

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщи-
кова РАН**

**Российский фонд фундаментальных исследова-
ний**

**Отделение химии и наук о материалах РАН
АНО ИТЦ "Новые материалы и химические техно-
логии"**

Санкт-Петербургский научный центр РАН

XXI ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЯМ

**26 - 28 апреля
Санкт-Петербург 2010**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Почетный председатель

академик В.Я. Шевченко

Председатель

член-корр. РАН В.А. Жабрев

академик О.А. Банных

академик М.Г. Воронков

академик Я.Б. Данилевич

академик А.В. Елютин

академик Е.Н. Каблов

академик В.М. Новоторцев

академик П.Д. Саркисов

член-корр. РАН Л.Б. Бойнович

член-корр. РАН В.И. Костиков

член-корр. РАН Л.А. Смирнов

член-корр. РАН В.В. Рыбин

проф. В.П. Афанасьев

проф. Ю.П. Удалов

проф. В.И. Марголин

проф. А.Е. Чалых

Директор Института химии силикатов РАН

Зам. директора Института химии силикатов
РАН

Имет РАН, Москва

Институт химии силикатов РАН

Институт химии силикатов РАН

ГИРЕДМЕТ Москва

ГП ГНЦ РФ ВИАМ Москва

ИОНХ РАН Москва

РХТУ Москва

ИФХЭ РАН Москва

НИИ Графит Москва

Имет УрО РАН Екатеринбург

ГНЦ КМ «Прометей»

СПбГЭТУ

СПбТИ(ТУ)

СПбГЭТУ

ОХНМ РАН Москва

Программный комитет:

В.А. Жабрев, председатель, член-корр. РАН

(812) 328-15-97

zhabrev@isc.nw.ru

И.Б. Баньковская, д.х.н.

(812) 351-08-15

inbankov@isc1.nw.ru

Е.В. Голикова, д.х.н.

(812) 328-48-02

А.М. Емельяненко, д.ф.-м. н

(495)955-46-25

ame@phyche.ac.ru

С.И. Свиридов, д.х.н.

(812) 234-33-20

В.И. Марголин, д.т.н.

V.Margolin@mail.ru

Ю.П. Удалов, д.х.н.

(812) 316-72-67

YPU DALOV@yandex.ru

О.А. Шилова, д.х.н.

(812) 325-21-13

olgashilova@bk.ru

С.В. Чуппина, к.х.н.

(812) 351-08-15

tchoup@rambler.ru

С.В. Хашковский, д.х.н.

(812) 325-21-13

Тематика совещания. Тематика совещания относится к научному направлению создания фундаментальных основ керамических, оксидных, металлических, композиционных покрытий, обладающих особыми физико-химическими свойствами. Особое внимание уделяется механизму и кинетике гетерогенных реакций, проходящих в неорганических и органо-неорганических наноструктурированных покрытиях широкого функционального назначения, роли наноразмерных компонентов в процессах их формирования, старения и деградации.

СЕКЦИИ СОВЕЩАНИЯ:

- ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ
ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫХ ПОКРЫТИЙ
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
- ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ И ИХ
ЭВОЛЮЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ, СТАРЕНИЯ И
ДЕГРАДАЦИИ ПОКРЫТИЙ
- НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ
- ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПОКРЫТИЙ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИХ СВОЙСТВ

Совещание завершится круглым столом «**Поверхностные явления и процессы самоорганизации в температуроустойчивых функциональных покрытиях**»

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Первое заседание. **Физико – химические основы температуроустойчивых покрытий функционального назначения**

Председатели: **акад. Шевченко В.Я**, чл-корр. РАН **Жабрев В.А.**

10-00 – 10-20. **ак. В.Я. Шевченко**. Работы Института химии силикатов в области температуроустойчивых функциональных покрытий.

10-20 – 10-40. **И.Б. Баньковская**, М.В. Сазонова. (ИХС РАН). Вклад А.А. Аппена в физическую химию высокотемпературных покрытий.

10-40 – 11-00. **В.И. Лысак**, С.В. Кузьмин, А.В., Крохалев, В.О. Харламов (Волгоградский государственный технический университет). Получение износостойких покрытий из смесей порошков карбида хрома с металлами с использованием взрывного нагружения.

