = D_{cp}. \qquad (2)$$

Здесь μ – коэффициент Пуассона; $F_z(a)$, $F_\theta(a)$ – функции изменения осевых и окружных напряжений, a – величина снимаемого слоя; D_a, D_{cp} – диаметры снимаемого слоя и средний диаметр.

Поскольку из трубы вырезаются кольца небольшой толщины, то осевыми напряжениями можно пренебречь. Тогда дополнительные окружные напряжения (1) после снятия слоя определяются соотношением

$$\sigma_\theta^*(a) = \sum_{i=1}^{n} \sigma_{\theta i}(a). \qquad (3)$$

Из соотношений (1) – (3) следует, что изменение остаточных напряжений приводит к изменению среднего диаметра кольца. Поэтому, не прибегая к использованию расчетных формул, можно оценить наличие остаточных растягивающих и сжимающих напряжений на наружной поверхности трубы по изменению среднего диаметра опытного образца. При этом на основании опытных данных [9] принимается, что на внутренней поверхности трубы имеются только сжимающие напряжения.

В ходе исследования производится только оценка наличия на наружной поверхности трубы остаточных напряжений растяжения или сжатия. Уровень остаточных напряжений не определяется. Такой подход позволяет произвести экспресс-оценку остаточного напряженного состояния наружной поверхности трубы достаточно простым способом, применимым в производственных условиях завода.

Для оценки напряженного состояния наружной поверхности труб используем следующие расчетные формулы [8]

$$b \le 0,4\sqrt{R\delta}. \qquad (4)$$

$$D_{bcp} = \frac{D+d}{2}. \qquad (5)$$

$$\Delta D_{bcp} = \frac{\Delta D + \Delta d}{2}. \qquad (6)$$

$$\sigma_\theta = \frac{E\Delta D_{bcp}}{D_{bcp}}. \qquad (7)$$

В формулах (4) – (7) используются обозначения: b – толщина вырезаемого образца; δ - толщина стенки трубы; R, D, d – внешний радиус, диаметр и внутренний диаметр кольца; D_{bcp} – средний диаметр трубы после вырезки опытного образца; ΔD_{bcp} – изменение среднего диаметра трубы после вырезки опытного образца; σ_θ – дополнительные окружные напряжения; E – модуль упругости материала.

После разрезки опытного образца новый наружный диаметр кольца будет

$D_к = D_b \pm \Delta.$ (8)

Новый внутренний диаметр опытного образца

$d_к = d \pm \Delta.,$ (9)

$\Delta = h_0 - h_1,$ (10)

где h_0, h_1 – номинальный и действительный размеры вырезаемой полоски из кольца.

При этом новый средний диаметр станет

$$D_{кср} = \frac{D_к + d_к}{2}. \qquad (11)$$

Разность средних диаметров

$\Delta D_{кср} = D_{кср} - D_{bcp}.$ (12)

В этом случае напряжения изменятся на величину

$$\sigma_i = \pm\frac{E\delta\Delta D_{кср}}{D_{кср}^2}, \qquad (13)$$

Если $\Delta D_{кср} > 0$, то в поверхностном слое имеются напряжения сжатия, в противном случае – напряжения растяжения, которые необходимо снизить.

Приведем результаты экспериментального исследования остаточного напряженного состояния наружной поверхности трубы диаметром 16 мм с толщиной стенки 1,5 мм из высоколегированной стали аустенитного класса марки 08Х18Н10Т.

Исходные данные.

Труба 08Х18Н10Т 16х1,5 ТУ14-3-197-89.

Точность изготовления: обычная.

Предельные отклонения: по диаметру ± 0,3 мм; повышенная точность ± 0,25 мм.

Предельные отклонения по толщине стенки: ± 15%. Длина заготовки – 600 мм.

Действительные размеры заготовки составили:

внешний диаметр трубы D = 15,94 мм;

внутренний диаметр трубы d = 13,066 мм;

толщина стенки δ = 1,437 мм;

средний диаметр трубы D_{bcp} = 14,503 мм.

Порядок проведения работ.

Из трубы на электроэрозионном станке были вырезаны два кольца-свидетеля, толщиной, соответствующей формуле (4), b = 1,3 мм.

Изготовленные образцы были измерены в четырех диаметрально противоположных точках. Измерительные инструменты: Микрометр МК 25-1 ГОСТ 6507-90; нутромер индикаторный НИ18 ГОСТ 9244-75, точность измерения – 0,01 мм.

Измеренные значения внешнего и внутреннего диаметров приведены к среднему значению, которые составили: $D_к$ = 15,94 мм, $d_к$ = 13,0575 мм.

Средний диаметр кольца свидетеля составил $D_{кср}$ = 14,4987 мм.

Далее в каждом кольце-свидетеле вырезалась прорезь на электроэрозионном станке проволокой 0,25 мм. Расчетная ширина прорези составила h_0 = 0,284 мм; h' – действительный размер прорези. Новые образцы измерялись на электронном микроскопе ДИП-1, точность измерения составила 0,001 мм.

По измеренным значениям внутреннего и внешнего диаметров и формулам (8)-(12) было определено изменение среднего диаметра кольца-свидетеля. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1. Средние значения и средний диаметр кольца-свидетеля после прорези стенки

Номер образцов	*Среднее значение*		*Δ*	*Внешний диаметр, мм*	*Внутренний диаметр, мм*	*Средний диаметр, мм*	*Измене-ния, мм*
	Толщина стенки кольца, мм	*Ширина прорези, мм*	$h_0 - h'$				
	h'	b'	$0{,}284 - b'$	D'_1	d'_1	$D_{кср1}$	$\Delta D_{кср1}$
1	*1,4585*	*0,331*	*–0,047*	*15,928*	*13,011*	*14,4695*	*–0,0305*
2	*1,4385*	*0,333*	*–0,042*	*15,916*	*13,039*	*14,4775*	*–0,02*

Величины D'_1, d'_1, $D_{кср1}$, $\Delta D_{кср1}$ вычислялись по формулам (8) – (11).

Таким образом, на внешней поверхности трубы имеются растягивающие остаточные напряжения, поскольку значения $\Delta D_{кср1}$ – отрицательные.

Растягивающие остаточные напряжения на внешней поверхности трубы являются «опасными» для последующей сборочной операции, поскольку плотное соединение теплообменной узлов крепления обеспечивается раздачей трубы в отверстии трубной доски с пластическим деформированием.

Снижение уровней растягивающих напряжений можно добиться путем снятия напряженного слоя теплообменной трубы, например шлифованием наружной поверхности.

Приведем результаты экспресс-оценки остаточных напряжений поверхностного слоя трубы после операции шлифования в пределах допуска на размер. Шлифование проводилось на установке лепесткового шлифования. Из шлифованной трубы вырезались образцы, следуя разработанной методике. Порядок выполнения работ тот же. Результаты измерения и обработки измерительной информации представлены в табл. 2.

Таблица 2. Средние значения и средний диаметр кольца-свидетеля после прорези стенки

п.п	*Среднее значение*		*Δ*	*Внешний диаметр, мм*	*Внутренний диаметр, мм*	*Средний диаметр, мм*	*Измене-ния, мм*
	Толщина стенки кольца, мм	*Ширина прорези, мм*	$h_0 - h'$				
	h'	b'	$0{,}284 - h'$	D'_1	d'_1	$D_{кср1}$	$\Delta D_{кср1}$
1	*1,453*	*0,321*	*−0,037*	*15,901*	*12,994*	*14,4475*	*−0,0238*
2	*1,433*	*0,35*	*−0,0066*	*15,9364*	*13,0724*	*14,5044*	*+0,0144*

Из данных табл. 2 следует, что после шлифования при скорости резания порядка 10 м/с на наружной поверхности трубы образуются напряжения сжатия. Такой способ позволяет улучшить свойства труб, поставляемых на сборку теплообменного аппарата.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кондратенко Л.А., Миронова Л.И. К вопросу об упрочнении материала вальцовочных соединений в теплообменных аппаратах / Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2016. – №3. – С. 106 – 112.
2. Кондратенко Л.А., Терехов В.М., Миронова Л.И. К вопросу о влиянии динамики роликового вальцевания на качество изготовления теплообменных аппаратов в атомных энергетических установках / Тяжелое машиностроение. – 2016. – № 10. – С. 10 – 14.
3. Кондратенко Л.А., Миронова Л.И. Особенности образования внутренних поверхностных дефектов теплообменных труб в процессе их перевальцовки. Труды Научных чтений им. И.А. Одинга «Механические свойства современных конструкционных материалов». – Москва, ИМЕТ РАН, 2016, с.59-60.
4. Кондратенко Л.А., Терехов В.М., Миронова Л.И. Анализ некоторых проблем механического закрепления теплообменных биметаллических труб в энергетических установках. / Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2017. – №3. – С. 83 – 88.
5. Биргер И.А. Остаточные напряжения. – М.: Машиностроение, 1968, 247с.
6. Доброславский А.В., Иванов С.Д., Миронова Л.И. Обоснование экспериментального метода спекл-интерферометрии для определения технологических остаточных напряжений. – Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2012. – №2. – С.106 – 110.
7. Терехов В.М., Могутов И.В., Клауч Д.Н., Овсеенко Е.С. Метод и устройство для определения остаточных напряжений в образцах и трубках малого диаметра / Технология машиностроения. – 2011. – № 2. – С. 43-47.
8. Овсеенко А.Н., Клауч Д.Н., Кущева М.Е. Технологическое обеспечение качества изделий машиностроения. – М.: Станкин, 2006, 118 с.
9. Кондратенко Л.А. Механика роликового вальцевания теплообменных труб. – М.: Спутник, 2015, 158 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА
FRICTIONAL PROPERTIES RESEARCH OF CARBON ALLOYED COMPOSITE MATERIALS

Смирнов Н.И.[1], Прожега М.В.[1], Смирнов Н.Н.[1], Пятов И.С.[2], Шапошникова К.В.[2], Ладанов С.В.[3]

[1] Россия, ИМАШ РАН, prmaksim@gmail.com

[2] Россия, ООО "РЕАМ-РТИ"

[3] Россия, ООО "СЭТ"

Аннотация. В работе представлены результаты исследований трибологических свойств материалов системы углерод-углерод, изготовленных по технологии КАРБУЛ, модифицированных порошками различного состава. Испытания проводили по схеме «диск-диск» на модернизированной машине трения СМТ-1. Исследованы структура и механизм изнашивания материалов, изготовленных по технологии КАРБУЛ.

Введение. Углеродные композиты на основе технологии КАРБУЛ обладают рядом преимуществ, такими как коррозионная и химическая стойкость, низкая удельная плотность, высокая рабочая теплостойкость [1-2]. В настоящее время активно ведутся работы по внедрению материалов КАРБУЛ в промышленность.

Целью работы является изучение трибологических свойств углерод-углеродных композитов, изготовленных по технологии КАРБУЛ, в зависимости от их состава.

Материалы и методы исследования.Для исследований были представлены материалы, изготовленные по технологии «Карбул», модифицированные различными добавками.

Технология «Карбул» включает в себя следующие этапы:

Подготовку вулканизуемой эластомерной смеси;

Изготовление из эластомерной смеси заготовки;

Изготовление прекусора;

Отверждение прекурсора в изделие;

Контроль изделия: геометрия (размеры), твердость.

В качестве эластомерного связующего использовали синтетические каучуки марки БНКС-18АМН и СКД СН, а также органический пероксид Perkadox 14/40.

В таблице 1 представлены наименования материалов, изготовленных по технологии Карбул и состав дискретных порошков, используемых при их изготовлении.

Для исследования механических свойств материалов и поверхности использовали следующее оборудование:

Сканирующий микроскоп Hitachi TM1000

Микроиндентометр Micro-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария)

Твердомеры Шор А и Шор Д.

Полунатурные испытания на износ по схеме «плоскость-плоскость» проводили на модернизированной машине трения СМТ-1 (Точприбор, Россия), кинематическая схема которой приведена на рис.1.

Таблица 1. Состав материалов для испытаний на трение и износ.

№ образца	*Наименование материала*	*Дискретные порошки*
1	*КАРБУЛ SiC РС КК-40Ш*	*Карбид кремния, шунгит*
2	*КАРБУЛ SiC РС ККО-60*	*Карбид кремния (2 типоразмера), искусственный графит, белая сажа*
3	*КАРБУЛ SiC РС ККО-36 РС*	*Карбид кремния (2 типоразмера), белая сажа*
4	*КАРБУЛ SiC РС КК-40*	*Карбид кремния (2 типоразмера)*
5	*КАРБУЛ SiC РС КК-60*	*Карбид кремния (2 типоразмера), искусственный графит*

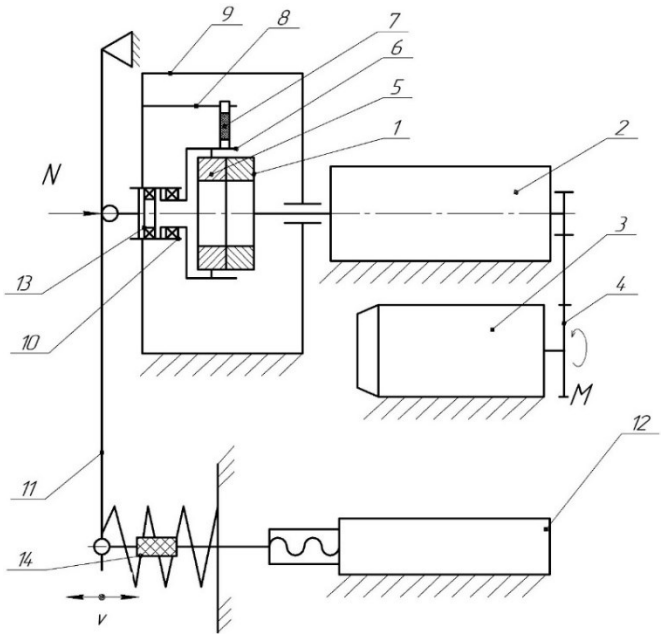


Рис.1 Кинематическая схема модернизированной машины трения СМТ-1 (1-образец, 2 – шпиндельный узел, 3 – двигатель, 4 – ременная передача, 5 – контробразец, 6 – обойма, 7 – тензодатчик, 8 – упор, 9 – испытательная камера, 10 – радиальный подшипник, 11 – рычаг, 12 – двигатель с шариковинтовым механизмом, 13 – упорный подшипник, 14 - тензодатчик).

Сигналы с датчиков регистрировали с помощью многофункциональной платы АЦП PCI 6023E производства National Instruments. Программу для обработки сигналов разработали с использованием графической среды LabVIEW 2009. Перед каждым опытом образцы промывали в ультразвуковой ванне в растворе Нефрас С2 80/120, после чего выдерживали в термокамере в течение 30 минут при температуре 100^0С. После этого образцы взвешивали с помощью весов Ohaus Advanturer, имеющих погрешность измерения 0,0001 г. После испытаний повторяли процедуру очистки и взвешивали для расчета потери массы.

В качестве критерия износостойкости покрытий использовали величину объемной скорости изнашивания I_v, [мм^3/мин], формула 1.

$$I_v = \frac{W}{T} \qquad (1)$$

Где W – объем изношенного материала, мм^3

T – время испытаний, мин.

Результаты. Испытания материалов на трение и износ проводили при следующих режимах:

- усилие прижатия дисков – 100 Н;
- удельное давление – 0,066 МПа;
- частота вращения вала – 275 об/мин;
- скорость скольжения (по среднему диаметру) – 0,5 м/с;
- длительность опыта – 10 мин.

На рис.2 представлены результаты испытаний материалов на трение, из которых видно, что наименьшим коэффициентом трения обладает образец №2, изготовленный по технологии КАРБУЛ с добавлением порошков карбида кремния, искусственного графита и белой сажи. В процессе испытаний происходило плавное снижение значения коэффициента трения. Стоит отметить, что этот же материал значительно превосходит по износостойкости материалы, содержащие кроме карбида кремния белую сажу (обр.№3), искусственный графит (обр. №5) и два типа порошка карбида кремния (обр.№4).

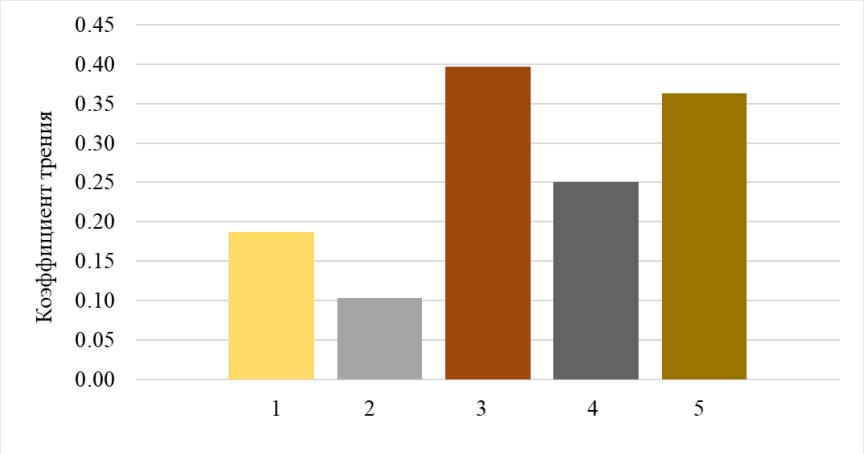


Рис.2 Коэффициент трения материалов, изготовленных по технологии «Карбул».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Макаров А.Р., Смирнов С.В., Осокин С.В., Пятов И.С., Врублевская Ю.И., Финкельберг Л.А. Конструкционные материалы для поршней ДВС // Известия МГТУ «МАМИ» №1(15), 2013, т.1, 118-125.
2. Пятов И.С. Рабочие ступени насосов из органических керамикоподобных материалов для осложненного фонда скважин // Инженерная практика, №1, 2013, стр.8-11.

МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕОПОТОКЕ КАМЕР ПОРТАТИВНЫХ УСТРОЙСТВ

METHODS OF DETECTING DEFECTS OF ROAD COVERAGE IN THE VIDEO STREAM OF PORTABLE DEVICES

Солодов С.В.[1], Проничкин С.В.[2]

Solodov S.V., Pronichkin S.V.

[1] Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», solodowsergej@yandex.ru

[2] Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, pronichkin@mail.ru

Детектирование дефектов дорожного покрытия, получаемых портативными устройствами их регистрации, является актуальной научной проблемой, многие аспекты которой до сих пор не имеют эффективных решений. Обработка видеопотока сопровождается рядом технических проблем, связанных с неконтролируемыми условиями съемки (освещение, ракурс, движение и пр.). Соответственно, используемые подходы должны быть инвариантны к возникающим искажениям. Видеопоток представляет собой огромный массив информации, которая должна обрабатываться в реальном времени, с учетом того, что видеокадры получены с низким разрешением. Существующие системы не позволяют использовать непосредственно вычислительные ресурсы портативного устройства. Используемые в таких системах универсальные алгоритмы предъявляют довольно жесткие требования к таким характеристикам оборудования, как производительность, объем памяти и энергопотребление.

Проведено исследование существующих алгоритмов анализа видеопоследовательностей, автоматического поиска информации в видеопоследовательностях, поиска фрагментов изображений среди кадров видеопоследовательности. Показано, что универсальные алгоритмы в основном исследуют контрастную информацию о дефектах дорожного покрытия, а не характеристики самих дефектов. Также не используются динамическая информация из видеопотока, в основном анализируются отдельные кадры. Поэтому существующие подходы могут обнаружить только статические дефекты, но не движущиеся дефекты в

видеопотоке. Таким образом, существует необходимость в разработке нового подхода, который способен к обработке мобильного видео с хорошей точностью детектирования независимо от ориентаций дефектов дорожного покрытия в видеопотоке.

Все больше задач технического зрения требует решения в реальном времени, например задачи детектирования и классификации дефектов дорожного покрытия в видеопотоке низкого разрешения [1]. В работе [2] разработана система обнаружения дефектов дорожного покрытия на основе анализа текстуры и дескрипторов формы. В частности, используются матрицы смежности для распознавания особенностей текстур и классификации, такой подход требует значительных вычислительных ресурсов. В работе [3] предложен подход сегментации, основанный на генетических алгоритмах классификации дефектов дорожного покрытия. В частности, этот метод использует целевую функцию выбора оптимального порогового значения для функции сегментации. Развитие этого подхода предложено в работе [4], где для распознавания дефектов дорожного покрытия предлагается использовать комбинацию алгоритма колонии искусственный пчел (Artificial Bee Colony algorithm - ABC) и искусственных нейронных сетей. Детектирование дефектов дорожного покрытия на основе SVM классификатора предлагается в работе [5]. Несмотря на хорошую производительность, система не может обеспечить классификацию обнаруженных мелкоструктурных дефектов.

Существующие подходы к решению этой задачи могут быть классифицированы как компонентно-ориентированные, структурно-ориентированные или градиентно-ориентированные.

Компонентно-ориентированные методы используют априорное очертание дефектов, и не позволяют получить хорошую точность детектирования для видео с низким разрешением дефектов дорожного покрытия со сложным фоном.

Для решения проблемы сложного фона разработаны структурно-ориентированные методы. Эти методы являются очень затратными в вычислительном отношении и их производительность существенно зависит от обучения классификатора и количества образцов.

Градиентно-ориентированные методы используют меньшее вычислений, но они чувствительны к фону, и следовательно они дают больше ложных срабатываний.

Предлагаемый подход извлекает ключевые кадры, содержащие дефекты дорожного покрытия в видеопотоке камер портативных устройств для их детектирования. Видео портативных устройств обычно записывается с низким разрешением. Поэтому для достижения хороших результатов для такого видео существует потребность улучшить низкоконтрастные пиксели дефектов дорожного покрытия. Предлагается использовать фрактальный подход для улучшения низкоконтрастных дефектов в области градиента с помощью методов интерполяции. Для данного входного изображения происходит его улучшение на основе фрактальных свойств граничных пикселей.

Предлагается использовать фрактальные расширения для изучения характеристик компонентов дефектов для устранения ошибочно классифицированных компонентов. Для обработки многотипных дефектов дорожного покрытия в видеоизображениях предлагаемый подход позволяет получить улучшенное серое изображение с использованием фрактального расширения, затем используется вейвлет-разложение для серого изображения для улучшения детализации края дефекта дорожного покрытия. Предлагается использовать k-среднюю кластеризацию с k=2 на выходе вейвлет-разложения для получения компонентов дефектов дорожного покрытия, поскольку метод k-средних не требует предопределенных помеченных образцов.

Основные этапы предлагаемого фрактального подхода заключаются в применении фракталов в градиентной области для улучшения кадра и обнаружения компонентов дефектов дорожного покрытия, а также в применении фрактального расширения в области градиента для извлечения свойств дефекта дорожного покрытия. Цель повторного использования фрактального подхода к улучшению изображения состоит в том, чтобы детектировать дефекты дорожного покрытия, которые не зависят от освещения, ракурса и движения.

Эффективность предлагаемого подхода сравнивалась с современными методами, в которых используется:

1. комбинация вейвлетов для обнаружения дефектов дорожного покрытия в видеопотоке;

2. угловые свойства дефектов и оптический поток;

3. преобразование объекта и сглаживание для обнаружения дефектов дорожного покрытия в видеопотоке.

Исследование проводилось на выборке из 400 видеороликов. Исследование показало, что предлагаемый подход хорошо детектирует дефекты дородного покрытия для разных ориентаций, а также лучше существующих методов с точки зрения точности. Точность предлагаемого подхода составляет 0.69, тогда как для перечисленных выше методов составляет: 1 – 0.62; 2 – 0.53; 3 – 0.36.

Разработанные научно-методические подхдоды к детектированию дефектов дорожного покрытия в видео с низким разрешением, снятым мобильными камерами, используют фракталы и фрактальное расширение.

Предлагаемый подход использует свойство само-подобия фракталов для достижения хороших результатов поиска дефектов дорожного покрытия, в условиях различного освещения, ракурса и движения.

Экспериментальные результаты на различных наборах данных показали, что предлагаемый подход превосходит существующие подходы с точки зрения точности детектирования дефектов дорожного покрытия в видеопотоке камер портативных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-29-03158.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Солодов С.В., Проничкин С.В. Методы исследования дефектов дорожного покрытия в видеопотоке камер мобильных устройств // Сборник трудов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». – М.: ООО «Буки Веди», 2017. С.343-345.
2. Hu Y., Zhao C., Wang H. Automatic pavement crack detection using texture and shape descriptors // IETE Technical Review. 2010. Vol. 27. P.398-405.
3. Salari E., Yu X. Pavement distress detection and classification using a Genetic Algorithm. – NY: IEEE Press, 2011.
4. Banharnsakun A. Hybrid ABC-ANN for pavement surface distress detection and classification // International Journal of Machine Learning and Cybernetics. 2015. Vol. 3. P.1-12.
5. Seraj F., Zwag B., Dilo A., et al. A Road Pavement Monitoring System for Anomaly Detection Using Smart Phones. – NY.: Springer. 2016.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРИ НЕИЗВЕСТНОМ ВХОДЕ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ

DETERMINATION OF THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF VIBRATIONAL SYSTEMS AT AN UNKNOWN INPUT DURING DYNAMIC TESTING OF MACHINES AND MECHANISMS

Статников И.Н., Фирсов Г.И.

Stanikov I.N., Firsov G.I.

Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, firsovgi@mail.ru

Рассматривается применение спектрального анализа для выявления собственных частот и построения форм колебаний динамических систем машин в режиме нормального функционирования при неизвестных входных возмущающих воздействиях.

The application of spectral analysis for the detection of natural frequencies and the construction of vibration modes of dynamic systems of machines in the normal operation mode with unknown input perturbing influences

Учет динамического поведения машины при оценке качества ее работы в настоящее время приобретает все большее значение. Это связано со сложностью и интенсификацией режимов современных технических объектов, содержащих динамические системы с обратными связями, рабочие процессы в приводах и соединениях, взаимодействующих с окружающей средой. Работа реальной машины всегда сопровождается вибрационными явлениями и случайными возмущениями в широком спектре частот.

По мере усложнения объектов исследования применение расчетных методов математического описания все более дополняется экспериментальным изучением для получения достаточно точной и полной информации об объекте. Это обусловлено тем, что результаты экспериментальных исследований служат основной исходной информацией для решения задачи идентификации сложных механических систем. На основе эксперимента производят сравнение испытываемых конструкций, получают объективную оценку динамического качества образцов, а также выявляют эффективность реализованных конструктивных мероприятий, что позволяет рассматривать экспериментальные исследования как важнейшую часть испытаний и контроля качества создаваемой продукции [1]. В ходе создания проекта новой машины конструктор опирается на личный и общественный опыт, приобретенный в результате конструирования предшествующих образцов техники. Благодаря закреплению положительных результатов и исправлению ошибок проектирования, происходит непрерывное накопление опыта конструкторской работы, что дает возможность создавать все более совершенные и высококачественные машины и механизмы. Естественно, для того, чтобы накапливать опыт творческой деятельности, конструктору необходимо в виде "обратной связи" получать всесторонние объективные данные о показателях качества уже созданного и проверенного на практике предшествующего образца конструкции (машины-прототипа) [2]. Это значит, что, во-первых, должны применяться четкие понятия о количественных показателях динамического качества машины, позволяющие ответить на вопрос: насколько хорошей или насколько плохой получилась данная модель. Во-вторых, процесс получения этой ценной информации должен быть достаточно простым, чтобы не усложнять и не тормозить основную созидательную деятельность конструктора. Однако, получение информации о фактических показателях динамического качества опытного образца в настоящее время все еще остается весьма трудоемкой задачей. Существующие расчетные методы анализа конструкции не всегда позволяют сделать правильные выводы о путях совершенствования модели. Поэтому представляют интерес экспериментальные экспресс-методы автоматизированного исследования динамики (идентификации) систем. В ходе такого экспериментального изучения объекта обычно ставятся и решаются задачи оценки его качества с целью дальнейшего совершенствования конструкции: анализ устойчивости и вынужденных колебаний системы; определение показателей динамического качества; сравнение с требуемыми показателями; разработка рекомендаций по совершенствованию конструкции; оценка эффективности конструктивных рекомендаций. Решение этих задач обычно проводится по следующим этапам экспериментального исследования динамики систем. 1. Определение динамической податливости системы, например, в виде амплитудно-фазовой частотной характеристики (АФЧХ), содержащей информацию о собственных частотах, величине жесткости и декрементах колебаний, позволяет оценить запас устойчивости и параметры обратной связи замкнутой динамической системы и дает объективную оценку фактического динамического состояния исследуемого образца машины. 2. Построение собственных форм колебаний определяет доминирующий (наиболее податливый) элемент конструкции, показывает баланс виброперемещений различных элементов, а также определяет во многом структуру математической модели исследуемой колебательной системы. Благодаря графическому построению форм колебаний удается выявить наиболее слабые элементы и разработать рекомендации по улучшению конструкции.

Зачастую требуемую информацию о динамических свойствах объекта при динамических испытаниях приходится извлекать из результатов наблюдения за объектом в течение его нормального функционирования, когда он подвергается воздействию естественных возмущений. При этом оценка динамических характеристик выполняется только на основе анализа данных на выходе системы, т.е. по колебательному отклику на случайное динамическое воздействие. Основным инструментом для определения собственных частот системы в этом случае является спектральный анализ наблюдаемых колебаний. Спектральный анализ колебательных процессов на выходе системы с резонансными свойствами позволяет получить резкие максимумы спектральной плотности на резонансных частотах и на частотах действия интенсивных входных возмущений. Чтобы различить пики спектра, вызванные собственными колебаниями, в отличие от интенсивных возмущений целесообразно воспользоваться анализом поведения функции когерентности и фазового спектра колебаний элементов конструкции. Полезным инструментом анализа является функция когерентности, характеризующая степень подобия (близости формы) участков спектра двух процессов [3]. При применении функции когерентности для разделения синусоидальных и случайных колебаний в окрестности собственной частоты в работе [4] экспериментально обнаружено возникновение плоских площадок функции когерентности на собственных частотах. Чтобы объяснить это явление, рассмотрим особенности определения функции когерентности при анализе случайных колебаний механической системы. Пусть $u_1(t)$ и $u_2(t)$ связанные вынужденные колебания двух различных точек конструкции, измеряемые сигналы в которых $x_1(t)$ и $x_2(t)$ кроме истинных сигналов содержат некоррелированные посторонние составляющие $n_1(t)$ и $n_2(t)$ (аддитивный инструментальный шум): $x_i(t) = u_i(t) + n_i(t)$. Значения авто- и взаимной спектральных плотностей $G_{x_i}(f), G_{x_1x_2}(f)$, а также функции когерентности $\gamma^2_{x_1x_2}(f)$ связаны соотношениями:

$$G_{x_i}(f) = G_{u_i}(f) + G_{n_i}(f);\ \ G_{x_1x_2}(f) = G_{u_1u_2}(f);$$

$$\gamma^2_{x_1x_2}(f) = \frac{\left|G_{x_1x_2}(f)\right|^2}{G_{x_1}(f)G_{x_2}(f)} = \gamma^2_{u_1u_2}(f)\Big/1 + \frac{G_{n_1}(f)}{G_{u_1}(f)} + \frac{G_{n_2}(f)}{G_{u_2}(f)} + \frac{G_{n_1}(f)G_{n_2}(f)}{G_{u_1}(f)G_{u_2}(f)}.$$

Теоретически в линейной системе, независимо от природы наблюдаемых связанных движений, функция когерентности $\gamma^2_{u_1u_2}(f) \equiv 1$. Присутствие посторонних шумов, уменьшающих действительное значение когерентности ($0 \le \gamma^2_{x_1x_2}(f) \le \gamma^2_{u_1u_2}(f) \le 1$), в основном, вызвано несовершенством измерительных средств и последующей обработкой сигналов, поэтому в первом приближении можно принять, что мощность инструментального шума в различных точках конструкции остается величиной постоянной, намного меньшей мощности интенсивных колебаний, а также принимаемой постоянной в рассматриваемых точках системы. Тогда получаем:

$$\gamma^2_{x_1x_2}(f) = \left(1 + \frac{2G_n(f)}{G_u(f)}\right)^{-1} \qquad (1)$$

Анализ зависимости значений квадрата функции когерентности от относительной мощности шума $G_n(f)/G_u(f) << 1$ показывает, что при высокой когерентности существенное изменение относительной мощности шума практически не изменяет значение когерентности. В этом случае, очевидно, спектр функции когерентности, определяемый законом изменения относительной мощности шума, будет содержать горизонтальные площадки [1]. Поскольку в реальных условиях испытаний конструкций математическая модель инструментального шума соответствует «белому» шуму с постоянным значением спектральной плотности в рассматриваемом диапазоне частот:

$$G_n(f) = 0,5\left[G_u(f_j)\right]_{\max}\left[\gamma^{-2}_{\max}(f_j) - 1\right] = \text{const}, \qquad (2)$$

то изменение относительной мощности шума вызывается только изменением спектральной плотности колебаний, т.е. форма графика функции когерентности в соответствии с (1) определяется видом спектральной плотности колебательного процесса $G_u(f)$. Обозначая нормированное значение спектральной плотности колебаний $G_u^*(f) = z$ ($z_{\max} = 1$), и объединяя выражения (1) и (2), получаем формулу для функции когерентности $\gamma^2_{x_1x_2}(f) = \left[1 + (\gamma^{-2}_{\max} - 1)/z\right]^{-1}$, которая позволяет оценить величину предельного уменьшения мощности колебаний z при условии незначительного, например до 5%, уменьшения когерентности, т.е. возникновения горизонтальной площадки: $z \le (\gamma^2_{\max} - 1)/0,05$. Площадка функции когерентности может возникнуть только при весьма высоких ее значениях; например, при $\gamma^2_{\max} = 0,98$, это значение практически не изменится даже в случае двукратного (z = 0,5) уменьшения мощности колебаний, поэтому точки измерения колебаний для получения высоких значений $\gamma^2_{\max}$ не должны быть значительно удалены друг от друга. В противном случае, при меньших значениях $\gamma^2_{\max}$ на центральной частоте процесса, функция когерентности вместо горизонтальной площадки будет иметь пологие участки с крутизной, определяемой законом изменения спектральной плотности связанных процессов.

Вынужденные движения механической системы происходят одновременно на отдельных высокостабильных частотах действия мощных источников детерминированных возмущений (электродвигатели, насосы и т.п.) и в окрестности собственных частот колебаний конструкции, вследствие избирательных свойств резонансной системы при действии на входе плотного случайного спектра от большого числа источников возмущений примерно равной интенсивности (валы, зубчатые передачи, подшипники и т.п.). При этом колебания, вызванные источниками детерминированных возмущений, вследствие весьма незначительной девиации частоты проявляются в спектре в виде острых пиков на основных частотах и кратных гармониках, а колебания на собственных частотах характеризуются наличием широких и пологих максимумов спектральной плотности. На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что статистическая связанность колебаний в различных точках конструкции при незначительном постороннем шуме, регистрируемом в ходе экспериментального исследования случайных колебаний, вызывает появление горизонтальных площадок функции когерентности на собственных частотах системах в отличие от острых пиков функции когерентности на частотах действия гармонических возмущений. Рассмотрим важную особенность фазового спектра колебаний в окрестности собственной частоты, измеренных в различных точках конструкции. Известно, что собственные колебания линейной системы с степенями свободы подчиняются следующему закону [5]: гармонические колебания одной и той же частоты по всем координатам происходят в фазе или в противофазе. Из условий ортогональности собственных форм колебаний следует, что наибольшие смещения точек системы на различных формах колебаний, соответствующих различным собственным частотам, не могут быть все одного и того же знака. Если, например, все наибольшие смещения первой формы положительны, то наибольшие смещения первой формы положительны, то наибольшие смещения остальных форм должны иметь по крайней мере по одной перемене знака каждое. Существует закономерность в распределении числа перемен знака наибольших смещений собственных форм, устанавливаемая теоремой об узлах собственных форм колебаний [4]: число перемен знака (число узлов) k-ой собственной формы (формы k-го порядка) равно k - 1. Теорема справедлива для форм колебаний линейных систем с конечным числом степеней свободы, в частности, для поперечных колебаний однопролетных стержней и балок. Содержание теоремы можно проиллюстрировать на следующем примере. Предположим, что речь идет о поперечных колебаниях балки, шарнирно опертой на концах. Первая собственная форма колебаний не имеет перемен знака и вся конструкция отклоняется в одну сторону. Вторая собственная форма колебаний имеет одну перемену знака, а в этом случае одна крайняя часть конструкции отклоняется в одну сторону, а остальная часть - в другую. Одна из точек балки (узел соответствующей формы

колебаний) остается при таких колебаниях неподвижной. Третья форма колебаний имеет две перемены знака (следует иметь в виду, что неподвижные точки балки на опорах в счет узлов не входят.

Рассмотрим подробнее колебания двух разнесенных точек конструкции, между которыми на *k*-ой собственной форме колебаний будет расположено *k*-1 узлов. На *k*-ой собственной частоте колебаний системы фазовый сдвиг между колебаниями этих точек определяется особенностями отклонений элементов конструкции, и, как указывалось, для консервативной системы составит величину 0° либо 180°. На ближайшей меньшей частоте фазовый сдвиг между колебаниями этих точек в соответствии с теоремой об узлах собственных форм колебаний изменится на 180°, т.е. при переходе от одной собственной частоты к ближайшей другой произойдет скачкообразное изменение фазового сдвига между рассматриваемыми колебаниями. Аналогичное явление будет наблюдаться при переходе к следующей соседней собственной частоте. Для того, чтобы обнаружить такие скачкообразные изменения фазы, удобно воспользоваться графиком взаимного фазового спектра случайных колебаний двух разнесенных точек конструкции. График взаимного фазового спектра, содержащий *k*-1 скачков величины угла, соответствующего колебаниям в фазе или противофазе, показывает, что исследуемая система, как минимум, *k* собственных частот колебаний, в заданном частотном диапазоне. Если фазовый спектр колебаний точек *A* и *B* тела содержит два скачка, то исследуемая конструкция имеет три собственные частоты колебаний в рассматриваемом частотном диапазоне.

По аналогии со свойствами характеристик динамической податливости колебательных систем можно назвать частоту, соответствующую скачку фазы, частотой "антирезонанса" системы. Особенность поведения консервативной системы на этой частоте состоит в том, что одна из точек, в которой измеряются колебания конструкции, будет неподвижной. При этом все другие точки системы колеблются с частотой "антирезонанса". Соответственно в окрестности частот "антирезонансов" будут наблюдаться глубокие провалы для функции когерентности, модуля взаимной спектральной плотности, а также спектральной плотности колебаний одной из точек конструкции. Анализ взаимных спектральных характеристик позволяет легко определить частоты "антирезонансов", т,е. скачков фазы, и соответствующее общее число собственных частот колебаний системы, равное числу частот "антирезонансов" плюс единица. Для последующей оценки каждого значения собственной частоты можно воспользоваться анализом графиков модуля взаимного спектра и функции когерентности. Таким образом, достаточно всего двух точек измерения случайных колебаний конструкции, чтобы определить общее число проявившихся собственных частот колебаний, каждая из которых находится между двумя соседними частотами "антирезонансов". Поскольку наиболее вероятные значения фазового угла составляют 0° и 180°, то для уменьшения числа неинформативных скачков фазы, график фазового спектра целесообразно строить в пределах от -90° до +270°. Чтобы выявить форму колебаний объекта, необходимо для каждого жесткого тела в каждой координатной плоскости на интересующей нас частоте определить угол поворота и положение центра конечного вращения. Угол поворота и положение центра вращения определяются виброперемещениями пары точек тела, в которых колебания измеряются в направлении, не совпадающем с линией, проходящей через эти две точки. Тогда выражения для углов поворота в синфазной форме колебаний имеют вид

$$\begin{aligned}
\varphi_{z0y} &= (A_{zi}\cos\theta_{1,i} - A_{zj}\cos\theta_{1,j})/(y_i - y_j) = (A_{yi}\cos\theta_{1,i} - A_{yj}\cos\theta_{1,j})/(z_i - z_j);\\
\varphi_{z0x} &= (A_{zi}\cos\theta_{1,i} - A_{zj}\cos\theta_{1,j})/(x_i - x_j) = (A_{xi}\cos\theta_{1,i} - A_{xj}\cos\theta_{1,j})/(z_i - z_j);\\
\varphi_{x0y} &= (A_{xi}\cos\theta_{1,i} - A_{xj}\cos\theta_{1,j})/(y_i - y_j) = (A_{yi}\cos\theta_{1,i} - A_{yj}\cos\theta_{1,j})/(x_i - x_j).
\end{aligned} \qquad (3)$$

Здесь A_{xi}, A_{yi}, A_{zi}, A_{xj}, A_{yj}, A_{zj} - проекции амплитуд колебаний *i*-й и *j*-й точек тела в направлении соответствующих координатных осей; x_i, y_i, z_i и x_j, y_j, z_j - координаты *i*-й и *j*-й точек тела; θ_{1i}, θ_{1j} - фазовые углы между колебаниями первой (опорной) точки и соответственно *i*-й и *j*-й точками тела. Для квадратурной формы колебаний во всех выражениях cos θ необходимо заменить на sin θ. В приведенных выражениях разности

координат в знаменателе определяют расстояние между точками твердого тела. Соотношения для расчета положения центра конечного вращения в синфазной форме колебаний, например в плоскости *xoy*, имеют вид

$$y_P = y_i - \frac{A_{zi}\cos\theta_{1,i}}{\varphi_{z0y}} = y_j - \frac{A_{zi}\cos\theta_{1,i}}{\varphi_{z0y}};\ z_P = z_i - \frac{A_{yi}\cos\theta_{1,i}}{\varphi_{z0y}} = z_j - \frac{A_{yi}\cos\theta_{1,i}}{\varphi_{z0y}}.$$

Положение центра конечного вращения квадратурной формы колебаний определяется приведенными выше выражениями с заменой функции cos θ на sin θ. Таким образом, форма колебаний конструкции, состоящей из абсолютно твердых тел, смещающихся относительно друг от друга за счет контактных деформаций в стыках, отображается мгновенными положениями на координатных плоскостях этих тел, при этом каждое тело имеет свой угол поворота и центр конечного вращения. Найдем выражение дисперсии угла поворота сечения, который при колебаниях конструкции определяется по формулам (3). В первом приближении примем, что координаты точек системы *x*(*y*, *z*) заданы своими точными числовыми значениями, а значения cos φ, ввиду близости фазы 0° или 180° и вследствие этого малого влияния рассеивания фазы φ на cos φ, определяется своими точными числовыми значениями. Отсюда следует, что дисперсия угла поворота θ обусловлена только рассеиванием значений амплитуд *A*. Тогда с учетом выражения для дисперсии системы случайных величин, являющихся функциями нескольких случайных величин, имеем:

$$D[\theta] = \frac{1}{(y_i - y_j)^2}(\cos^2\varphi_{1,i}D[A_i] + \cos^2\varphi_{1,j}D[A_j] + 2\cos\varphi_{1,i}\cos\varphi_{1,j}K_M\left[A_iA_j\right]),$$

где *D*[ ] - дисперсия величины, заключенной в [ ]; K_M[ ] - корреляционный момент величин, заключенных в [ ]. Корреляционный момент является ненормированным коэффициентом корреляции, который в свою очередь для амплитуд колебаний двух процессов на данной частоте *f* выражается значением функции когерентности k_f этих процессов на частоте *f*. Поэтому можно записать

$$D[\theta]_f = \frac{1}{(y_i - y_j)^2}(\cos^2\varphi_{1,i}D[A_i] + \cos^2\varphi_{1,j}D[A_j] + 2\cos\varphi_{1,i}\cos\varphi_{1,j}k_f\sqrt{D[A_i][A_j]}) =$$

$$\left[(\cos^2\varphi_{1,i}\sigma_i + \cos^2\varphi_{1,j}\sigma_j)^2 - 2\cos\varphi_{1,i}\cos\varphi_{1,j}\sigma_i\sigma_j(1-k_f)\right]\Big/(y_i - y_j)^2.$$

Здесь $\sigma = \sqrt{D[A]}$ - среднеквадратическое значение амплитуд колебаний.