11-00 – 11-15. **В.И. Марголин** (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Фрактальные структуры пленочных покрытий как носителей информации.

11-15 – 11-30. чл.- корр. РАН **А.И. Холькин** (Институт общей и неорганической химии РАН), **Т.Н. Патрушева**, Н.Ю. Снежко, А.В. Полюшкевич А.В. (Сибирский Федеральный университет)., Экстракционно-пиролитическая технология формирования температуроустойчивых и люминесцентных пленок.

11-30 – 11-45. **Ю.П. Удалов**, Б.А. Лавров, Н.В. Гуськова. (СПбГТИ(ТУ), И.В. Позняк, А.Ю. Печенков. (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Реакционносвязанное покрытие на конструкционную сталь для защиты от перегретых ферросплавных и оксидных расплавов.

11-45 – 12-00. **В.Я. Шкловер** (ООО «Системы для микроскопии и анализа»). Высокотемпературные динамические и химические эксперименты в электронном микроскопе.

12-00 – 12-40. **Д.Д. Титов**, Ю.Ф. Каргин, Н.А. Попова. (ИМЕТ РАН). Физико-химические свойства керамической системы $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2$ -алюмосиликат.

12-40 – 13-00. **ак. В.М. Иевлев**, А.А. Синельников (Воронежский государственный университет), С.А. Солдатенко, А.М. Возгорьков (Воронежский государственный технический университет). Ориентация и субструктура хемопитаксиальных пленок TiO_2 и ZrO_2 .

13-00 – 13-15. **Ю.В. Лахоткин**, В.Л. Гончаров, В.В. Душик, В.П. Кузьмин В.П. Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина). Низкотемпературный газофазный синтез твердых наноструктурных слоев на основе карбидов вольфрама.

13-15 – 13-30. **А.Г. Калмыков**, О.В. Яровая, К.И. Киенская, В.В. Назаров. (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Мембраны с бактерицидными слоями для биотехнологии.

13-30 – 13-45. **И.Д. Кособудский**, Л.В. Никитина, А.В. Гороховский. (Саратовский государственный технический университет). Температуроустойчивые функциональные наноматериалы на основе неорганической керамики.

Второе заседание. **Физико – химические основы температуроустойчивых покрытий функционального назначения**

Председатели: И.Б. Баньковская, Н.Г. Тюрнина

15-00 – 15-20. чл.-корр. РАН **В.А. Жабрев** Кинетические аспекты формирования покрытий: реакционная диффузия в многокомпонентных системах

15-20 – 15-40. **С.А. Кузнецов** (Институт химии КНЦ РАН). Синтез жаростойких покрытий на основе редких металлов в солевых расплавах.

15-40 – 16-00. **Баньковская**, Д.В. Коловертнов. (ИХС РАН). Влияние режима термообработки на состав и структуру композиций и покрытий в системе $\text{ZrB}_2 - \text{SiC}$.

16-00 – 16-15. **О.К. Камынина**, А.Е. Сычев, С.Г. Вадченко. (ИСМАН). Формирование покрытий на основе интерметаллидов NiAl в условиях СВС.

16-15 – 16-30. **Т.С. Глазнева**, Е.А. Паукштус, Е.М. Садовская, В.В. Каичев, Б.С. Бальжинимаев. (ИК им. Г.К. Борескова РАН). Строение и состав поверхностного слоя термостойких цирконийсодержащих стекловолоконистых материалов.

16-30 – 16-45. **А.М. Кондюрин.** (ИХС РАН). Стеклокристаллические покрытия для защиты нихромовых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии.

16-45 – 17-00. **Р.С. Бубнова,** Д.А. Смирнова, В.Л. Уголков (ИХС РАН), М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов (СПбГУ). Синтез и термическое поведение новых боросиликатов $(K,Na)BSi_3O_8$ из семейства полевых шпатов.

17-30 – 17-45. **Е.Н. Волнянко,** Т.Г. Чмыхова (ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А.Белого НАН Беларуси»). Механизм формирования и структура поверхностных слоев стальных трибосопряжений, модифицированных наноразмерными частицами β -сиалона.

17-45 – 18-00. **В.А. Тупик** (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Роль фрактальных структур в формировании тонкопленочных покрытий.

Третье заседание. **Органо-неорганические гибридные структуры и их эволюция в процессе формирования, старения и деградации покрытий**

Председатели: ак. М.Г. Воронков, С.В. Чуппина

10-00 – 10-20. ак. М.Г. Воронков, **С.В. Чуппина** (ИХС РАН). Водоотталкивающие защитные кремнеорганические покрытия.

10-20 – 10-40. **А.Е. Чалых.** (ИФХЭ РАН). Сравнительное исследование структурообразования в стеклообразных и полимерных системах.

10-40 – 11-00. чл.-корр. РАН **Л.Б. Бойнович,** А.М. Емельяненко. (ИФХЭ РАН). Научные основы создания супергидрофобных материалов.

11-00 – 11-20. А.С. Пашинин, **А.М. Емельяненко,** чл.-корр. РАН Л.Б. Бойнович. (ИФХЭ РАН). Взаимодействие воды с гидрофобными и супергидрофобными материалами.

11-20 – 11-40. **Е.Ф. Кудина,** Г.Г. Печерский. (ИММС НАН Беларуси). Многофункциональные гибридные органосиликатные составы для защиты бетонных сооружений.

11-40 – 12-00. И.Б. Вендик, О.Г. Вендик, Н.Ю. Медведева, **М.А. Одит,** М.Ф. Ситникова. (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Исследование деградиционных явлений в

органо-неорганических гибридных структурах в диапазоне сверхвысоких частот.

12-20 – 12-40. **Чуппина С.В.** (ИХС РАН). Эволюция структуры высоконагревостойких органосиликатных покрытий в процессе термостарения.

12-40 – 13-00. **Н.Н. Рожкова**, С.С. Рожков. (Институт геологии Карельского НЦ РАН). Механизм увеличения термостойкости фенолформальдегидного связующего при введении нанокремнеземного наполнителя.

13-00 – 13-15. **У.Л. Мостовая**, О.В. Яровая, К.И. Киенская, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. (РХТУ им. Д. И. Менделеева). Синтез смешанных золь-гелей La-Co-O для получения нанесенных катализаторов золь-гель методом.

13-15 – 13-30. Ю.Е. Ананьева, ак. П.Д. Саркисов, **Л.А. Орлова**, Н.В. Попович. (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Защитные высокотемпературные покрытия для карбида кремния, полученные золь-гель методом.

13-30 – 13-45. Е.Ф. Кривошапкина, П.В. Кривошапкин, **Б.Н. Дудкин**. (Институт химии Коми НЦ УрО РАН). Способы синтеза пленок на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия по золь-гель методу.

Четвертое заседание. **Неорганические покрытия**

Председатели: Н.О. Гончукова, З.Г. Тюрнина

15-00 – 15-20. **ак. В.М. Иевлев**, А.В. Костюченко (Воронежский государственный университет), Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Е.К. Белоногов (Воронежский государственный технический университет), М.П. Сумец. (Воронежский государственный архитектурно-строительный университет). Синтез и структура пленок LiNbO_3 .

15-20 – 15-40. **Ф.В. Кирюханцев-Корнеев**, J.F. Pierson, J.P.H. Bauer, Е.А. Левашов, Д.В. Штатский (ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет МИСиС»). Аморфные покрытия Cr-Al-Si-B-(N) со стойкостью к окислению до 1200 °С.

15-40 – 16-00. Бубнова Р.С.¹, **Белоусова О.Л.**¹, Кржижановская М.Г.², Филатов С.К.² ИХС РАН, СПбГУ) Образование твердых растворов на основе боросиликата стронция $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

16-00 – 16-15. **Н.О. Гончукова**, С.А. Ратушняк. (ИХС РАН). Возможность получения композиции «стекло-аморфный сплав» с точки зрения прочности.

16-15 – 16-30. **С.И. Свиридов**, З.Г. Тюрнина, Н.Г. Тюрнина. (ИХС РАН). Диффузионное формирование боридных фаз на поверхности железа.

16-30 – 16-45. **И.Б. Баньковская**. (ИХС РАН). Покрытия на неметаллические материалы.

16-30 – 16-45 **В.Г.Барышников**, Л.П. Ефименко (ИХС РАН), П.В. Афанасьев, А.А. Петров, Д.А. Чигирев. (ЛЭТИ). Синтез наноразмерных сегнетоэлектрических порошков для формирования пленок специального функционального назначения.