Полученное выражение позволяет оценить точность определения угла поворота сечения в процессе колебаний. Нормированная стандартная ошибка оценки угла поворота

$$\varepsilon_\theta = \sqrt{D[\theta]\theta^{-2}} = \varepsilon_A(A_i + A_j)/(A_i - A_j),$$

т.е. ошибка определения угла поворота всегда превышает (при $\cos\varphi_{1,i} = 1$ равна) ошибку определения амплитуды, причем это превышение тем больше, чем ближе значения измеряемых амплитуд в точках системы *i* и *j*.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Добрынин С.А., Фельдман М.С., Фирсов Г.И. Методы автоматизированного исследования вибраций машин. - М.: Машиностроение, 1987. - 224 с.
2. Добрынин С.А., Жирнов А.А., Фельдман М.С., Фирсов Г.И. Развитие и применение методов автоматизированного анализа сигналов в экспериментальной динамике машин // Научные проблемы машиностроения. - М.: Наука, 1988. - С.249-259.
3. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. – М.: Мир, 1989. – 540 с.

4. Каминская В.В., Ленин А.И., Лукьянов В.П., Циринский С.Р. Применение спектрального метода для исследования вынужденных колебаний металлорежущих станков // Тр. ЭНИМС, вып.4. Управление станками с использованием электронно-вычислительной техники. – М.: ОНТИ ЭНИМС, 1974. – С.122-131.
5. Бабаков И.М. Теория колебаний. - М.: Наука, 1968. - 560 с.

СКИН - ЭФФЕКТА В ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ИМПУЛЬСА ТОКА НА ПРОВОДНИК
SKIN EFFECT IN THE ELECTROMAGNETIC ACTION OF THE MAGNETIC FIELD CURRENT PULSE ON A CONDUCTOR

Сташенко В.И.[1], Троицкий О.А. [1], Скворцов О.Б. [1,2]
Stashenko V. I., Troitskiy O.A., Skvortsov O.B.
[1] Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, e-mail: vis20-11@rambler.ru
[2] Россия, Научно-технический центр «Завод балансировочных машин»

Электромагнитное поле быстро меняющегося тока действуя на проводник, приводит к скин- и пинч-эффектам. Механические напряжения в нем определяются объемными силами, с которыми электромагнитное поле действует на металл. Эти эффекты изучены теоретически, однако, оценка величины действия скин - эффекта проводится на основе глубины проникновения его в проводник. Если глубина скин слоя менее радиуса проводника, то его действием пренебрегают [1]. Таким образом, влияние быстрых изменений тока на его фронтах в силовом электродинамическом действие магнитного поля тока теорией не учитывается. Описание динамических эффектов действия тока рассматривается в рамках одной расчетной схемы пинч – эффекта [1,2].

Скин- эффект проявляется в виде неоднородного распределения плотности тока в поперечном сечении проводника. Он объясняется возникновением вихревого электрического поля электромагнитной индукции E (самоиндукции), которое компенсирует приложенное внешнее электрическое поле на оси проводника. Это поле усиливает ток у поверхности (ускоряя электроны проводимости) и ослабляет его на оси проводника. Ток сначала появляется на поверхности проводника, а затем постепенно нарастает в более глубоких слоях и в последнюю очередь на оси проводника. Процесс заканчивается, когда ток равномерно распределится по всему сечению проводника.

На переднем фронте импульса тока t_{Φ} ток I возрастает. Вместе с ним возрастает и создаваемое им магнитное поле с индукцией B. Появляющееся вихревое электрическое поле E у поверхности проводника направлено так же, как и ток I, а на оси проводника - противоположно току [3]. Если же ток I уменьшается, на заднем фронте $t_{З\Phi}$, то ослабевающее вместе с ним магнитное поле B вызовет электрическое поле E, которое будет направлено противоположно по сравнению с первым рассмотренным случаем, т.е. у поверхности проводника будет противоположно току (замедляя электроны проводимости), а на оси - совпадать с током (увеличивая скорость электронов проводимости, проявляясь как обратный скин-эффект [4]).

Скин - эффект не ограничивается только вытеснением тока на поверхность проводника. Он проявляется также в ослабление магнитного поля по мере проникновения его вглубь проводника. При наличии скин-эффекта ток существует практически только в поверхностном слое.

Как только рост тока замедляется, происходит дальнейшее проникновение магнитного поля импульса тока в образец. Начинается квазистатическое действие тока на материал проводника в виде сил сжатия - пинч-эффекта.

Пинч-эффект обусловлен возникновением в проводнике магнитного поля, которое действует с силой Лоренца на вызвавший это поле ток дрейфующего электронного газа. В результате электронный газ сжимается к центру проводника, приводя к появлению поля Холла. Поперечное току поле Холла силой Кулона действует на ионную решетку, вызывая ее упругое сжатие с образованием механических напряжений.

В работе исследовалось действие одиночных импульсов тока амплитудой $I_м$ порядка 1000 А и длительностью $t_и$ менее 1 мс на металлические образцы. Измерения вибраций проводилось с помощью акселерометров и датчика магнитного поля проводилось по методике [5].

При воздействии импульсов тока длительностью $t_и$ более нескольких сотен микросекунд, фронт $t_ф$ и спад импульса тока $t_{зф}$ происходят независимые колебательные процессы в стержне длиной 150 мм из меди марки М1 диаметром 3 мм (рис. 1).

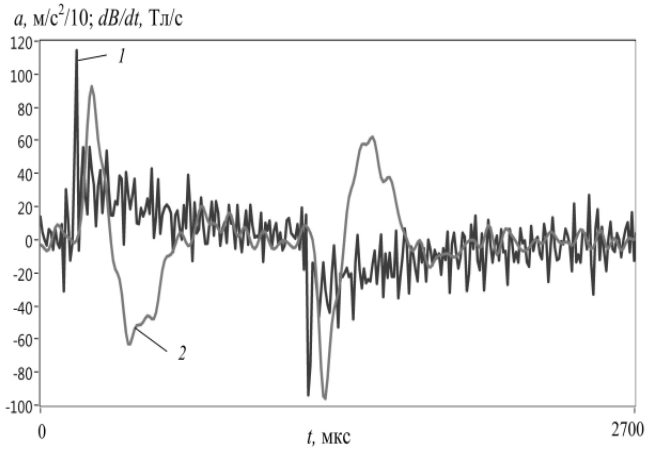


Рис. 1 Представлены зависимости: производная магнитного потока -1; ускорение радиальной вибрации -2. Амплитуда импульса тока $I_м$ 1000 А, длительность $t_и$ 1006 мкс.

Из рис. 1 видно, что изменения в колебательном процессе, возникающие после воздействия переднего фронта импульса успевают практически затухнуть до момента прихода заднего фронта. Уменьшение длительности импульса тока (рис. 2) вызывает существенное увеличение амплитуды и размаха радиальной вибрации, а затем быстрое их уменьшение. Аналогичные результаты получены для стальных образцов (рис. 3).

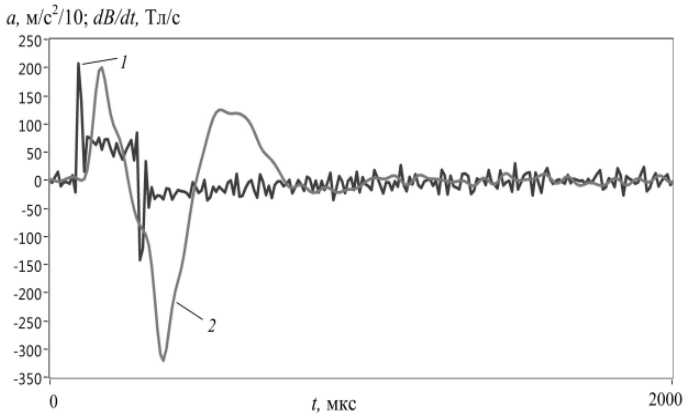


Рис. 2 Представлены зависимости: производная магнитного потока - 1; ускорение радиальной вибрации -2, на том же образце при той же амплитуде тока и длительности импульса 185 мкс.

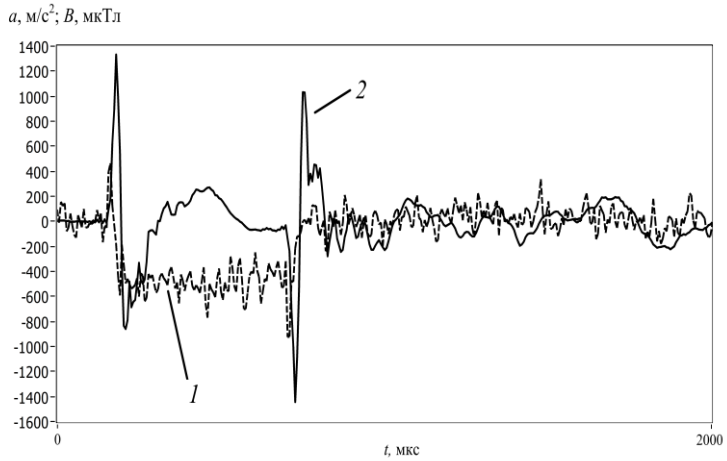


Рис. 3 Временные зависимости сигналов от датчиков магнитной индукции (1) и вибрации (2) и для образца из стали марки ст. 70 диаметром 3 мм, и длиной 150 мм.

Таким образом, возбуждение колебания образца связано, в первую очередь, с моментами прохождения переднего и заднего фронтов импульса тока. На фронтах формируются затухающие колебания, которые складываются после окончания импульса тока. Уменьшение длительности может вызывать рост амплитуды колебаний при обеспечении совпадения фаз механических колебаний от воздействия фронта и спада импульса тока. В результате возможно получение эффекта усиления колебаний, а при необходимости и их ослабления.

Ниже приведены зависимости сложения результирующих вибрационных процессов от длительности импульса тока.

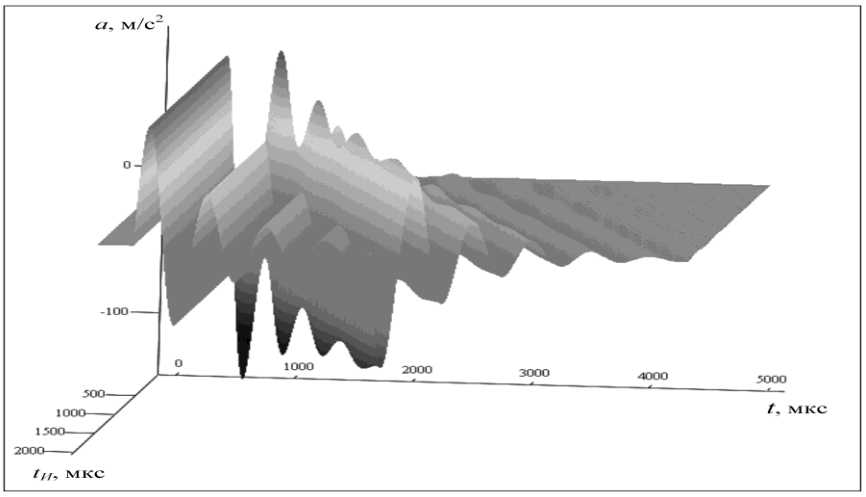


Рис. 4 Зависимости результата сложения вибрационных сигналов, формируемых под действием переднего и заднего фронтов импульса тока от длительности импульса.

На рис. 5 представлен импульс индукции магнитного поля тока, измеренный на медном образце датчиком Холла.

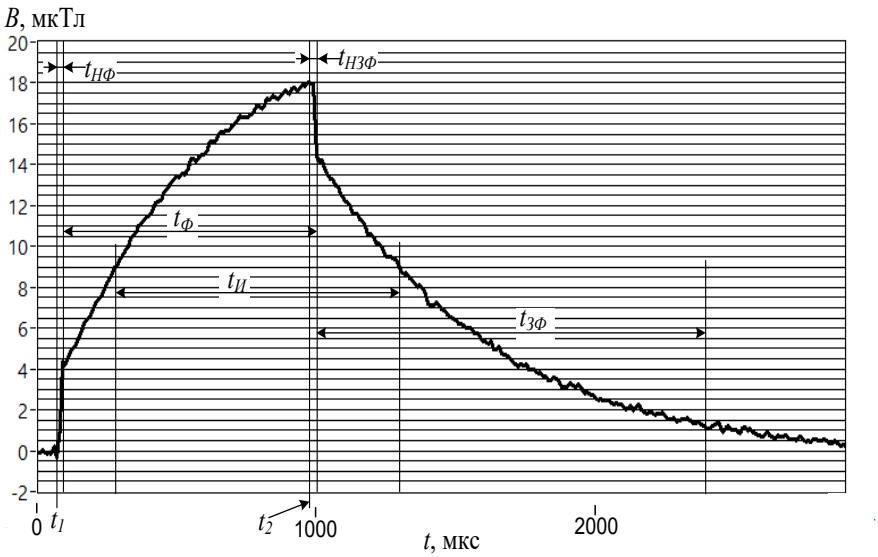


Рис. 5 Вид импульса тока длительностью 1006 мкс.

По результатам измерения длительностей импульсов тока на образцах следует, что вначале прихода импульса имеется его быстрый рост – бросок (от 9 до 29мкс). Аналогичный бросок наблюдается и в момент начала спада импульса. Затем наблюдаются постепенное убывание тока через образец.

На рис. 6 представлены зависимости ускорения поверхностных слоев разных металлов от плотности тока, которые произведены по измерениям индукции магнитного поля тока датчиком Холла. Они близки линейным, а не квадратичным как ожидалось согласно теории.

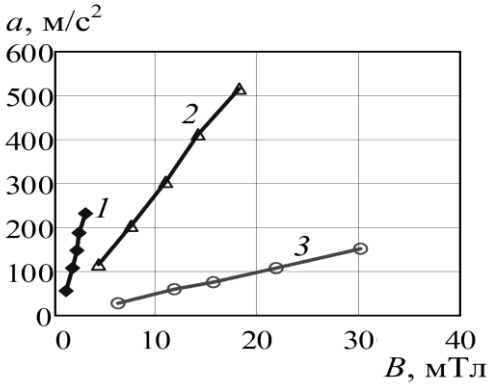


Рис. 6 Зависимости механического отклика от величины плотности тока для образцов диаметром 3 мм, длиной 150 мм: 1- сталь (марки ст. 70), 2- латунь (Л68), 3- медь (М1).

Проведенные в настоящей работе эксперименты синхронного контроля магнитного поля и многоточечного контроля осевых и радиальных составляющих вибрации показывают наличие коррелированности осевых и радиальных составляющих для различных измерительных точек на образце и производной величины магнитного поля, создаваемого импульсным током.

Из многочисленных измерений можно сделать вывод, что вибрационный отклик силового электродинамического действия магнитного поля импульса тока существенно зависит от скин-эффекта (рис. 1-4, 6).

Согласно *основному закону индукции*, ЭДС самоиндукции, следовательно, и электрическое поле электромагнитной индукции E, пропорциональны скорости изменения тока. Броски вибраций, по-видимому, являются следствиями динамических эффектов на начальных участках фронтов импульса из-за самоиндукции. Они вносят основной вклад в силовое электродинамическое действие магнитного поля тока на проводник, приводя к упругим напряжениям в нем. При нарастании тока за время $t_Ф$, первом случае, за счет электрического

поля E происходит ускорение электронов проводимости в поверхностном слое проводника и возникают силы направленные от оси проводника и всплеск вибрации. При спаде тока за время $t_{эф}$, во втором случае, поле электромагнитной индукции E увеличивает скорость электронов проводимости, создавая силовое действие, направленное к оси проводника и всплеск вибрации в противоположную сторону.

Выводы. Впервые получены экспериментальные результаты по электродинамическому действию магнитного поля импульса тока на проводник от его фронтов.

Согласно экспериментальным данным амплитуда упругих деформаций проводящих материалов достигает существенных значений при увеличении плотности тока и с ростом тока зависимости ускорения поверхностных слоев близки к линейным.

Амплитуда и размах радиальной составляющей вибрации слабо зависят от длительности импульса тока.

Вибрационный отклик силового электродинамического действия магнитного поля импульса тока существенно зависит от скин-эффекта.

Вклад квазистатического действия импульса тока от его вершины $t_и$ (рис. 5) в величину механических колебаний (в пинч-эффект) незначителен, менее 10 %.

Полученные экспериментальные результаты должны быть учтены в теории при описании динамических эффектов действия импульсов тока на металл.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Батаронов И.Л. Механизмы электропластической деформации металлов // Сборник материалов II Международного российско-китайского семинара «Влияние электромагнитных полей на структуру и характеристики материалов». М.: ИМАШ РАН. 2009. С.228-243.
2. Батаронов И.Л., Рощупкин А.М. К электронной теории динамического пинч-эффекта в металлах.// Изв. ВУЗов, Черная металлургия. 1993. №8. С.61–64.
3. Буханов В.М., Глушкова Т.М., Козлов В.И., Матюнин А.В., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Скин-эффект // Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. М. 2011. 12 с.
4. Кускова Н.И. Обратный скин-эффект // Письма в ЖЭТ. 2004. Вып. 21. С. 59–65.
5. Троицкий О.А., Скворцов О.Б., Сташенко В.И. Измерение вибраций, созданных импульсами тока в элементах электротехнических конструкций // Электротехника. 2018. № 3. С.8-12.

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА КОМПОЗИТНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ
ELASTIC COMPOSITE ELEMENTS DESIGN FEATURES

Татусь Н.А., Полилов А.Н.

Ph.D. Tatus N.A., professor Polilov A.N.

Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук, nukalet@mail.ru

Волокнистые композиты показали большую эффективность в накопителях упругой энергии. В настоящей статье применительно к рациональному проектированию упругой балки, работающей на изгиб, рассматриваются следующие вопросы:

1. Изменение формы – наиболее подходящая геометрия для удовлетворения предъявляемых к балке требований.
2. Изменение механических характеристик в связи с криволинейной укладкой волокон.

1. ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ

Особенности рационального проектирования легко проиллюстрировать на консольной профилированной балке (рис. 1), размеры сечения которой: ширина b(x) и толщина h(x) вдоль длины l изменяются по степенным законам:

$$b(x)=b(0)\left(1-\frac{x}{l}\right)^{\alpha},\ h(x)=h(0)\left(1-\frac{x}{l}\right)^{\beta} \tag{1}$$

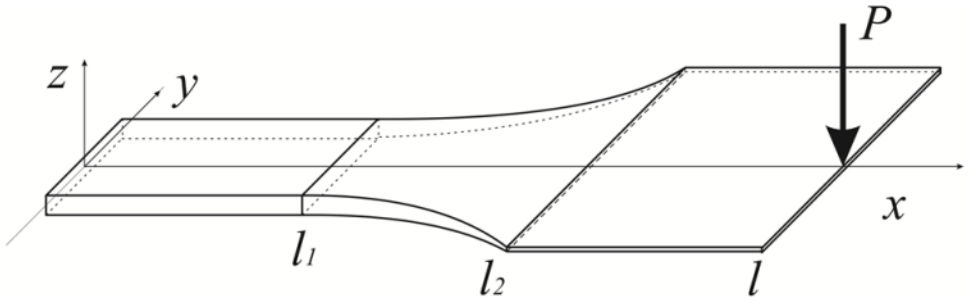


Рис. 1 Расчетная схема консольной балки.

Выбор степенных зависимостей (1) для создания «равнопрочных» (4) балок с одинаковыми максимальными напряжениями в каждом сечении $\sigma_{\max}(x)=const$: определяется линейным (степенным) изменением изгибающего момента по длине балки.

При рациональном проектировании упругих элементов, работающих на изгиб, необходимо для заданных свойств материала: продольного модуля упругости $E(x,y,z)$ и прочности при изгибе $[\sigma]$ найти размеры корневого сечения $b(0)$ и $h(0)$ и законы их изменения (α и β) для одновременного выполнения противоречивых требований технического задания:

- по жесткости

$$c=\frac{P}{v} \tag{2}$$

- по прочности

$$\sigma_{\max}\le[\sigma]. \tag{3}$$

Дополнительное условие «равнопрочности»

$$\sigma_{\max}(x)=\frac{6\cdot P\cdot(l-x)}{b(x)\cdot h(x)^2}=\frac{6\cdot P\cdot l}{b(0)\cdot h(0)^2} \tag{4}$$

приводит из (1) к линейной зависимости

$$\alpha+2\beta=1. \tag{5}$$

Масса равнопрочной балки удовлетворяющей условиям по жесткости (2) и по прочности (3).

$$m(l)=\frac{9\cdot\rho\cdot P_{\max}^2\cdot E}{[\sigma]^2\cdot c}\cdot\frac{\delta_m}{\delta_v} \tag{6}$$

где $\frac{\delta_m}{\delta_v}=\delta_\Sigma$ - коэффициент снижения массы профилированной балки по сравнению с прямоугольной, $\delta_v=\frac{1}{1-\alpha/3-\beta}$ - коэффициент формы по прогибу, $\delta_m=\frac{1}{1+\alpha+\beta}$ - коэффициент формы по массе.

В результате удовлетворения условию по прочности при заданной жесткости коэффициент снижения массы δ_Σ запишется в виде:

$$\delta_{\Sigma} = \frac{3-\alpha-3\beta}{3(1+\alpha+\beta)} \qquad (7)$$

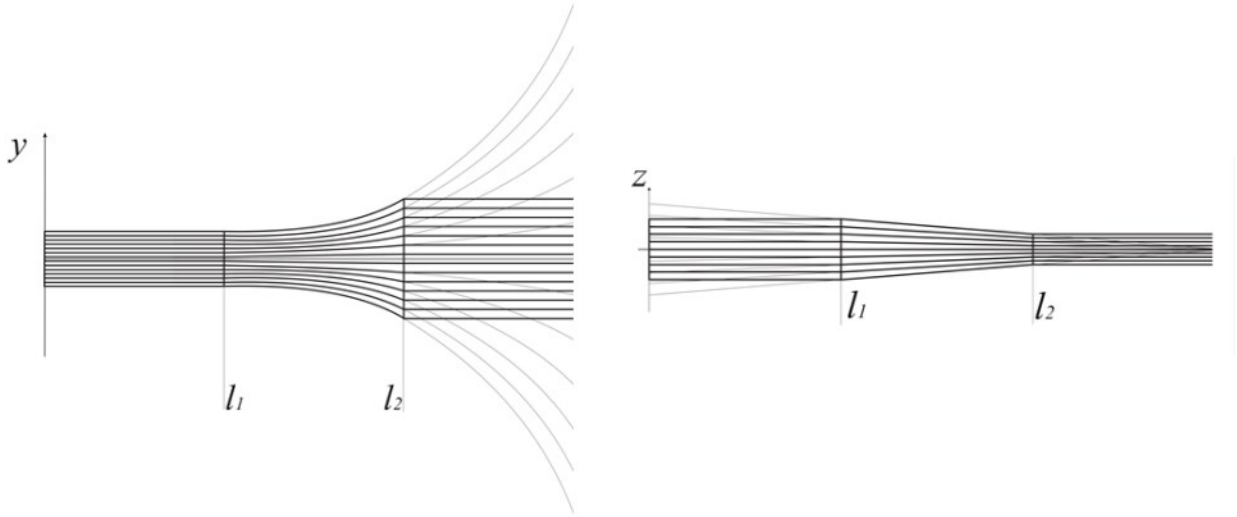
Применительно к балкам равного сопротивления из условия (5) следует:

$$\delta_{\Sigma} = \frac{(2-\beta)}{3(2-\beta)} = \frac{1}{3}$$

т.е. при одновременном выполнении условий по жесткости и по прочности любая (!) равнопрочная «идеальная» балка со степенным законом изменения размеров оказывается в три раза легче прямоугольной. Это наилучший предельный случай, большего снижения веса для заданного однородного материала достигнуть нельзя.

2. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Авторам наиболее интересны равнопрочные балки постоянной площади поперечного сечения – констэра (constarea - constant area) как наиболее рациональные с точки зрения расположения волокон. Идеальная балка констэра – такая балка, у которой на свободном конце толщина стремится к нулю, а ширина к бесконечности.



а) *б)*

Рис. 2 Расположение волокон по ширине (а) и толщине (б) рессоры-констэры.

В настоящей работе предложено использовать принцип «размазывания», когда от бесконечно тонкого «волокна» остается только его объемное содержание и направление в каждой точке. Траектории при этом согласуются с формой балки (1) и определяются начальными координатами y(0), z(0)

$$y(x) = y(x)\left(1-x^{*}\right)^{\alpha},\ z(x) = z(x)\left(1-x^{*}\right)^{\beta}, \qquad (8)$$

где $\alpha = -1,\ \beta = 1,\ x^{*} = \frac{x}{l}$

Производные от этих функций характеризуют наклон траекторий в плоскостях *xy* и *xz*

$$\frac{dy}{dx} = \frac{y(0)^{*}}{\left(1-x^{*}\right)^{2}},\ \frac{dz}{dx} = z(0)$$

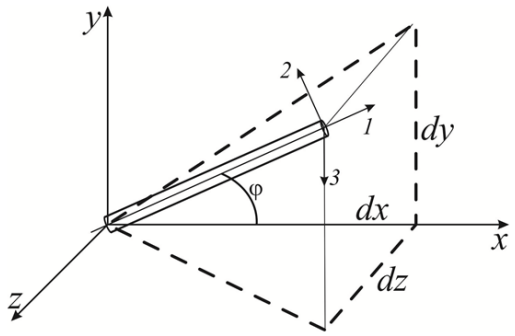


Рис.3 Схема вычисления объемного угла разориентации.

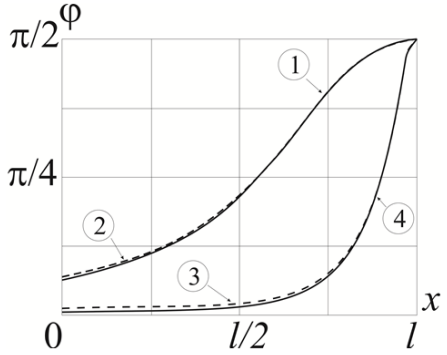


Рис.4 Изменение угла разориентации из (10) для крайнего (1,2 – y(0)=b/2) и почти центрального (3, 4 - y(0)=b/20) «волокон» идеальной констэры. Сплошные линии 1,3 – z(0)=0 - учет только плоской разориентации, штриховые линии 2, 4 - z(0)=h/2 – учёт объёмной разориентации.

На рис. 3 показана схема вычисления угла разориентации. Элемент «волокна» вдоль оси 1 имеет проекции на оси: dx, dy, dz. Угол φ между осью 1 и осью x определяется из очевидных соотношений:

$$\cos\varphi = 1/\sqrt{1+A} \text{ или } tg\varphi = \sqrt{A}, \text{ где } A = \left(dy/dx\right)^2 + \left(dz/dx\right)^2. \quad (9)$$

Зная угол разориентации, можно рассчитать локальное значение продольного модуля упругости E_x, зависящего от координат $x, y(x), z(x)$ связанных (8) с начальными координатами каждого «волокна» $y(0), z(0)$. Приближенно, считая продольный модуль упругости вдоль волокон намного больше, чем поперечный модуль и модуль сдвига, можно заменить:

$$E_x(x,y,z,\varphi) \approx E_1^0 \cos^4\varphi = E_1^0/(1+A)^2. \quad (10)$$

Под эффективным модулем упругости для слоя, для сечения или для балки в целом понимается значение модуля для однородного элемента с теми же размерами и с той же суммарной жесткостью.

В случае растяжения стержня разумно предположить, что деформации в каждом сечении однородны, то есть одинаковы для каждого структурного элемента («волокна»). Это гипотеза типа Фойгта для каждого поперечного сечения, на основании которой эффективный модуль найдётся прямым усреднением:

$$E_x = \frac{1}{N}\sum_i^N E_1^0 \cos^4\varphi_i. \quad (11)$$

Здесь i - номер «волокна» в сечении, N - общее число «волокон». Разумеется, ничего принципиально не изменится, если вместо упрощенной записи (10) использовать полное выражение для преобразования тензора упругих модулей.

Более сложная задача об изгибе в инженерном приближении может быть решена только на основании некоторых естественных кинематических гипотез, которые принимаются в следующем виде:

По высоте (вдоль оси z) от слоя к слою деформации меняются линейно – традиционная «гипотеза плоских сечений».

В каждом слое (по ширине – вдоль оси y) деформации в ряду «волокон» считаются одинаковыми, так что эффективный модуль слоя можно определять по формуле (11).

Если высота сечения мала по сравнению с шириной, то можно учитывать лишь «плоскую» разориентацию и считать эффективный модуль в каждом слое в сечении одинаковым, и тогда можно для всего сечения применять усреднение (11).

При вычислении прогиба композитной балки необходимо, вообще говоря, учитывать поправку за счет межслойных сдвигов

$$\frac{1}{E_x^l} = \frac{1}{E_x^*} + \frac{\kappa \cdot h^2}{l^2 \cdot G_{xy}} \tag{12}$$

где E_x^* – «истинный» модуль Юнга, E_x^l – «кажущийся» эффективный модуль, рассчитываемый в эксперименте по стандартным формулам из гипотезы плоских сечений без учета влияния сдвигов, κ - числовой коэффициент, зависящий от формы сечения: для консольной балки с прямоугольным сечением $\kappa = 6/5$, G_{xy} - межслойный модуль сдвига.

В пултрузионной балке с разориентированными, переплетенными волокнами понятие межслойных сдвигов теряет свой прямой смысл, а определение G_{xy} представляет собой отдельную экспериментальную задачу. Процедура учёта влияния сдвигов стала для композитов стандартной, её применение по приведенной формуле (12) не представляет трудностей, особенно, при компьютерном моделировании. Но в данном (аналитическом) изложении, чтобы не загромождать выкладок, она не будет использована.

При изгибе для каждого сеченияx с размерами $b(x)$, $h(x)$ можно рассчитать эффективный модуль

$$E_x^{eff}(x) \cdot b(x) \cdot h^3(x) \approx 48 \int_{-b/2}^{b/2} dy \cdot \int_{-h/2}^{h/2} E_x(x,y,z) \cdot z^2 dz \tag{13}$$

Если пренебречь разориентацией «волокон» по высоте, то для балок с малым отношением высоты к ширине можно оценивать эффективный модуль, усредняя его только по ширине, и считая это усредненное значение постоянным по всему сечению:

$$E_x^{eff}(x) \cdot b(x) = \int_{-h/2}^{h/2} E_x(x,y) dy \tag{14}$$

В качестве примера рассмотрим схему балки на рис. 1 при $l_1 = l_2 = l_3 = l/3$. На рис. 6 приведены линии прогибов в зависимости от продольной координаты для прямоугольной и профилированной (состоящей из трех равных частей - двух участков с постоянным модулем упругости и одного с переменным, рис. 1.) балок.

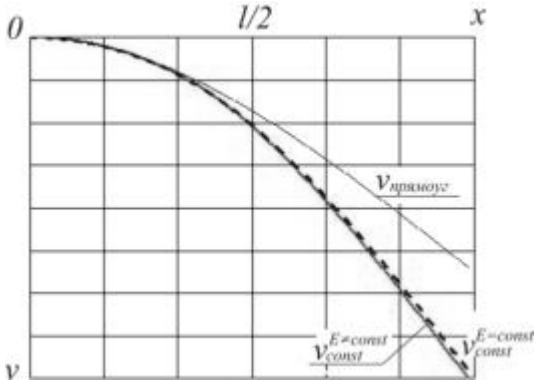


Рис.5 Графики прогибов: тонкая линия – простая прямоугольная балка с постоянным модулем упругости, штриховая – профилированная балка с постоянным модулем упругости, жирная кривая: балка – профилированная, модуль упругости – переменный.

ВЫВОДЫ

Современные компьютерные методы позволяют моделировать и проектировать конструкции любой сложности и из каких угодно материалов, рассчитывая и визуализируя весь процесс изготовления изделия. Аналитические методы уходят в прошлое. Тем ценнее возможность «на пальцах» показать тот или иной эффект. Очень ценно умение несколькими росчерками мела на доске доказать принципиальную возможность или не

возможность той или иной конструкции, и подтвердить это впоследствии многочасовым компьютерным расчетом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-08-00372.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Полилов А.Н., Татусь Н.А., Шабалин В.В. Особенности проектирования упругих элементов в виде профилированных композитных балок// Проблемы машиностроения и надежности машин, 2011. № 6. - С. 34-41.
2. Polilov A.N., Tatus N.A., Shabalin V.V. Peculiarities of constructing elastic elements in the form of shaped composite beams//Journal of Machinery Manufacture and Reliability, 2011. Vol. 40. No. 6. - P. 532-537.
3. Полилов А.Н., Плитов И.С., Татусь Н.А. Компьютерное моделирование рациональной структуры криволинейного армирования профилированных композитных элементов// Проблемы машиностроения и автоматизации, 2013. № 4. - С. 73 - 79.
4. Полилов А.Н., Татусь Н.А., Плитов И.С. Оценка влияния разориентации волокон на жесткость и прочность профилированных композитных элементов// Проблемы машиностроения и надежности машин, 2013. № 5. - С. 58 - 67.
5. Polilov A.N., Tatus N.A., Plitov I.S. Estimating the effect of misorientation of fibers on stiffness and strength of profiled composite elements// Journal of Machinery Manufacture and Reliability, 2013. Vol. 42. No. 5. - P. 390-397.
6. Полилов А.Н., Татусь Н.А. Биомеханика прочности волокнистых композитов. - М.: ФИЗМАТЛИТ. - 2018. - 328 с. - ISBN 978-5-9221-1760-9.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО АЛЮМИНИЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА
USE POROUS ALUMINIUM IN THE ALKALINE ENVIRONMENT FOR HYDROGEN GENERATION

Терещук В.С., Троицкий О.А.
Tereshchuk V.S, Troitsky O.A.
Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва

Пористый алюминий (рис.1), получаемый при использовании в шихте порошкообразного алюминия в смеси с гидридом титана или с гидридом магния, которые при разложении в расплаве этой шихты выделяют водород и образуют поры в расплаве алюминия. При охлаждении эти поры в алюминии сохраняются, поэтому пористый алюминий имеет уникальную плотность 245 кг/м3, т.е. в четыре раза легче воды и имеет теплопроводность близкую к теплопроводности воздуха, что является прекрасным теплоизоляционным материалом при повышенных температурах использования. Первое испытание пористого образца было проведено на водопроводной воде методом погружения в течение 2-х часов. Результат - абсолютно нейтрален – никакого выделения водорода. Второе испытание проведено на образце размером 1,5x1,5x1,5 см с поверхностью 13,5 см2 без учета пористости. Вес такого образца 1 г. Для испытания был приготовлен раствор 4 г NaOH на 1 л воды с P_H =7,2. После растворения щелочи P_H = 11,6. Начальная температура раствора 21^{0}C.

Рис.1 Пористый алюминий слева после испытаний, справа до испытаний.

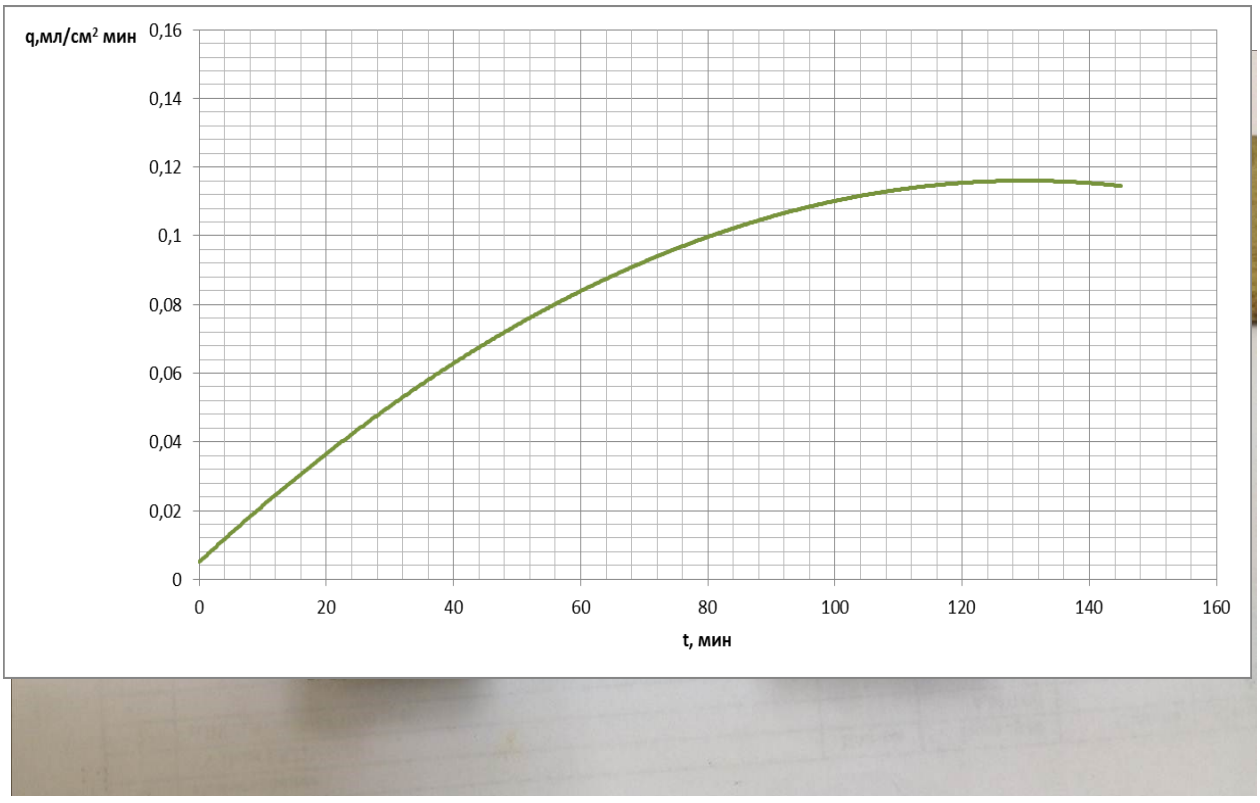


Рис. 2 результат выделения водорода в течение 145 минут .

Остаток образца имел вес 0,4 г с чуть увеличенными порами и размер 1,45x1,45x1,45 см, т.е объем уменьшился всего на 10%, а вес уменьшился на 60%. Это значит толщина стенок между порами значительно уменьшилась за счет расходования алюминия. Весь алюминий не может израсходоваться из-за образования антикоррозионного сплава A1+Ti, который не склонен к инициированию водорода из воды. Неожиданным является результат по образованию водорода от 0,6 г израсходованного образца который составил: 0,925л/0,6г = 1,541л/г вместо теоретических 1,244л/г для чистого A1, т.е. это или добавка от кальция, то ли ошибка измерения из-за недостаточно просушенного образца и на самом деле остаток меньше и соответственно вес

израсходованного образца больше. Примечательным является и скорость выделения водорода в начале и в конце опыта. В начале 125 мл за полтора часа, а в конце за те же полтора часа всего 5 мл, Это говорит о почти полном расходовании реакционной .части образца в конце опыта. Следующее испытание было проведено с большим по размеру образцом: 30х30х38мм весом 8,535г. Начальная поверхность без учета пор составляет 31,5 $см^2$. Особенностью этого испытания является то, что щелочь была не в растворе, а в сухом виде помещена в наружные поры всех шести граней образца. При этом вес образца увеличился до 12,29г, т.е. вес щелочи составил 3,76г. Если учесть, что воды в колбе каждый раз было 0,5л, то в данном опыте концентрация щелочи была в 2 раза больше, чем в предыдущем, если учесть что вся щелочь сразу ушла в раствор. На самом деле этого не произошло из-за того, что образец был утоплен в воду лишь на половину и результат представлен на рис.3. Всего за время опыта выделилось 700мл водорода. Опыт был прекращен досрочно, т.к. мерный цилиндр через 70 мин был переполнен водородом. Поэтому следующий опыт был повторен с полностью утопленным в воде образцом. Начальный вес 7,3г. В образце такого же размера, как и на предыдущем опыте, сделано с четырех сторон сверления в которые поместили сухую щелочь в количестве 2,76 г на 0,5 л воды.

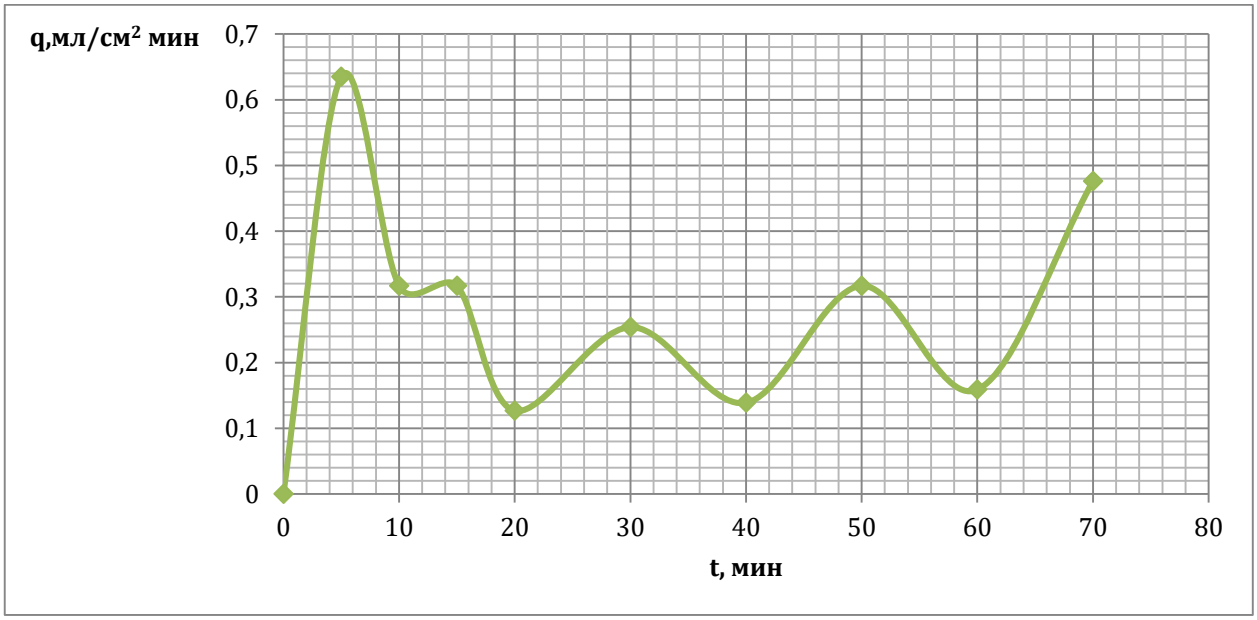


Рис.3 Опыт с сухой щелочью в поверхностных порах.

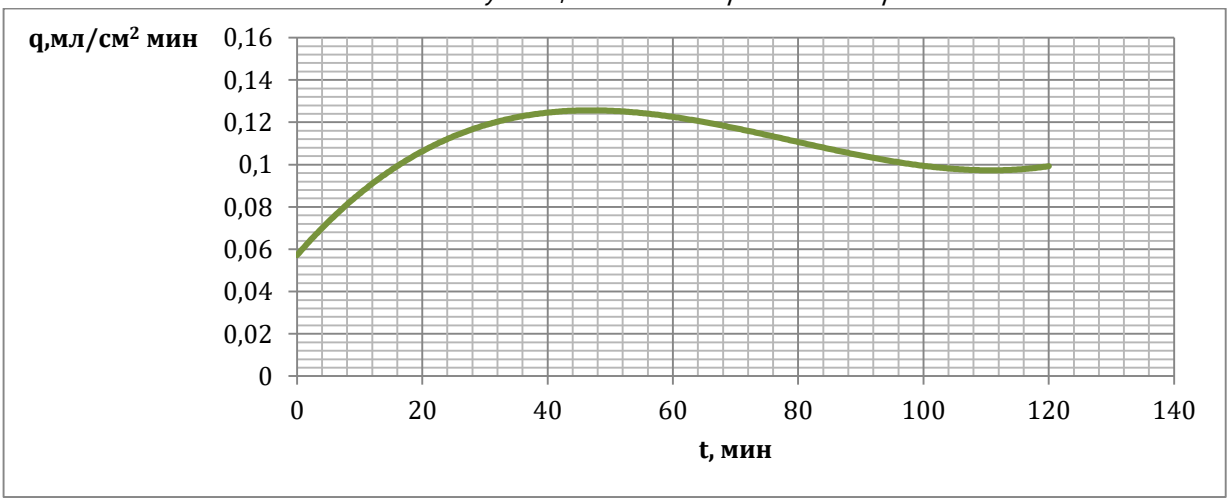


Рис. 4 Образец со сверлениями.

Как видно из вышеприведенного рисунка водорода выделение водорода при полностью погруженном образце происходит более плавно. В данном испытании опыт прекратили так же досрочно через 2 часа с

выделением 6 мл/мин. Следующее испытание было проведено на недоиспользованном образце, где сухая щелочь была помещена в порах. На этом испытании образец выполнял роль катода при электролизе. Роль анода выполняла медная пластина. В качестве электролита применена обычная водопроводная вода. После опыта: G = 600 μS, pH = 8,5. Напряжение между анодом и катодом $U_{вх}$ = 120 В. Результаты данного испытания представлены в таблице 1 и на рис. 5.

Таблица 1.

t, мин	*ΔQ*	*Q, мл*	*Ia, A*	*T,°C*	*q,мл/см² мин*	*j, A/см²*
0	*0*	*0*	*1.1*	*24*	*0*	*0,017*
5	*40*	*40*	*1.1*	*27*	*0,127*	*0,017*
10	*90*	*130*	*1.1*	*30*	*0,286*	*0,017*
15	*70*	*200*	*1.1*	*36*	*0,222*	*0,017*
20	*80*	*280*	*1.1*	*40*	*0,254*	*0,017*
35	*30*	*310*	-	-		

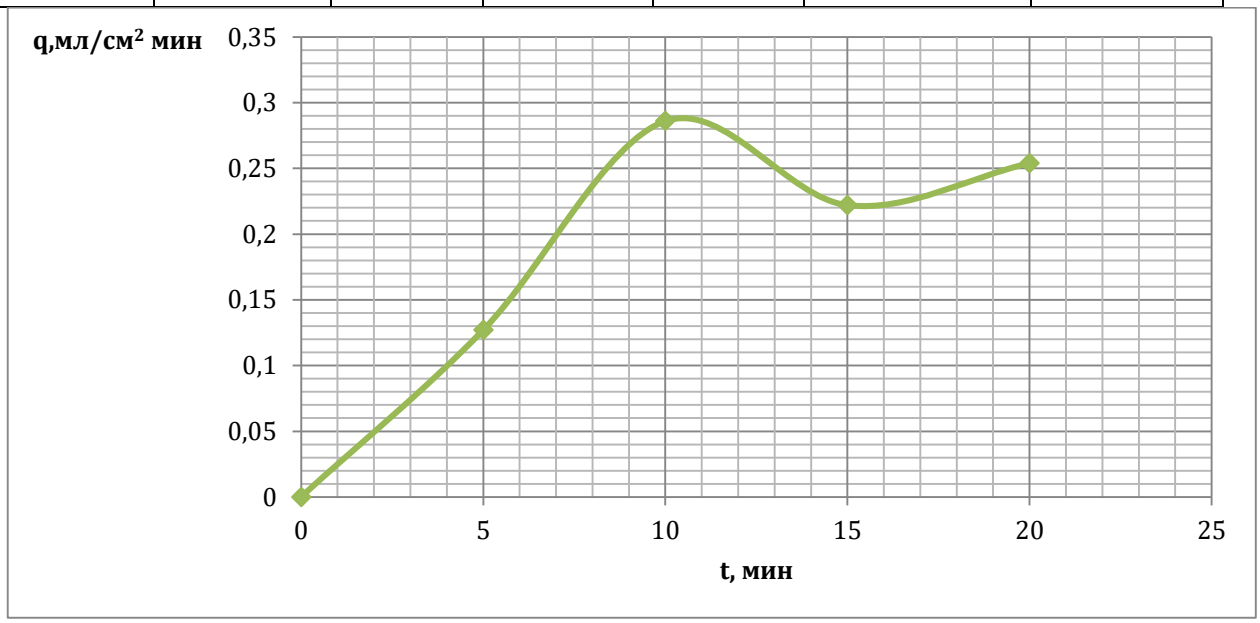


Рис. 5 Электролиз на водопроводной воде. Катод – пористый образец.

По сравнению с предыдущим испытанием газопроизводительность после 10мин примерно в 2 раза выше. Если считать, что израсходовано 0,94г алюминия с теоретической производительностью 1,244л/г, то теоретически должно выделиться 1,169л, а выделилось 1,150л, т.е. полнота выделения водорода 98%. Последнее испытание было проведено на образце весом 5,38г размером 30х30х24,5 мм и с поверхностью 48 $см^2$ в качестве катода. При этом электролиз проводился в электролите с концентрацией щелочи 4г/л и с подогревом до 70^0С. Так как выделение водорода происходило очень интенсивно, то при каждом максимальном наполнении мерного цилиндра водорода до 1200мл пришлось каждый раз прерывать испытание и по новой снаряжать измерительную аппаратуру для следующего испытания. Таких испытаний на одном и том же образце три, что представлено на рис.6-7.Между электродное напряжение установлено 19,8 В. Расстояние между электродами 45 мм. когда выделяется 1,244л/$г_{A1}$ водорода.

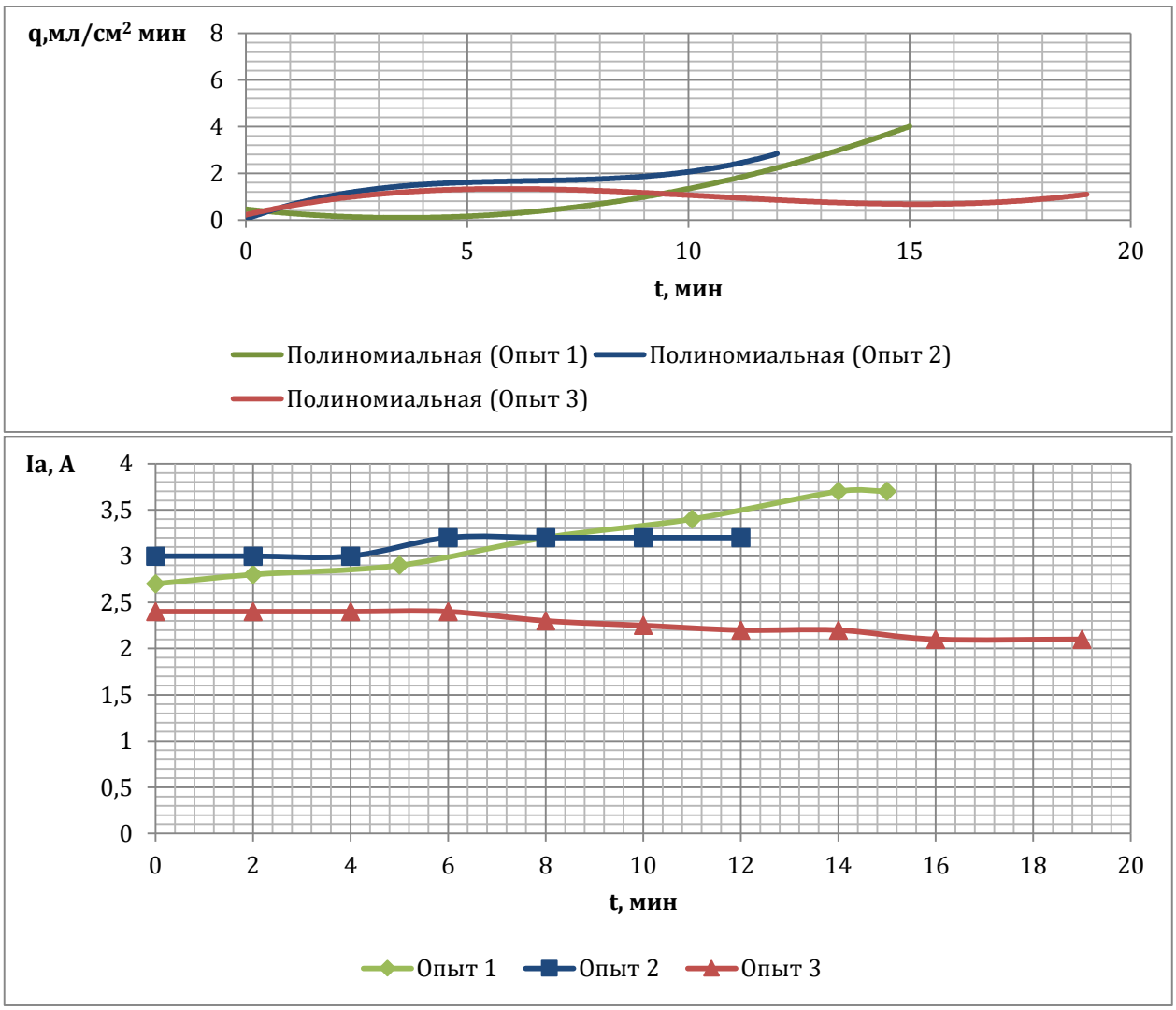


Рис. 6-7 На верхнем рис.6 – газопроизводительность по времени. Верхняя кривая второй опыт, средняя кривая –третий опыт, нижняя кривая – первый опыт. На нижнем рис. 7 – изменение тока в электролизной ячейке. Наложение выделения водорода на химически активном катоде за счет электролиза плюс выделение водорода за счет самой химической реакции: $2A1 + 3H_2O = A1_2O_3 + 3H_2$.

Интересным является факт замер напряжения на ячейке после отключения тока, который показал 1,62 В. Но после отключения тока выделение водорода продолжалось и оно было замерено и составило 0,48л при этом за 2 часа такого замера температура снизилась с 65 градусов до 32. В начальный момент за 1 минуту выделялось 10мл водорода. Если учесть, что между первым и вторым опытом на подготовку ушло 18 мин, то за это время выделилось как минимум 180мл водорода. Между вторым и третьим опытом тоже прошло 18 минут, то нужно учесть еще 180 мл водорода, и между третьим и четвертым опытом прошло 16 минут, т.е. еще выделилось 160 мл водорода. Итого за всё время испытаний выделилось: 1,03 +1,05 +0,95 + 0,48 +0,18 +0,18 +0,16 = 4,03 л. После всех этапов испытаний в остатке после просушки и взвешивания образец имел вес 3,29г, т.е. израсходовано всего 2,09г пористого А1.

Таким образом, проведенные опыты показали эффективность выделения водорода при использовании в качестве катода пористого алюминия, а в качестве электролита безопасного раствора щелочи 4г/л и при ее нагреве до 70^0С. Важным результатом является незначительное изменение размеров образца при его максимальном использовании по водороду с сохранением его прочности, что позволяет изготавливать из

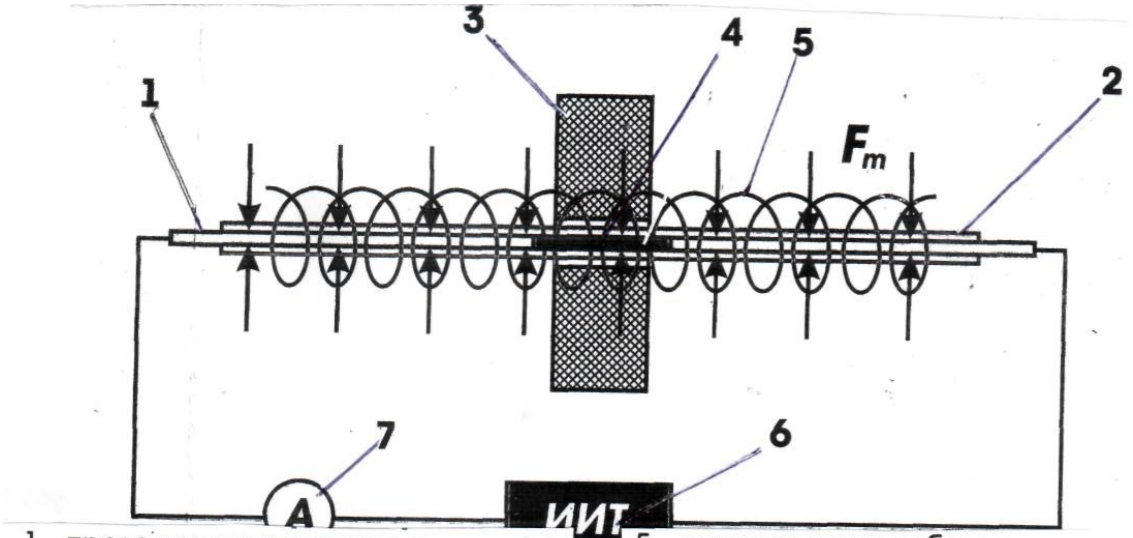
него картриджи для газогенераторов водорода, например, для автомобилей. Проведенные опыты не имеют аналогов в мировой практике

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ ПИНЧ-ЭФФЕКТА ДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА

DEFINITION OF THE SUPERFICIAL TENSION OF METAL BY MEANS OF PINCH-EFFECT OF ACTION OF THE PULSE CURRENT

Троицкий О.А.
Troitsky O.A.
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова, Россия, oatroitsky@mail.ru

Разработан способ определения поверхностного натяжения жидкого металла с помощью зонной плавки и пондеромоторных сил импульсного тока (пинч-эффекта). Способ может быть легко реализован в лабораторных условиях на установке зонной плавки с применением проволочных образцов длиной порядка 250-300 мм и диаметром примерно 1 мм. Образец укладывается в кварцевую трубку, длина который меньше, чем протяженность образца на 20 - 30 мм, чтобы можно подключить к образцу источник импульсного тока. Внутренний диаметр трубки должен несколько превышать диаметр проволочного образца. К концам образца, выходящим из трубки, подсоединяется генератор импульсного тока, а в средней части кварцевой трубки с образцом устанавливают миниатюрная печь кольцевого нагрева, с помощью которой осуществляется локальный разогрев и получение небольшого участка расплавления материала образца протяженностью 12 - 15 мм. После получения локального расплавления образца в трубке, что легко заметить, через него начинают пропускать импульсный ток нарастающей величины, добавляя через каждую минуту по 5 А средней величины тока. Указанную операцию проводят до тех пор, пока расплавленная зона внутри печки кольцевого нагрева в средней части трубки не разрушится. Разрушение зоны происходит, как правило, с разбрызгиванием жидкого металла на внутреннюю сторону трубки за счет действия пондеромоторных сил импульсного тока или пинч-эффекта как результат электродинамического сжатия образца кольцевыми линиями собственного магнитного поля тока. Значение Im определяется в момент разрыва электрической цепи.



1 - проволка исследуемого материала;
2 - кварцевая трубка;
3 - печь кольцевого нагрева;
4 - расплавленная зона;
5 - силовые линии собственного магнитного поля тока;
6 - источник импульсного тока;
7 - измеритель силы тока

Как видно из представленной схемы лабораторной установки, силовые линии собственного магнитного поля тока полностью охватывают проволочный образец, находящийся в трубке. Однако разрушение его в области зоны расплава с разбрызгиванием расплава по стенкам трубки и разрывом электрической цепи произойдет лишь по достижению амплитудой импульсного тока I_m критических значений. В этот момент энергия магнитного поля в объеме расплавленной зоны W_m должна быть равна или больше энергии (работы) *A* сил поверхностного натяжения σ жидкого металла, т.е.

$$(1) \quad W_m = \frac{1}{2}\frac{B^2}{\mu_0\mu}V = \frac{1}{2}\mu_0\mu H^2 V, \; A = \sigma S, \; W_m \geq A,$$

Здесь V и S - объем и поверхность расплавленной зоны; σ - коэффициент поверхностного натяжения металла; *H* -напряженность собственного магнитного поля тока. Например, при *H* = 28600 А/м и σ = 0,56 Дж/м^3 (характерные значения σ для кадмия) 1п и 5п и параметрах зоны *V*=7,86 10^{-9} м^3 и S = 3,8 10^{-5} м^2 получается W_m = 4,06 10~^{6} Дж и А = 2,1 10^{-6} Дж, т.е. W_m действительно больше, чем А. Из (1) следует, что

$$(2) \quad \sigma = \frac{1}{8\pi^2}\mu\mu_0\frac{I_m^2}{d}$$

Поверхностное натяжение жидкого металла σ путем приравнивания энергии собственного магнитного поля тока W_m в объеме расплавленной зоны к энергии (работе) А сил поверхностного натяжения металла σ в объеме этой зоны.

Расчет сводится к следующему. Расплавленная зона внутри кварцевой трубки, создаваемая печкой кольцевого нагрева, имеет протяженность L = 10^{-2} м при диаметре проволоки d = 10^{-3} м. По проволоке пропускают импульсный ток амплитудной силой $I_т$. Ток вызывает магнитное поле с индукцией В на поверхности проволоки, определяемой по известной формуле.

Проверочные эксперименты проводились на проволочных образцах из кадмии длиной 300 см и диаметром 1 мм, уложенных в кварцевые трубки с внутренним диаметром 1,2 мм. Длина расплавленной зоны под влиянием печки кольцевого нагрева составляла 12 мм. Использовался импульсный ток со следующими параметрами: амплитудные значения тока $I_т$ от 40 до 120 А, длительность импульсов 10^{-4} сек, частота следования импульсов F = 0,1-0,5 Гц.

Проведенные эксперименты показали, что при величине тока $I_т$ = 80 расплавленная зона разрушается с разбрызгиванием металла на внутреннюю стенку трубки. Величина разрушающей силы определяется по формуле пинч-эффекта

$$(3) \quad F_m = \mu\frac{H^2}{8\pi}S = 8{,}85\cdot 10^{-3}\,\text{Н}.$$

Исходя из того, что расплавленная зона кадмия внутри кварцевой трубки поддерживалась силами поверхностного натяжения и что при температуре примерно 600° С по условиям эксперимента имела место величина поверхностного натяжения σ = 0,56 Дж/м^3 или 5,6 10^{-2} Н/м. При указанной выше протяженности зоны расплавления L критическая сила $F_т$ равна примерно 6,68 10^{-3}Н, что соответствует расчетным значениям.

Способ не имеет ограничений на тип проводящего материала, поэтому его можно применять к полупроводникам и другим проводящим материалам, а также к хорошо проводящим жидкостям.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
PHYSICAL MECHANISMS OF ELECTROPLASTIC EFFECT

Троицкий О.А. Troitsky O..A
Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, oatroitsky@mail.ru

Электроластический эффект (ЭПЭ) был обнаружен нами 40 лет назад в 1969 г. в работе [1] при действии одиночными импульсами тока с амплитудной плотностью $J_m = 10^5$ А/см^2 и длительностью $\tau \sim 10^{-4}$ сек на деформацию кристаллов цинка растяжением и сжатием при температуре жидкого азота . Эффект проявлялся, как показано на диаграммах Рис.1, в скачкообразных падениях приложенной нагрузки испытательной машины Instron за счет скачков пластической деформации кристаллов во время прохождения по ним импульсов тока практически без теплового эффекта. Тепловой эффект был порядка одного градуса.

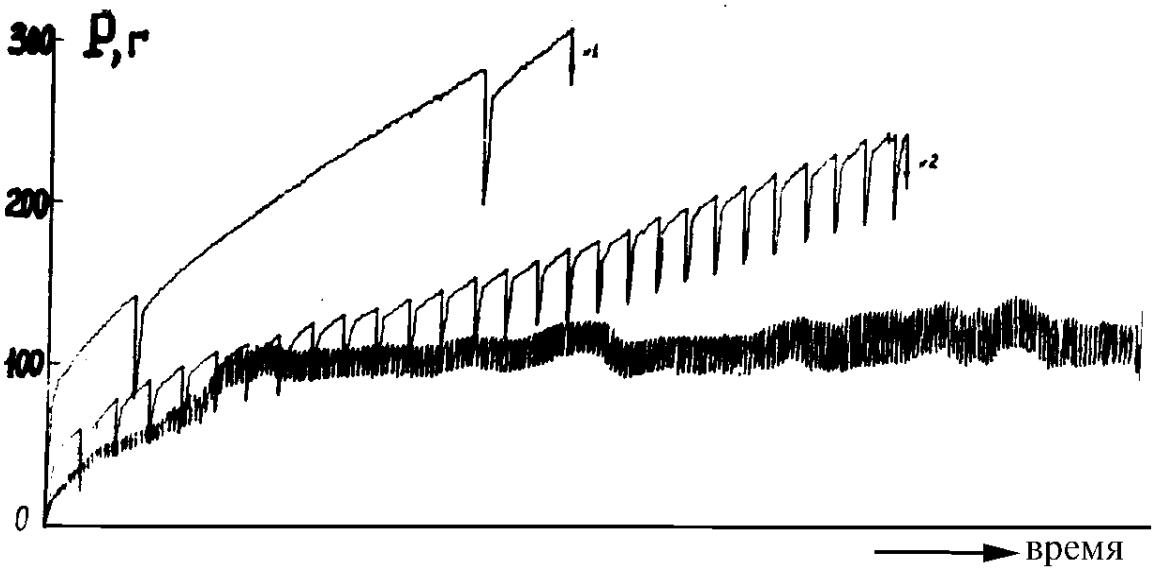


Рис.1 Скачкообразная деформация кристаллов цинка под влиянием импульсов тока; происходит увеличение пластической деформации металла до разрушения при азотной температуре. Импульсы следовали через 200 сек (1), 20 сек (2) и через каждую секунду (3).Амплитуда плотности тока составляла $J_m = 10^5$ А/см^2 при длительности импульсов $\tau \sim 10^{-4}$ сек.

Затем установлено, что имеет место увеличение пиков ЭПЭ в присутствии сильной поверхностно-активной среды ПАВ в виде жидкой ртути при комнатной температуре. Это показано на Рис.2. Импульсы тока подавались через каждые 10 сек, а амплитуда тока была примерно такая же, как на диаграммах Рис.1. Видно, что пики ЭПЭ увеличиваются в присутствии ПАВ. Поверхностно-активный расплав вызывает также увеличение скачков деформирующего усилия и понижение общего уровня деформации Полученный результат может быть объяснен облегчением работы выхода дислокаций на поверхность кристаллов в присутствии ПАВ.

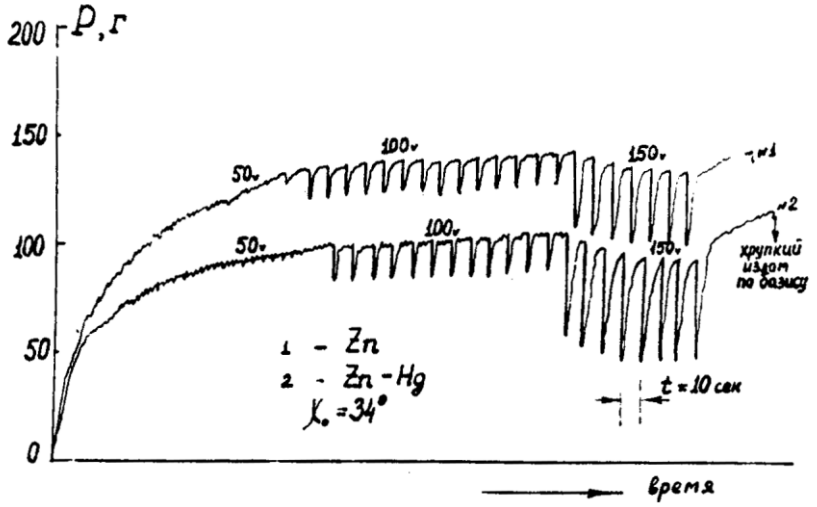


Рис.2 Диаграммы растяжения кристаллов цинка $\chi_0 = 34^0$ с осцилляциями деформирующего усилия в связи с прохождением импульсов тока при комнатной температуре. Кристаллы имели чистую поверхность (кривая 1), либо содержали пленку ртути толщиной 5 мкм, являющейся сильной ПАВ по отношению к цинку (кривая 2).

Нами были продолжены детальные исследования ЭПЭ) в металлах [1] с учетом того, что к настоящему времени выявлен ряд новых механизмов действия электромагнитных полей (ЭМП) на деформацию твердых тел.

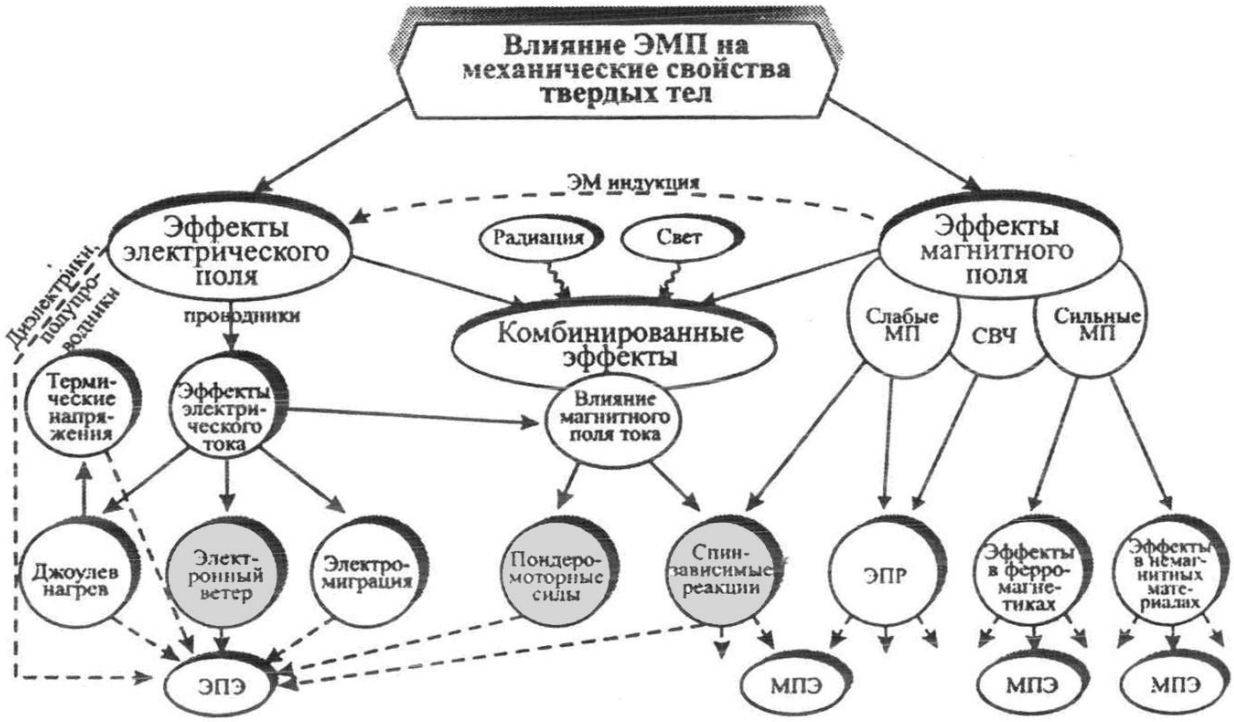


Рис.3 Возможные каналы действия тока и электромагнитных полей.

Установлено существование более десятка различных электрических, магнитных и электронных явлений, что схематично представлено на Рис.3 Приведены также известные к настоящему времени каналы влияния электромагнитных полей (ЭМП) на механические свойства твердых тел. Остальные два явления левой стороны схемы (джоулевый нагрев и электромиграция) в отношении ЭПЭ были несущественны по условиям постановки экспериментов [1]. ЭПЭ был подтвержден также другими авторами на различных металлах и сплавах. Была установлена полярность ЭПЭ [3], что указывало на наличие в составе этого явления действия «электронного ветра», которое по току должно быть

линейным, а не квадратичным, как, например пинч-эффект [4] или джоулевый эффект. Первыми существование ЭПЭ было подтверждено американскими учеными под руководством проф Г.Конрада [7-9] на поликристаллическом титане десять лет спустя после нашей первой публикации [1]. Названия главных явлений, причастных к ЭПЭ, на схеме Рис.3 затемнены, это :

действие «электронного ветра» на движение дислокаций в металле, включая давление «ветра» на временно заторможенные скопления дислокаций с усилением их взаимодействия со стопорами, включая точечные дефекты, приводящее к уменьшению числа незавершенных сдвигов в кристаллической решетке, т.е. к пластификации металла под влиянием силового действия тока как материальной подвижной среды [1-3];

пондеромоторные силы пинч-эффекта, упругие колебания образцов и узлов кристаллической решетки [4] по типу влияния ультразвука на деформацию металла;

спин - зависимые реакции электронов с дефектами решетки, включая взаимодействие парамагнитных примесей с подвижными дислокациями, приводящее к спиновому разупрочнению металла, другими словами влияние электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на механические свойства металла [5,6], что можно отнести к новым явлениям в физическом материаловедении.

ЭПЭ может быть применен при любом виде обработки металлов давлением (ОМД). Для этого должны выполняться следующие условия:

- заготовка должна находиться под механическими напряжениями выше предела текучести σ_c ;
- зона деформации металла должна подвергаться действию импульсов тока указанного выше режима.
- длительность импульсов тока прямоугольной и трапецеидальной формы τ должна быть близка к характерным временам скачков деформации 10^{-4} -10^{-3} сек и не превышать (1,5 – 2,5) 10^{-2} сек, чтобы не возникали значительные тепловые процессы;
- амплитудная плотность тока J_m должна быть не менее $10^5 \div 10^6$ А/см^2 с тем, чтобы электроны проводимости передавали на дислокации и другие подвижные дефекты структуры импульсы силы и энергии достаточной величины для их продвижения и стимулирования пластической деформации металла;
- частота следования импульсов F должна быть достаточной (сотни и тысячи Гц) для того, чтобы все участки движущейся сквозь зону деформации заготовки успевали прорабатываться током. Ее можно определить по следующей простой формуле

Действие ЭПЭ во время ОМД приводит к следующим результатам:

- снижение сопротивления металла деформированию на 25-30%;
- увеличение пластичности металла, во время обработки;
- появление остаточную пластичность на десятки процентов;
- повышение степени совершенства аксиальной текстуры проволоки при волочении, приводящему к снижение её электрического сопротивления на 15%;
- улучшение структуры и фазового состава материала проволоки;
- при прокатке, волочении и вытяжке нержавеющих сталей практически полностью подавляется аустенитно-мартенситное фазовое γ - α – превращение, что делает ненужными операции дорогостоящих и энергоёмких аустенизирующих отжигов;
- уменьшается вероятность хрупкого разрушения материала во время обработки.

В основе ЭПЭ лежит силовое действие тока на пластическую деформацию металла в основном по двум каналам – через электронную подсистему посредством воздействия «электронного ветра» на дислокации, а также через решеточную подсистему металла посредством создания вибрации решетки за счет пинч-

действия импульсного тока (взаимодействия импульсного тока с собственным магнитным полем тока). В силу действия последнего физического фактора возникают колебания узлов решетки, подобные тем, что имеют место при действии ультразвуком на пластическую деформацию металла по механизму своеобразного механотронного действия, не связанного с тепловым действием тока. Более подробную информацию об ЭПЭ и его технологических применениях можно найти в работах [1 – 4, 10,11] .

В настоящее время на основе ЭПЭ в разных странах (в основном в России, Южной Корее, Италии, Великобритании и Китае) созданы примерно 45 единиц станов и мощных металлообрабатывающих станков, работающих по технологиям ЭПДМ. Разрабатываются различные варианты эффективных энергосберегающих критических технологий ЭПДМ прокаткой, волочением, штамповкой, вытяжкой и плющением, а также брикетирования с током металлических отходов. Создается новое оборудование для ЭПДМ и модернизируется существующее оборудование под технологию ЭПДМ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. О.А.Троицкий, Элетропластический эффект, ПисьмаЖЭТФ,т.10, ,1969, с 18-22.
2. А.Я. Багаутдинов, В.Г. Громов, Ю.И. Головин, О.А.Троицкий и др Структура и свойства перспективных металлических материалов, г Томск, 2007 г, Изд-во НТЛ, 575.
3. Л.Б.Зуев, В.Е.Громов, И.Ф.Курилова и др ДАН СССР,1978,т 239,№1,с 84
4. Троицкий О.А., Пластическая деформация металла, вызванная пинч- эффектом, Изв. АН СССР, сер. Физическая, № 6 , 1977, С. 118 - 122
5. M.Molotskii, V. Fleurov, J Phys. Chem., B,2000, 104, 3812 – 3816
6. M. Molotskii, Philosophical Magazine,2003, v 83,№ 12, 1421.
7. Okazaki K., Kagava M., Conrad H, Electroplastic effect in metals, Scr. Met.,12, 1978, C. 1063; 8. Okazaki K, Kagava M, Conrad H, Scr. Met., 13, 1979, C. 277; 9. Okazaki K, Kagava M, Conrad H, Scr. Met., 13, 1979, C.473 .
8. Ю.В. Баранов, О.А.Троицкий, Ю.С. Аврамов и А.Д. Шляпин , Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы,М.,.Монография, Изд-во МГИУ,843 стр.
9. О.А.Троицкий, Ю.В.Баранов, Ю.С.Авраамов и А.Д.Шляпин, Физические основы и технологии обработки современных материалов (теория,технологии, структура и свойства), Монография, Изд-во РХД, АНО ИКИ, г Ижевск, т. I 590 стр, т.II 467 стр,ISBN 5-939-335-7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ
EXPERIMENTAL METHODS OF THE DISSERTATION OF THE PROCESSES OF DISPERSION IN METALLURGY

Тумин А.Н., Левченко Э.П., Левченко О.А., Мороз В.В., Власенко В.А.,
Павлиненко О.И.
Tumin A.N., Ph.D. E.P. Levchenko, Ph.D. O.A. Levchenko, V.V. Moroz, V.A. Vlasenko, O.I. Pavlinenko
Луганская Народная Республика ГОУ ВПО "Донбасский государственный технический университет»
levchenckoeduard@yandex.ua

В данной статье описаны методы моделирования, принципиально охватывающие физические и математические аспекты применительно к дробильно-измельчительным машинам и происходящим в них технологическим процессам. На основе теории подобия акцентировано внимание на вопросах адекватного построения физических моделей машин для диспергирования материалов, где предложены зависимости между параметрами модели и натуры для наиболее оптимальной организации полного геометрического, кинематического и динамического подобия происходящих процессов. Обоснована методика многофакторного планирования эксперимента на базе построения плана центрального композиционного ротатабельного

униформ планирования второго порядка с целью описания происходящих процессов полиноминальной моделью, связывающей исследуемые факторы с коэффициентами регрессии. Описаны методики определения адекватности получаемых математических моделей в зависимости от аналитического или физического характера построения экспериментальных исследований. Приведенные сведения позволяют более рационально подойти к вопросам эффективной организации экспериментов.

Процессы диспергирования различных материалов, протекающие в дробильно-измельчительной технике, в основном характеризуются высокими энергозатратами, сложностью оборудования и его регулировки, что существенно затрудняет проведение полноценных научных исследований, особенно в условиях непрерывного производства, что свойственно металлургической отрасли. Поэтому для наработки научных результатов, адекватно характеризующих данное направление рационально применение различных видов моделирования, основными из которых является построение физических моделей оборудования и протекающих процессов и математическое их описание.

В качестве лабораторной физической модели, на базе которой можно предварительно выявить характерные закономерности и особенности работы, наиболее простым и относительно недорогим подходом является применение основных положений теории подобия [1–3]. При этом с учетом масштабного фактора на основе триединства геометрического (1, 2), кинематического (3) и динамического (4) подобий создается уменьшенная копия. Для этого должны выполняться следующие условия:

$$\frac{H_н}{H_м} = \frac{D_н}{D_м} = \frac{d_н}{d_м} = \frac{l_н}{l_м} = m = const, \quad (1)$$

где $H_м$, $D_м$, $d_м$, $l_м$ – размеры физической модели;

$H_н$, $D_н$, $d_н$, $l_н$, – соответствующие размеры натурного устройства;

m – линейный масштаб, показывающий кратность уменьшения размеров физической модели по сравнению с размерами натурного устройства;

$$\frac{S_н}{S_м} = m^2 = const \text{ и } \frac{V_н}{V_м} = m^3 = const, \quad (2)$$

где $S_н$, $V_н$, $S_м$, $V_м$ – соответственно площади и объемы натурного устройства и физической модели;

$$\frac{v_н}{v_м} = m_v = const \text{ и } \frac{a_н}{a_м} = m_a = const, \quad (3)$$

где $v_н$ и $v_м$ – соответственно, скорости подобных точек натурного устройства и физической модели;

$a_н$ и $a_м$ – соответственно ускорения подобных точек натурного устройства и физической модели.

$$Ne_н = \frac{P_н}{\rho_н \cdot V_н^2 \cdot L_н^2} \quad (4)$$

где Ne – критерий подобия Ньютона;

$P_н$ – мощность, затрачиваемая на дробление материала двигателем дробилки в натурных условиях;

$\rho_н$ – удельная плотность дробимого материала;

$V_н$ – линейная скорость на конце ротора в натурных условиях;

$Ne_н = Ne_м = idem$;

$L_н$ – линейный размер дробимого материала.

При соблюдении приведенных выше соотношений результаты изучения поведения исследуемой модели с большой долей вероятности могут соответствовать реальным производственных процессам. Таким образом, становится возможным в значительной степени изучить влияние различных факторов, например, характеризующих режимы работы машин и особенности геометрии рабочей зоны без длительного вмешательства в производственный цикл и при этом получить достаточно адекватные результаты. После чего

вносятся коррективы в реально протекающий производственный процесс или конструкцию соответствующего оборудования.

Помимо этого, для повышения уровня научного описания возможно применение достаточно хорошо себя зарекомендовавших многофакторных исследований. И хотя планов реализации таких экспериментов существует большое количество, однако можно выделить центральное композиционное ротатабельное униформ планирование второго порядка [4, 5], отличающееся повышенной точностью и более полным описанием. Это является основополагающим преимуществом данного плана проведения активного эксперимента по сравнению с множеством других планов, хотя и требует увеличения количества проводимых опытов, что, впрочем, не умаляет его приведенного достоинства.

$$N = 2^k + 2k + k_0, \qquad (5)$$

где N – необходимое число опытов;

k – количество исследуемых факторов;

2^k – полный факторный эксперимент (ядро плана);

$2k$ – звездные точки (величина звездного плеча $\alpha = 2^{n/4}$;

k_0 – опыты в центре эксперимента.

Общий вид математической модели второго порядка имеет вид [4]:

$$y = b_0 + \sum^{n} b_i x_i + \sum^{n} b_{ij} x_j + \sum^{n} b_{ii} x^2, \qquad (6)$$

где y – функция отклика (расчетное значение критерия оптимизации);

b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коэффициенты регрессии;

x_i и x_j – исследуемые факторы.

Особенностями проверки адекватности полученной в результате обработки экспериментальных данных полиномиальной математической модели (6) является то, что при физическом эксперименте применяется критерий Фишера, который для ротатабельного плана имеет вид [3, 5]

$$F = \frac{SS_{LF}}{f_{LF}} : \frac{SS_E}{f_E}. \qquad (7)$$

где $SS_{LF} = SS_R - SS_E$ – сумма квадратов, связанная с остаточной дисперсией неадекватности;

$SS_R = \sum_{u=1}^{N} \left(\overline{y_u} - \hat{y} \right)^2$ – остаточная сумма квадратов, связанная с остаточной дисперсией,

$\overline{y_1}, \hat{y}$ – соответственно опытное и предсказанное уравнением регрессии значение функции отклика;

$SS_R = \sum_{u=1}^{k_0} \left(\overline{y_u} - \hat{y} \right)^2$ – сумма квадратов, связанная с дисперсией ошибки опыта;

$\overline{y_{ou}}$ – среднее значение функции отклика в центре эксперимента;

f_E, f_{LF} – соответствующие числа степеней свободы:

$$f_E = k - 1 = 6 - 1 = 5 \; ; \; f_{LF} = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2} = k_0 - 1 = 5,$$

а значимость коэффициентов регрессии (6) определяется по критерию Стьюдента [3]:

$$t = \frac{|b_i|}{S_{b_i}}. \quad (8)$$

Табличное значение критерия Стьюдента $t_т$=2,08 [3] при числе степеней свободы $f=N(n-1)=20$. Путем сравнения $t_э$ и $t_т$ незначимые коэффициенты из уравнений регрессии (6) исключаются.

При теоретическом же эксперименте ошибки повторных расчетов отсутствуют, тогда степень рассеивания оценивается коэффициентом вариаций [6, 7].

$$\rho = \frac{1}{E_{ср}} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}\left(E_j - \bar{E}_j\right)^2}{N - \lambda}} \quad (9)$$

где $E_{ср}$ – среднее значение критерия оптимизации;

N – количество опытов;

λ – коэффициент регрессии.

Тогда адекватной считается математическая модель если:

$$\rho < \lambda \quad (10)$$

где α – уровень значимости (обычно принимается 0,05).