17-15 – 17-30 **В.С. Панов**, О.Б. Секридова. (МИСиС). Осаждение нитрида кремния из газовой фазы.

17-30 – 17-45. **Б.А. Рычков**, Е.Е. Кошут, Р.К. Чужко, А.Д. Климов, Т.К.Титова. (Институт физической химии и электрохимии РАН). Плазмохимический синтез тонкослойных композитных металло-керамических структур на сталях и алюминиевых сплавах.

17-45 – 18-00 **С.Л. Семенов**. (НЦВО РАН). Герметичные покрытия для волоконных световодов.

Пятое заседание. **Проблемы метрологии наноструктурированных покрытий и характеристика их свойств.**

Председатели: Ю.П. Удалов, О.В. Круглова

10-00 – 10-20. **С.В. Зайцев**, Е.И. Евтушенко, И.Ю. Морева. (Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова). Наноструктурированные покрытия и модифицирование свойств керамики.

10-20 – 10-40. **Г.Н. Лукьянов**. (СПБИТМО) Характеризация материалов через оценивание их физических и геометрических свойств

10-40 – 11-00. **И.Н. Герасимов**, В.В.Акимов. (ИГ СО РАН) Влияние химического состава и структуры минеральных подложек на образование наноразмерных неорганических покрытий

- 11-00 – 11-15. **В.С. Фантиков**, В.А. Тупик. (ЛЭТИ). Моделирование процессов эволюции в высокотемпературных покрытиях с фрактальной структурой.
- 11-15 – 11-30. **д.т.н. Е.А. Левашов**, М.И. Петридж, М.Я. Тюрина, Д.В. Штатский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Шевейко. (МИСиС). Перспективные функциональные наноструктурные пленки и покрытия. Получение и аттестация их механических и трибологических свойств.
- 11-30 – 11-45. **Н.В. Ледуховская**, Е.А. Фролова, В.В. Синицын, Е.В.Коровкин, Бредихин С.И. (Институт физики твердого тела РАН). Получение и свойства защитных покрытий на основе Mn-Co шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ.
- 11-45 – 12-00. **Палатников М.Н.**¹, Щербина О.Б.¹, Фролов А.А.² (¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, ИПМ НАН Украина) Микро- и наноструктуры и свойства керамического пентаоксида ниобия, обработанного концентрированными световыми потоками.
- 12-20–12-40. **А.Л. Толстихина**, Р.В. Гайнутдинов, Н.В. Белугина, К.Л. Сорокина (ИК РАН) Источники ошибок при АСМ измерениях и пути их устранения
- 12-40 – 13-00. **Э.М. Шпилевский**, С.А. Филатов, А.И. Комаров, В.И. Комарова В.И._ (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси). Формирование наноструктур при трении в паре модифицированная фуллеренами окидокерамика - сталь 65Г.
- 13-00 – 13-15. **В.П. Афанасьев**, А.А. Петров, И.М. Соколова, Д.А. Чигирев (ЛЭТИ), Р.А. Кастро. (Российский государственный педагогический университет). Низкочастотная диэлектрическая спектроскопия покрытий на основе эпоксидных композитов.
- 13-15 – 13-30. **Б.А. Ананченко**, Е.В. Кошурникова, Л.А. Калинина, Ю.Н. Ушакова, Л.А. Безденежных. (Вятский государственный университет) Транспортные свойства твердого электролита для получения тонкослойных серосодержащих покрытий

Круглый стол. Наночастицы, Наноструктуры и нанокомпозиты в химии высокотемпературных покрытий.

Ведущие: **ак. Я.Б. Данилевич, проф. В.И. Марголин**

15-00 – 15-15. **ак. Я.Б. Данилевич**, В.Н. Антипов, И.Ю. Кручинина, В.В. Московкая (ИХС РАН). Органосиликатные покрытия быстроходного ротора минитурбогенератора.

15-15 – 15-30. **А.Т. Биккулова**. (СПбГУ). К приоритетным направлениям по биосовместимым покрытиям удобрений с микроэлементами.