Таким образом, моделирование физических процессов и работы различных машин является эффективным практическим инструментом в решении трудно осуществляемых практически научных задач и позволяет достаточно точно и в более полной мере адекватно оценить изучаемую сферу ранее не проявленных закономерностей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Алабужев, П.М. Теория подобия и размерностей. Моделирование [Текст] / П.М. Алабужев. – М.: Высш. шк., 1968. – 204 с.
2. Веников В.А. Теория подобия и моделирования применительно к задачам теплоэнергетики [Текст] / В.А. Веников. - М.: Высш. шк., 1968. – 488 с.
3. Мельников, С.В. Планирование эксперимента в исследованиях сельскохозяйственных процессов [Текст] / С.В. Мельников, В.Р. Алешкин, П.М. Рощин. – М.: Колос, 1972. – 200 с.
4. Левченко, Э.П. Особенности математического моделирования механический процессов металлургических машин [Текст] / Э.П. Левченко, Д.А. Вишневский, Д.А. Власенко и др. // Современные проблемы теории машин, 2016, № 4-1. –С. 14-16.
5. Левченко, Э.П. Построение экспериментальных моделей физических процессов в дробильно-измельчительных устройствах [Текст] / Э.П. Левченко, В.В. Мороз, Д.А. Власенко и др. // Сборник материалов международной заочной научно-практической конференции. В двух частях. Ч. 2 под научн. ред. В.Л Земляка; Приамур. гос. ун-т им. Шолом-Алейхема. – Биробиджан: ИЦ им. Шолом-Алейхема, 2016. – С. 90-94.
6. Левченко, Э.П. Диспергирование сыпучих материалов в разгонно-ударных дробильно-измельчительных машинах: Монография [Текст] / Э.П. Левченко, О.А. Левченко, А.М. Зинченко и др. – Алчевск: ДонГТУ, 2016. – 225 с.
7. Левченко, О.А. Развитие технического уровня одновалковых зубчатых дробилок горячего агломерата: Монография [Текст] / О.А. Левченко, Э.П. Левченко, А.М. Зинченко и др. – Алчевск: ДонГТУ, 2016. – 190 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТРЕЩИННОСТОЙКОСТИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СКОРОСТИ ДОКРИТИЧЕСКОГО РОСТА ТРЕЩИН В КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ КОГЕЗИОННОЙ ЗОНЫ

DETERMINATION OF CRITICAL FRACTURE TOUGHNESS BY FINITE ELEMENT METHOD AND ANALYTICAL ESTIMATION OF THE RATE OF PRE-CRITICAL CRACK GROWTH IN ADHESIVE JOINTS USING COHESIVE ZONE MODEL

Устинов А.А., д.т.н. Козлов Н.А., д.т.н Бабаевский П.Г., к.т.н Салиенко Н.В.
Ustinov A.A., Ph.D. Kozlov N.A., Ph.D. Babaevskij P.G., Ph.D. Salienko N.V.
Россия, МАИ, ustinershovskiy@yandex.ru

Широкое использование клеевых соединений (КС) деталей и узлов в авиакосмических конструкциях в разряд актуальных ставит задачу расчета их прочности и долговечности, что необходимо для выдачи гарантии надежной эксплуатации летательных аппаратов в течение установленного срока.

В настоящее время при оценке прочности КС часто используются конечно-элементные модели с интегрированным микромеханическим подходом Баренблатта для определения условий зарождения и роста трещин в псевдохрупких материалах по параметрам зоны предразрушения (процессной или когезионной зоны) в месте концентрации напряжения, в первую очередь, вблизи вершины существующей трещины. В рамкках данной работы с использованием пакета ANSYS, разработана конечно-элементная 3D модель образца КС с заданной трещиной, нагружаемой по моде I. В этой модели когезионная зона представляет собой напряженный тонкий слой материала впереди кончика трещины, поведение которого при нагружении образца описывается диаграммой локального разрушения, называемой законом когезионной зоны (ЗКЗ) и характеризующей зависимость локального напряжения от деформации (раскрытия зоны). Модель позволяет, при известном или задаваемом ЗКЗ, рассчитывать параметр трещиностойкости материала, а при известном или задаваемом параметре трещиностойкости определять ЗКЗ по известным характеристикам КС - значениям энергетического параметра трещиностойкости G_{IC}, локальной адгезионной прочности σ_C и модулей упругости склеиваемых подложек. Ниже представлена графическая иллюстрация модели.

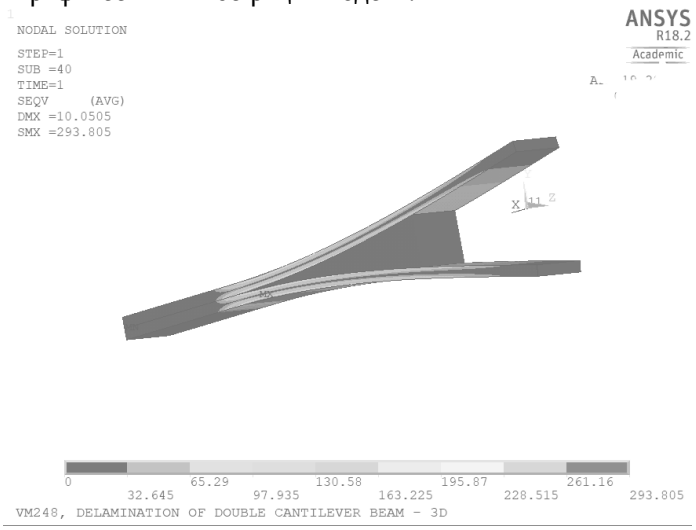


Рис. 1 Модель образца КС при испытании на растяжение по моде I.

Для оценки долговечности КС предлагается аналитическое полуэмпирическое решение задачи описания кинетики докритического подрастания трещины в образце КС в виде двухконсольной балки (ДКБ) в статических условиях при заданном раскрытии трещины и, соответственно, нагрузки на трещину по моде I, меньшей критической ($G_I<G_{IC}$). Это решение основано на предположении, что докритическое подрастание трещины в этих условиях обусловлено постепенным разрывом физических и химических связей в нагруженной когезионной

зоне КС под действием внешней среды, что приводит к уменьшению максимального значения локальной адгезионной прочности, т.е. сдерживающего рост трещины напряжения σ_c, и, соответственно, к увеличению длины трещины за счет уменьшения длины когезионной зоны при уменьшении нагрузки на трещину.

В рамках решения поставленной задачи локальная адгезионная прочность σ_c представлена как функция времени, а изменение нагрузки на трещину в результате ее критического подрастания G_I – как функция длины трещины, что позволило с использованием соотношений модели Баренблатта получить аналитические выражения для кинетики подрастания трещины и изменения трещинодвижущей силы, обобщение которых дает выражение для расчета G-v диаграммы, которая связывает трещинодвижущую силу и скорость докритического подрастания трещины и используется для оценки долговечности КС.

Результаты работы позволяют расширить возможности применения физической модели когезионной зоны и использовать её, в сочетании с численными методами, для описания докритического роста трещины в КС любой геометрии, состава и характера разрушения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. A. Hillerborg, M Modeer and P-E Petersson. Analysis of crack formation and crack growth in concrete by means fracture mechanics and finite elements. Cement and concrete research. Vol 6, p-p 773-782, 1976.
2. Шубин А. Н. Трещиностойкость полимерных клеевых соединений листовых материалов при длительном воздействии факторов космического пространства. Диссертация, 2003 г.

СПЕКЛ-СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ОБАСТИ СВАРНОГО ШВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 В СУБКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ

THE SPECKLE PATTERN ON THE SURFACE LAYER IN OF GRADE 2 TITANIUM ALLOY IN SUBCRYSTALLINE STATES A IN THE WELD ZONE UNDER DEFORMATION

Устинов А.М. [1], Курган К.А. [1], Клопотов А.А.[1,2], Потекаев А.И. [2], Абзаев Ю. А. [1] Зеленков А. А. [3]

Ustinov A.M. [1], Kurgan K.A. [1] Klopotov A.A.[1,2], Potekaev A.I. [2], Abzaev Yu.A. [1]

Zelenkov A. A. [3]

[1] Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск.

artemustinov@bk.ru

[2] Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск. kanc@spti.tsu.ru

[3] Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, alexeyzelenkov@yandex.ru

В настоящее время продолжается тенденция широкого применение титана и его сплавов в аэрокосмической технике, ядерной энергетике других отраслях Это обусловлено сочетанием хороших комплексом физико-механических свойств, таких как высокая прочность и пластичность при малой плотности, низкая теплопроводность, коррозионная стойкость и других свойств. Новые возможности открываются при использовании Необходимо отметить, что новые перспективы открываются для практического использования титана и его сплавов в ультрамелкозернистом (УМЗ), субмикро- и/или нанокристаллическом состояниях [1]. Кроме того, важным моментом в этом направлении являются разработки технологий по соединению титана и его сплавов в УМЗ и субмикро- и/или нанокристаллическом состоянияхпри помощи сварки. В настоящее время работы в этом направлении активно ведутся [2,3].

Цель данной работы на основе экспериментальных исследований деформации при растяжении изучить особенности in situ полей смещений при пластической деформации на поверхности плоских образцов из титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состояниях со сварным швом и без него.

2. Методика эксперимента и мтериалы

Деформацию растяжением плоских образцов проводили на испытательной машине «INSTRON 3386». Применение оптической измерительной системы VIC-3D позволило исследовать эволюцию полей смещений в приповерхностных слоях образцов при деформации [4]. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1.

Поля перемещений представляют собой проекции смещений локальных участков поверхности вдоль оси OX - «поперечная деформация», вдоль оси OY - «продольная деформация» и вдоль оси OZ - «поперечная деформация». Распределение полей смещений на поверхности получено в результате объединения изменений в микрообласти. Это достигнуто при помощи спекл-структуры, созданной на поверхности образцов [4]. В процессе испытания при помощи программы VicSnap проведена синхронная запись изображений с двух камер (рис. 1), которые затем были обработаны при помощи программы Vic-3D [7-9]. В результате были вычислены геометрические параметры поверхности (координаты X, Y, Z для каждой анализируемой точки). Относительные деформации ε_{xx} направлены по оси X и по оси Y деформации ε_{yy}.

Для испытаний на деформационное растяжение были использованы образцы из титанового сплава ВТ1-0 субмикрокристаллическом состоянии с размерами 120×5×1.

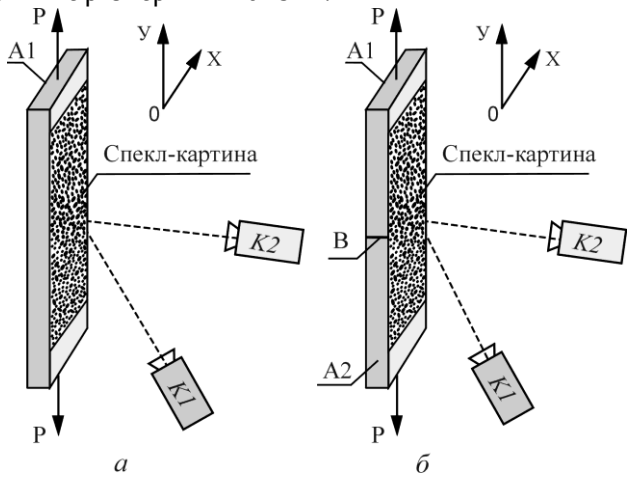


Рис. 1 Схема проведения эксперимента при растяжении с регистрацией изображений со спекл-картины с поверхности образцов без сварного шва (а) и со сварным швом (б). K1 и K2 – цифровые камеры; P – прикладываемая нагрузка; A1 и A2 – титановые пластины; B – сварной шов.

Субмикрокристаллическое состояние было получено в результате интенсивной пластической деформацию методом *авс* в интервале температур $(0.40 \div 0.35) \times T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления). После такой механотермической обработки была сформирована структура со средним размером зерна порядка 0.1 мкм.

Электронно-лучевую сварку двух титановых пластин осуществляли при помощи промышленной установки ЭЛС-0,5-6 с вакуумной камерой. Использовалась электронная пушка с плазменным катодом, с ускоряющим напряжением (U) 28 кВ, током пучка (I_b) 35 мА, током фокусирующей катушки до 551 мА и скоростью перемещения луча 25 мм/с. Максимальная мощность луча 6 кВт, диаметр которого в зоне сварки ~ 0,5 мм. Фиксацию двух пластин для получения качественного шва проводили при помощи специальной оснастки, обеспечивающей свободное размещение свариваемой зоны.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 и 3 приведены деформационные кривые $\sigma=f(\varepsilon)$, полученные в результате деформации при растяжении пластин из титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии без шва и со сварным швом, соответственно. На деформационной кривой можно выделить характерные участки, которые соответствуют различным стадиям.

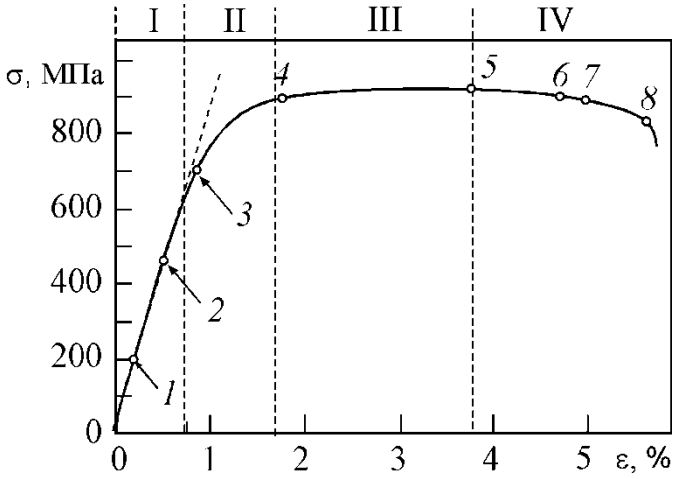


Рис. 2 Диаграмма деформирования титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии. Цифры соответствуют положению на кривой картинам деформационных структур (рис. 5). I – стадия упругой деформации; II – переходная стадия; III – стадия пластической деформации; IV – стадия разрушения.

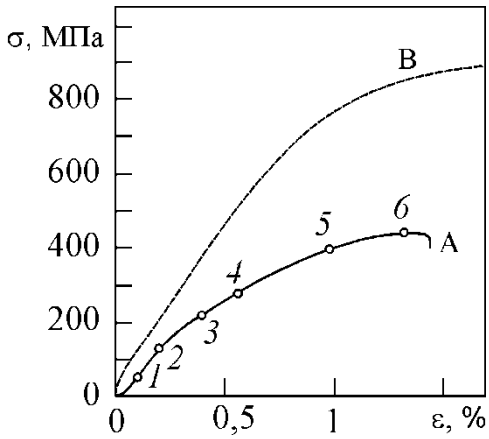


Рис. 3 Диаграммы деформирования титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии со сварным швом (кривая А) и без сварного шва (кривая В). Цифры соответствуют положению на кривой картинам деформационных структур (рис. 5).

На рис. 3 приведены зависимости $\sigma=f(\varepsilon)$ для монолитного и составного образцов из титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии. На кривая В (рис. 3) представляет зависимость $\sigma=f(\varepsilon)$ сплава ВТ1-0 без шва, приведенную на рис. 2 в меньшем масштабе.

На полученной нами деформационной диаграмме растяжения $\sigma=f(\varepsilon)$ сплава ВТ1-0 без шва можно выделить четыре стадии (рис. 2). Этот подход является стандартным при анализе деформационных кривых [5]. Здесь первая линейная стадия характеризует упругую деформацию (стадия I) и отражает линейный характер зависимости между приложенной нагрузкой и деформацией. Далее следует переходная стадия (стадия II), которая соответствует переходу от упругой деформации к пластической стадии. Следующая стадия III соответствует пластической деформации сплава. На этой стадии коэффициент упрочнения имеет невысокие значения, характерные для титановых сплавов. Стадия IV соответствует разрушению образца.

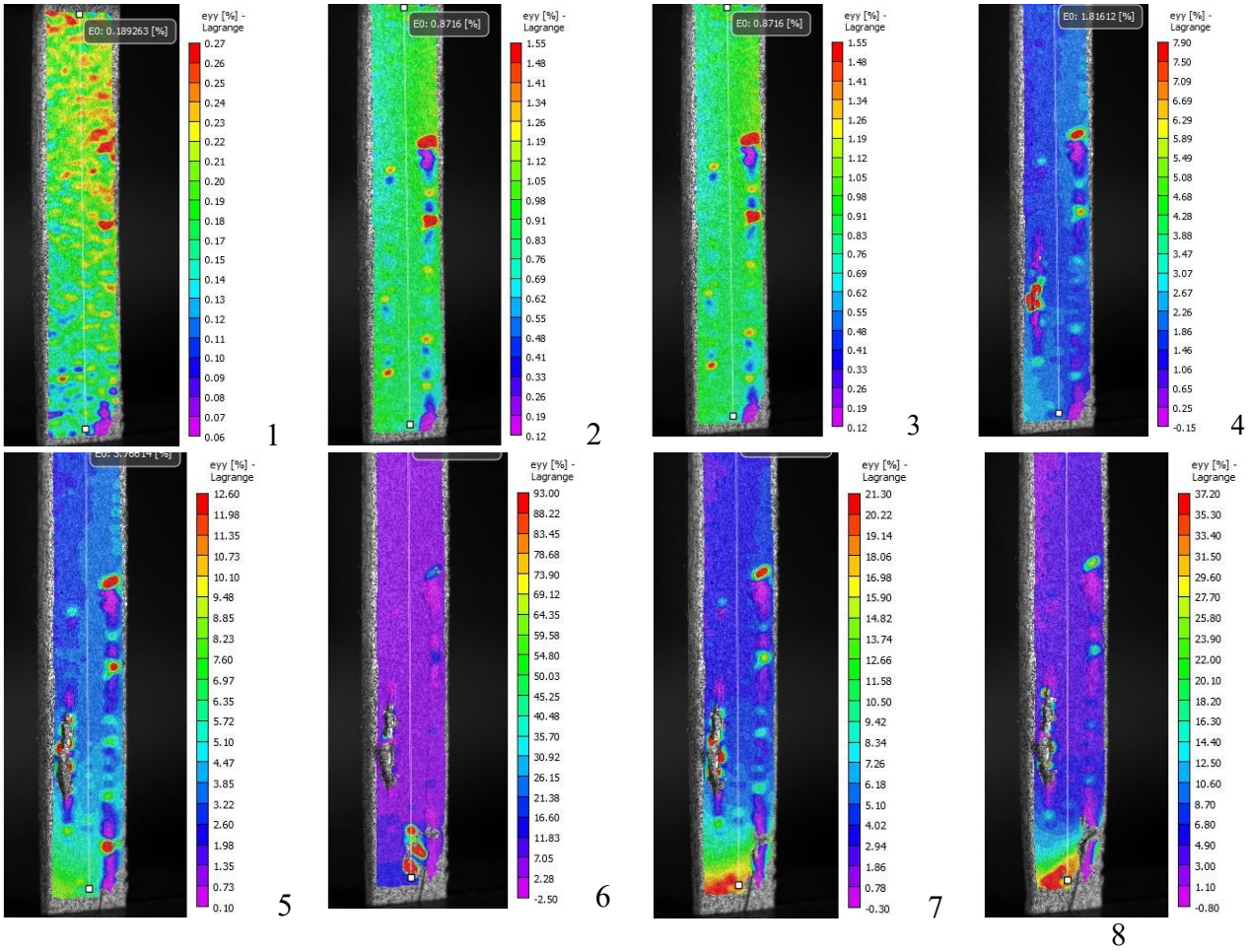


Рис. 4 Картины распределений вертикальных относительных деформаций ε_{yy} поверхности плоского титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии. Цифры показывают на диаграмме на рис. 2 соответствующие деформационно-напряженные состояния образца при испытании.

Деформационная диаграмма образца (рис. 3, кривая А), полученного сваркой из двух пластин титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии, имеет вид, существенно отличающийся от функциональной зависимости $\sigma=f(\varepsilon)$ сплава ВТ1-0 без шва (рис. 3, кривая В). Такое существенное различие этих деформационных кривых $\sigma=f(\varepsilon)$ отражает тот факт, что физическая природа механизмов деформации цельного образца без шва сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии и составного образца со сварным швом различна. Это хорошо отражают картины полей смещений на приповерхностном слое исследуемых образцов (рис. 4 и 5) при деформации растяжением.

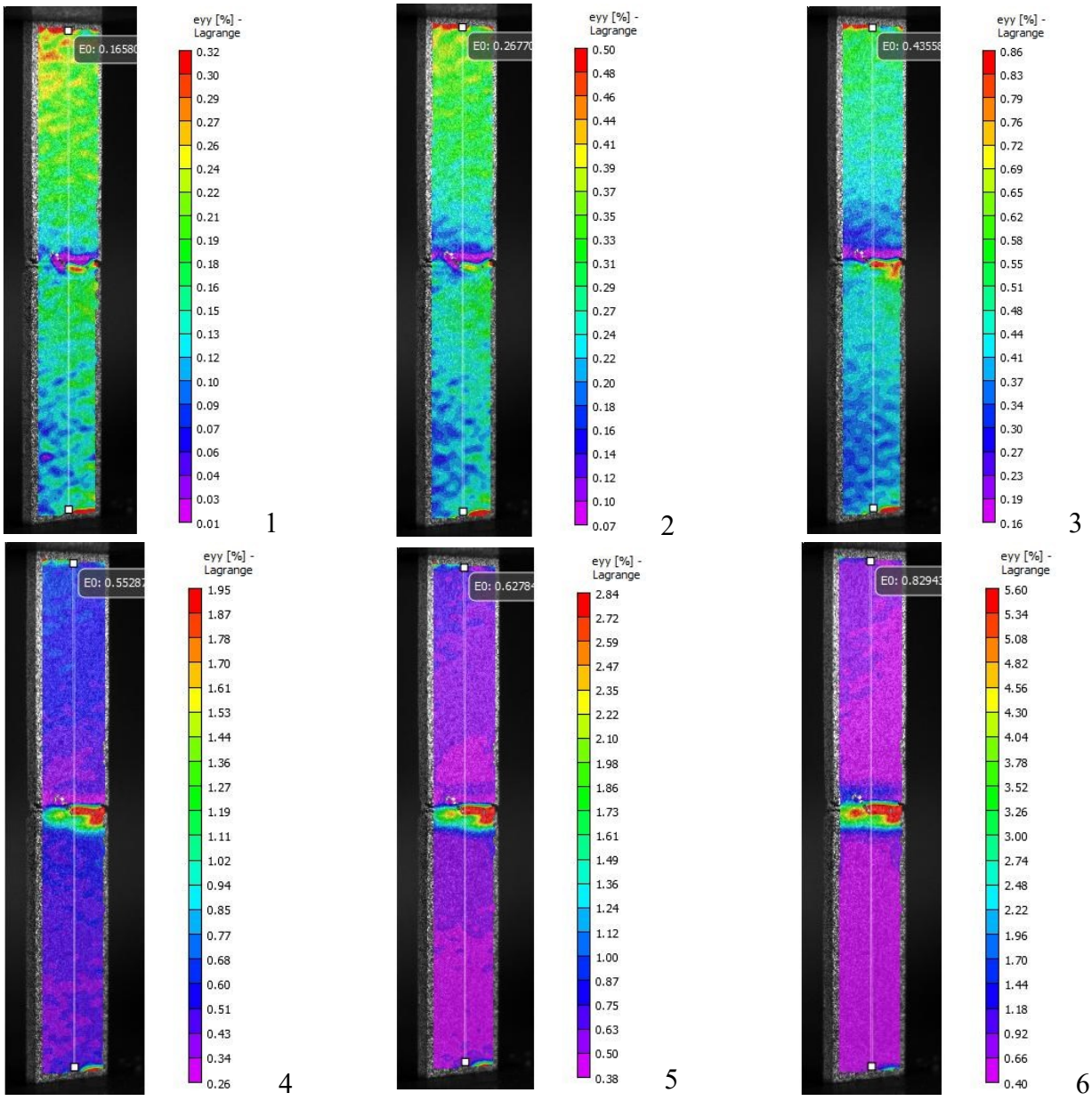


Рис. 5 Картины распределений вертикальных относительных деформаций ε_{yy} на поверхности плоского титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии со сварным швом. Цифры показывают на диаграмме на рис. 3 соответствующие деформационно-напряженные состояния образца при испытании.

На рис. 4 представлены картины полей смещений на приповерхностном слое пластины сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии на разных стадиях деформационной зависимости $\sigma=f(\varepsilon)$. Анализ картин распределения деформационных полей на приповерхностных слоях образца на всех стадиях при деформации растяжением позволил выявить, что на всех стадиях в основном по всей площади образцов на макро- и мезоуровнях наблюдается однородное распределение деформации. При этом в ходе процесса деформирования, начиная с I на поверхности в образце сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии образуется не большое количество очагов локализованной пластичности. Эти очаги пластической деформации располагаются вдоль образца по двум осевым линиям слева и справа от центральной осевой линии. Выявленные локальные очаги пластической деформации процессе роста приложенного напряжения при переходе из одной стадии к другой практически не смещаются и в этих областях меняется знак деформации. Затем при переходе на IV стадию в области захвата образца образуются значительные области пластической деформации (рис. 4) На рис. 5 представлены картины полей смещений на приповерхностном слое пластины

сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии на разных стадиях деформационной зависимости $\sigma=f(\varepsilon)$. На начальной стадии деформации в области захватов наблюдается образование локальных очагов деформации с более высокими значениями, чем по образцу и в области сварного шва (рис. 3 и рис. 5 точки 1 и 2). Затем с ростом напряжения образуется очаг пластической деформации в районе сварного шва, который затем начинает увеличиваться по площади и по величине пластической деформации внутри этой области (рис. 3 и рис. 5 точки 3-6). При этом в верхней и нижней части образца вне зоны сварного шва деформация на микроскопическом масштабном уровне распределена равномерно.

Заключение

Изучения деформации растяжения плоских образцов из титанового сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии со сварным швом и без шва позволили выявить существенное отличие их деформационных диаграмм $\sigma=f(\varepsilon)$. Установлен разный характер распределений полей смещений в приповерхностном слое исследуемых образцов. Выявленные данные свидетельствуют о том, что физическая природа механизмов деформации цельного образца без шва сплава ВТ1-0 в субмикрокристаллическом состоянии и составного образца со сварным швом различна

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Потекаев А.И., Табаченко А.Н., Савостиков В.М., Дударев Е.Ф., Клименов В.А., Волокитин Г.Г., Клопотов А.А. /Моделирование процессов получения наноструктурированного состояния на титановых =сплавах// Сб. 5-я всероссийской конференция «Наноматериалы и технологии». Улан-Удэ: БГУ. – 2014. – С.255-261.
2. Клименов В. А., Потекаев А. И., Табаченко А. Н., Морзой М. Р., Клопотов А. А./ Особенности изменения механических свойств в зоне сварного шва в субмикрокристаллическом титановом сплаве ВТ1-0//Решетневские чтения: материалы XVIII Международной научной конференции. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – 2014. – Ч. 1. – С. 296-298.
3. Клименов В.А., Гнюсов С.Ф., Клопотов А.А. и др. /Структура и свойства микрокристаллического и субмикрокристаллического титанового сплава ВТ1-0 в области шва при электронно-лучевой сварке// Известия ВУЗов. Физика. — 2017. —Т.60.— №6. — С.60-71.
4. Копаница Д.Г., Устинов А.М., Потекаев А.И., Клопотов А.А., Марченко Е.С. /Изменения напряженно-деформированных состояний приповерхностных слоев стали в процессе нагружения//Известия ВУЗов. Физика. — 2017. — Т.60. —№9. — С.105-113.
5. Конева Н.А. Структурно-фазовые превращения в слабоустойчивых состояниях металлических систем при термосиловом воздействии/ Конева Н.А., Тришкина Л.И., Потекаев А.И., Козлов Э.В. — Томск. НТЛ, 2015. — 344 с.

КОМПЬЮТЕРНОЕ И НАТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВОГО МЕХАНИЗМА ШАССИ САМОЛЁТА
COMPUTER AND NATURAL MODELING OF THE NEW PLANE CHASSIS MECHANISM

Федоров А.С.

Fedorov A.S.

Россия, МБОУ «Гимназия №5» города Королёва Московской области, feorov2001@mail.ru

Цель работы заключается в создании системы уборки шасси длиннофюзеляжного самолёта после взлёта. Актуальность исследования определяется повышенным интересом к длиннофюзеляжным конструкциям. Например, рассматривается вопрос о модификации самолёта МС21 с удлинением фюзеляжа.

Конструкционные требования для системы шасси самолёта содержат четыре основных пункта.

Вертикальная амортизация. При движении самолёта по взлётно-посадочной полосе во время разбега при взлёте или во время пробега при посадке амортизаторы должны работать на сжатие в строго вертикальном положении. Отклонение амортизатора от вертикали приводит к наклонной нагрузке, неправильной амортизации, изменению ширины колеи шасси, отклонению самолёта от правильного движения.

Отсутствие горизонтальных смещений. Даже небольшие колебания колеса из-за люфтов в креплении к стойке шасси могут привести к аварийной ситуации. Хорошо известно классическое явление самопроизвольных колебаний передней стойки трёхопорного шасси самолёта, получившее название шимми переднего колеса. Именно небольшие технологические зазоры вызывали существенные колебания стойки, приводившие к аварийным ситуациям. Шимми, или вобблинг, возникает на больших скоростях трёхстоечных шасси. Строгого научного объяснения этому явлению пока нет. Экспериментально получены рекомендации для предотвращения эффекта шимми, например, установкой демпферных цилиндров против возникновения таких колебаний.

Множество рычагов и тяжёлая конструкция недопустима для техники, особенно для самолётов. Однако лёгкость конструкции должна сочетаться с другим противоречивым ей требованием – с прочностью конструкции.Надёжность и простота обслуживания - это эксплуатационные характеристики, которые при производстве и эксплуатации определяют востребованность техники.

Самым простым способом обеспечения вертикального движения колеса стойки шасси является автомобильное решение в виде тяги Панара. Этот механизм лучше всех других удовлетворят требованиям простоты, лёгкости и надёжности конструкции. Это всего один рычаг. В автомобилях тяга Панара применяется для моста или полумоста. При амортизации стойки колесо, снабжённое тягой Панара движется по дуге окружности, а не по прямой линии. Естественно, изменяется ширина колеи шасси. В авиационной технике тяга Панара не применяется, потому что её негде разместить в ограниченном пространстве крыла или фюзеляжа самолёта. Автомобилисты быстро поняли основной недостаток тяги Панара, связанный с изменением ширины колеи. Поперечные нагрузки и поперечное движение колеса приводят к быстрому разрушению покрышек, ступиц, дисков. По этой причине даже на самых первых и самых простых моделях автомобилей серии ВАЗ, даже на «классике ВАЗ-2101», умельцы самостоятельно устанавливали относительно более сложные механизмы, обеспечивающие более точное движение колеса по прямой вертикальной линии. Обычно автомобилисты заменяли тягу Панара на механизм Уатта.

Механизм Уатта известен в теории механизмов и деталей машин как один из видов прямил, потому что обеспечивает приближённое движение точки по прямой линии. Механизм Уатта содержит три рычага и пять шарниров. Этот механизм относительно тяги Панара в три раза сложнее и несколько тяжелее. В механизме Уатта пятый шарнир, расположенный посередине самого короткого рычага-шатуна, является точкой крепления той части конструкции, для которой требуется обеспечить прямолинейное движение. В автомобиле такой частью конструкции является задний мост с дифференциалом. Однако механизм Уатта обеспечивает движение точки не строго по прямолинейному отрезку, а приближённо к нему. Академик Иван Иванович Артоболевский в середине 20-го века доказал, что для обеспечения движения точки строго по прямой линии механизм должен иметь не менее семи звеньев. Но даже при таком приближённом движении в механизме Уатта отклонение точки от прямолинейного отрезка незначительно. Это стало причиной широкого применения механизма Уатта в автомобильной технике.

Один из вариантов кинематической схемы механизма уборки шасси самолёта может быть основан на механизме Уатта [1]. Такой механизм уже долго применяется в автомобилях марки Land Rover для стабилизации и обеспечения движения заднего моста автомобиля по прямой линии на амортизаторах при крене на поворотах. Если смотреть на автомобиль сзади, то рычаги механизма Уатта хорошо просматриваются под днищем конструкции. При этом ведущий мост автомобиля находится в центре среднего рычага-шатуна.

Новое техническое предложение заключается в развороте колеса на прямой угол вокруг вертикальной оси [2,3]. Механизм Уатта тоже будет располагаться не поперечно движению, а продольно. В этом заключается основная идея предлагаемого технического решения, представленная схематично на рис.1.

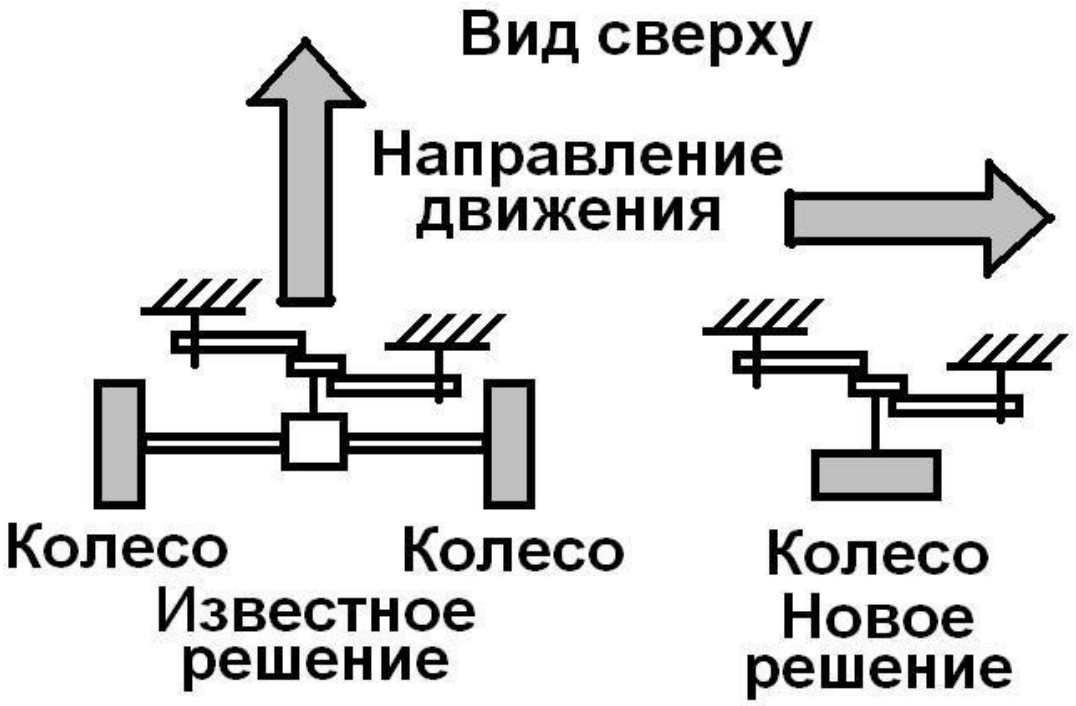


Рис.1 Основная идея нового технического решения.

В автомобильной технике механизм Уатта расположен поперечно движению автомобиля, то есть оси и полуоси автомобильных колёс располагаются параллельно этому механизму. Новизна работы заключается в развороте механизма на прямой угол в горизонтальной плоскости. После такого разворота колесо располагается параллельно механизму Уатта, а ось колеса будет перпендикулярна механизму. В технической литературе есть сведения, что подобное техническое решение применено на гоночных автомобилях, но это только упоминание, потому что информация в этой области является коммерческой тайной. Взлётно-посадочные скорости самолётов сопоставимы по величине, поэтому появилась идея выполнить такой же разворот механизма Уатта на самолёте. Если стойка шасси расположена на крыле самолёта, то разворот механизма Уатта приведёт к значительному увеличению продольного размера конструкции. При размещении механизма Уатта на шасси самолёта он может убираться в мотогондолу на крыле. Часто в авиации применяют схему размещения шасси в фюзеляже. При такой схеме снимаются или значительно упрощаются требования по компактному продольному размеру системы уборки и выпуска шасси самолёта. Особенно просто разместить удлинённый механизм уборки и выпуска шасси в длиннофюзеляжном самолёте.

Механизм Уатта привлекателен для автомобильной и авиационной техники не только своей простотой, но и технологичностью, потому что расстояния между шарнирами на рычагах, в том числе на корпусе, кратны двум четырём и восьми. Простота и технологичность конструкции механизма Уатта стали причиной его серийного выпуска для автомобильной техники с прибылью для производителя. Этот дорогой продукт, конечно, имеет цену намного выше себестоимости.

На рис.2 представлена кинематическая схема механизма шасси в убранном и выпущенном положениях.

Принцип действия

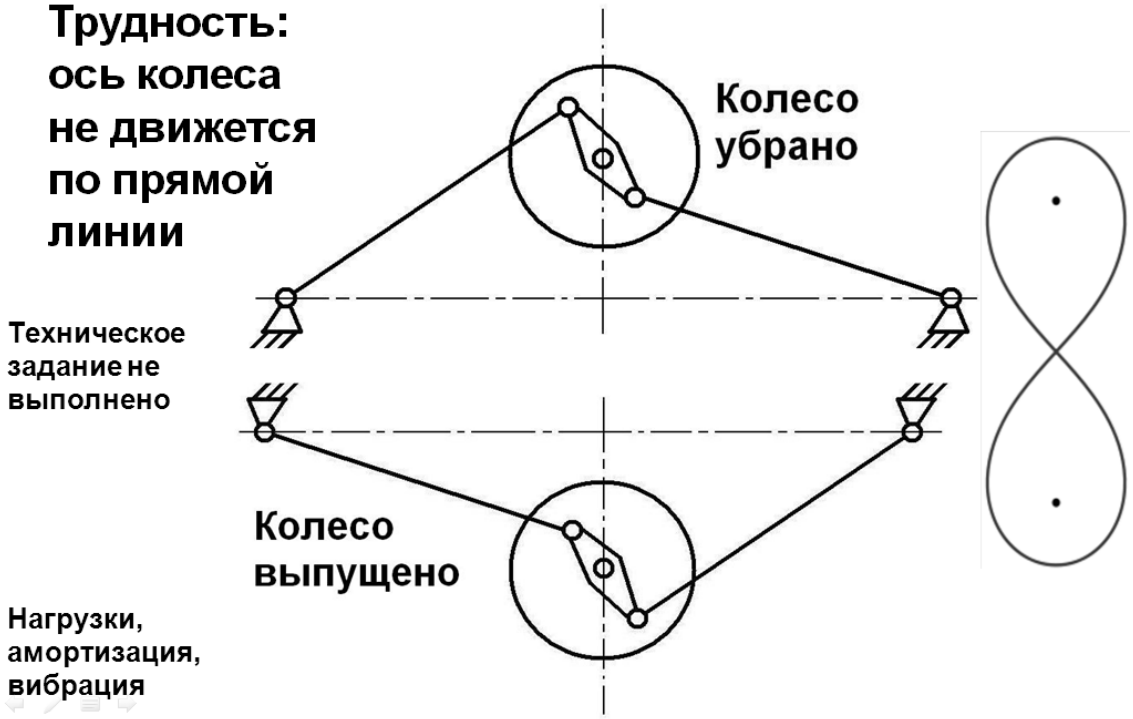


Рис.2 Выбор почти прямолинейной траектории рабочей точки.

На этой схеме продольная ось самолёта направлена горизонтально слева направо. В убранном положении колесо находится внутри фюзеляжа, то есть выше неподвижного звена корпуса механизма, показанного штриховкой на рисунке. При взлётно-посадочных режимах колесо выпускается перемещением центра шатуна вниз. Механизм Уатта обеспечивает почти прямолинейное перемещение центральной точки шатуна, на которой закреплена ось колеса. Когда щасси надо выпустить из корпуса, колесо перемещается вниз почти по вертикальной прямой линии. Почти прямолинейный отрезок траектории центральной точки шатуна обычно применяют в качестве рабочей траектории этого механизма. Полная траектория этой точки представляет собой лемнискату Бернулли. Для выпуска и уборки шасси небольшие отклонения от прямолинейного движения оси колеса не критичны, поэтому можно рассмотреть вопрос как о почти прямолинейном участке траектории, так и о дугообразных траекториях движения точки.

Преимуществом предлагаемого механизма является очень простая кинематическая схема. Механизм имеет одну степень свободы во время выпуска или уборки шасси. Чтобы зафиксировать механизм в выпущенном или в убранном состоянии, достаточно ввести любой дополнительный фиксатор, который устранит эту единственную степень свободы механизма.

Однако при расположении механизма Уатта на самолёте, как и на автомобиле, возникает другая проблема, связанная с наклоном почти прямолинейного участка траектории движения точки. Точка движется по почти прямолинейному отрезку, но этот отрезок не будет вертикальным, он наклонён, а это противоречит требованиям к конструкции шасси. Чтобы сделать почти прямолинейный отрезок вертикальным на автомобилях поднимают один из шарниров крепления механизма Уатта к корпусу, почему-то, левый. Если смотреть сзади. При размещении механизма Уатта на самолёте для выпуска и уборки шасси тоже придётся приподнять один из шарниров крепления механизма к корпусу самолёта, передний или задний. Какой из двух механизмов крепления приподнимать относительно другого – это отдельная задача, которая требует специального изучения с учётом особенностей взлёта и посадки конкретного самолёта и его конструкции.

Для проверки правильности предложенного технического решения была изготовлена действующая модель с колесом от детского велосипеда. Размеры механизма относительно диаметра колеса оказались вполне приемлемыми для современных конструкций. Однако в современных самолётах часто применяют многорычажные схемы со сложными гидравлическими системами. Это значительно утяжеляет конструкцию и уменьшает её надёжность. В предлагаемой кинематической схеме всего три рычага: два коромысла и один шатун. Коромысла имеют одинаковые размеры. Это тоже значительно упрощает технологию изготовления механизма. Действующая модель механизма Уатта с колесом от детского велосипеда показана на рис.3.



Рис.3 Убранное колесо на механизме Уатта.

Математическое изучение траектории движения оси колеса, закреплённого на шатуне механизма Уатта, требует провести анализ лемнискаты Бернулли. Это кривая линия четвёртого порядка.

Намного проще изучить движение колеса с помощью компьютеной модели графики. Такое изучение было выполнено с помощью специальных программ, позволяющих моделировать движение различных механизмов. Создание компьютерной модели движения колеса на механизме Уатта позволили очень быстро определить установочный угол корпуса механизма относительно продольной оси самолёта. На рис.12 показан почти прямолинейный отрезок, по которому движется ось колеса во время выпуска и уборки шасси, а также при движении с амортизацией во время взлёта и посадки. Компьютерная модель позволила очень быстро и просто определить, что прямолинейный участок траектории отклонён от вертикали на 12 градусов. Такой установочный угол корпуса механизма Уатта относительно продольной оси фюзеляжа самолёта позволяет расположить почти прямолинейный отрезок движения оси колеса вертикально, что определено техническим заданием для системы шасси самолёта. Компьютерная модель не только позволила определить установочный угол корпуса механизма Уатта, но и провести анализ движения колеса шасси самолёта во время уборки и выпуска.

Для обеспечения перемещения рычагов, несомненно, потребуется дополнительный механизм с теми же гидравлическими системами для создания больших усилий. Однако дополнительные исполнительные механизмы относятся к системе управления работой шасси, имеют большую массу, должны обладать большой надёжностью, но они не затрагивают техническую суть решения – движение колеса по почти прямолинейному отрезку во время выпуска и уборки шасси для упрощения работы механизма и повышения надёжности.

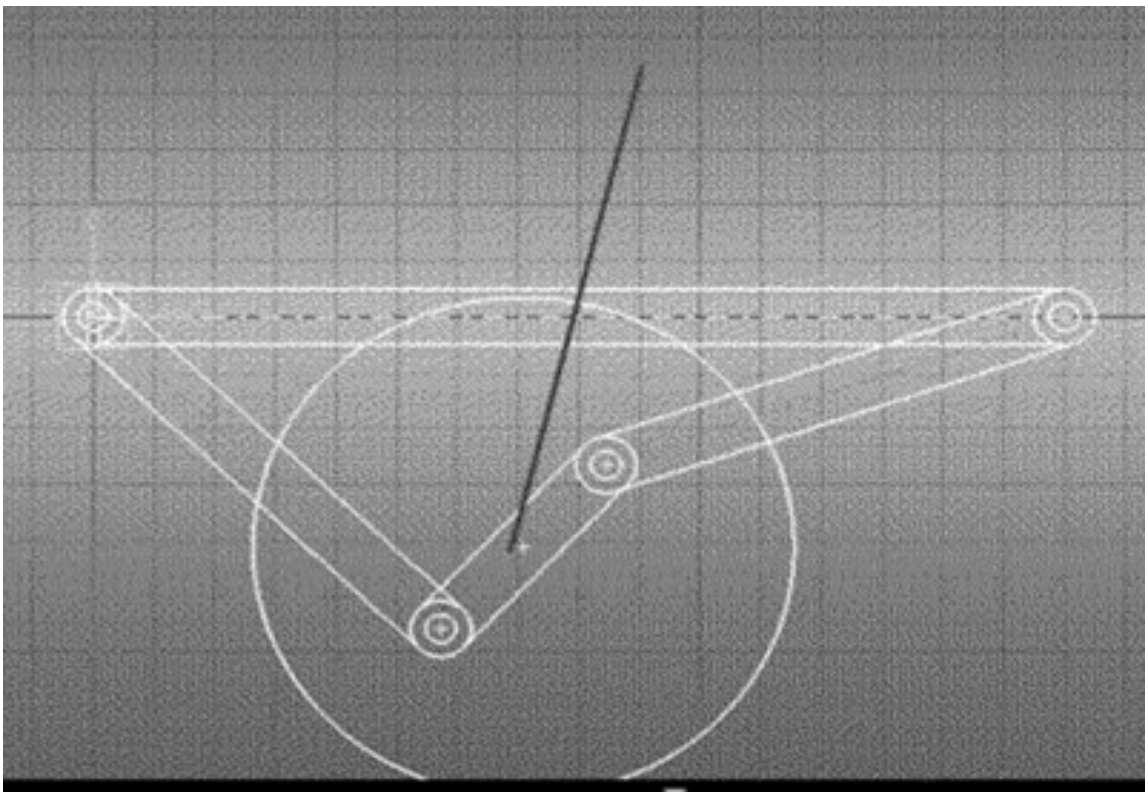


Рис.4 Наклонная траектория движения оси колеса.

Таким образом, цель работы достигнута и поставленная техническая задача решена. Предложено техническое решение системы уборки шасси с очень простым почти прямолинейным движением колеса. Продольное расположение рычагов потребует некоторого удлинения системы в продольном направлении, что не критично для самолётов с длинными фюзеляжами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Артоболевский И.И., Левитский Н.И. Механизмы П.Л.Чебышева / Научное наследие П.Л.Чебышева. – Вып. II. – Теория механизмов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/1
2. Федоров А.С. Применение механизма Уаатта для уборки шасси самолёта / XXVIII Школьные Харитоновские чтения. Межрегиональная олимпиада школьников «Будущие исследователи – будущее науки». Тезисы. – Сост. О.В.Константинова, М.Д.Селина. – Саров, Нижегородская обл., ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2018. – 339 с., ил. - С.296-297.
3. Федоров А.С. Механизм Уатта для шасси самолёта / Гагаринские чтения – 2018: Международная молодёжная научная конференция. Сборник тезисов докладов. Школьные работы. – М.: Московский авиационный институт (НИУ МАИ), 2018. – 205 с. – С.173-175.

НОВЫЙ БЕСТЕНЕВОЙ РАСПРЕДЕЛЁННЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА
NEW OPERATING A DISTRIBUTED LIGHT SOURCE

Федорова Е.Д., Лебедев В.В.

Fedorova E.D., Lebedev V.V.

Россия, ФГБОУ ВО НИУ «Московский государственный строительный университет» elenka.fedorova.9912@list.ru

В настоящее время проектирование осветительных систем в зданиях и сооружениях выполняется по типовым правилам или по эстетическим запросам Заказчика. Оказывается, электрическую энергию можно

экономить, если учесть особенности различных вариантов размещения осветительных приборов. Новое научное направление заключается в переходе от точечных источников света к распределённым не только по длине, но и по площади, а также в применении бестеневых способов освещения.

В современных проектах основным осветительным прибором остаётся лампочка накаливания, то есть точечный источник света. Даже при переходе к энергосберегающим технологиям физическая сущность процесса освещения комнат и помещений не изменилась. Изменился только способ получения световой энергии, но остались проблемы с тенями, полутенями, нецелевыми потерями энергии излучения и лишним, необоснованным расходованием электроэнергии в различных дизайнерских и архитектурных решениях современности. Постепенный переход к энергосберегающим осветительным лампам не изменил геометрической основы источника света – это светящаяся точка. В лампах дневного света есть попытка перейти к распределённым источникам света, но это не главное в таких приборах. Целью работы является энергосбережение за счёт применения бестеневых распределённых источников света, как линейных, так и поверхностных, а в перспективе даже объёмных. При новом способе освещения уже не точка будет испускать световой поток, а отрезок, линия или поверхность, например, весь потолок или окно будут светиться равномерно. Распределённый источник света хорошо вписывается в новую архитектуру и дизайн помещений. Окно можно превратить одновременно в источник света, если заставить газ между стёклами светиться. Днём это обычное окно, а вечером окно-светильник и плазменные светящиеся шторы. Расчёты показали, что распределённые источники света практически не дают тени, а запитать их можно без проводов токами высокой частоты. На рис.1 представлены три расчётные схемы освещения поверхности квадрата.

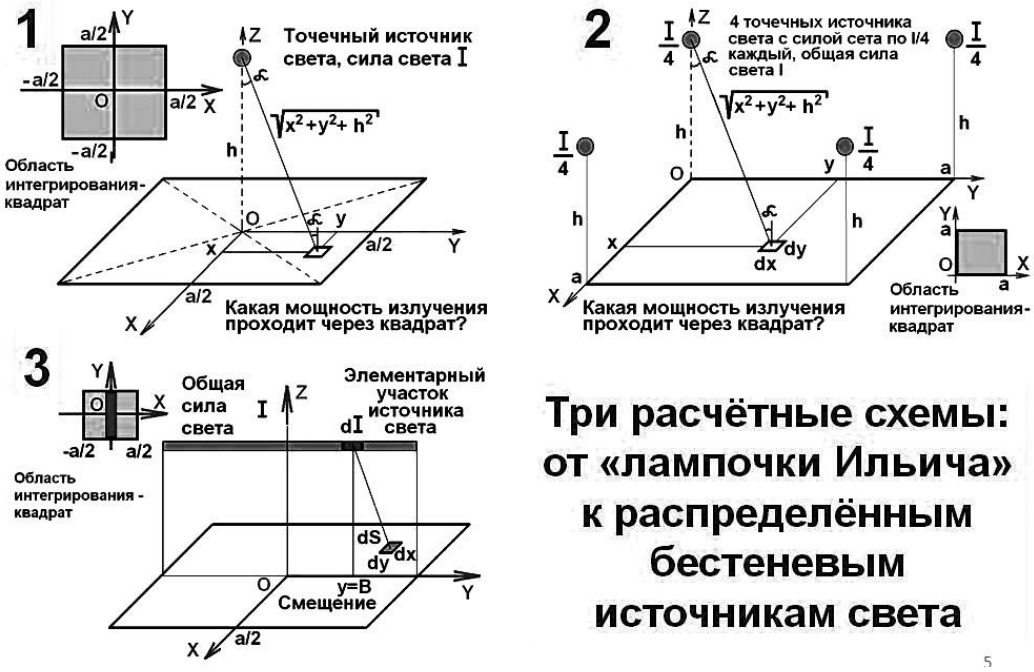


Рис.1 Три расчётные схемы освещения поверхности квадрата.

Освещение комнаты одной лампой проще всего исследовать теоретически. В этой осветительной схеме предполагается, что квадратное помещение со стороной a освещается единственной лампой с силой света I, расположенной в центре помещения на высоте h над полом. Для обобщения полученных результатов был введён относительный параметр $\delta = h/a$. Этот параметр определяет относительное удаление точечного источника света от центра квадратного помещения. Целью вычислений было определение интегральной мощности световой энергии, падающей перпендикулярно полу. Касательная составляющая падающих лучей света не учитывалась, исключалась из рассмотрения в соответствие с законами фотометрии [1].

Точечный источник света с силой света I, например, $I = 1$ *кд*, расположен на высоте h над квадратом со стороной a строго над центром пересечения диагоналей квадрата. Требуется определить мощность излучения от этого источника, которое проходит через поверхность квадрата.

Косинус угла падения лучей света от точечного источника на элементарную площадку определяется формулой $cos\alpha = \frac{h}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$.

Величина освещённости вычисляется по закону фотометрии [1]

$$E = \frac{I\,cos\alpha}{r^2} = \frac{I\,cos\alpha}{x^2+y^2+h^2} = \frac{I\,cos\alpha}{(x^2+y^2+h^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Освещённость представляет собой распределение мощности световой энергии по исследуемой поверхности $E = \frac{dN}{dS} = \frac{I\,cos\alpha}{(x^2+y^2+h^2)^{\frac{3}{2}}}$.

Из этой формулы определяется мощность освещения элементарной площадки

$dN = \frac{I\,cos\alpha}{(x^2+y^2+h^2)^{\frac{3}{2}}}\,dS$.

Для определения интегральной мощности освещения надо суммировать мощности освещения всех элементарных площадок поверхности, то есть выполнить интегрирование.

$$N = \iint\limits_{(S)} dN = \int\limits_{(S)} \frac{I\,h}{(x^2+y^2+h^2)^{\frac{3}{2}}}\,dS$$

Интегрирование выполняется в декартовых координатах, начало которых расположено в центре квадрата, имеющего сторону a.

В результате с помощью справочника [2] была получена следующая формула для расчёта интегральной мощности световой энергии, падающей на пол, от одной лампочки, расположенной в центре потолка:

$$N_1 = 4I \cdot arctg\left(1/\left(\delta\sqrt{4\delta^2+2}\right)\right).$$

Эта формула стала первым результатом в наполнении информационной базы данных для новых способов освещения [3].

Размерность величин в правой и в левой частях этой формулы соответствует мощности (Вт).

Асимптотический анализ позволяет выявить закономерности мощности интегральной освещённости квадрата при бесконечном удалении от него источника света или при расположении источника на поверхности в центре квадрата.

При бесконечном удалении источника света от квадрата получаем нулевое значение интегральной мощности освещения, что соответствует положению фотометрии для убывания величины освещённости по закону обратных квадратов от расстояния:

$$\lim_{h\to+\infty} N_1 = \lim_{h\to+\infty} 4Iarctg\frac{a^2}{2h\sqrt{h^2+\frac{a^2}{2}}} = 0.$$

При размещении точечного источника света в центре квадрата, то есть при нулевой высоте ($h = 0$), получаем формулу для мощности излучения в каком-то приведённом телесном угле:

$$\lim_{h\to0} N_1 = \lim_{h\to0} 4Iarctg\frac{a^2}{2h\sqrt{h^2+\frac{a^2}{2}}} = 4I \cdot \frac{\pi}{2} = 2\pi I.$$

Полученное значение последнего предела хорошо согласуется с физическим смыслом задачи об освещении квадрата положенным на него в центе точечным источником света и с законом сохранения энергии. В этом случае вся энергия от источника света распределяется по двум одинаковым телесным углам: 2π

(стерадиан) под источником света, где расположена плоскость освещаемого квадрата, и 2π (стерадиан) над источником света, где находится свободное пространство, в которое энергия излучения уходит в бесконечность.

Наполнение создаваемой информационной базы о различных источниках и вариантах освещения комнат и помещений происходит постепенно. Например, был рассмотрен случай размещения четырёх точечных источников света на потолке в углах квадратной комнаты. Такая схема освещения часто встречается в дизайнерских решениях. Общая сила света осветительных приборов во всех случаях, в том числе и в двух рассмотренных в этой статье, была одинаковой, приведённой к одной канделе (1 кд). Будем предполагать, что четыре точечных источника расположены на одинаковой высоте h над вершинами квадрата со стороной a. Сила света каждого источника равна $I/4$, чтобы суммарная сила света осталась неизменной I для сравнения с другими вариантами освещения поверхности. Методика расчёта остаётся прежней, требует только изменения пределов интегрирования для удобства преобразований.

Для освещения комнаты вторым способом была получена другая формула для расчёта интегральной мощности световой энергии от четырёх лампочек, падающей на пол:

$$N_4 = I \cdot arctg\left(1/\left(\delta\sqrt{\delta^2+2}\right)\right).$$

Эта формула пополнила базу данных о способах освещения помещений.

Третий вариант заключался в освещении комнаты линейным равномерно распределённым источником излучения.

Новый вид осветительного устройства – это линейный равномерный по интенсивности источник света. Реальное устройство – это длинная тонкая цилиндрическая ртутная лампа дневного света. Сначала будут приняты следующие упрощения и предположения.

1. Линейный источник света является бесконечно тонким.
2. Интенсивность излучения равномерна по длине источника света.
3. Источник расположен на оси симметрии перпендикулярно сторонам.
4. Линейный источник света параллелен плоскости квадрата.
5. Длина линейного источника света равна длине стороны квадрата.
6. Общая сила света линейного источника прежняя, равна I.
7. Линейный источник света расположен на высоте h над квадратом.

Требуется определить мощность излучения от этого источника, которое проходит через поверхность квадрата.

Для изучения линейного источника света надо ввести понятие погонной силы света или линейной плотности силы света. Так как сила света I равномерно распределена по прямолинейному отрезку длиной a, линейная (погонная) плотность силы света определяется отношением $\lambda = \frac{I}{a}$. Наоборот, если известна линейная (погонная) плотность силы света λ и длина источника света a, то сила света I определяется выражением $I = \lambda a$. Задачу о мощности светового потока от линейного источника через поверхность квадрата можно решить, если воспользоваться формулой для точечного источника света, расположенного в произвольной точке на оси симметрии квадрата, перпендикулярной его сторонам. Тогда нужно выбрать элементарный светящийся отрезок dy, сила света которого будет равна $dI = \lambda \cdot dy = \frac{I}{a}dy$. Для определения мощности светового потока от линейного источника через поверхность квадрата надо проинтегрировать, то есть просуммировать, мощности от всех элементарных светящихся отрезков dy.

Была получена более сложная формула для мощности излучения:

$$N_L = 4Iarctg\frac{1}{\delta\sqrt{5+4\delta^2}} - 2I\delta\left(ln\left(\frac{\left(\sqrt{4\delta^2+5}-1\right)\left(\sqrt{4\delta^2+1}+1\right)}{\left(\sqrt{4\delta^2+5}+1\right)\left(\sqrt{4\delta^2+1}-1\right)}\right)\right).$$

Задача проектировщика заключается в выборе рационального способа освещения помещения не только с позиции комфортных условий, соблюдения Санитарных норм и правил (СНиП), эстетики и дизайна, но и с позиции энергосбережения. На рис.2 представлен сравнительный анализ результатов.

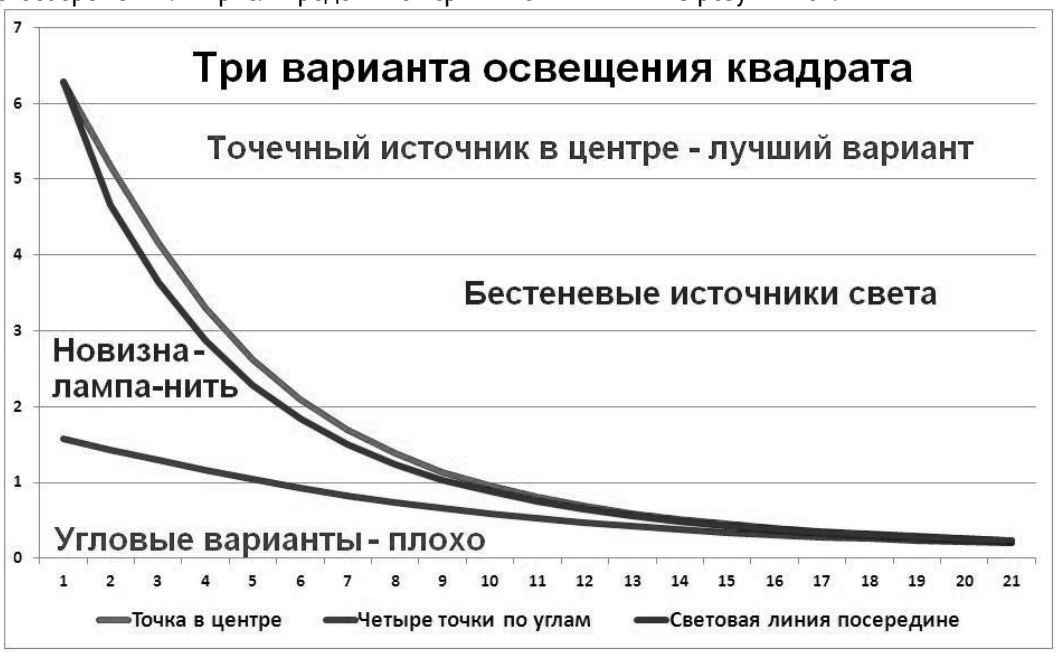


Рис.2 Сравнительный анализ трёх вариантов освещения квадрата.

После исследования трёх вариантов освещения поверхности квадрата источником излучения с одной и той же силой света I во всех трёх случаях был проведён сравнительный анализ результатов. На одном рисунке сравнивались графики мощности излучения, проходящего, через поверхность квадрата на полу комнаты, представленные тремя формулами.

Верхний график соответствует освещению квадратной комнаты одной лампочкой и показывает зависимость перпендикулярно падающей интегральной энергии на пол комнаты от относительной высоты размещения источника света над полом с силой света 1 кд. Нижний график изображает зависимость того же вида энергии от относительной высоты подъёма над полом четырёх более слабых по силе света лампочек с силой света 0,25 кд каждая, с суммарной силой света как и в первом случае. По горизонтальной оси относительная высота подъёма источников света приведена в безразмерных единицах. По вертикальной оси осветительная (перпендикулярная полу) мощность падающей световой энергии приведена в Ваттах. Конечно, случай размещения лампочек на полу, то есть при относительной высоте подъёма над полом $\delta = 0$, вряд ли возможен, хотя у современных дизайнеров есть и такие варианты. Реальный относительный подъём источника света над полом для небольших жилых помещений составляет $\delta = 1 \div 2$. Трассировка графиков позволяет очень быстро оценить особенности различных вариантов. Например, для указанных значений относительной высоты расположения лампочки над полом экономия энергии за счёт первого варианта по сравнению со вторым дизайнерским проектом достигает значения более 30%.

Современный уровень развития техники требует включить в информационную базу данных о новых способах освещения помещений не только точечные источники света, но и распределённые. Такие источники уже широко применяются в виде, например, длинных трубчатых ламп дневного света, в которых сила света распределена по длине. Уже есть светящиеся поверхности. После подробного теоретического исследования, а также практических опытов, конкретная схема освещения помещения попадает в создаваемую информационную базу.

Для изучения характеристик нового источника распределённого источника света «окно-нанавеска» заказана для изготовления опытная установка, схема которой показана на рис.3.

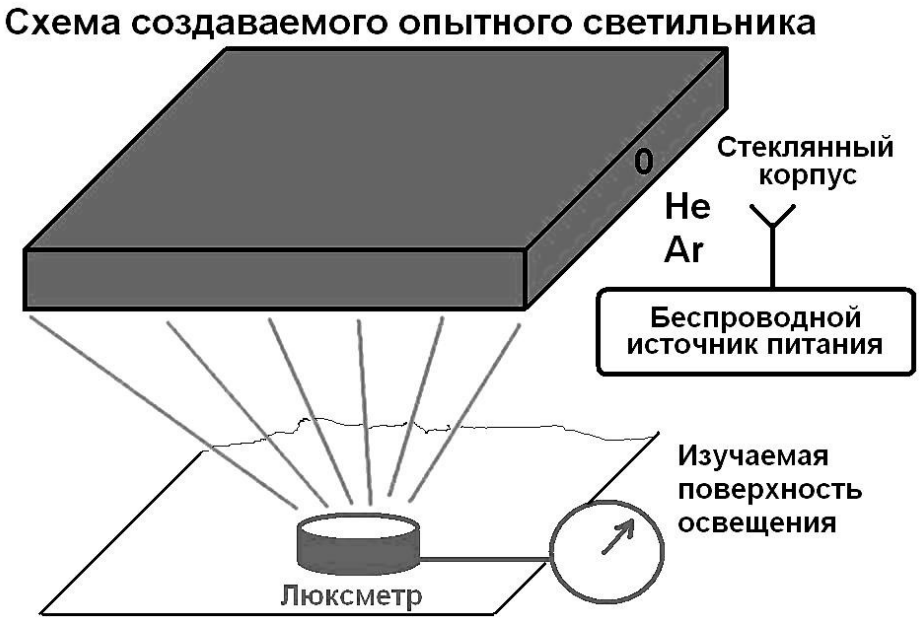


Рис.3 Схема экспериментальной установки с новым источником света.

Предлагаемый новый источник света может быть встроен в пространство между стёклами в оконных стеклопакетах. Пространство между стёклами заполняется смесью газов для обеспечения цвета светящейся плазмы по желанию Заказчика. Например, заполнение стеклопакета разреженным неоном обеспечит красный цвет свечения всего окна. При отсутствии электрического питания – это обычно окно с прозрачными стёклами. При подаче электрического питания разреженный газ или смесь газов в нутрии стеклопакета начинает светиться, окно перестаёт быть прозрачным. Одновременно окно становится почти бестеневым распределённым источником света. Электропитание для свечения плазмы внутри стеклопакета может быть выполнено как контактным способом, аналогично автомобильным ксеноновым фарам, так и бесконтактным способом, например, с помощью резонансного высокочастотного генератора электромагнитных волн (генератора Тесла).

Такие источники уже широко применяются в виде, например, длинных трубчатых ламп дневного света, в которых сила света распределена по длине. Уже есть светящиеся поверхности, но их назначение несколько другое, дизайнерское. В этой работе предлагается экономить энергию за счёт отсутствия теней и рационального использования излучения.

Сравнительный анализ трёх способов освещения поверхности квадрата позволяет сделать следующие выводы.

1. Центральный источник, то есть лампочка накаливания, является рациональным с позиции суммарного потока излучения через поверхность освещаемого квадрата.

2. Угловые источники света, которые часто встречаются в современных дизайнерских предложениях – это очень затратный вариант с позиции энергосбережения.

3. Линейный распределённый источник света практически близок по энергосбережению к первому, самому рациональному варианту с большой мощностью.

4. Анализ трёх вариантов освещения поверхности квадрата позволил сформулировать важную для дальнейших исследований научно-техническую гипотезу: в настоящее время есть смысл изучить возможность перехода от точечных источников света к распределённым, причем не только линейным, но и поверхностным и даже объёмным.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Элементарный учебник физики. Учеб. пособие. В 3-х т. / Под ред. Г.С.Ландсберга: Т.3. Колебания и волны. Оптика. Атомная и ядерная физика. – 13-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 656 с.
2. Интегралы и ряды. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. – М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1981. – 800 с.
3. Библиотека светотехника. Вып.1-32. – М.: Изд. «Энергия», 1977-2014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ РАБОТЫ МНОГООСТРИЙНЫХ ПОЛЕВЫХ КАТОДОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННОГО АВТОЭМИССИОННОГО ПРОЕКТОРА
INVESTIGATION OF MULTI-TIP FIELD EMITTERS OPERATION USING COMPUTERIZED FIELD EMISSION PROJECTOR

Филиппов С.В.[1], Колосько А.Г.[1], Попов Е.О.[1]
Filippov S.V., Ph.D. Kolosko A.G., Ph.D. Popov E.O.
[1] Россия, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, f_s_v@list.ru

В связи с появлением широкого многообразия проводящих наноразмерных структур технология полевых источников свободных электронов приобрела новые возможности. Распределение токовой нагрузки по множеству отдельных эмиссионных центров наноскопического масштаба позволило снизить вероятность возникновения взрывной эмиссии и получить достаточно высокие эмиссионные токи в стабильном режиме.

Однако функционирование многоострийных полевых катодов большой площади (large area field emitters - LAFEs) в условиях технического вакуума до сих пор вызывает ряд фундаментальных вопросов. Основной проблемой является непредсказуемость и стохастичность поведения уровня тока эмиссии.

В лабораториии Физико-технического института разработана уникальная экспериментальная методика многоканального сбора и онлайн обработки данных о процессе полевой эмиссии. Она включает в себя скоростную регистрацию вольт-амперных характеристик (ВАХ), регистрацию картин автоэлектронного проектора (КАП), отражающих распределение эмиссионных центров по поверхности катода, а также регистрацию масс-спектроскопических данных (МС) о составе остаточной атмосферы в межэлектродном промежутке. На рис. 1 представлена фотография установки.

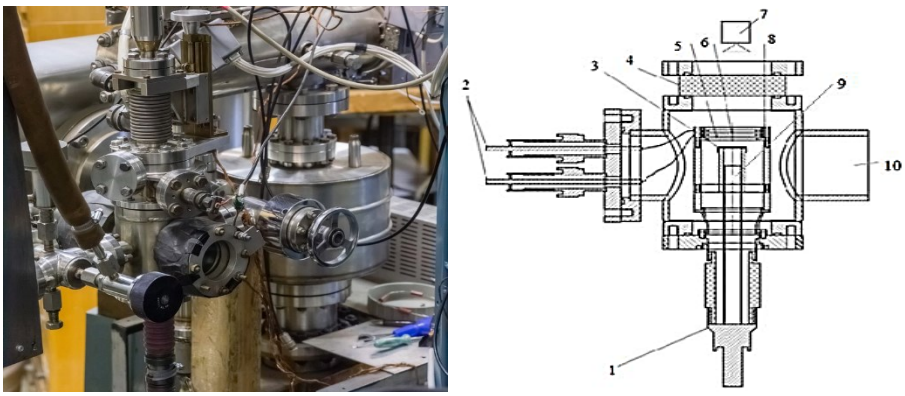


Рис.1 Фотография и схема установки по регистрации эмиссионнных характеристик многоострининых полевых катодов.

Схема установки: 1 – высоковольтный ввод для подачи напряжения, 2 – измерительные вводы, 3 – эмиттер, 4 – толстое вакуумное стекло, 5 – место крепления вольфрамовой сетки, 6 – плоский стеклянный коллектор с ITO покрытием и слоем люминофора, 7 – длиннофокусный USB-микроскоп (DP-M12 USB eScope), 8 – анодная система, 9 – катод, 10 – выход на вакуум (турбомолекулярный насос - вакуум до 10^{-7} торр).

Для управления эмиссионным экспериментом, записи эмиссионных данных и их онлайн обработки нами была создана специальная многомодульная программа на платформе графического программирования LabView 2016. Изображение интерфейса программы представлено на рис. 2.

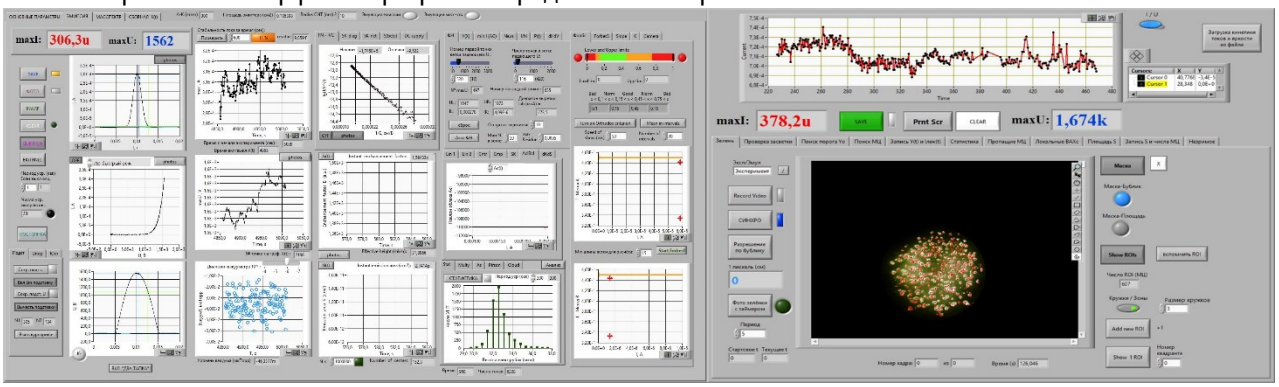


Рис.2 Интерфейс программы управления, записи и онлайн обработки данных эмиссионного эксперимента.

Применение компьютеризированного проектора в совокупности с регистрацией и онлайн анализом ВАХ и МС позволяет изучать различные особенности процесса полевой эмисии:

Количественный анализ распределения эмиссионных центров по поверхности катода с возможностью численного сравнения катодов и их технологической оптимизации.

Регистрация локальных ВАХ отдельных эмиссионных центров с вычислением их микроскопических эффективных характеристик.

Изучение распределения эмиссионных центров по поверхности катода методом анализа пространственных точечнных образов (spatial point pattern analysis – SPPA) с целью изучения стохастичности их взаиморасположения.

Исследование флуктуаций активности эмиссионных центров.

Моделирование эффективной эмиссионной поверхности катода на основе экспериментальных данных для теоретического прогнозирования поведения реального эмиттера.

В качестве основных модельных образцов для исследования эмиссионных свойств LAFEs ,были использованы катоды, изготовленные на основе нанокомпозита полимер / углеродные нанотрубки.

В данной работе описаны направления исследований проводимых на вышеописанной установке.

1. Количественный анализ распределения эмиссионных центров по поверхности катода

Так как эмиссионные центры полевого катода в техническом вакууме непрерывно флуктуируют из-за адсорбционно-десорбционных процессов на его поверхности, для анализа строится особая картина распределения центров, исключающая влияние адсорбции. Эта картина получается в результате накопления диаграмм положения максимумов светимости КАП в течение некоторого времени. Более подробно эта процедура была описана нами в [1].

Полученная картина подвергается статистическому анализу, в результате которого строится ряд диаграмм: распределение центров по радиусу, по углу и по яркоссти, а также распределение сегментов поверхности катода равной площади по величине токовой нагрузки [2]. Этри распределения сравниваются с идеальными диаграммами с помощью вычисления коэффициентов корреляции и ковариации. На рис. 3 представлены диаграммы идеального (смоделированного) и экпериментального распределения центров.

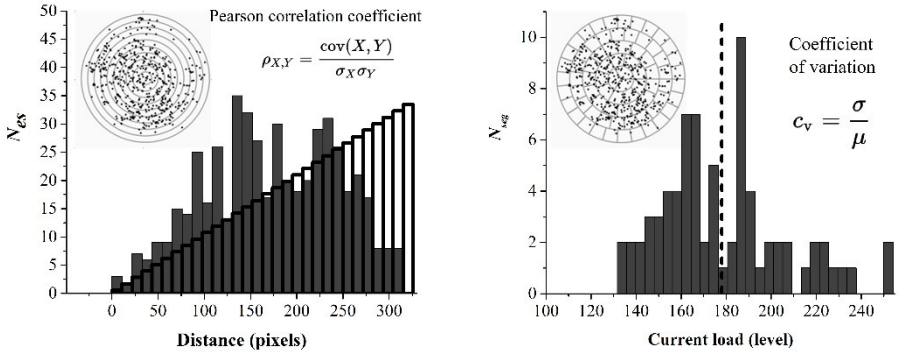


Рис.3 Статистические гистограммы распределения эмиссионных центров нанокомпозитного полевого эмиттерав сравнении с идеальным распределением.

Каждая из полученных диаграмм может представлять повышенный интерес при технологической оптимизации полевых катодов, изготовленных различными методами (ХОГФ, литография, метод вращающегося столика и т.д.)

2. Регистрация локальных ВАХ отдельных эмиссионных центров

Описанное выше получение картины распределенияя эмиссионных центров без влияния адсорбции, позволяет определить местоположение и размеры зон флуктуации центров эмиссии. Специальная программа позволяет следить одновременно за всеми обнаруженными эмиссионными центрами и определить их максимальную эмиссионную активность. Перевод яркости эмиссионных центров в их локальную токовую нагрузку (считая яркость каждого центра весовым коэффициентом относительно суммарной яркости) позволяет построить локальную ВАХ каждого эмиссионного центра плавно увеличивая и уменьшая напряжение. На рис. 4 представлена локальная ВАХ одного из самых стабильных эмисионных центров.

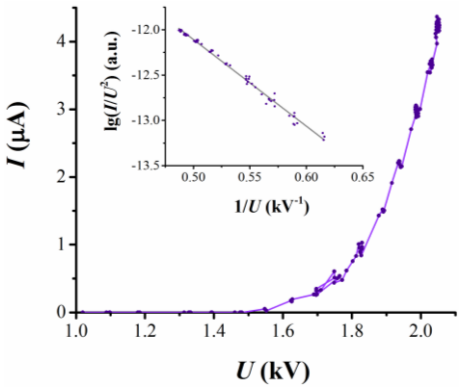


Рис.4 Локальная ВАХ отдельного эмиссионного центра.

По полученной ВАХ отдельного эмиссионного центра был рассчитан коэффициент усиления поля [3].

3. Анализ распределения эмиссионных центров по поверхности катода методом SPPA

Использовавние SPPA позволяет определить тип структуры пространственного расположения точек: кластеризованы, диспергированы или расположены случайным образом. С помощью парно-корреляционной функции g(r) был проведен анализ распределения центров по поверхности катода, полученного в результате обработки КАП. Было показано, что расположение эмиссионных центров с повышенной токоотдачей взаимосвязано, то есть возможно, что они расположены на микроскопичсеких выступах. На рис. 5 представлена зависимость, полученная нами в работе [4], показывающая этот эффект.

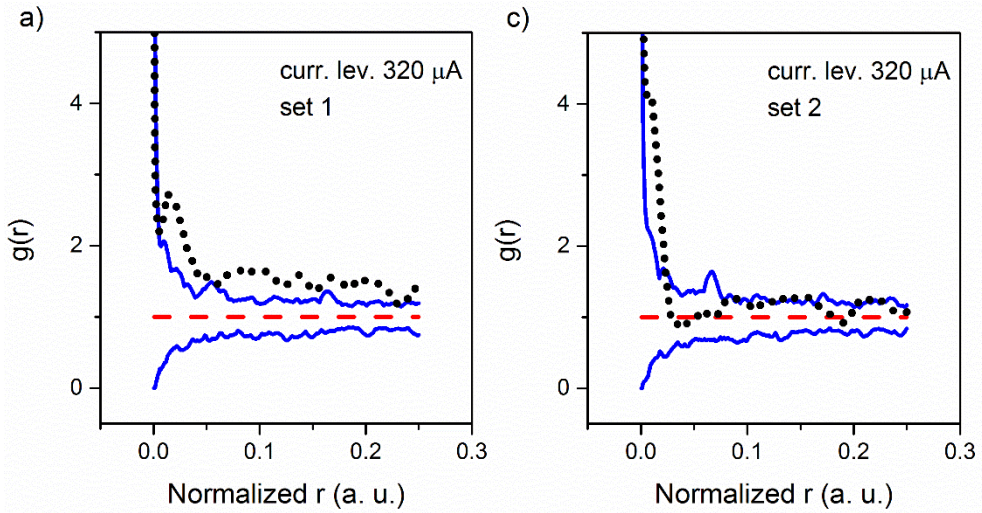


Рис.5 Зависимости расчетной g(r) для двух наборов эмиссионных центров для эмисисонного тока 320 мкА (короткая пунктирная линия). Штриховая линия представляет значение g (r) соответствующее полностью слуайному расположению эмиссионных центров. Сплошными линиями обозначены - верхняя и нижняя границы (для 199 симуляций) сгенерированных огибающих.

4. Исследование флуктуаций активности эмиссионных центров

Наблюдение за активностью каждого эмиссионного центра позволяет не только найти его максимальную эмиссионную способность, но также оценить стабильность его работы. Для оценки стабильности центров нами было введено и рассчитано три разных величины регулярности: регулярность типа «вкл-выкл», типа «дисперсия» и типа «фликкер шум» [5]. На рис. 6 представлен график функции распрделения яркости (усреднённой по времени) от регулярности типа «дисперсия». Из графика видно, что наибольший вклад в эмиссионный ток дают именно стабильные центры.

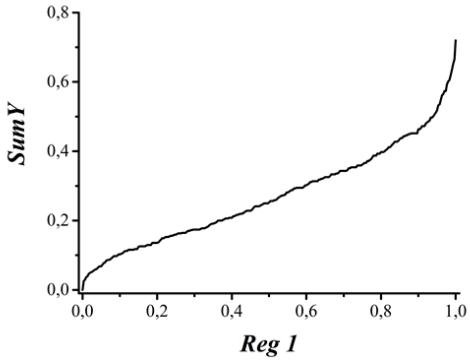


Рис.6 Зависимость суммарной яркости центров, обладающих регулярностью ниже, чем регулярность типа «вкл.-выкл.» от параметра Reg 1.

5. Моделирование эффективной эмиссионной поверхности катода

Для построения модельной поверхности были использованы данные о распределении электрического поля на поверхности образца. Для получения этих данных мы перевели максимальную активность эмиссионных центров в локальную токовую нагрузку, а затем применили численное решение уравнения Фаулера-Нордгейма относительно коэффициента усиления поля (FEF). В результате каждому эмиссионному центру кроме его координат был поставлен в соответствие эффективный FEF.

Моделирование поверхности катода основано на применении расчётов в программном пакете COMSOL. Построенная методами аппроксимации и интерполяции зависимость коэффициента усиления поля от размера выступа, позволила перевести рассчитанные из яркостей центров FEF в радиусы микроскопических выступов R, на вершинах которых расположены нанотрубки фиксированного размера [6].

На рис. 7 представлена полеченная эффективная поверхность многоострийного полевого катода.

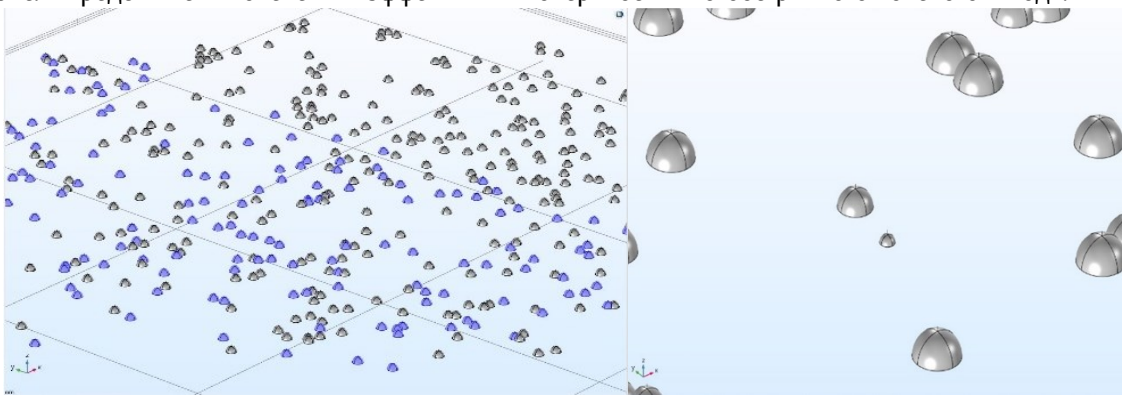


Рис. 7 Модельная эффективная поверхность нанокомпозитного катода, построенная на основании данных автоэмиссионного проектора.

Построение этой поверхности позволяет рассчитывать на её основе различные физические эффекты, сопутствующие процессу полевой эмиссии: распределение тепловых полей по катоду, ионную бомбардировку катода заряженными частицами, траектории электронов и их взаимное влияние при повышенных плотностях эмиссионного тока и т.д.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Filippov S.V., Popov E.O., Kolosko A.G., The technique of visualization and evaluation of the emission site distribution for large area field emitters//Journal of Physics: Conference Series, 2017. V.929. P.012057.
2. Filippov S.V., Popov E.O., Kolosko A.G., Vinnichek R.N., Evaluation of numerical characteristics of the current load distribution on the surface of multi-tip field emitters//Journal of Physics: Conference Series, 2017. V.917 P.092022.
3. Popov E.O., Kolosko A.G., Filippov S.V., Terukov E.I., Local current–voltage estimation and characteristization based on field emission image processing of large-area field emitters//Journal of Vacuum Science and Technology B, 2018. V.36. P.02C106.
4. Filippov S.V., Carapezzi S., Popov E.O., A G Kolosko., Spatial point pattern analysis of the local current distribution on the surface of multi-tip field emitters//Journal of Physics: Conference Series, 2018 [в печати].
5. Burov A.N., Markov A.A., Kolosko A.G., Filippov S.V., Popov E.O., Analysis of microscopic emission sites regularity of nanocomposite field cathodes//Сборник трудов научной конференции ФизикА.СПб2018 [в печати].
6. Chumak M.A., Kolosko A.G., Popov E.O., Modelling of nanocomposite field emitters in COMSOL Multiphysics using field emission projector data//Сборник трудов научной конференции ФизикА.СПб2018 [в печати].
7. АДАПТАЦИЯ МЕТОДА ФРАКТАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР

THE ADAPTATION OF THE METOD OF FRACTAL DIAGNOSTICS IN THE STUDY POROUS STRUCTURES

Фомичева Н.Б., Маркова Е.В., Канунникова И.Ю.
Fomicheva N..B., Ph.D., Markova EV, Ph.D., Kanynnikova Ir.Yu.., PhD
Россия, ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, marta06@yandex.ru

Формирование покрытий в процессе напыления или наплавки способствует появлению ряда особенностей их структурообразования, в том числе наличия закрытых и открытых пор, карбидных и неметаллических включений, а также других дефектов строения.

Методология прикладного мультифрактального анализа позволяет выявить и описать нарушение специфичной формы симметрии - фрактальной симметрии в структурах материалов. Для количественной оценки покрытий в работе использовали мультифрактальный анализ, который проводили с использованием программы MFRDrom [1].