15-30 – 15-45. **Чистякова Т.С.**, Васильев В.Г., Владимирова Е.В., Журавлев В.Д., Носов А.П. (Институт химии твердого тела УрО РАН). Термогидролитический синтез нанодисперсного оксида алюминия для создания термостойких покрытий.

15-45 – 16-00. **Круглова О.В.**, Чуппина С.В., Клепикова А.В. (ИХС РАН). Синтез наноразмерных пигментов в системе $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{--K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ для деактивируемых органосиликатных покрытий.

16-00 – 16-20. **Тюрнина Н.Г.**, Тюрнина З.Г. (ИХС РАН). Процессы кристаллизации в покрытии на основе бесщелочных стекол системы $\text{SrO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

16-20 – 16-40. **С.А. Кузнецов**, А.Р. Дубровский, В.С. Долматов В.С. (Институт химии КНЦ РАН), Е.В. Ребров, Я.С. Схоутен. (Технологический университет Эйндховена, Нидерланды). Температуроустойчивые каталитические покрытия нового поколения для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПАУНДОВ

В. П. Афанасьев, А. А. Петров

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»
e-mail: VPAfanasjev@mail.ru*

В работе рассматриваются особенности использования электронно-зондовых методов (РЭМ, РСМА, ЭОС) для исследования границ раздела и покрытий на основе эпоксидных компаундов с субмикронным наполнителем SiO_2 , которые связаны с двумя факторами, характеризующими объект исследования: низкой проводимостью покрытий и их большой толщиной по сравнению с типичными размерами структур микроэлектроники. Это приводит к необходимости применения специальных мер подготовки объектов, снижающих влияние накопления заряда в процессе исследований.

В работе использовались два способа такой подготовки: создание косо-го шлифа и поперечного среза структуры. И в том, и другом случае возникали проблемы, связанные с существенными различиями в механических свойствах металлической подложки, компаунда и наполнителя. На приготовленных образцах с использованием РЭМ, РСМА были проведены исследования структурных характеристик и состава объема компаунда в макроскопическом масштабе с характерными размерами, превышающими несколько микрометров. Это позволило получить информацию, характеризующую микроструктуру объемных областей компаунда (пористость, пространственное распределение наполнителя по толщине, размер включений наполнителя, наличие микротрещин). С использованием метода ЭОС в режиме послойного анализа получены данные о распределении элементов по толщине вблизи границы раздела эпоксидный компаунд - подложка в зависимости от материала и технологии подготовки последней.

Работа выполнена в рамках проекта “Nanointerface” 7-ой рамочной программы Европейской комиссии (NMP-2007-214371)

ВКЛАД А.А. АППЕНА В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫХ ПОКРЫТИЙ

Баньковская И.Б., Сазонова М.В.

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского д.24, корп.2*

Доклад посвящён 100-летию со дня рождения крупного химика и физикохимика, одного из основателей Института химии силикатов РАН, основателя и первого заведующего лабораторией физикохимии высокотемпературных покрытий.

Многолетняя научная деятельность А.А.Аппена развивалась в трёх направлениях:

- Работы по физикохимии и технологии стекла. Изучение взаимосвязи между составом, свойствами и структурой стекла.
- Исследование физико-химических свойств расплавов и смачивания силикатными расплавами твёрдых тел.
- Создание неорганических жаростойких, износоустойчивых, химически стойких и электроизоляционных покрытий для разных конструкционных материалов.

Результаты обширных исследований А.А.Аппена изложены в монографиях – «Химия стекла» и «Температуроустойчивые покрытия», многочисленных статьях, сборниках трудов по покрытиям, учебниках и справочниках.

В основе научной деятельности А.А.Аппена всегда лежало сочетание физико-химических исследований и практических разработок, нашедших успешное применение в различных областях техники.

А.А.Аппен создал школу физикохимиков, технологов по стеклу и покрытиям. Научную работу он плодотворно сочетал с педагогической. Под его руководством подготовлены кадры высокой квалификации, защищено 20 докторских и кандидатских диссертаций.

А.А.Аппен вёл большую научно-организационную работу: возглавлял секцию жаростойких покрытий Научного совета «Физико-химические основы получения новых жаростойких материалов» при АН СССР; являлся инициатором и активным организатором периодически созываемых совещаний по жаростойким покрытиям; проводил большую работу по перспективному планированию и долгосрочному прогнозированию работ в нашей стране в области температуроустойчивых покрытий; был членом Научных советов при ГК СМ СССР и АН УССР; плодотворно работал в качестве члена редколлегии журнала «Физика и химия стекла».