В работе были изучены покрытия, полученные методом плазменной порошковой наплавки, имеющие различный уровень пористости.

Анализ мультифрактальных параметров однородности f_{100} и упорядоченности Δ_{100} показал их зависимость от пористости исследуемого материала. Параметр однородности уменьшается при увеличении объема пор, при этом параметр упорядоченности увеличивается с повышением объемного содержания пор в исследуемом материале.

В работе [2] отмечалось, что поры могут влиять на определенные мультифрактальные параметры, аналогично карбидным включениям и фазам. Это было подтверждено и в данных исследованиях полученной взаимосвязью пористости и параметра однородности.

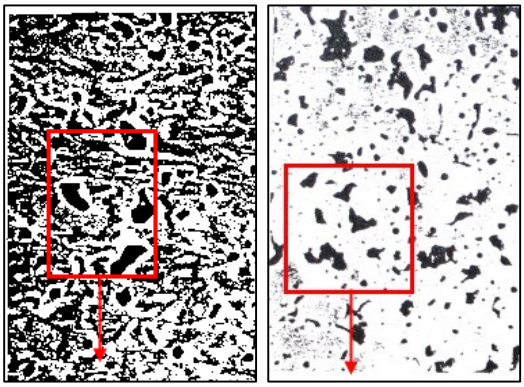


Рис.1 Исследуемые структуры, имеющие различный уровень пористости

В работе [2] получено, что мультифрактальные параметры отслеживают и размер пор в структуре покрытия. Для структур с малым размером пор (до 5 мкм) параметр упорядоченности минимален, а параметр однородности имеет максимальное значение, что можно объяснить протяженностью границ пор, которая является количественным параметром для определения мультифрактальных характеристик.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Встовский Г.В., Калмыков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов //Москва-Ижевск,НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика» 2001, 116с.
2. Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов //М., Наука, 1992, 160с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФРАКТАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ

APPLICATION OF THE METOD OF FRACTAL DIAGNOSTICS FOR EVALUATING MECHANICAL CHARACTERISTICS OF PLASMA COATING

Фомичева Н.Б., Маркова Е.В., Нечаев Л.М.
Fomicheva N..B., Ph.D., Markova EV, Ph.D., Nechaev LM., PhD
Россия, ФГОУ ВО Тульский государственный университет, nbf62@yandex.ru

В ходе процессов деформации и разрушения существует необходимость количественного описания структур покрытий, в том числе описание различий в особенностях деформирования приповерхностных и внутренних слоев, поверхностей со сложной геометрией. Существует целесообразность кроме общепринятых структурных параметров и методик, использовать показатели, которые смогли бы учесть форму и особенности взаиморасположения элементов изучаемых структур. Такие возможности обеспечивает использование фрактальных и мультифрактальных представлений, которое стало возможным благодаря развитию в последние годы теоретических представлений о фракталах и мультифракталах [1,2].

Известно, что механические свойства существенно зависят от структуры, формирующейся при охлаждении, поэтому любые морфологические изменения поверхности разрушения сказываются на характеристиках прочности и вязкости.

Результаты исследования особенностей микростроения поверхности разрушения наплавленных и напыленных слоев могут подтвердить правильность предложенных рекомендаций по их применению.

В работе проводили исследование плазменных порошковых покрытий Fe-B и Fe-Si, полученных методами наплавки и напыления.

Характеристики фрактальности определяли методами наложения разноячеистой сетки и методом наложения сфер на профиль поверхности.

Известно, что механические свойства существенно зависят от структуры, формирующейся при охлаждении, поэтому любые морфологические изменения поверхности разрушения сказываются на характеристиках прочности и вязкости.

Результаты исследования особенностей микростроения поверхности разрушения наплавленных и напыленных слоев могут подтвердить правильность предложенных рекомендаций по их применению.

Для фрактального анализа рельефа поверхности разрушения исследовали образцы после испытания на разрыв.

Для расчёта фрактальной размерности поверхности излома применяли метод вертикальных сечений оцифрованных профилей [3].

Расчёт фрактальности, осуществлённый согласно методике, приведенной в [3,4], показал, что рельеф поверхности является самоафинным, так как имеет комплекс фрактальных размерностей.

Была исследована взаимосвязь между твердостью и фрактальностью наплавленных и напыленных образцов.

В результате была получена корреляциия между твердостью покрытия и фрактальной размерностью D, определенной двумя методами (по сферам и по ячейкам).

В ходе исследований поверхностных слоев, сформированных в ходе газотермической наплавки и напыления систем Fe-B и Fe-Si, получена корреляция параметра фрактальной размерности, полученного методом вертикальных сечений и методом наложения сетки разного размера ячейки со значениями твердости: с увеличением значения твердости фрактальная размерность исследуемого материала повышается.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Встовский Г.В., Калмыков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов //Москва-Ижевск,НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика» 2001, 116с.
2. Встовский Г.В., Калмыков А.Г., Терентьев В.Ф. Методология мультифрактальной параметризации структур материалов//Вестник ВГТУ„сер Материаловедение, 1999,вып.6, С.46-52
3. Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов //М., Наука, 1992, 160с.
4. Кулак М.И. Фрактальная механика материалов //Высшая школа, Минск, 2002, 304с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ ПОДЪЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ
FRACTURE TOUGHNESS INVESTIGATION OF LIFTING EQUIPMENT METAL STRUCTURES

Челноков А.В.
Chelnokov A.V.
Россия, Военная академия РВСН имени Петра Великого, chelnokov-av@yandex.ru

Подъемные сооружения (ПС) находят широкое применение во многих отраслях деятельности, в том числе при эксплуатации ракетной техники, с целью выполнения работ, связанных с подъемом и перемещением грузов и людей. Одним из основных проблемных вопросов в области эксплуатации ПС является большое количество оборудования, отработавшего свой нормативный срок службы. Так, по данным на 1 января 2016 года средний процент износа грузоподъемных кранов составил 68,8 % [1]. По статистике 65% всех аварий происходит при эксплуатации ПС (за исключением лифтов, эскалаторов и подъемных платформ для инвалидов), отработавших нормативный срок службы [1]. Две трети аварий ПС происходит по техническим причинам, в основном из-за неисправности конструкций, механизмов или приборов безопасности, остальные аварии – из-за неэффективности производственного контроля. Экономический ущерб от аварий ПС в 2015 г. составил 78 млн руб [1].

Снижение несущей способности элементов металлоконструкций (МК) ПС в процессе длительной эксплуатации связано с развитием в материале ряда процессов, наибольшую опасность из которых представляют случаи распространения усталостных трещин, способные вызвать преждевременное разрушение, порой с катастрофическими последствиями. В связи с этим актуальны вопросы оценки работоспособности МК ПС при наличии трещиновидных дефектов.

Задачей исследования стало выявление особенностей трещиностойкости и механизма разрушения сварных МК ПС, изготовленных из низколегированной конструкционной стали 10ХСНД, с учетом влияния конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов.

Главным требованием к методике определения критериев трещиностойкости является обеспечение возможности практического применения результатов испытаний образцов для оценки работоспособности и долговечности реальных объектов с минимальными затратами времени и средств.

Исходя из наиболее опасных для МК условий, трещиностойкость оценивалась для случая, когда максимальные напряжения растяжения перпендикулярны плоскости исходной трещины, т.е. для трещины нормального отрыва по I модели линейной механики разрушения.

В рамках исследования влияния конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов на трещиностойкость проведены механические испытания образцов МК из низколегированной стали 10ХСНД при статическом нагружении в соответствии с требованиями ГОСТ 25.506-85 [2]. Испытания проводились с учетом особенностей геометрической формы элементов МК и дефектности для следующих зон сварного соединения: основной металл (ОМ), сварной шов (СШ) и зона термического влияния (ЗТВ).

Для определения характеристик трещиностойкости из сваренных стальных листов в состоянии поставки были изготовлены прямоугольные компактные образцы с краевой трещиной для испытания на внецентренное растяжение. Исходные сварные соединения (условные обозначения С8, С15, С17) выполнены в соответствии с требованиями ГОСТ 14771-76 [3]. Также была произведена вырезка образцов из силовых МК ПС, отработавших нормативный срок службы. При вырезке и изготовлении образцов были обеспечены минимальный наклеп, остаточные напряжения, а также изменения структуры и фазового состава в зоне разрушения образца.

Планирование исследования трещиностойкости МК, а также статистическая обработка полученных результатов проведены в соответствии с требованиями РД 50-705-91 [4] и рекомендациями [5]. Методы, рассмотренные в данных методических указаниях и справочнике, обеспечивают при минимальных затратах надежное определение средних значений характеристик механических свойств конструкционных материалов и их дисперсии с требуемой точностью, а также экспериментальное обоснование функции распределения, оценки ее параметров и квантилей заданного уровня вероятности.

Для подготовки образцов (нанесения исходных усталостных трещин), а также для нагружения образцов до разрушения использовались усталостная пульсаторная машина типа ЦДМ Пу-10т и испытательная машина TIRAtest 2300. По результатам проведенных испытаний рассчитаны критические коэффициенты интенсивности напряжений (КИН) K_C для образцов определенной толщины и типа.

Анализ полученных данных показал, что сопротивление разрушению ОМ и различных участков сварных соединений МК, изготовленных из стали 10ХСНД, при наличии усталостной трещины изменяется в пределах от 79 до 107 МПа·м$^{1/2}$.

Результаты исследования влияния конструктивного фактора – толщины – на трещиностойкость МК из стали 10ХСНД: в диапазоне толщин от 4 до 20 мм трещиностойкость МК повышается (рисунок 1).

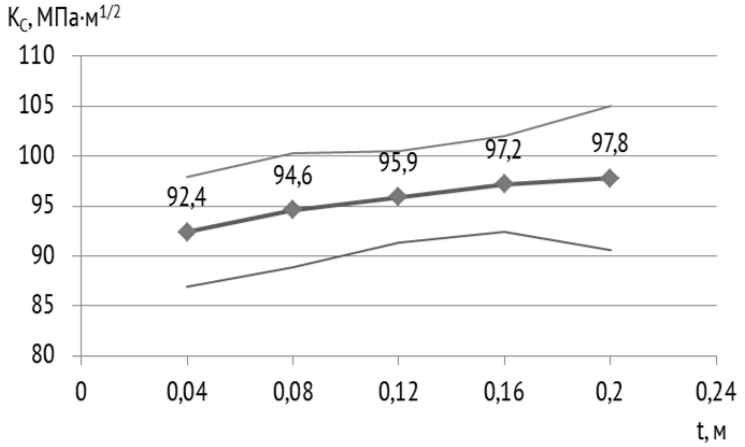


Рис.1 Средние значения и доверительный интервал трещиностойкости ОМ в зависимости от толщины образца стали 10ХСНД.

Анализ результатов испытаний позволяет провести оценку влияния зон сварного соединения: наибольшее значение трещиностойкости имеет металл СШ, наименьшее – ЗТВ (рисунок 2).

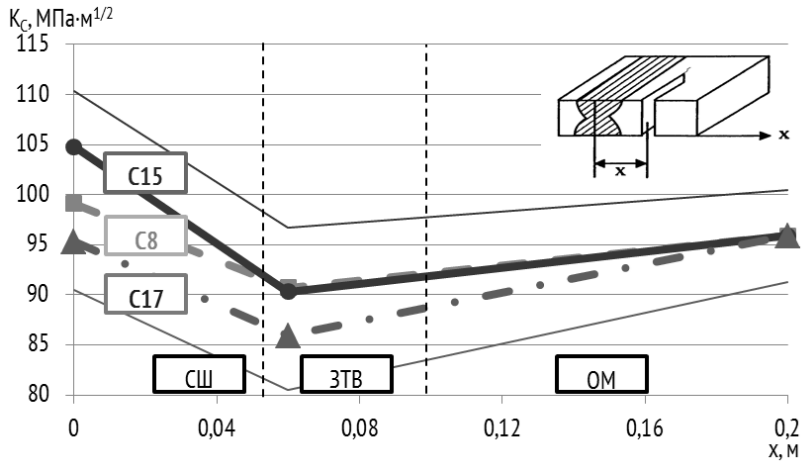
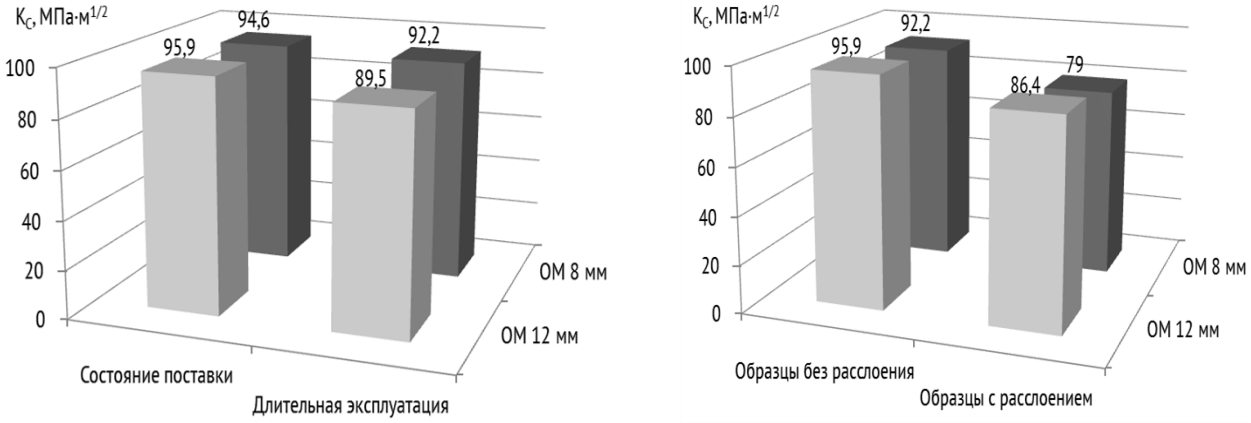


Рис.2 Средние значения трещиностойкости в зависимости от зоны и типа сварных соединений образцов из стали 10ХСНД: С8, С15, С17 – типы сварных соединений по ГОСТ 14771-76.

Одним из основных выводов по итогам проведенных экспериментальных исследований является то, что в процессе длительной эксплуатации изменение показателей трещиностойкости МК незначительное (рисунок 3, а): снижение трещиностойкости образцов, изготовленных из МК ПС, отработавших порядка 30 лет, – 3-6% [6].

Характерной особенностью разрушения отдельных образцов явилось расслоение, при наличии которого трещиностойкость ОМ была снижена (рисунок 3, б). Это характерно и для материала в состоянии поставки (снижение на 10% для образцов толщиной 12 мм), и для материала после длительной эксплуатации (снижение на 14% для образцов толщиной 8 мм).



а) б)

Рис.3 Средние значения трещиностойкости ОМ образцов из стали 10ХСНД:
а - с учетом влияния длительной эксплуатации; б – с учетом влияния расслоения.

Особенности механизма разрушения, а также причины снижения трещиностойкости образцов с расслоением были выявлены после проведения комплекса металлофизических исследований: макро-, микроструктурного и фрактографического анализов.

Анализ фрактографий, полученных растровым электронным микроскопом Tescan VEGA II LMU с системами энергодисперсионного и волнодисперсионного микроанализа INCA, анализ химического состава позволяют оценить факторы, способствующие появлению расслоения:

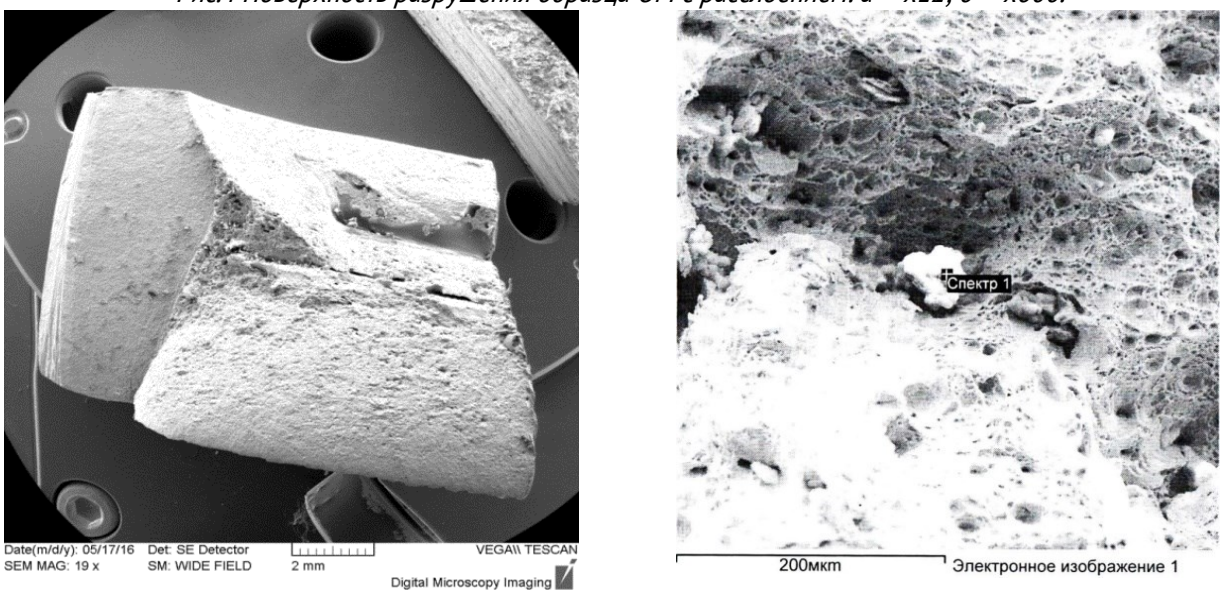
химический состав излома образца (рисунок 4) соответствует требованиям ГОСТ 19281-89 [7], однако в зоне отрыва вблизи расслоения имеет место повышенное содержание кремния и, что особенно важно, наличие серы;

в структуре сварного соединения образца (рисунок 5) имеются неметаллические включения, а также участки несплавления с повышенным содержанием кремния, марганца и серы.



а) б)

Рис.4 Поверхность разрушения образца ОМ с расслоением: а – х12; б – х600.



а) б)

Рис.5 Поверхность разрушения образца ЗТВ: а – х19; б – х600, неметаллическое включение.

В соответствии с требованиями ГОСТ 1778-70 [8] проведен анализ металлографических шлифов образцов на наличие неметаллических включений. Исследование проводилось на микроскопе AxioVert.A1 при увеличениях до 100 крат. Загрязненность металла неметаллическими включениями определялась методом Ш (сравнение с эталонными шкалами при просмотре всей площади нетравленных шлифов с продольным направлением волокон).

Проведенный анализ подтверждает, что образцы, характеризующиеся наличием расслоения и пониженными значениями трещиностойкости, отличаются повышенным содержанием в зонах, параллельных направлению прокатки, следующих неметаллических включений: силикатов недеформирующихся (СН, рисунок 6), силикатов хрупких (СХ, рисунок 6), сульфидов [9].

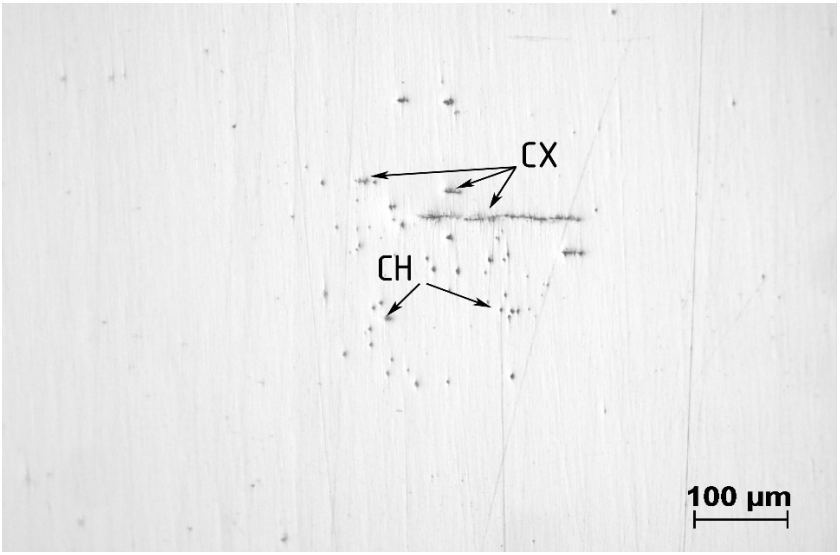


Рис.6 Загрязненность неметаллическими включениями образца ОМ стали 10ХСНД, характеризующегося расслоением.

Таким образом, особенности производства (прокатки), выраженные наличием повышенного содержания неметаллических включений, способствовали расслоению образцов МК в процессе нанесения усталостной трещины и статических испытаний. Расслоение проката по требованиям ГОСТ 19281-89 [7] не допускается. Отсутствие расслоений, причем только в толстолистовом прокате, контролируется осмотром кромок и торцов без применения увеличительных приборов. Также расслоение проката может контролироваться с применением ультразвукового метода неразрушающего контроля. Однако ультразвуковой контроль качества листов проката стали 10ХСНД толщиной 12 мм из партии образцов, характеризующихся по итогам испытаний расслоением, фиксируемых и недопустимых дефектов не выявил (применялся ультразвуковой дефектоскоп А1212 МАСТЕР, преобразователь П112-4,0, модель D1771).

Следует отметить, что контроль прокатанных МК из стали 10ХСНД на производстве не включает обязательную оценку содержания неметаллических включений, явившихся основной причиной недопускаемого расслоения металла. На основе выявленной зависимости и в условиях проведения дополнительных исследований возможно сформулировать предложения по установлению требований к загрязненности неметаллическими включениями проката из низколегированной конструкционной стали 10ХСНД, предназначенной для производства МК ПС.

Таким образом, в ходе проведенного экспериментального исследования выявлены особенности трещиностойкости и механизма разрушения сварных МК ПС, изготовленных из низколегированной конструкционной стали 10ХСНД, с учетом влияния конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов. Полученные результаты могут быть применены при проведении дефектации элементов ПС, оценке остаточного ресурса оборудования, отработавшего нормативный срок службы, а также при совершенствовании системы контроля качества МК на этапе производства.

Автор выражает благодарность Гневко А.И., Сове А.Н., Гразиону С.В., Полунину А.А. за помощь в организации и проведении исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Годовой отчет о деятельности Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2015 г./ Колл. авт. – М.: НТЦ ПБ, 2016. – 361 с.
2. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 37 с.

3. ГОСТ 14771-76. Дуговая сварка в защитном газе. Соединения сварные. Основные типы, конструктивные элементы и размеры. – М.: Стандартинформ, 2007. – 37 с.
4. РД 50-705-91. Расчеты и испытания на прочность в машиностроении. Планирование и статистическая обработка результатов статических испытаний и испытаний на усталость: методические указания. – М.: Издательство стандартов, 1992. – 173 с.
5. Степнов, М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник / М.Н. Степнов. – М.: Машиностроение, 1985. – 232 с.
6. Челноков, А.В. Оценка влияния длительной эксплуатации на трещиностойкость металлоконструкций ракетной техники / А.В. Челноков, Д.А. Панкин // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: сборник материалов VII Международной конференции / ИМЕТ РАН. – М., 2017. – с.748-749.
7. ГОСТ 19281-89. Прокат из стали повышенной прочности. Общие технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 23 с.
8. ГОСТ 1778-70 (ИСО 4967-79). Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. – М.: Стандартинформ, 2011. – 25 с.
9. Челноков, А.В. Влияние неметаллических включений на трещиностойкость металлоконструкций подъемных сооружений / А.В. Челноков, А.И. Гневко, С.В. Гразион // Механические свойства современных конструкционных материалов: сборник материалов Международных Научных чтений им. чл.-корр. РАН И.А. Одинга / ИМЕТ РАН. – М., 2016. – с. 139-140.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА 36НХТЮ8М ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ В АЗОТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF 36NI12CR8MO3TI1AL ALLOY AFTER HIGH PRESSURE NITROGEN GAS QUENCHING

Шевченко С.Ю., Смирнов А.Е., Вай Ян Мин Хтет, Слепцова Д.П.
Кафедра «Материаловедение», Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

В данной работе представлены исследования микроструктуры и механических свойств образцов из дисперсионно-твердеющего пружинного сплава 36НХТЮ8М после различных режимов термической обработки. Результаты экспериментов подтверждают, что с помощью закалки в азоте высокого давления можно получить более высокие упругие свойства, чем после традиционной закалки в воде.

This work presents studies of the microstructure and mechanical properties of samples from dispersion-hardening spring alloy after various modes of heat treatment. The results of the experiments confirm that the structure and properties can be obtained by quenching in high-pressure nitrogen, by comparison to the results of traditional quenching in water.

36НХТЮ8М – сплав прецизионный с заданными свойствами упругости. Является немагнитным, коррозионностойким, дисперсионно-твердеющим. Применяется для упругих чувствительных элементов приборов и деталей, работающих при температуре до 300 °С. Сплав содержит значительное количество никеля, хрома, молибдена и титана, что обеспечивает устойчивую аустенитную структуру и одновременно повышенную коррозионную стойкость.

Целью данной работы является выбор оптимального режима закалки 36НХТЮ8М в азоте высокого давления. Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи: сравнение механических свойств образцов из сплава 36НХТЮ8М после традиционной закалки в воде и закалки в газе, а также после старения образцов.

Химический состав сплава 36НХТЮ8М приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав 36НХТЮ8М по ГОСТ 10994-74.

Fe, %	*Ti, %*	*Mo, %*	*Ni, %*	*Cr, %*	*Al, %*	*Mn, %*	*Si, %*
остальное	*2,7-3,2*	*7,5-8,5*	*35,5-36,5*	*12,0-13,5*	*1,0-1,3*	*0,8-1.2*	*0,3-0,7*

Газовую закалку образцов из сплава 36НХТЮ8М проводили в вакуумной печи 10.0VPT-4020/24N фирмы SECO/WARWICK в азоте с давлением газа 7,3 атм с быстрым вращением ротора турбины, размещенного в вакуумной камере. Образцы нагревали 120 минут до температуры 1025 °С. Для сравнения проводили закалку в воде. Нагрев образцов проводили в лабораторной печи МПЛ-6 в течение 120 минут до в температуры 1025 °С. Старение проводили в лабораторной печи МПЛ-6 при 750 °С в течение 3,5 часов. Металлографический анализ проводили на микроскопе Olympus GX51. Измерение микротвердости проводили по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере DuraScan-70 при нагрузке 200 г. Определение условного предела упругости проводили по методу Рахштадта - Штремеля на специальной установке в соответствии с ОСТ 4.054.035-78.

Микроструктура образцов сплава 36НХТЮ8М после закалки приведена на рис. 1. На рис. 2 приведена микроструктура сплава 36НХТЮ8М после старения. Микроструктура образцов после закалки в азоте высокого давления и в воде состоит из γ -твердого раствора и включений фазы Лавеса, не растворенных при закалке. При старении выделяется упрочняющая γ' -фаза по непрерывному механизму распада.



(а) (б)

Рис. 1 Микроструктура сплава 36НХТЮ8М после закалки в воде (а) и в азоте (б)



Рис. 2 Микроструктура сплава 36НХТЮ8М после закалки в воде и старения (а) и после закалки в азоте и старения (б).

Результаты измерения микротвердости сплава 36НХТЮ8М после закалки показаны на рисунке 3.

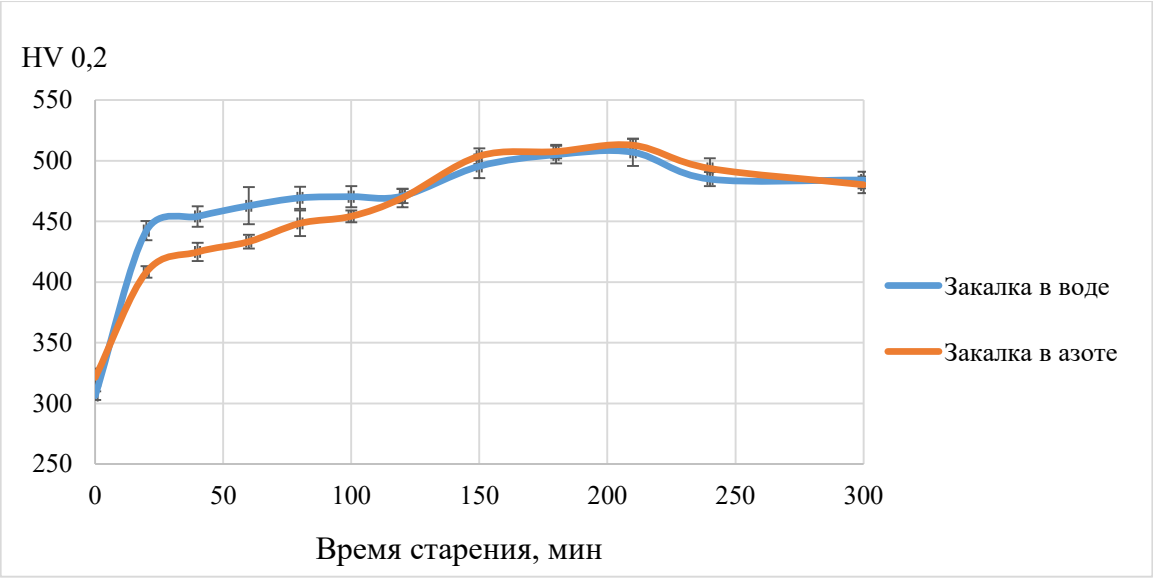


Рис. 3 Кинетика микротвердости сплава 36НХТЮ8М при старении после закалки 1025 °С в воде и в азоте.

Микротвердость после закалке в газе выше, чем после закалки в воде, что является следствием частичного распада твердого раствора при недостаточной скорости охлаждения. При последующем старении распад пересыщенного твердого раствора происходит быстрее и в большей степени. Максимального упрочнения сплав достигает после старения в течение 3,5 часов.

Сравнение упругих характеристик образцов после закалки в азоте и после закалки в воде и последующего старения приведено на рисунке 4. Пределы упругости $\sigma_{0,002}$ и $\sigma_{0,005}$ после закалки в азоте и старения на 17…18 % выше, чем после закалки в воде и старения.

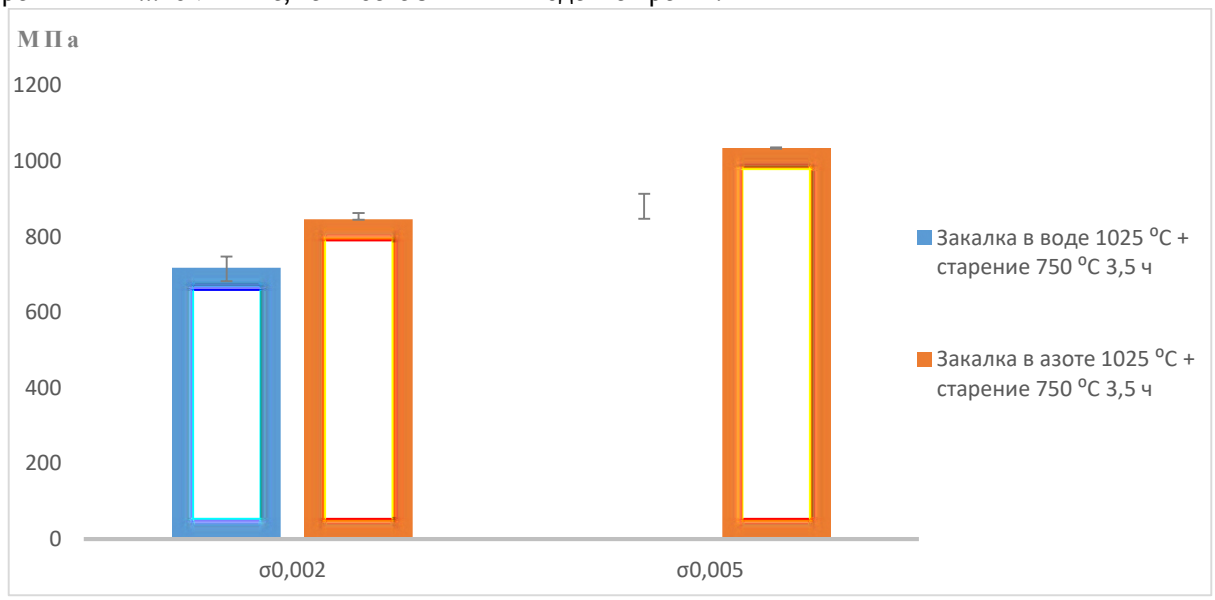


Рис. 4 Предел упругости сплава 36НХТЮ8М после закалки и старения.

Таким образом, исследования структуры и свойств сплава 36НХТЮ8М после закалки в азоте высокого давления показали, что с помощью такой обработки можно получить более высокую степень упрочнения при последующем старении, так как скорость закалочного охлаждения такова, что происходит предварительное выделение частиц, которое обеспечивает более полный и быстрый распад твердого раствора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Пружинные сплавы цветных металлов / Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт. – М.: Металлугия. 1983. – с -24-52.

2. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавов / А.Г. Рахштадт. М: Металлургия. 1982г. – с -303-325.
3. Карпов Л.П. Закалка в потоке сжатых газов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1966. - № 7. - С. 59 – 62

МЕХАНИЗМ ДЛЯ ПЛОСКОГО ШЛИФОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
MECHANISM FOR PLANE GRINDING OF BUILDING MATERIALS

Шмагина Ю.В.
Shmagina J.V.
Россия, МБОУ «Гимназия №5» города Королёва Московской области, shmaginajulia171@yandex.ru

Повышение требований Заказчика к Подрядчику в отношении качества работ заставляет строительные организации искать новые машины и механизмы, основанные на современных достижениях науки и техники, в том числе не только в области информационных технологий, но и в традиционной механике. В патентных ведомствах отмечается рост количества заявок на изобретения и полезные модели, связанные с новыми применениями известных устройств, способов и материалов в строительной отрасли. Предлагаемая научная работа связана с выполнением конкретного заказа строительной научно-исследовательской организации. Цель работы заключается в создании плоскошлифовальной машины для автоматизированного оштукатуривания плоских стен зданий и сооружений. Санитарные нормы и правила в строительстве в основном требуют соблюдать погрешность отступа от плоскости не более 3 мм на 2 м длины в любом направлении. Это означает, что допускаются впадины и выпуклости до 0,15% от длины. Такие жёсткие требования приводят к необходимости очень дорогого ручного труда с применением очень простых, но точных инструментов – строительных правил. Соблюдать такие нормы в строительстве очень дорого, и даже невозможно с работниками низкой квалификации. В связи с этим строительные организации часто идут на подмену цельных бетонных стен накладками из гипсокартона, который не выдерживает механических нагрузок и через небольшое время даёт трещины.

Цель работы: выполнение заказа исследовательской организации для выбора исполнительного механизма в плоскошлифовальной строительной машине.

Новизна: отказ от традиционного ромбовидного прямила Липкина, переход от рабочей точки прямила к рабочему отрезку

Актуальность: дорогой ручной труд при выполнении штукатурных и отделочных работ в строительстве, большие объёмы работ

Для достижения цели работы и создания механизма для шлифовальной машины надо было решить три технические задачи, связанные с математикой.

Задача 1. Максимально уменьшить продольный размер механизма для размещения его в новой шлифовальной машине.

Задача 2. Заменить рабочую точку механизма, движущуюся строго по прямой линии, на рабочий отрезок или пластину, к которым крепятся шлифовальные инструменты.

Задача 3. Изготовить действующий макет механизма и практически доказать его работоспособность.

Для предложения механизма плоскошлифовальной машины была изучена математическая литература, связанная с инверсным преобразованием плоскости относительно окружности [1]. Принцип инверсного преобразования плоскости относительно ркружности показан схематично на рис.1. Основная идея инверсного преобразования заключается в отображении точек внутренней области круга на его внешнюю область. Точка-прообраз может находиться как внутри круга, так и вне круга. Если точка-прообраз А находится внутри круга, то

образ B этой точки будет находиться вне круга. Напротив, если точка-прообраз D находится вне круга, то её образ C будет находиться внутри круга. При инверсном отображении строится луч, соединяющий центр O окружности с точкой-прообразом. Затем измеряется расстояние от центра окружности до точки-прообраза. Наконец, на построенном луче находится точка-образ на таком удалении от центра O окружности, что произведение расстояний от центра окружности до прообраза и образа точки равно квадрату радиуса окружности. Если точка-прообраз принадлежит окружности, то и точка образ тоже будет принадлежать этой же окружности. В этом отношении инверсное преобразование плоскости относительно окружности можно рассматривать как аналог осевой симметрии, а саму инверсную окружность как ось симметрии.

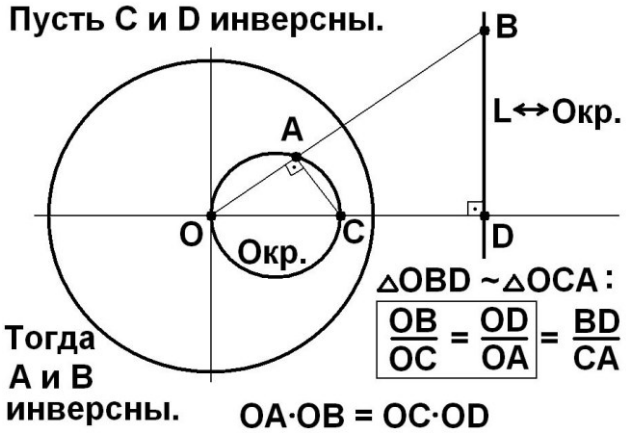


Рис.1 Инверсное преобразование плоскости.

Инверсное преобразование плоскости сохраняет неизменными углы между двумя отрезками прообраза и образа, поэтому является комфорным и часто применяется в геодезии и картографии.

Инверсное преобразование плоскости относительно окружности обладает рядом свойств, главным из которых для создаваемого механизма является отображение любой окружности, расположенной внутри инверсной окружности, на прямую линию вне инверсной окружности.

Сначала было желание преобразовать полное вращательное движение кривошипа в движение точки по прямой линии. Однако указанное свойство инверсии запрещает это выполнить технически и практически. Действительно, если кривошип совершит полный оборот вокруг своей оси вращения, то есть точка-прообраз внутри инверсного круга полностью опишет один раз окружность, то точка-образ вне инверсного круга должна будет переместиться по всей прямой линии от минус бесконечности до плюс бесконечности, а это невозможно. Этим доказаны две важные теоремы.

Теорема 1. Технически невозможно с помощью инверсора преобразовать полное вращение кривошипа вокруг своей оси в движение точки по прямой линии.

Теорема 2. Технически возможно с помощью инверсора преобразовать только качательное движение ведущего коромысла (а не полное вращение кривошипа) в движение точки по прямолинейному отрезку (а не по всей прямой линии).

Математическая основа плоскошлифовального механизма заключается в возможности преобразования вращательного движения ведущего кривошипа или качательного движения ведущего коромысла в строго прямолинейное движение ведомого исполнительного звена машины. Такое преобразование возможно, если применить инверсию относительно окружности, а траекторию-окружность шарнира ведущего кривошипа пропустить через центр инверсной окружности. По свойству инверсного преобразования плоскости прообраз-окружность, проходящая через полюс инверсии, отобразится на образ-прямую, за исключением полюса инверсии, который отображается на несобственную бесконечную точку. Но если искусственно дополнить инверсное преобразование отображением полюса на бесконечность, то получается биекция. Для любой точки-прообраза A на окружности, лежащей внутри инверсного круга, строится точка образ B вне инверсного круга.

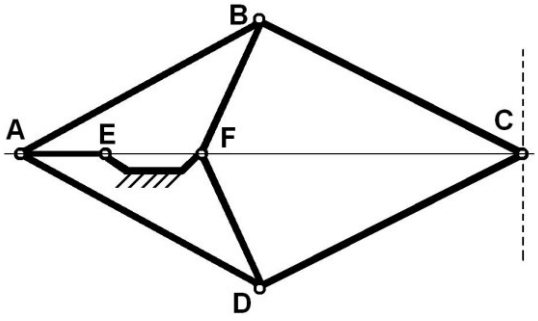
Затем такое же отображение повторяется для точки-прообраза C, лежащей на прямой, соединяющей центры двух окружностей, и строится точка-образ D. Получаются два подобных треугольника. Отношение подобия сторон этих двух треугольников приводит к определению инверсии, если прямая BD перпендикулярна прямой, соединяющей центры окружностей.

Для создания механизма шлифовальной машины вполне достаточно получить возвратно-поступательное движение исполнительного механизма по прямолинейному отрезку, не рассматривая понятие бесконечности. Традиционным механизмом для получения точного прямолинейного движения точки является инверсор Липкина [2,3]. Механизм Липкина был изготовлен по традиционной схеме для практического изучения и оценки характеристик. Характерный размер механизма 50 см, основной материал дюралюминиевые профили, шарнирные соединения заменены винтами, гайками и шайбами. Даже небольшая модель действующего механизма доказала, что вряд ли эта конструкция найдёт применение в создаваемой шлифовальной машине. Именно поэтому был создан «черновик» модели, чтобы убедиться в неудовлетворительных габаритных размерах конструкции механизма. Так как силовых нагрузок нет, а модель применялась только для иллюстрации отрицательного научно-технического результата, то в качестве материала были применены самые простые алюминиевые профили в виде уголков с шириной полок 10 мм. Шарниры были изготовлены из винтов, гаек и шайб М6. Собранная простейшая модель традиционного механизма Липкина подтвердила правильность гипотезы о необходимости замены этого классического механизма другим, пусть даже относительно более сложным. На практике применение такой традиционной схемы затруднительно с позиции механики по двум причинам.

Во-первых, длина механизма оказывается намного больше длины рабочего хода исполнительного механизма, установленного в рабочей точке. Такой механизм будет трудно установить внутри помещения для шлифования стены строящегося здания. Ещё больше трудностей будет при перемещении плоскошлифовальной машины внутри здания из одного помещения в другое, особенно через узкие дверные проёмы с характерной шириной 1 метр.

Во-вторых, в качестве исполнительного механизма в плоскошлифовальной машине должен применяться отрезок, на который можно установить, например, наждачную бумагу, а не точка. В классическом механизме Липкина строго по прямой линии двигается точка, тогда как основным требованием Заказчика является плоская рабочая поверхность для закрепления на ней шлифовального элемента. Такие механические требования и ограничения поставили задачу значительно преобразовать известные прямила для выполнения конкретной механической работы – шлифования или оштукатуривания плоских стен в ограниченном пространстве, то есть не только снаружи строящегося здания, но и внутри помещений.

Решение первой задачи. Для уменьшения длины механизма Липкина был предложен другой известный вариант построения его кинематической схемы, изображённый на рис.2.



$$FA \cdot FC = AB^2 - DF^2 = a^2$$

Рис.2 Другой вариант механизма Липкина.

Этот механизм является известным [3]. Однако, по моему мнению, этот механизм незаслуженно забыт, наверное, по причине меньшей наглядности принципа действия прямила. Даже на первый взгляд сразу видно, что второй вариант механизма Липкина короче первого механизма. Действительно, первый механизм вытянут в длину, слева направо на рисунке и фотографии макета, тогда как вторая схема более сжата. Такое изменение кинематической схемы механизма оказалось возможным по двум причинам.