Коллектив лаборатории покрытий продолжает развивать идеи, заложенные А.А.Аппеном.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИЙ И ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ ZrB_2 - SiC

Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В.

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского д.24, корп.2
e-mail: inbankov@isc1.nw.ru*

Получены компактные образцы и покрытия на графит без использования дорогостоящего оборудования, на воздухе, с реакционным образованием стекломатрицы на основе системы ZrB_2 -SiC. Покрытия могут быть использованы для защиты графита от окисления в течение нескольких часов при температурах до 1400 °С.

Изучена кинетика окисления образцов графита с покрытиями, сформированными по неизотермическому и изотермическому режиму.

При изучении изменения массы компактных образцов в зависимости от температуры показано, что окисление композиции начинается при 600 °С, наивысший прирост массы 80-90 мг/см² наблюдается при 800 °С, а при 1400 °С он составляет 8-10 мг/см². За три часа при неизотермическом нагреве

до 1400 °С прирост массы составляет 60-70 мг/см², а при изотермическом за то же время – 8-10 мг/см²

Режим нагревания влияет на структуру и состав поверхностного слоя компактных образцов и покрытий. При изотермическом нагреве формируется «оболочковая» структура с хорошо оплавленным поверхностным слоем толщиной до 100 мкм и пористым подповерхностным слоем, а при неизотермическом нагреве имеет место глубокое проплавление с градиентным составом слоя. При нагреве от 20 до 1300 °С со скоростью 7 град/мин с последующей выдержкой 3 ч при этой температуре основной фазой является силикат циркония, а также присутствует диоксид циркония моноклинной модификации. При изотермической термообработке при 1300 °С в течение трёх часов единственной кристаллической фазой на поверхности является диоксид циркония, а при 1500 °С в течение одного часа помимо диоксида циркония фиксируется борид циркония, закапсулированный в стеклорасплаве.

РФА поверхности компактных образцов после термообработки на воздухе при 1400°С в течение 12 часов показал наличие α - кристобалита в отличие от поверхности покрытий на графите, что возможно объясняется влиянием подложки.

ПОКРЫТИЯ НА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Баньковская И.Б

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского д.24, корп.2
e-mail: inbankov@isc1.nw.ru*

В таких областях техники, как энергетика, металлургия, космонавтика существует потребность в новых материалах, способных работать в экстремальных условиях эксплуатации – при высоких температурах, в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях.

Одним из путей решения этой задачи является формирование на поверхности материалов функциональных защитных покрытий.

Среди термостойких и жаростойких покрытий, обеспечивающих защиту материалов в окислительных средах при температурах выше 1200 °С весьма эффективны композиционные стеклокерамические покрытия, состоящие из стеклообразной матрицы и тугоплавкого наполнителя. К достоинствам стеклокерамических покрытий относится возможность широкого варьирования составов, что позволяет получать материалы с заданными свойствами, в которых используются лучшие качества компонентов. Расплав стекломатрицы обеспечивает смачивание частиц наполнителя и подложки, снижение пористости композиции и залечивание дефектов.

Стеклообразующий расплав может быть получен либо путём варки из шихты, либо реакционным путём в процессе формирования покрытия, либо с использованием золь - гель технологии.

Приведены примеры получения уплотняющих и упрочняющих покрытий на высокопористые материалы на основе оксидов кремния, алюминия и магния.

Показаны подходы к формированию защитных покрытий на карбид титана, графит и углерод-углеродные материалы.

Разработана широкая гамма высокотемпературных стеклокерамических материалов и покрытий: жаростойких, термостойких, эрозионностойких, с высокой излучательной способностью, химически стойких и электроизолирующих для эксплуатации до 1600 °С на воздухе.