Во-первых, не затронуто ромбовидное соединение четырёх рычагов. Как в первой схеме, так и во втором механизме сохранён подвижный ромб из четырёх рычагов с четырьмя цилиндрическими шарнирами. Однако в первом, традиционном варианте механизма Липкина «внеромбовидная» часть схемы расположена именно снаружи ромба, что значительно удлиняем механизм и увеличивает его продольный размер. На фотографии макета собранного традиционного механизма Липкина видно, что механизм значительно вытянут в длину слева направо.

Во-вторых, отличие новой кинематической схемы от традиционной заключается только в переносе «внеромбовидной» части механизма во внутреннюю часть ромба. Такой перенос значительно уменьшает продольный размер механизма. С математической точки зрения такой перенос возможен. Математическое обоснование двух вариантов построения инверсора показано на рис.3.



Рис.3 Сравнение двух вариантов механизма Липкина.

С математической точки зрения важно обеспечить прохождение окружности-прообраза (маленькая на рисунке) через центр инверсной окружности (большая на рисунке). Если это свойство выполнено, то образом окружности-прообраза будет прямая линия вне инверсной окружности. Это свойство инверсного преобразования доказано ранее. Однако в этом свойстве ничего не говорится о том участке дуги-прообраза, которая будет применяться в инверсоре и о взаимном расположении окружностей и прямой. Оказывается можно сместить окружность-прообраз на другую сторону диаметра инверсной окружности, не нарушая условий этой теоремы. Первая задача решена, механизм можно сделать короче.

Идея уменьшения продольного механизма Липкина не является новой, содержится в научно-технической литературе по теории механизмов и деталям машин [3], поэтому на защиту не выносится. На защиту выносится новое применение известного устройства для достижения положительного эффекта – уменьшения продольного размера.

Решение второй задачи. Более сложной задачей стал переход от рабочей точки к рабочему отрезку. Для этого было предложено воспользоваться известным механизмом двойного параллелограмма, один рычаг которого совмещён с коромыслом механизма Липкина, а рычаг второго параллелограмма совмещён с шатуном механизма Липкина. Схема двух совмещённых механизмов показана на рис.4. Вертикальные шатуны двух параллелограммов на этой схеме всегда сохраняют вертикальное положение, а правый шатун ограничен движением рабочей точки по прямой линии, то есть тоже двигается вдоль прямой. Следовательно, удалось от

рабочей точки с её прямолинейным движением перейти к рабочему отрезку с прямолинейным движением шлифовального элемента.

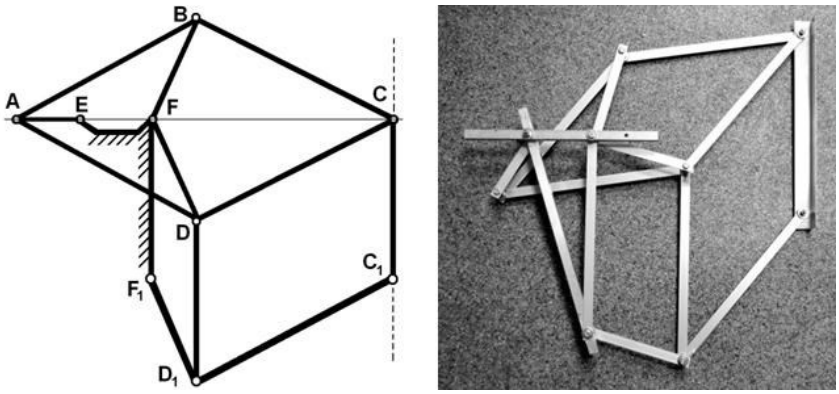


Рис.4 Введение двойного параллелограмма.

Основная задача была связана с заменой в исполнительном механизме рабочей точки на рабочий отрезок. Эта задача была решена добавлением в кинематическую схему двойного параллелограмма. Вторая задача по уменьшению продольных размеров механизма была решена отказом от ромбовидного рычажного соединения рычагов.

Решение третьей задачи. В результате работы был собран действующий макет механизма для дальнейших испытаний в плоскошлифовальной машине, фотография которого показана на рис.8.

Этот механизм предложен для дальнейших испытаний с изготовлением макета плоскошлифовальной машины.

Основными ближайшими вопросами исследования станут:

дополнение модели электроприводом;

определение величин габаритных размеров;

сопоставление габаритных размеров с рабочим ходом;

анализ работоспособности машины в небольших помещениях.

Новая механико-математическая перспектива.

Оказалось, что сохранить главное свойство инверсного преобразования можно, если инверсный образ отразить центрально-симметрично, то есть повернуть на угол 180 градусов относительно инверсной окружности. Это утверждение справедливо не только для прообраза-окружности, проходящей через центр инверсии, и образа-прямой, но и для любой точки-прообраза, за исключением полюса инверсии. Но тогда инверсный образ можно повернуть не только на развёрнутый угол, но и на любой другой угол. Это утверждение схематично показано на рис.5.

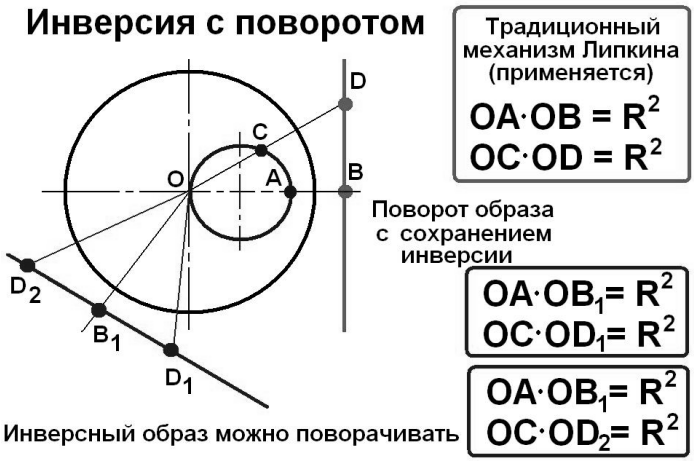


Рис.5 Инверсия с поворотом.

С технической точки зрения нужно найти механизм, который может выполнить такой поворот на произвольный угол, но это уже выходит за рамки этой работы. Для достижения цели вполне достаточно математического разворота инверсной прямой на угол 180 градусов.

Выводы.

1. Не рекомендовано в качестве основного рассматривать традиционный «удлинённый» механизм-инверсор Липкина для плоскошлифовальной строительной машины.

2. Предложено применить «укороченный» механизм-инверсор Липкина в качестве основного исполнительного элемента в плоскошлифовальной строительной машине.

3. Дополнение «укороченного» механизма-инверсора Липкина механизмом двойного параллелограмма позволяет перейти от исполнительного элемента в виде точки к исполнительному элементу в виде отрезка или пластины, на которую устанавливается шлифовальный элемент.

4. Правильность гипотез и полученных результатов проверена натурным экспериментом после сборки действующего макета механизма плоскошлифовальной строительной машины.

5. Сформулирована механико-математическая и техническая задача для дальнейших исследований, связанная с поворотом инверсного образа на произвольный угол для применения этого свойства в перспективных устройствах и машинах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бакельман И.Я. Инверсия. – Популярные лекции по математике. - Вып.44. – М.: Наука, 1966.
2. Артоболевский И.И., Левитский Н.И. Механизмы П.Л.Чебышева / Научное наследие П.Л.Чебышева. – Вып. II. – Теория механизмов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/1
3. Шарнирно-рычажный прямолинейно-направляющий механизм Поселье-Липкина. – Электронный ресурс (сайт «Азбука металла»): http://azbukametalla.ru/mekhanizmy/chast-1/sharnirno-rychazhnye-mekhanizmy/608-703-mekhanizmy-napravlyayushchie-i-inversory.html

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

SYNTHESIS AND STUDY OF NANO-DIMENSIONAL COMPLEXES OF RED AMORPHOUS SELENIUM WITH POLYVINYLPIROLIDONE FOR CREATION OF HYBRID ORGANO-INORGANIC SORBENTS

Яковлев И.В.[1], Боровикова Л.Н.[1], Полякова И.В.[1], Плющенко А.В.[1,2], Осипенко А.А.[1], Писарев О.А.[1,2]

Yakovlev I.V., Borovikova L.N., Polyakova I.V., Plushchenko A.V., Osipenko A.A., Pisarev O.A.

[1] Россия, кафедра медицинской физики ИФНиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, e-mail: yakovlev.iliya@gmail.com

[2] Россия, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, e-mail: pol_irina_val@list.ru

Синтез высокоселективных сорбентов с улучшенными физико-химическими и сорбционными свойствами является востребованным для развития гемосорбционных процессов [1]. Высокая селективность сорбции может достигаться за счет создания в матрице сорбента сайтов, специфично связывающих целевое биологически активное вещество (БАВ). В настоящее время широко развивается метод молекулярно импринтинга, позволяющий синтезировать сорбенты со свойствами искусственных рецепторов к широкому диапазону БАВ, в том числе, не имеющих свои природные рецепторы [2].

Структурные и сорбционные характеристики молекулярно импринтированных сорбентов могут быть значительно улучшены при введении в матрицы сорбентов неорганических наночастиц. В результате синтез

может осуществляться в эмульсиях Пикеринга с формированием гибридных орагно-неорганических матриц с поверхностным сорбционным слоем [3]. Одновременно с этим, при введении в гемосорбенты наночастиц, наделенных собственной биологической активностью, могут достигаться комплексные терапевтические действия в ходе эфферентной терапии.

В этой связи особый интерес представляют наночастицы красного аморфного селена (Se), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности [4].

Наноразмерные частицы (НРЧ) в отсутствие стабилизаторов представляют собой типичные лиофобные коллоиды, характеризующиеся весьма низкой агрегативной устойчивостью. Для повышения устойчивости НРЧ применяют различные поверхностно активные вещества, наибольшее значение из которых имеют высокомолекулярные соединения (ВМС). Сольватированные полимерные цепи формируют слой, предотвращающий слипание НРЧ, и способствуют стабилизации коллоидных систем. При этом морфология и свойства формирующихся нанокомплексов в значительной степени зависят от природы ВМС и межмолекулярных взаимодействий на межфазных поверхностях НРЧ - ВМС, НРЧ - растворитель и ВМС – растворитель [5].

Предварительным этапом синтеза гибридных МИПов являлось исследование условий стабилизации наночастиц Se поливинилпирролидоном (ПВП) различных молекулярных масс. Наночастицы Se восстанавливали из селенистой кислоты согласно методике [6]:

$H_2SeO_3+2C_6H_8O_6 \rightarrow Se+3H_2O+2C_6H_6O_6$.

Стабилизация наночастиц Se осуществлялась при протекании окислительно-восстановительной реакции в водном растворе ПВП в оптимальных физико-химических условиях формирования нанокмплексов Se-ПВП [7].

Различие в УФ-спектрах поглощения колодных растворов Se и растворов Se-ПВП свидетельствовало о формировании комплексов (рис.1). При этом константа скорости (k) реакции формирования комплексов практически не менялась с увеличением средневесовых молекулярных масс (M_w) ПВП (рис. 2). Величину k рассчитывали как [8]:

$k = \ln(D_k/(D_k - D_t))/t$,

где D_k – оптическая плотность, характеризующая конец процесса комплексообразования, D_t – оптическая плотность в момент времени t.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что комплексы Se-ПВП имеют наноразмерную величину и формируются в виде сфер с красным молекулярным Se в виде «ядра», окруженного «слоем» ПВП (рис.3)

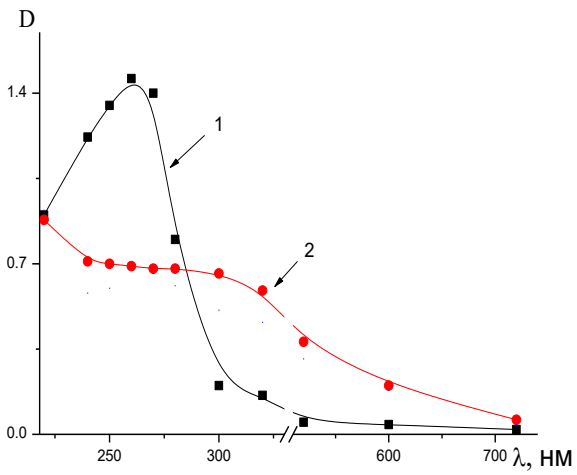


Рис.1 Спектр поглощения раствора коллоидного селена (1) и растворов нанокомплексов Se-ПВП (2) ($C_{ПВП}$=0,1масс% и C_{Se}=0,01 масс.%).

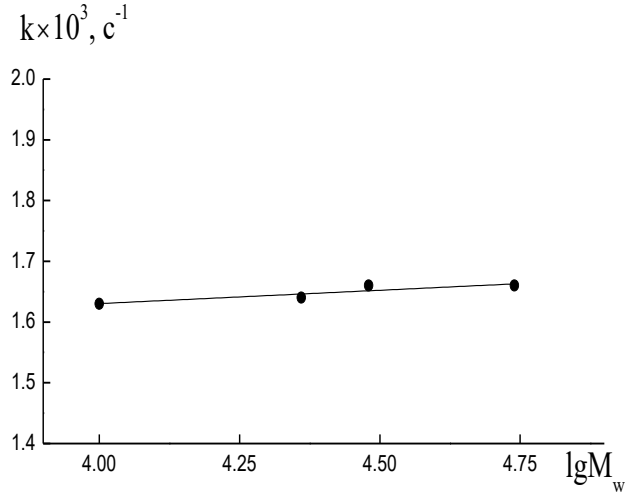


Рис.2 Влияние средневесовых молекулярных масс ПВП на константу скорости реакции образования нанокомплексов Se-ПВП. λ = 320 нм.

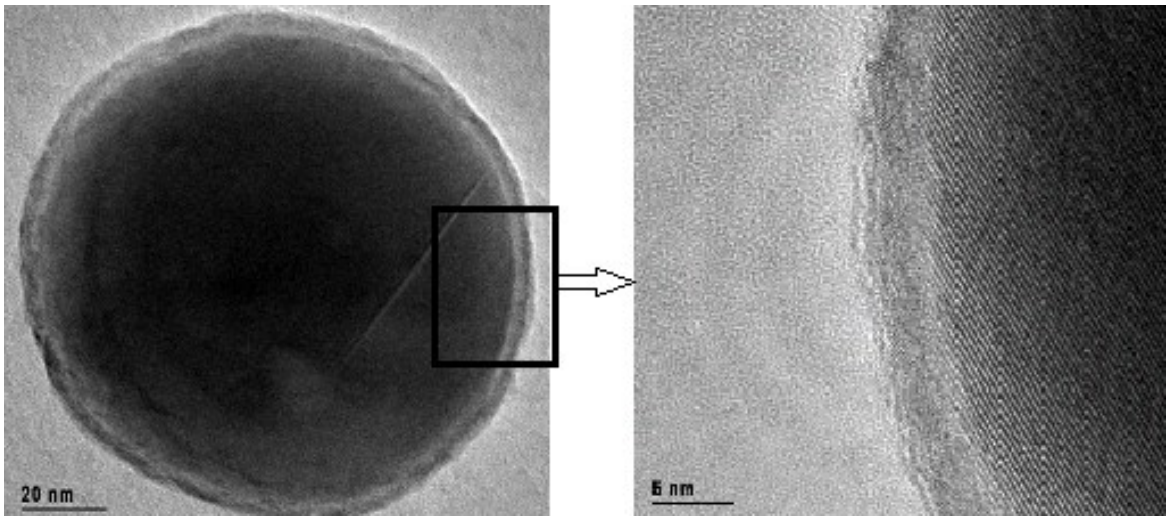


Рис.3 ПЭМ наноразмерного комплекса Se-ПВП.

Методами упругого (статического) рассеяния света (СРР) были исследованы M_w и среднеквадратичные радиусы инерции (R_g) нанокомплексов. Гидродинамические радиусы (R_h) были исследованы методом квазиупругого динамического светорассеяния (ДСР) [9].

В отсутствие ПВП сформировавшиеся наночастицы Se в первые сутки имели R_h ~ 100 нм, который увеличивался на вторые сутки до ~180 нм. При этом в первые часы наблюдалось узкое унимодальное распределение наночастиц по размерам, а уже ~ через 50 часов распределение по размерам увеличивалось и становилось бимодальным, что приводило к дальнейшей агрегации наночастиц.

В среде ПВП формировались стабильные в течение нескольких месяцев нанокомплексы с R_h < 100 нм и с узким унимодальным распределением по размерам (табл.1). При этом наблюдалось немонотонное увеличение M_w Se-ПВП и изменение R_g и R_h нанокомплексов с увеличением M_w ПВП. Однако, величина ρ, рассчитанная как отношение R_g к R_h, стремящаяся к единице, свидетельствовала о сферической форме синтезированных нанокомплексов [10, 11].

Величина средней плотности (Ф) нанокомплексов Se-ПВП была рассчитана с использованием формулы для наноструктур сферической формы [12]:

$\Phi = 3 M_w/4\pi N_A R^3_{сф}$,

где $R_{сф} = 1.29 R_g$; N_A – число Авогадро

Значения Ф в пределах 0.02–0.04 г/см^3 свидетельствовали о формировании наноструктур, существенно превосходящих плотность полимерного клубка [13]. Это позволило предположить, что при M_w ПВП < 0.01×10^6 формировались нанокомплексы Se-ПВП с длинными не плотно упакованными полимерными цепями ПВП. При M_w ПВП = 0.01×10^6 значение Ф свидетельствовало о более плотной упаковке нанокомплексов.

Сродство нанокомплексов к растворителю было охарактеризовано по значению второго вириального коэффициента (A_2), рассчитываемого из уравнения [4]:

$$KC/R_{90^o} = 1/M_wP(\theta) + 2A_2C,$$

где C – концентрация раствора, $K = 4(\pi n_s dn/dC)^2/N_A\lambda^4$ – оптическая постоянная раствора, R_{90^o} – отношение Рэлея, измеряемое под углом рассеяния $\theta = 90^o$, $P(\theta)$ – функция рассеяния, определяемая по асимметрии рассеяния $[z] = \lim(R_{45^o}/R_{135^o})$ при $c\to0$ (R_{45^o} и R_{135^o} – отношение Рэлея при углах рассеяния 45 и 135^o. Для определения величины $P(90^o)$, отвечающей найденному значению [z], использовали расчетные значения, полученные для сферических частиц. Из этих же данных по значениям [z] находили D/λ, где D – диаметр частицы.

Значения A_2, лежащие в диапазоне -0.6×10^{-4} – 0.2×10^{-4}, свидетельствовали о термодинамическом состоянии исследуемых коллоидных растворов, близком к идеальным растворам [13].

Таблица 1. *Морфологические и термодинамические характеристики нанокомплексов Se с ПВП различных средневесовых молекулярных масс.*

$M_w\times10^{-6}$ ПВП	$M_w\times10^{-7}$ ПВП-Se	R_g, нм	R_h, нм	ρ	Ф, г/см^3	$A\times10^4$, см^{3}моль/г^2
0.01	*2.91*	*36*	*42*	*0.9*	*0.11*	*0.2*
0.023	*2.40*	*51*	*57*	*0.9*	*0.03*	*0.2*
0.030	*3.00*	*57.4*	*59*	*1.0*	*0.03*	*-0.6*
0.055	*2.12*	*44*	*46*	*1.0*	*0.04*	*-0.6*

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Горчаков В.Д., Сергиенко В.И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты. М.: «Медицина», 1989. 224с.
2. Alexander C., Andersson H.S., Andersson L.I., Ansell R.J., Kirsch N., Nicholls I.A., O'Mahony M.J. // Journal of Molecular Recognition, 2006, vol. 19, p. 106-280.
3. Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol // Reactive and Functional Polymers, 2016, vol. 109, p. 88–98.
4. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
5. Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors, 2001, vol. 15, № 1, p. 27-38.
6. Shaker A.M. // Journal of Colloid and Interface Science, 1996, vol. 180, p. 225-232.
7. Валуева С.В., Титова А.В., Боровикова Л.Н. // Журнал физической химии, 2015, т. 89, №9, с. 1420-1425.
8. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976. 320 с.
9. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. 350 с.
10. Meewes M., Ricka J., De Silva M., Nuffengger R., Binkert Th. // Macromolecules, 1991, vol. 24, № 21, p. 5811-5816.
11. Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules, 1991, vol. 24, № 20, p. 5614-5622.
12. Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. // Macromolecules, 1997, vol. 30, № 17, p. 4897-4904.
13. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПСЕВДО-АЛЬФА ТИТАНОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ TI-AL-SN-ZR-SI

STUDY OF REGULARITIES OF TI-AL-SN-ZR-SI PSEUDO-ALPHA TITANIUM ALLOY'S RECRYSTALLIZATION

Якушева Т.В.[1], Блохина А.В.[2]

Yakusheva T.V., Blokhina A.V.

[1]Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (НИЯУ МИФИ), Tatayakusheva@mail.ru

[2]Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно – технический институт межотраслевой информации», anna.v.blokhina@gmail.com

В настоящее время к жаропрочным титановым сплавам, применяемым в авиационных конструкциях, предъявляется целый ряд определенных требований, таких как: повышенные значения кратковременной и длительной прочности; термическая стабильность, высокое сопротивление усталости и ползучести; высокие значения вязкости разрушения.

Требования соответствия материала данным характеристикам показывает, насколько сложна задача его разработки. Это еще более усложняется из-за необходимости значительного увеличения температурного интервала ресурса работы узлов и деталей конструкций с одновременным снижением их веса.

Жаропрочный титановый сплав типа ВТ18У представляет собой один из наиболее перспективных и широко применяемых материалов для основных и наиболее ответственных деталей компрессоров авиационных двигателей, энергетических установок, изделий ракетной техники. Свойства данного материала в ряде случаев имеют противоречивый характер, зависимость его от структурно-фазового и текстурного состояния проанализирована не систематически, без применения единого методического подхода. Формирование структуры и текстуры рекристаллизации для случая предельно допустимых деформаций при температурах двухфазной области, а также формирование структурно-фазового состояния, являются важными факторами, определяющими анизотропию свойств и характер разрушения ответственных деталей в ходе эксплуатации.

Цель данного исследования - изучение процессов рекристаллизации при термической обработке деформированного жаропрочного титанового сплавов ВТ18У.

На базе НИЯУ МИФИ совместно с НТИМИ проведён ряд исследований и проанализированы полученные данные, а именно: исследовано структурно-фазовое состояние и кристаллографическая текстура деформированных псевдо-альфа титановых сплавов; изучена рекристаллизованная структура после термической обработки деформированных образцов; проведена оценка механических свойств деформированных и термообработанных образцов; установлены механизмы структуро- и текстурообразования при рекристаллизации.

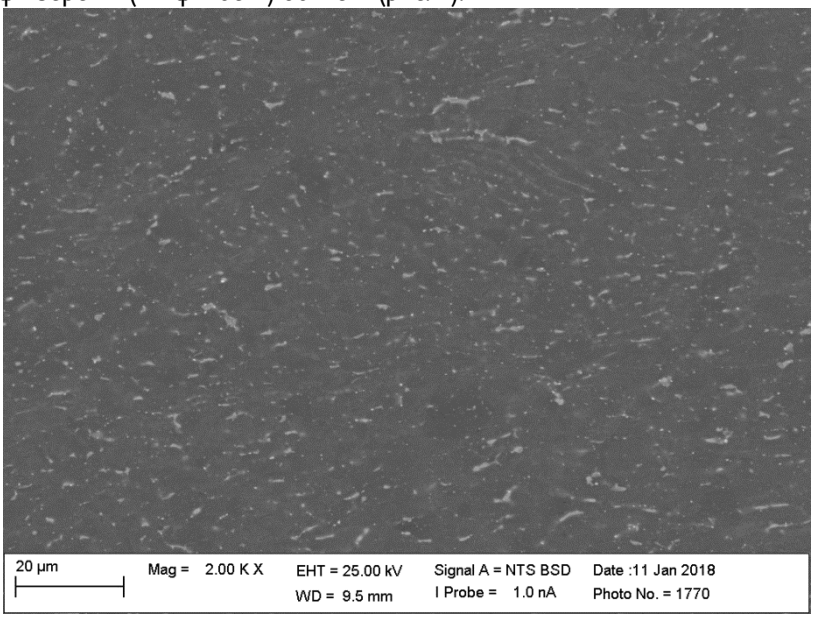
Для исследования использованы образцы из псевдо-альфа сплава (табл. 1).

Таблица 1. Образцы и условия механической обработки.

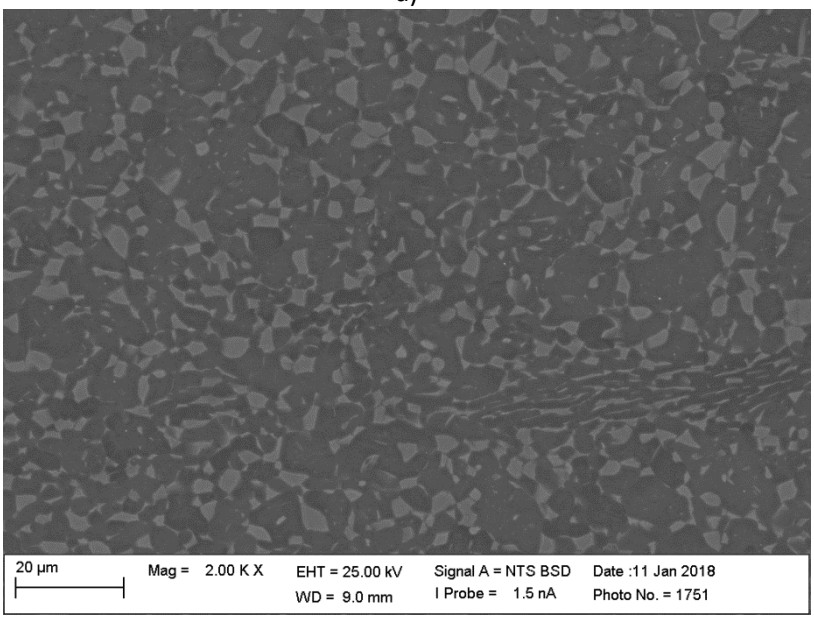
Сплав	*Состояние образцов*
ВТ18У	*Прокат*
	965°С, 15 минут
	1045°С, 15 минут

Подготовка образцов заключалась в механическом удалении окисленного слоя и последующего стравливания нагартованного слоя в смеси кислот 45% HNO_3+45% H_2O+10% HF. Проведено снятие спектра для исследуемых образцов.

Установлено, что при отжиге деформированного листа из сплава ВТ18У при температуре 965°С происходит рост альфа-зёрен в (альфа+бета) области (рис. 1).



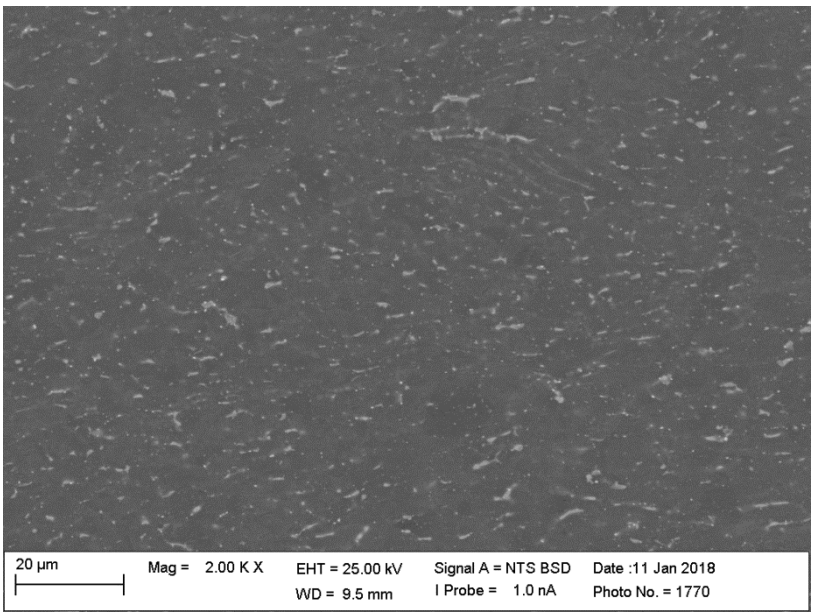
а)



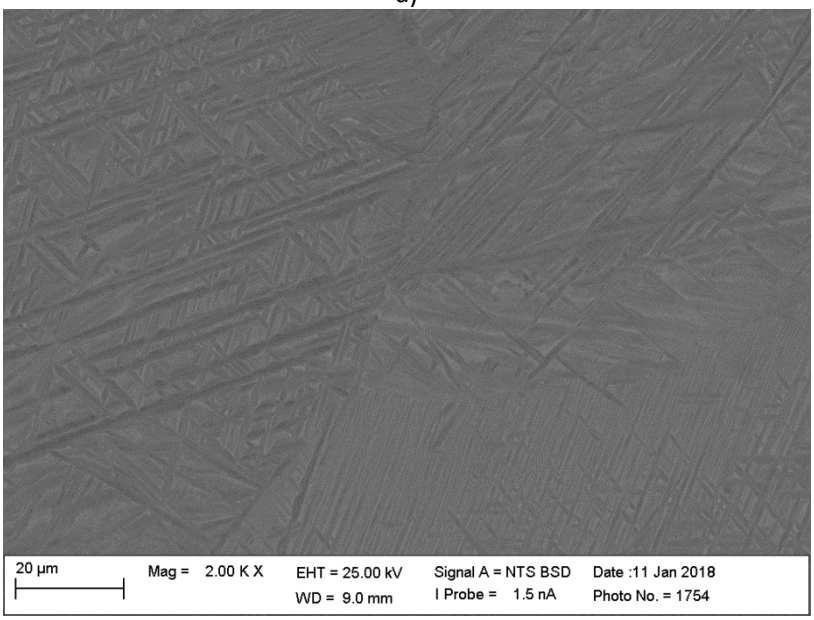
б)

Рис. 1 Изменение микроструктуры сплава ВТ18У после отжига при 965°С, где а)деформированный лист (исходное состояние), б) (альфа+бета) микроструктура после отжига.

После отжига образцов при температуре 1045°С наблюдается формирование пластинчатой бета-структуры (рис.2).



а)



б)

Рис. 2 Изменение микроструктуры сплава ВТ18У после отжига при 1045°С, где а)деформированный лист (исходное состояние), б) бета микроструктура после отжига.

Проведён количественный рентгеноструктурный анализ, который заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси и средних размеров кристаллов, зерен в образце, функции распределения их по размерам. По анализу графика и в ходе изучения внутренних напряжений возможно проведение анализа профиля дифракционных линий и сдвига их положения, текстур, т.е. характера преимущественной ориентации кристаллитов (рис. 3).

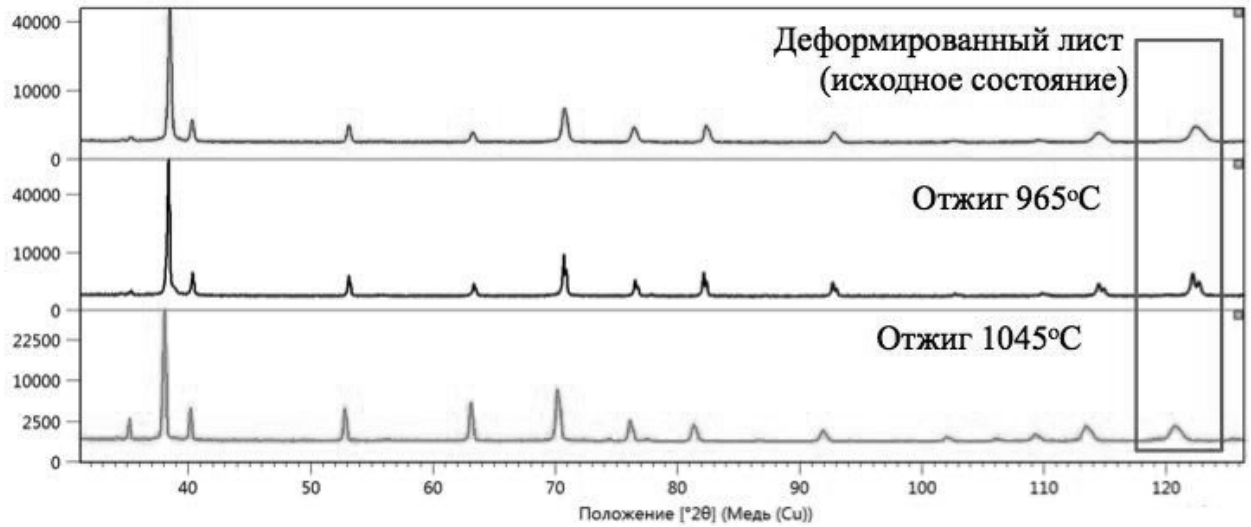


Рис. 3 Рентгеновский дифракционный спектр образцов из сплава ВТ18У после термической обработки и без неё.

В процессе проделанной работы было установлено, что при повышении температуры отжига прокатанного листа сплава ВТ18У изменяются периоды решетки (табл. 2) и полуширина рентгеновских линий (рис. 4).

Таблица 2. Параметры решетки для образцов из сплава ВТ18У

Образец	*Параметры решетки, Å*		*Микро-деформация, %*	*ОКР, Å*
	a	*c*		
Прокат	*2,94420*	*4,68361*	*0,142*	*2075*
965°C, 15 минут	***2,93451***	*4,68988*	*0,057*	*1090*
1045°C, 15 минут	*2,94321*	***4,72633***	*0,113*	*1354*

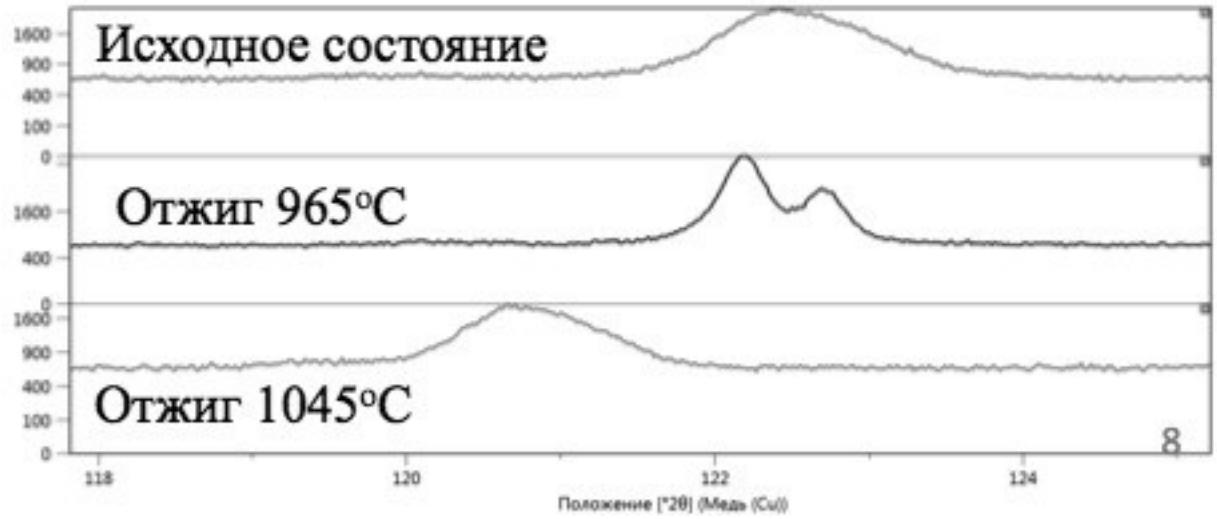


Рис. 4 Изменение полуширины рентгеновской линии.

Результаты работы позволяют установить закономерности формирования фазового состава и текстуры рекристаллизации псевдо-альфа титановых сплавов при термомеханической обработке для моделирования технологии их термомеханической обработки, создадут предпосылки для широкого применения жаропрочных сплавов в качестве конструкционного материала, воспринимающего статические нагрузки, и непосредственно

для температурно-нагруженных вращающихся деталей ротора компрессора газотурбинных двигателей и энергетических установок.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях.– М.: Металлургия, 1974 г.
2. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие.– Екатеринбург: Изд-во Урал. у-та, 2014. -137 с.
3. Капырин Г.И. Титановые сплавы в машиностроении. – М.:Машиностроение 1977. – 318 с.
4. Арзамасов Б.Н., Бростремм В.А, Буше Н.А. и др. Конструкционные материалы: Справочник / – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ
СЕКЦИЯ I «НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ»

Аборкин А.В., Елкин А.И., Паникин А.Е., Евдокимов И.А. 8
ВЛИЯНИЕ ТИПА КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ И ТВЕРДОСТЬ ГИБРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ АМГ6/C60

Абрашова Е.В., Мараева Е.В. 10
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИЕРАРХИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООООКСИДОВ ОТ СОСТАВА

Александрова Г.П.,, Сапожников А.Н., Клименков И.В., Богомяков А.С., Прозорова Г.Ф., Сухов Б.Г., Овчаренко В.И., Трофимов Б.А. 13
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Богомяков А.С., Сухов Б.Г., Овчаренко В.И., Трофимов Б.А. 14
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАГНИТОАКТИВНОГО ФЕРРИТА КОБАЛЬТА

Алексеева О.В., Родионова А.Н., Носков А.В., Агафонов А.В. 20
СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛЛУАЗИТА

Амангельды С., Корольков И.В., Здоровец М.В., 21
ИММОБИЛИЗАЦИЯ КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПЭТФ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ

Амрастанов А.Н., Серегина Е.В., Степович М.А. 22
О МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ НАГРЕВА ПОВЕРХНОСТИ ОДНОРОДНЫХ ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ СФОКУСИРОВАННЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Анисимов М.А., Глушков В.В., Азаревич А.Н., Богач А.В., Самарин Н.А., Демишев С.В., Воронов В.В., Гаврилкин С.Ю., Мицен К.В., Левченко А.В., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю., А.Н.Самарин, Gabani S., Flachbart K., Случанко Н.Е., 26
КРИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Анисимов М.А., Азаревич А.Н., Божко А.Д., Богач А.В., Самарин Н.А., Демишев С.В., Воронов В.В., Гаврилкин С.Ю., Мицен К.В., Левченко А.В., Филипов В.Б., Духненко А.В., Шицевалова Н.Ю., Случанко Н.Е.,, Глушков В.В., 28
АНАЛИЗ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЫСШИХ БОРИДОВ ИТТЕРБИЯ YBBN И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Анучина М.М., Панкратов Д.А., Егорова Т.Б., Егоров А.В. 30
ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСОСОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Анучкин С.Н. 34
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С СЕРОЙ И ОЛОВОМ В МОДЕЛЬНЫХ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

Жакина А.Х., Василец Е.П., Арнт О.В. 39
ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Артюхов А.Е., Ивания А.В. 41
МНОГОСЛОЙНЫЕ ГРАНУЛЫ NH4NO3 С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ПОРИСТЫМИ СЛОЯМИ: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА

Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф. 46
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ 2D МАТЕРИАЛОВ GAS1-XSEX

Ахмадуллина Н.С., Скворцова Н.Н., Образцова Е.А., Степахин В.Д., Кончеков Е.М., Каргин Ю.Ф., Коновалов А.А. Шишилов О.Н. 49
СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПОСРЕДСТВОМ РАЗРЯДА СВЕРХМОЩНОГО ГИРОТРОНА В СМЕСЯХ AL/ALN И AL/AL2O3

Ахметова С.Н., Пернебай Ж.А., , Бегмат Е. 54
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕР-МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ
Ахметова С.Н., Пернебай Ж.А., Талгатов Е.Т. 56
СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСАХАРИД-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ
Бабич И.Н., Войнова Е.В. 58
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВОГО МЕДНО-ТИТАНОВОГО МАТЕРИАЛА ПОСЛЕ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ДЕФОРМАЦИИ
Багров Д.В., Павлова Е.Р., Соколова А.И., Клинов Д.В. 61
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПЛЕНОК ИЗ СМЕСЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ БЕЛКОВ
Баззал Х., Воропай Е.С. Зажогин А.П., Лычковский В.В. 63
ПРОЦЕССЫ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ПЛЕНОК ALN СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
Баранова М.С., Гвоздовский Д.Ч., Скачкова В.А., Стемпицкий В.Р. 64
МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСВИЕ В МОНОСЛОЕ CR2GE2TE6
Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Шульга Н.Ю., 68
ГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОИЗВОДСТВА ООО «ГРАФЕНОКС»
Бахтеева Н.Д., Канныкин С.В., Тодорова Е.В. 73
СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СФОРМИРОВАННЫЕ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОГО И РАЗДЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И ИФО
Беканова М.З., Яблонович А.Д., Литманович Е.А., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В.,, Тальрозе Р.В. 77
НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СЕЛЕНИДА КАДМИЯ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
Беликов А.И., Чжо Зин Пьо, До Тхи Ньян 82
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНИ НА СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА
Бобенко Н.Г., Егорушкин В.Е., Мельникова Н.В., Пономарев А.Н., Белослудцева А.А., Баркалов Л.Д. 88
ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО БИГРАФЕНА
Бражник П.А., Коротков В.С. Картамышев А.А. 92
ИМПУЛЬСНОЕ НАМАГНИЧИВАНИЕ YBA2CU3O7-D-СТРУКТУР: КОРОТКОЗАМКНУТЫЕ КАТУШКИ, МОНОДОМЕННЫЕ КОЛЬЦА, СТОПКИ ЛЕНТ.
Буинов А.С., Горенская Е.Н., Очиров Б.Д., Матвеев З.А. 94
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗИМИДАЗОЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА
Васильев Б.В., Сюсина В.А. 95
ЛОРЕНЦЕВА МИКРОСКОПИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ: ОДНОСЛОЙНЫЙ АНСАМБЛЬ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА (FE) + ПЛЕНКА ЖЕЛЕЗА
Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Иванцов М.И., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П. 98
МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ FE, CO И ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА
Ветлицына-Новикова К.С., Бутова В.В., Чарыков К.М., К. Ламберти,, Солдатов А.В. 103
ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ UIO-66/MIL-140A ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ СИНТЕЗЕ.
Владимирова Ю.О., Шалунов Е.П. 106
РАЗРАБОТКА ЖАРО- И ИЗНОСОСТОЙКОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ И ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОРШНЕЙ МАШИН ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
Волков Г.М. 110
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
Волков Д.С., Усольцева Л.О., Проскурнин М.А. 111
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА И ИХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Высотин М.А., Чепкасов И.В., Попов З.И. 112
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИНТЕРФЕЙСА ТОНКИХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДА МАРГАНЦА И ПОВЕРХНОСТИ SI(111)
Гарибова С.Н., Сафаров Н.А. 118
ГИБРИДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ – КРЕМНИЕВЫЕ НАНО-КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДАТЧИКИ
Гарипов Р.Р., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М., Курбатова Н.В. 120
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н., Мануков А.А., Масленникова Т.П. 124
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ NA-NI–3Х-РЯДНЫХ ЛЕНТОЧНО-ЦЕПОЧЕЧНЫХ ГИДРОСИЛИКАТОВ
Гвоздовский Д.Ч., Баранова М.С., Скачкова В.А., Стемпицкий В.Р. 126
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГРАФЕНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ НИТРИДА БОРА: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. 132
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ P2O5 И ФТОРИД-ИОНОВ, АКТИВИРОВАННЫХ AGI И ИОНАМИ ER3+ ИЛИ CE3+
Годаев Б.С., Козлов В.В., Коровушкин В.В. 133
ЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ НАНОКОМПОЗИТА FE3O4/C
Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. 134
СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ
Горбачевский О.С., Новопольцева Т.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. 136
УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СМЕСЯМИ НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ
Горбунова М.В., Шлёнова А.О., Клименко Р.В., Гуторова С.В., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. 139
НАНОСТЕРЖНИ ЗОЛОТА И НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ИХ ОСНОВЕ: АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ
Гребенников И.С., Никитин А.А., Зайцева М.С., Савченко А.Г., Абакумов М.А.,, Мажуга А.Г., 140
ФАЗОВО-СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ НАНОПОРОШКОВ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА
Гржегоржевский К.В., Фазылова В.В., Шевцев Н.С, Ким Г.А., Остроушко А.А. 141
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ РОДАМИНА-Б НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМОЛИБДАТОВ ТОРОИДАЛЬНОГО И КЕПЛЕРАТНОГО СТРОЕНИЯ
Грушевский В. В., Генарова Т. Н., Кривошеев П. Н., Пенязьков О. Г., Буяков И. Ф., Дмитренко Ю. М., Жданок С. А., Чернухо А. П. 145
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА ПРОПАНА И БУТАНА. КОНТРОЛЬ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
Давыдова Д.В., Литовка Ю.В. 151
ВЛИЯНИЕ УНТ «ТАУНИТ» НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ОЛОВО-ВИСМУТ
Данилушкина А.А., Ахатова Ф.С., Фахруллин Р.Ф. 153
ИДЕНТИФИКАЦИЯ СМЕСЕЙ НАНОЧАСТИЦ В КУЛЬТУРЕ КЛЕТОК ЧЕЛОВЕКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМНОПОЛЬНОЙ И ГИПЕРСПЕКТРАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ
Дашевский И.Н., Балуева А.В. 155
К ОЦЕНКЕ ПРОЧНОСТИ СЦЕПЛЕНИЯ БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ ИМПЛАНТОВ С ТИТАНОМ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ И МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ
Дементьева М.М., Приходько К.Е., Гурович Б.А., Кутузов Л.В., Комаров Д.А. 159
ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗМЕНЕНИЯ АТОМНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Денисова Е.А., Еремин Д.Б., Анаников В.П. 164
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРЕ С ЦЕЛЬЮ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ
Джалолиддинзода М. Маренкин С.Ф. 166
СИНТЕЗ И МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗВЕСТНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА АНТИМОНИД МАРГАНЦА (MNSB)

Дмитриев А.С., Макаров П.Г., Тереховец И.С., Яшков П.А. 169
ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КАПЕЛЬ ЖИДКОСТЕЙ НА РАЗОГРЕТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУНАХ
Дмитриев А.И., Кочура А.В., Кузьменко А.П., Паршина Л.С., Храмова О.Д., Новодворский О.А., Кочура Е.П., Дмитриева М.С., Васильев А.Л., Аронзон Б.А., 172
ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МАГНИТНУЮ АНИЗОТРОПИЮ ПЛЕНОК АНТИМОНИДА ГАЛЛИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ
Долгих Е.А., Краевая О.А., Жиленков А.В., Авилова И.А. 174
САМООРГАНИЗАЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА ПО ДАННЫМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ.
Дубинина Т.С. 175
ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ ОКСИДА ЦИНКА ПРОИЗВОДНЫМИ ФУЛЛЕРЕНА И СУЛЬФИДАМИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ
Емельянов А.В., к.ф.м.н. Швецов Б.С., Лапкин Д.А., Несмелов А.А. 178
РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЛОЕВ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ
Еремин Д.Б., Бойко Д.А., Борковская Е.В., Анаников В.П., 179
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГИДРОТИОЛИРОВАНИЯ АЛКИНОВ НА ОСНОВЕ ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ
Ерохин К.С., Дегтярёва Е.С., Анаников В.П. 180
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ СИНТЕЗА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МОНОМЕРОВ ПОСРЕДСТВОМ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ К АЦЕТИЛЕНУ
Есжанов А.Б., Машенцева А.А., Корольков И.В., Горин Е.Г., Temir Ә. 181
ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ МАННИХА
Есжанов А.Б., Корольков И.В., Горин Е.Г., Здоровец М.В., 185
ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ
Ефимов И.И., Поваров В.Г. 186
МУЛЬТИСЕНСОРНЫЙ ДЕТЕКТОР ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
Ефремова М.В., Наленч Ю.А., Mirovali E., Гребенников И.С., Гаранина А.С., Гифер П.К., Абакумов М.А., Dr. Spasova M., Angelakeris M., Савченко А.Г., Клячко Н.Л., Мажуга А.Г.,, Wiedwald U., 192
ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ FEXOY-AU ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ: ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗМЕРА ДЛЯ МРТ-ДИАГНОСТИКИ И МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ
Жигачев А.О., Головин Ю.И., Родаев В.В., Умрихин А.В. 195
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Жуков Р.М., Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В., Шрамко Д.Ю. 199
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФОТОННОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК
Загорский Д.Л., Бедин С.А., Долуденко И.М., Шаталов А.С.,, Ломов А.А., Чуев М.А. 203
ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУР - МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭМИТТЕРОВ И МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Зайнуллина Л.И., Александров И.В., Вей В., 206
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИПД НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ CU-AL
Зеленский В.А., Гнедовец А.Г., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. 210
ВЫСОКОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИКЕЛЯ
Зиборов Г.Г. 212
ВОЛНЫ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GE:MN С ПЕРКОЛЯЦИОННЫМ МАГНИТНЫМ УПОРЯДОЧЕНИЕМ
Иванова О.S., Эдельман И.С. 215
ПРОЗРАЧНЫЕ МАГНИТНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ БОРАТНЫХ И ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ ФЕРРИТОВ

Иванова Д.Д. 221
ТЕПЛОНОСИТЕЛИ ПОВЫШЕННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ. НАНОФЛЮИДЫ И НАНОЭМУЛЬСИИ
Иванцов Р.Д., Эдельман И.С., Эстерс М., Джонсон Д.К., Юркин Г.Ю., Тарасов А.С., Раутский М.В., Волочаев М.Н., Петров Д.А., Соловьев Л.А. 222
ВЛИЯНИЕ КОНКУРЕНЦИИ МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ И АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК CUCR2SE4
Исаева А.А., Смагин В.П. 226
СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ZN(CD)S
Исаева И.Ю., Остаева Г.Ю., Грушина В.В., Литманович А.А. 229
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ
Калманович В.В., Серегина Е.В., Степович М.А. 230
О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ
Камашев Д.В. 232
НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАТРИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЪЕКТЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Карпов К.А., Туленин С.С. 233
ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ, НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ
Кельциева О.А., Селютин А.А., Силявка Е.С., Дубакова П.С., Суходолов Н.Г., Бабаков В.Н., Александрова М.Л., Подольская Е.П., Краснов Н.В. 239
МОДИФИКАЦИЯ МИШЕНИ МАЛДИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ПЛЕНКАМИ СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИООРГАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
Киричков М.В., Гуда А.А. 243
СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РАСТВОРАХ
Киселев Г.О. 244
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ ДЛЯ ОНКОТЕРАПИИ
Клёнова А.О., Белова И.А., Семакина А.И., Макулова В.С., Щепкина М.М., Шулин С.С. 245
ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРАЗЕОДИМА
Клочков А.Н. 249
ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ В FIN-СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДЕЛЬТА-ЛЕГИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ЯМ INGAAS/INALAS
Когтенкова О.А., Страумал Б.Б. 252
ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И МЕДИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ
Козлов С.С., Никольская А.Б., Вильданова М.Ф., Алексеева О.В., Шевалеевский О.И. 253
ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ ОСВЕЩЕННОСТИ И ПРИ ИСКУССТВЕННОМ ОСВЕЩЕНИИ
Козлова Е.В., Шевердяев М.С., Горлевский В.В., Семенов А.А., Волков В.В., Лятун И.И., Ершов П.А., Снигирев А.А. 254
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ
Козловский А.Л. 257
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
Комяк А.И., Зажогин А.П., Вилейшикова Н.П. 260
ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ УРАНА И АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
Конопацкий А.С., Ковальский А.М., Матвеев А.Т., Штанский Д.В. 261
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОГИБРИДОВ BN/AG

Конышев И.В.,, Ананченко, Б.А., Бывалов А.А., 264
ОЦЕНКА СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ «АНТИГЕН–АНТИТЕЛО» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИСТИРОЛОВЫХ МИКРОСФЕР МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЛОВУШКИ
Корнеева Н.В., Кудинов В.В., Мамонов В.И., Крылов И.К. 269
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫЕ ВОЛОКНА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Коровушкин В.В., Труханов А.В., Шипко М.Н., Степович М.А., Костишин В.Г. 275
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ SC-IN ЗАМЕЩЁННЫХ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ ПОСЛЕ ИХ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ
Корольков И.В., Козловский А.Л., Горин Е.Г.,, Лисовская Л.И., Мухан О., Здоровец М.В., 276
ИММОБИЛИЗАЦИЯ КАРБОРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ НАНОТРУБКИ
Корольков И.В., Козловский А.Л., Горин Е.Г.,, Лисовская Л.И., Мухан О., Здоровец М.В., 277
ИММОБИЛИЗАЦИЯ КАРБОРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МАГНИТНЫЕ НАНОТРУБКИ
Коротких Е.М., Боровикова Л.Н., Полякова И.В., Писарев О.А., 278
СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС
на их структуру и магниные свойства 282
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕТИТ–ОКСИД МАРГАНЦА
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ 282
КОРСАКОВА А.С., КОТИКОВ Д.А., ПАНЬКОВ В.В.
Синтез наночастиц диоксида ванадия с использованием соединений включения 287
КОСМАЧЕВ П.В., СЕМЕНОВЫХ М.А.
Эволюция многослойных нанопериодических структур a-Si / ZrO и a-SiOx / ZrO при термических отжигах 288
КОЧЕТКОВА Е.М.
СОЗДАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КОНТАКТА НА ОСНОВЕ ВТСП лент второго поколения ДЛЯ магнитных систем 290
КОЮДА Д.А.1, ТЕРЕХОВ В.А.1, ПАРИНОВА Е.В.1, КУЛИКОВА Т.В.1, ГРЕЧКИНА М.В.1,
Влияние наполнителя на межфазные явления бинарной смеси бутадиеннитрильного каучука (СКН-) с поливинилхлоридом (ПВХ) 291
КУЛИКОВ И.В., ЧЕРНЫХ М.Я., КРЫЛОВА Т.С., ЯШКИН Д.С., КОРОТКОВ В.С., ЧЕРНЫХ И.А., ЗАНАВЕСКИН М.Л.
электрохимическое диспергирование/окисление металлов как способ получения наночастиц металлов и оксидов металлов 293
КУМЫКОВ Т.С.
Моделирование агрегатов кластерной островковой нанопленики методом DLA 298
КУРИГАНОВА А.Б., УЛЬЯНКИНА А.А., ФАДДЕЕВ Н.А., ПУДОВА Л.С., МОЛОДЦОВА Т.А., ГАДЖИВ С.Р., СМИРНОВА Н.В.
ДИАГРАММА СОСТОЯНИЙ АМФИФИЛЬНОЙ H-GRAFT-P МАКРОМОЛЕКУЛЫ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ 300
КУЧЕРИК А.О.1, БУХАРОВ Д.Н.1, ИСТРАТОВ А.В. 1
влияние деформационной стабильности фуллерита и графита 303
ЛАРИН Д.Е.1,2, ГЛАГОЛЕВА А.А.1, ГОВОРУН Е.Н.2, ВАСИЛЕВСКАЯ В.В.1
Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И. 304
НА КИНЕТИКУ МЕХАНОСИНТЕЗА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ
Лач Е.А., Александрова Н.А., Лобова Н.А., Ведерников А.И., Громов С.П., 305
ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТИРИЛОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С СУЛЬФОНАТОАЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ КУКУРБИТУРИЛОВ ИЛИ КАТИОНОВ БАРИЯ
Ложкомоев А.С., Первиков А.В., Бакина О.В. 307
СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ДВУХ ПРОВОЛОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ

Локтионов Ю.В. 311
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НАНОСИСТЕМЫ FE-CO
Лукина И.Н., Черногорова О.П., Дроздова Е.И. 315
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ С60 ПОД ДАВЛЕНИЕМ
Лупоносов Ю.Н., , Солодухин А.Н., Балакирев Д.О., Пономаренко С.А., 317
НОВЫЕ СТАБИЛЬНЫЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФОТОВОЛЬТАИКИ
Магомедова Д.К. 319
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРНА НА ПРОЦЕСС ПОРООБРАЗОВАНИЯ В AL-6101
Макаров В.Н., Каныгина О.Н. 321
РАСЧЕТ ПОСТОЯННОЙ МАДЕЛУНГА ДЛЯ ОКСИДОВ С КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТАХ
Маклакова А. В.,Батенькова А.С. Волкова Н.Е. 323
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ SR-GD-CO-O
Маклакова А.В., Батенькова А.С., Волкова Н.Е. 324
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ GD-SR-CO-O
Мальтанова А.М., Позняк С.К., Кудлаш А.Н., Власенкова П.Г., Оводок Е.А., Конаков А.О., Ивановская М.И. 325
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА
Маркидонов А.В. 330
О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ ПОРИСТОСТИ МАТЕРИАЛА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ ПОСЛЕКАСКАДНЫХ ВОЛН
Маркова Н.П., Березина О.Я., Колобова Е.Н. 332
СЕНСОР УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОНИТЕЙ ИНДИЙ-ЦИНК ОКСИДА
Мартаков И.С., Торлопов М.А., Ситников П.А. 335
МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
Мартемьянова И.В., Казанцев С.О., Сапрыкин Ф.Е., Плотников Е.В., Рудмин М.А., Годымчук А.Ю., Мартемьянов Д.В. 336
ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ БАКТЕРИЙ ESCHERICHIA COLI ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НАНОСТРУКТУРНОГО ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ
Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н., Корыткова Э.Н. 340
СЛОИСТЫЕ ГИДРОСИЛИКАТЫ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ
Матвеев Р.В., Положенцев О.Е. 342
ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАГРЕВА ДОПИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ДЛЯ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ НАНОЧАСТИЦ
Машекова А.С. 346
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ ПАН-FE МЕТОДОМ ИК-НАГРЕВА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ
Медведева А.А., Кошкин А.В.,. Штыкова Э.В. 351
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ ГЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ
Минаев Н.В., Минаева С.А., Зенова Е.В., Ануфриев Ю.В., Тархов М.А. 354
НЕЛИНЕЙНАЯ ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЛИТОГРАФИЯ
Михайлов В.И., Кривошапкин П.В., Белый В.А. 355
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК С ВНЕДРЕННЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ
Михайлов П.А., Левин И.С. 357
СВЕРХБЫСТРОЕ СОЛЬВОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ

Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Дженлода Р.Х. 359
УПРАВЛЯЕМЫЕ НАНОНОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ В ОНКОЛОГИИ
Навроцкая А.Г, Кривошапкина Е.Ф., Перовский И.А., Кривошапкин П.В., 362
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
Назарычев В.М., Добровский А.Ю., Ларин С.В., Люлин С.В., 363
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ BPDA-P3 И ABPDA-P3
Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Арбуз А.С., Панин Е.А. 366
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В РАВНОКАНАЛЬНОЙ УГЛОВОЙ МАТРИЦЕ С КВАЗИСВЕРХМАЛЫМ УГЛОМ СТЫКА КАНАЛОВ
Наумова К.А., Дементьева О.В., Рудой В.М. 370
ДИФИЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ КАК ТЕМПЛАТИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ В СИНТЕЗЕ КРЕМНЕЗЕМНЫХ ЧАСТИЦ-КОНТЕЙНЕРОВ
Несмеянов М.С.,. Усов Н.А., Рытов Р.А. 373
СТАЦИОНАРНЫЕ И КВАЗИСТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА
Нечаев В.Н., Висковатых А.В., Висковатых С.В. 378
ОБ ОСНОВНЫХ ФАКТОРАХ ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В НАНОКОМПОЗИТЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК
Нечаев В.Н, Шуба А.В. 383
ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ
Nechaev Yu.S. 387
ФАЗОПОДОБНЫЕ НАНОСЕГРЕГАЦИИ НА ДИСЛОКАЦИЯХ И ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН И ФАЗ В РЯДЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ВЛИЯНИЕ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
Нечаев В.Н, Шуба А.В. 393
СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕГНЕТОРЕЛАКСОРОВ
Нигаматзянова Л.Р., Фахруллин Р.Ф. 397
МАГНИТНО-ВОСПРИИМЧИВЫЕ ОБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ИНКАПСУЛЯЦИИ ДРОЖЖЕЙ SACCHAROMYCES CEREVISIAE
Николаева К.М., Щугорева И.А., Томилин Ф.Н., Ковалева Е.А. 398
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДЕФЕКТАХ В БИГРАФЕНЕ
Нургожина И.Б., Корольков И.В., Есжанов А.Б., Здоровец М.В., 400
МОДИФИКАЦИЯ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПУТЕМ ФОТОИНИЦИИРОВАННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА
Овчарова А.А., Баженов С.Д., Малахов А.О. 401
МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ АБСОРБЕНТОВ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
Павлов С.П. Бодягина К.С., Бекренев Н.В. 404
ВЛИЯНИЕ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ МЕЖДУ ВОЛОКНОМ И МАТРИЦЕЙ НА ЭФФЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИТА
Пантюхина К.О., Спакул Е.Д., Риль А.И. 410
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ АРСЕНИДА КАДМИЯ И МАРГАНЦА
Папина Ю.В., Годымчук А.Ю. 413
АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ
Паринова Е.В., Сиваков В., Пислярук А.К., Коюда Д.А., Шлёйзенер А., Овсянников Р., Чувенкова О.А., Турищев С.Ю. 415
СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СФОРМИРОВАННОГО TOP-DOWN НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ

Паринова Е.В., Сиваков В., Чувенкова О.А., Коюда Д.А., Шлёйзенер А., Овсянников Р., Марченко Д., Писларук А.К., Чумаков Р.Г., Турищев С.Ю. 416
СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТАЛЛ-АССИСТИРОВАННЫМ ЖИДКОФАЗНЫМ ТРАВЛЕНИЕМ, СОВМЕЩЕННЫМ С MOCVD ОКСИДАМИ ОЛОВА
Паршина Л.С.,,. Новодворский О.А., Храмова О.Д., Лотин А.А., Щур П.А. 417
ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК WO3, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ
Патапович, М.П., Баззал Х.,. Зажогин А.П., Лычковский В.В. 420
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ЦИНКА НА ПОВЕРХНОСТЬ СТЕКЛА СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ
Пашаев А.М., Тагиев Б.Г., Бахышов Р.А., Сафарзаде А.А. 421
НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫРАЩИВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ GA2SE3 ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МЕТОДОМ ОТКРЫТОЙ ТРУБЫ В СИСТЕМЕ GA - SE - CL – H
Пашкина Е.А., Актанова А.А., Ермаков А.А., Козлов В.А., 423
ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСА КАРБОПЛАТИНА С НАНОРАЗМЕРНЫМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[7]УРИЛОМ НА КЛЕТОЧНЫЙ ЦИКЛ И АПОПТОЗ
Плющенко А.В., Митусова К.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А., 425
СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ХИМОТРИПСИНА И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА
Подсухина С.С., Козинкин А.В., Власенко В.Г., Юрков Г.Ю. 428
АТОМНОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
Положенцев О.Е., Матвеев Р.В., кБрылева М.А. 432
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛОКАЛЬНОЙ МАГНИТНОЙ ГИПЕРТЕРМИИ НАНОЧАСТИЦ МАГГЕМИТА И МАГНЕТИТА
Поляков С.А., Кулешова Е.М., Хренникова И.А., Куксенова Л.И. 436
РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕСУЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ОПОР СКОЛЬЖЕНИЯ
Полякова А.С., Мурашова Н.М. 441
ЭКСТРАГЕНТ-СОДЕРЖАЩАЯ МИКРОЭМУЛЬСИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ
. Попков В.И.,. Лебедев В.А., Соколов В.В.,. Панчук В.В., Семенов В.Г., 445
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ CE-FE-O В УСЛОВИЯХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ
Попов А.В. 446
КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ЛИТИЯ
Праслова Н.В., Антипов С.С., Усольцева Д.С., Беликов Е.А., Озолинь О.Н., Преображенская Е.В., Пресняков М.Ю., Пичкур Е.Б., Чувенкова О.А., Коюда Д.А., Паринова Е.В., Куликова Т.В., Артюхов В.Г., Турищев С.Ю. 447
ИССЛЕДОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БЕЛКА DPS КЛЕТОК КИШЕЧНОЙ ПАЛОЧКИ
Пресняков М.Ю., Синецкая Д.А., Белоногов Е.К., 449
ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЙ КОНДЕНСАТ PDCU В ПОРАХ АМОРФНОЙ МАТРИЦЫ AL2O3: СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ РОСТА
Просолов К.А., Хасанов А.О., Перетягин П.Ю., Белявская О.А., Чайкина М.В., Шаркеев Ю.П., 452
ТЕТРАКАЛЬЦИЙФОСФАТ: ВЛИЯНИЕ СПАРК-ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
Пугачёв В.М., Захаров Ю.А., Попова А.Н. 455
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ FE(50AT.%)PT(50AT.%)
Рогаткина Е.В., Фадеева И.В., Фомин А.С., Трофимчук Е.С., Баринов С.М. 457
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ
Рябова О.С., .Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю. 458
ВЛИЕНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ AU/MEOX И AU/CUO-MEOX, ГДЕ ME-SN, CE, TI.

Савичева А.Д., Агафонов А.В. 461
МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРУССКИМ СИНИМ
Салаватов Н.А., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. 464
ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛОТЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ С ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМНОЙ ОБОЛОЧКОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ КРАСИТЕЛЬ
Моходоева О.Б., Шкинев В.М., Дженлода Р.Х. 467
УПРАВЛЯЕМЫЕ НАНОНОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ТЕРАНОСТИКИ В ОНКОЛОГИИ
Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю., Рябова О.С., Клеусов Б.С. 471
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА AU-CU/MNX-CE1-XO2, ГДЕ X=0,1 – 0,3 В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ CO
Сидорова С.В. 474
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОСТРОВКОВЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: МЕТОДИКА КОНТРОЛЯ РОСТА В ВАКУУМЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
Скоротецкий М.С., Борщев О.В., Сурин Н.М., Пономаренко С.А. 477
НОВЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ 1,3,5-БЕНЗОЛА
Смирнов С.В., Смирнов В.В., Антонова О.С., Кочанов Г.П., Баринов С.М. 478
СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ZRO2-AL2O3.
Собачкин А.В., Логинова М.В., Яковлев В.И., Ситников А.А., Филимонов В.Ю.,., Иванов С.Г., Мясников А.Ю., Негодяев А.З., Градобоев А.В. 480
ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ ГАММА-ОБЛУЧЕННОЙ СИСТЕМЕ TI-AL
Соболев С.Л. 485
ТЕПЛОПЕРЕНОС В НАНО ПЛЕНКАХ
Соболева Е.Б. 491
ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОСОБЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
Сорин Е.С., Гуров Д.А., Новиков Г.Ф. 494
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОТООТВЕРЖДАЕМЫХ ЦИАНАТ-ЭФИРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ДИЭЛЕКТРОСКОПИИ
Степанцов Е.А. 495
ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ БИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА YBA2CU3O7 С ИЗГИБОМ CUO –ПЛОСКОСТЕЙ ДО 90º
Суровая В.Э., Бугерко Л.Н., Суровой Э.П. 497
ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НИТРИДА МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ
Сушков А.А., Павлов Д.А., Мухаматчин К.Р., Байдусь Н.В., Рыков А.В., Новиков А.В., Юрасов Д.В., Шенгуров В.Г., Денисов С.А., Чалков В.Ю., Никольская А.А. 500
ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ПРОЦЕССЕ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ
Таусарова Б. Р., Жумахметова С. С. 503
ПРИДАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМ МАТЕРИАЛАМ ОГНЕЗАЩИТНЫХ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ - ГЕЛЬ МЕТОДА
Туртин Д.В., Поляков А.Н., Серегина Е.В., Степович М.А. 507
ОБ ОЦЕНКЕ КОРРЕКТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ В ФИЗИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ
Фатыхов Р.Р., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М., , Шустов В.А. 508
ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ NAXCOO2
Филиппов А.Г. 510
АНТИ- И ПРООКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ - БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ
Филяк М.М.,. Каныгина О.Н., Найда В.В. 511
СРАВНИТЕЛЬНАЯ КИНЕТИКА АНОДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ NAOH И KOH

Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф 514
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
Хасбулатов С.В., Павелко А.А., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А. 517
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК СИСТЕМЫ BST, ЛЕГИРОВАННОЙ ЛАНТАНОМ
Хорьков К.С., Кочуев Д.А., Ильин В.А., Прокошев В.Г., Аракелян С.М. 522
МЕХАНИЗМЫ ОТСЛАИВАНИЯ ГРАФЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЖИДКОМ АЗОТЕ
Чайка В.А., Савин В.В., Савина Л.А.,. Осадчий А.В., Жеребцов И.С. 523
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ
Чепкасов И.В., Байдышев В.С., Высотин М.А., Попов З.И. 529
СОБАИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИЛИЦИДА ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ
Черногор А.В., д.т.н. Блинков И.В., к.т.н. Волхонский А.О., Иванцов М.С. 530
МОДЕЛЬ МОНТЕ-КАРЛО МАССОПЕРЕНОСА ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ
Чупров К.С., Маренкин С.Ф., 534
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ALSB
Шайдуллин Р.Р., Стенина И.А.,Соболев А.Н. 536
АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Шведова М. А., Артамонова О. В. 537
ОСОБЕННОСТИ ПРОЧНОСТИ И ДОЛГОВЕЧНОСТИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ
Шекунова Т.О., Теплоногова М.А., 541
ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ГИДРООРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)
Шершнев В.А., Кудрявцев П.Н., Соловьев С.Д., Кнерельман Е.И., Давывода Г.И., Джардималиева Г.И. 543
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ
Шефтель Е.Н., Харин Е.В., Теджетов В.А., Усманова Г.Ш. 545
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СТАТИЧЕСКИЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК FE-ZR
Шимин В.А., Вознесенская А.А., Давыдов Н.Н., Кочуев Д.А., Кононов Д.М. 549
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА
Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Степович М.А., Савченко Е.С., Тихонов А.И. 551
ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ АМОРФНЫХ СТЕЛЕЙ И СПЛАВОВ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ
Широких С.А., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю, Юртов Е.В. 552
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА
Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. 554
МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА И ВОДОРОДА
Щугорева И.А., Николаева К.М., Томилин Ф.Н., Ph.D. Ковалева Е.А. 557
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСОВ CO/H-BN/PT
Юсин С.И., Горенская Е.Н., Очиров Б.Д., Буинов А.С. 558
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ДОПИРОВАННОГО ГРАФЕНА
Якимова Л.С., Нугманова А.Р., Шурпик Д.Н., Падня П.Л., Стойков И.И. 560
САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ ГИБРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

СЕКЦИЯ II «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ»

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. 563
ИДЕНТИФИКАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В ДИФРАКЦИОННО-АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

Алексеев А.А., Сыромятникова А.С. 568
ВЕТВЛЕНИЕ ТРЕЩИНЫ В ПОЛИМЕРАХ И СТАЛИ (ОБЗОР)

АлексеевД.В., дКазунинаГ.А., ЧередниченкоА.В. 571
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ХРУПКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭМИССИ

Алексеева М.С., Куксенова Л.И. 575
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТРИБОТЕХНИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Алчагиров Б.Б., Кясова О.Х., Хибиев А.Х. 578
СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ МЕТАЛЛОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ КАК ОСНОВА КРИТЕРИЯ НАДЕЖНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Анисимов В.А., Антонюк В.Е. 583
РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ФРИКЦИОННЫХ ДИСКОВ

Бакланов В. С. 587
САМОЛЕТЫ С ДВИГАТЕЛЯМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ (ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ)

Бакулин Д.В., Бакулин В.Н., Артемьев А.В., Неутов И.Д.,Потопахин В.А., Резниченко В.И., Репинский В.В., Санжаровский А.Ю. 591
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДЕФЕКТОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ КОМПОЗИТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Балдаев С.Л., Усов С.В., Балдаев Л.Х., Ильинкова Т.А., Смоленцев В.П., Болдырев А.И., Мухаметова С.С., Гаврилова Р.Р., Федорова М.О. 593
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ И МЕТОДИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТРЕНАЖЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМБИНИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЛУЖЕБНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Билалова Э.А., Прут Э.В., Кузнецова О.П. 596
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА С НЕОРГАНИЧЕСКИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ:

Булавка Ю.А., Москаленко А.С., Ляхович В.А. 597
ВОВЛЕЧЕНИЕ НЕЙТРАЛИЗОВАННЫХ КИСЛЫХ ГУДРОНОВ В ПРОИЗВОДСТВО БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Булыгин Н.С., Мирошников В.В. 600
ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДЕФЕКТОВ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НЕПОСРЕДСТВЕННО В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА

Бурулёва С.А., Кнерельман Е.И., Шунина И.Г. 603
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ П-ХЛОРНИТРОБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Васильев Б.Е., Плещеев И.И., Головачев А.А. 606
УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ПОСТРОЕНИЯ ИСТИННЫХ КРИВЫХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ В ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЁТОВ ПРОЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Веремейчик А.И., Сазонов М.И. 610
ТЕПЛОВЫЕ ПОТОКИ В АНОД ПЛАЗМОТРОНА ПРИ РАЗВИТОМ ТУРБУЛЕНТНОМ ТЕЧЕНИИ ГАЗА

Волкова С.В., к.т.н. Мусина Л.Р. 613
ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выбыванец В.И., Солнцева Е.С., Колесников Е.Г., Сериков В.С., Андросов А.В. 614
АМПУЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОБЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И ТВЭЛ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

Галушко А.С., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. 620
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ 3D-ПЕЧАТИ В ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Гильманов И.Р., Галиханов М.Ф., Гильманова А.Р. 621
ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРЕТНЫХ СВОЙСТВ ПЕНОПОЛИЭТИЛЕНА
Гончар А.В., Мишакин В.В. 623
ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА
Григорьев Е.С. 624
УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ КОМПОЗИТАХ
Гузилова Л.И., Кардашев Б.К., Николаев В.И. 626
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ И НЕУПРУГИХ СВОЙСТВ НИТРИДА ГАЛЛИЯ
Гуляев П.Ю., Иордан В.И., Панченко Ю.А. 630
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОВОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ В СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ
Гурьева П.В. 635
ДИФРАКЦИЯ В ГЕОМЕТРИИ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ НА КУРЧАТОВСКОМ ИСТОЧНИКЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
Давлюд Д.Н., Воробьева Е.В. 637
ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛАМИДА В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СРЕДАХ
Даценко Л.И., Зимин Б.А., Судьенков Ю.В. 639
ВЫДЕЛЕНИЕ ТЕПЛА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ И РАЗРУШЕНИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ МАЛЫХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ
Дмитриева Т.Г., Рыжов А.П., Юдинцева Т.И., Рашковский А.Ю. 642
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА В АНАЛИЗЕ ФИЛЬТРАЦИОННО-ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН
Дудник Ю.Д., к.т.н. Кузнецов В.Е., д.т.н. Сафронов А.А., Ширяев В.Н., Васильева О.Б. 645
ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ГЕНЕРАТОРОВ ПЛАЗМЫ
Ермишкин В.А., Михайлов Д.Л., Кулагин С.П., Минина Н.А. 648
ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХРОМО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА G-35
Жукова В.С. 653
НОВАЯ КОНСТРУКЦИЯ ДВИЖИТЕЛЯ ДЛЯ ЛОДКИ-АМФИБИИ С МЕХАНИЗМАМИ П.Л.ЧЕБЫШЕВА
Зуев С.М. 659
К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТНОЙ БАЗЫ ЛАЗЕРНЫХ ОСВЕТИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ
Иванов Б.Г. 660
ВЛИЯНИЕ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ДИССИПАЦИЮ ЭНЕРГИИ КОЛЕБАНИЙ И ВЕЛИЧИНУ ПЕРЕГРУЗКИ ЭЛЕМЕНТОВ ОБОРУДОВАНИЯ ГЛУБОКОВОДНОГОПОДВОДНОГО АППАРАТА ПРИ УДАРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
Ищенко А.Н., Белов Н.Н., Саммель А.Ю., Югов Н.Т. 663
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОУДАРЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ БРОНИ С ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ОСКОЛКОМ
Иванова Н.В., Иванов Н.Н., Лобанов А.А., Михайлик Т.Н., Захаров Ю.А. 668
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Калиненко А.А., Ткачёв Е.С. 672
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОУДАРЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ БРОНИ С ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ОСКОЛКОМ
Карзин В.В., Карапец К.И. 674
ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРЕВА МИШЕНИ ПРИ HIPIMS С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Кесарийский А.Г., Кондращенко В.И., Гоцин, ВАН Чжуан 678
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДАМИ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ
Кийко В.М., Хвостунков К.А., Оджаев Р.К., Пиженин Д.Г. 681
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В ПЛОСКОМ ОБРАЗЦЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ТРЕЩИНУ, ПРИ ПРОПУСКАНИ ЧЕРЕЗ НЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Конопельчев М.А., Недбай А.Я., Бакулин В.Н. 683
АЭРОУПРУГАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ ЛИНЕЙНО-ПЕРЕМЕННОЙ ТОЛЩИНЫ
Кравченко К.Н. 687
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА
Курашкин К.В. 691
ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ
Лаврентьев С.Ю., Лисовенко Д.С., Соловьев Н.Г., Ченцов А.В. 692
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУМЕРНЫХ АУКСЕТИЧЕСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ
Лачинов А.Н., Ценев Н.К., 695
ЭЛЕКТРОНИКА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ШИРОКОЗОННЫХ ПОЛИМЕРОВ – ОСНОВА ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ
Литвин В.С., Садыков Р.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Поташев С.И. 697
НЕЙТРОННЫЙ РЕФЛЕКТОМЕТР-МАЛОУГЛОВОЙ СПЕКТРОМЕТР «ГОРИЗОНТ» НА ИМПУЛЬСНОМ ИСТОЧНИКЕ ИН-06 ИЯИ РАН
Лифанов М.Н., Скоркин В.М. 698
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОМОЩЬЮ РАДИОНУКЛИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ
Лукьянчук А.А., Разницын О.А., Шутов А.С., Алеев А.А., Никитин А.А., Рогожкин С.В. 699
РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ В ИТЭФ
Львов В.А. 702
АРХИТЕКТУРИРОВАННЫЕ АУКСЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ 3D - ПЕЧАТИ
Мадатов Р. С., Тагиев Т.Б., Халыгзаде А.Ш. 703
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ УВ МОНОКРИСТАЛЛОВ GAS ОБЛУЧЕННЫХ Г-КВАНТАМИ
Мадатов Р.С., Мамишова Р.М., Мамедов М.А. 705
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК PB1-XMNXSE
Макеев А.А. 706
ВЛИЯНИЕ ПОЛЯ НАПРЯЖЕНИЙ ДВОЙНИКА У ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА НА ДИФФУЗИЮ
Мамедова Г.А. 706
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ZK-19 НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА
Меньщиков И. Е., Школин А. В., Фомкин А. А. 707
ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИМИ И СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ СИСТЕМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАНА
Минзагирова А.М., Камалова Р.И., Спиридонова Р.Р., Галиханов М.Ф. 709
ВЛИЯНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА
Михалева А.Д. 710
ЭКРАН ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ КОНВЕКТИВНЫХ ПОТЕРЬ ТЕПЛА В ЗДАНИЯХ
Молочная А.А. 716
ЗАЩИТА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЦЕПИ НАСЫЩЕНИЕМ ФЕРРОМАГНИТНОГО МАТЕРИАЛА ТРАНСФОРМАТОРА
Молочный Д.А. 721
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИИ МЕХАНИЗМА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ МОРСКИХ ВОЛН В ЭЛЕКТРИЧЕСТВО
Морозов И.А., Мамаев А.С. 727
ГРАДИЕНТ ЖЕСТКОСТИ СЛОЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИУРЕТАНА ПОСЛЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ
Мыльников В.В. 731
НОВЫЙ ПОДХОД В ОЦЕНКЕ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НА УСТАЛОСТЬ

Мьят Со Лвин 734
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АЗОТИРОВАНИЯ И ПРЕИМУЩЕСТВА ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ
Новиков А.И. 738
ОПИСАНИЕ КИНЕТИКИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ЦИКЛИЧЕСКИ НЕСТАБИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ГРАДИЕНТА НАПРЯЖЕНИЙ
Опарин Е.С., Тарасова М.А., Иващенко А.В., Кочуев Д.А., Хорьков К.С. 743
СОЗДАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ
Перельмутер М.Н. 745
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ТРЕЩИН
Петров М.Г. 749
РАЗРУШЕНИЕ И ДЕФОРМИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ПОЗИЦИЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ПРОЧНОСТИ
Поболь О.Н., Фирсов Г.И. 755
ВИБРОАКУСТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАШИН В ЦЕХОВЫХ УСЛОВИЯХ
Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. 760
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРА ВОДОРОДА АВ-1
Рычков А.А., Мельников А.П., Родыгин А.И., Анохин Д.В., Розенталь М., Иванов Д.А., 764
РАСШИРЕНИЕ МЕТОДА СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ НА ЧИПЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ВЕСОМ В ЕДИНИЦЫ НАНОГРАММ
Савватимский А.И., Онуфриев С.В. 769
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ (ГРАФИТ И КАРБИДЫ) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ОТ 2000 ДО 7000 К)
Саввина А.В., Васильев С.В., Федоров Ю.Ю. 775
НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЖНЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГРАНИЦЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ГАЗОПРОВОДОВ
Самойлова М.А., Пайвин А.С., Вершинин А.О. 779
СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ D- И F –ЭЛЕМЕНТОВ
Сафронов А.В. 784
ЛЁГКИЕ ЦИСТЕРНЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ
Седенков П.Н., Курьяков В.Н., Сафонов А.В. 787
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ ЧАСТИЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
Семенова В.А., Кочеткова А.С. 788
ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ГИДРАТАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ
Сенченко В.Н., Беликов Р.С. 792
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ
Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж., Базарова С.Б. 794
АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ
Скворцова А.А. 798
СОЗДАНИЕ НОВОГО РЕФЛЕКТОРНОГО ШАГАЮЩЕГО ТРЕНАЖЁРА ПО ПРОГРАММЕ «УМНИК»
Скворцов О.Б. 804
ВИБРАЦИОННЫЙ МОНИТОРИНГ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И IIOT ТЕХНОЛОГИИ
Смирнов А.В., Омаров А.Ю., Кормилицин М.Н., Сидорцова О.Л., Белов В.В. 809
ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ УКЛАДКИ ДВУХФРАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ КОРУНДОВЫХ ПОРОШКОВ

Смирнов А.М., Миронова Л.И., Терехов В.М., Кондратенко Л.А. 814
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТЕПЛООБМЕННЫХ ТРУБ ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА
Смирнов Н.И., Прожега М.В., Смирнов Н.Н., Пятов И.С., Шапошникова К.В., Ладанов С.В. 819
ИССЛЕДОВАНИЕ ФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА
Солодов С.В., Проничкин С.В. 821
МЕТОДЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕОПОТОКЕ КАМЕР ПОРТАТИВНЫХ УСТРОЙСТВ
Статников И.Н., Фирсов Г.И. 823
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРИ НЕИЗВЕСТНОМ ВХОДЕ ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ МАШИН И МЕХАНИЗМОВ
Сташенко В.И., Троицкий О.А., Скворцов О.Б., 829
СКИН - ЭФФЕКТА В ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ИМПУЛЬСА ТОКА НА ПРОВОДНИК
Татусь Н.А., Полилов А.Н. 833
ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА КОМПОЗИТНЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ УПРУГОЙ ЭНЕРГИИ
Терещук В.С., Троицкий О.А. 839
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРИСТОГО АЛЮМИНИЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА
Троицкий О.А. 843
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ ПИНЧ-ЭФФЕКТА ДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА
Троицкий О.А. Troitsky O..A 845
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА
Тумин А.Н., Левченко Э.П., Левченко О.А., Мороз В.В., Власенко В.А., Павлиненко О.И. 848
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ В МЕТАЛЛУРГИИ
Устинов А.А., Козлов Н.А., Бабаевский П.Г., Салиенко Н.В. 852
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТРЕЩИННОСТОЙКОСТИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СКОРОСТИ ДОКРИТИЧЕСКОГО РОСТА ТРЕЩИН В КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ КОГЕЗИОННОЙ ЗОНЫ
Устинов А.М., Курган К.А., Клопотов А.А., Потекаев А.И., Абзаев Ю. А. Зеленков А. А. 853
СПЕКЛ-СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ОБАСТИ СВАРНОГО ШВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ1-0 В СУБКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ
Федоров А.С. 858
КОМПЬЮТЕРНОЕ И НАТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВОГО МЕХАНИЗМА ШАССИ САМОЛЁТА
Федорова Е.Д., Лебедев В.В. 863
НОВЫЙ БЕСТЕНЕВОЙ РАСПРЕДЕЛЁННЫЙ ИСТОЧНИК СВЕТА
Филиппов С.В., Колосько А.Г., Попов Е.О. 869
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ РАБОТЫ МНОГООСТРИЙНЫХ ПОЛЕВЫХ КАТОДОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРИЗИРОВАННОГО АВТОЭМИССИОННОГО ПРОЕКТОРА
Фомичева Н.Б., Маркова Е.В., Канунникова И.Ю. 874
THE ADAPTATION OF THE METOD OF FRACTAL DIAGNOSTICS IN THE STUDY POROUS STRUCTURES
Фомичева Н.Б., Маркова Е.В., Нечаев Л.М. 875
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФРАКТАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ
Челноков А.В. 876
ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ ПОДЪЕМНЫХ СООРУЖЕНИЙ
Шевченко С.Ю., Смирнов А.Е., Вай Ян Мин Хтет, Слепцова Д.П. 881
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СПЛАВА 36НХТЮ8М ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ В АЗОТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ
Шмагина Ю.В. 884

МЕХАНИЗМ ДЛЯ ПЛОСКОГО ШЛИФОВАНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Яковлев И.В., Боровикова Л.Н., Полякова И.В., Плющенко А.В., Осипенко А.А., Писарев О.А., 889
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ
Якушева Т.В., Блохина А.В. 893
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПСЕВДО-АЛЬФА ТИТАНОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ TI-AL-SN-ZR-SI