Разработанные покрытия на графит и высокопористую оксидную керамику подтверждены актами испытаний и защищены авторскими свидетельствами и патентом.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК СПЕЦИАЛЬНОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*В.А. Жабрев¹, П.В. Афанасьев², В.Г. Барышников¹, Л.П. Ефименко¹,
А. А. Петров², Д.А. Чигирев²*

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН;

*²Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»*

e-mail: VPAfanasjev@mail.ru

Проблема разработки материалов с новыми функциональными свойствами обуславливает повышенный интерес к созданию наноразмерных структур путем введения сегнетоэлектрических нанопорошков в пленочную матрицу на основе полупроводникового или диэлектрического материала. Электрофизические свойства таких пленочных нанокомпозитов существенно зависят от параметров сегнетоэлектрических наночастиц и окружающей матрицы и представляют значительный практический интерес [1].

В работе рассматривается возможность реализации методом химического синтеза в многокомпонентных солевых расплавах наноразмерных порошков титанатов BaTiO_3 , $(\text{Bi}_x\text{La}_{1-x})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, а также цирконата титаната свинца $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Проведена оптимизация процессов синтеза сегнетоэлектрических порошков перечисленных составов по параметрам температуры и времени синтеза. Исследование электрофизических характеристик конденсаторных структур, изготовленных на основе наноразмерных порошков показало, что все материалы обладают ярко выраженными сегнетоэлектрическими свойствами.

Работа поддержана проектом №2.1.2/2696 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» Федерального агентства по образованию РФ.

1. Delimova L. A., Yuferev V.S., Grekhov I. V., Afanasjev P. V., Kramar G. P., Petrov A. A., Afanasjev V. P. Origin of photoresponse in heterophase ferroelectric Pt/Pb(ZrTi)O₃/Ir capacitors. // Appl. Phys. Lett., 2007.- V.91. – P.112907-1 – 112903-3.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Бойнович Л.Б. ,Емельяненко А.М.
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н.Фrumкина РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 31,
e-mail: ame@phychе.ac.ru*

В докладе будут рассмотрены научные принципы получения нанокомпозитных высокогидрофобных и супергидрофобных покрытий. Будет показано, что создание таких покрытий предполагает применение гидрофобизирующих агентов совместно с текстурированием поверхности, характеризующимся многомодальной шероховатостью. Анализируются возможности различных типов упорядоченных текстур для обеспечения высоких краевых углов на поверхности материалов, необходимые условия для термодинамической устойчивости гетерогенного режима смачивания таких поверхностей и методы получения соответствующих текстур путем нанесения покрытий из многокомпонентных нанодисперсий за счет управляемого агрегирования частиц.. Будут представлены примеры нанокомпозитных супергидрофобных покрытий на поверхности материалов различного назначения.

В докладе будут представлены также современные установки для изучения динамики смачивания и дан анализ возможностей этого метода для изучения ряда функциональных свойств покрытий, в том числе термостойкости.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СТАЛЬНЫХ ТРИБОСОПРЯЖЕНИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ β -СИАЛОНА

Волнянко Е.Н., Чмыхова Т.Г.

*ГНУ «Институт механики металлополимерных систем
имени В.А. Белого НАН Беларуси»
e-mail:volniansko@mail.ru*

Выявление механизмов формирования поверхностных слоев трибосопряжений, содержащих наноразмерные частицы, позволит расширить области применения, даст толчок к широкому промышленному использованию таких частиц. В работе рассматривали частицы β -сиалона, представляющие собой твердый раствор Al_2O_3 и AlN в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с общей формулой $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8x}$ (где $x=0,8 \div 4,2$), полученные плазмохимическим методом, имеющие средний размер 50 нм.

Предварительные исследования показали, что использование в узлах трения β -сиалона позволяет увеличить ресурс трибосопряжения, значительно снизить коэффициент трения, уменьшить износ практически до нуля. Целью представленных исследований является изучение механизмов формирования поверхностных слоев. Методами электронной спектроскопии, рентгеноструктурного анализа установлено, что стальной поверхностный слой трибосопряжения, содержащего β -сиалон, формируется за счет образования характерных вторичных структур, ответственных за повышение износостойкости. Эволюция поверхностного слоя происходит за счет образования фаз внедрения азота и фаз замещения кремния. Поверхностный слой отличается упорядоченным кристаллическим строением - значительным снижением относительной среднеквадратичной микродеформации, снижением плотности

дислокаций приблизительно в два раза, увеличением параметра кристаллической решетки.

ВОДООТТАЛКИВАЮЩИЕ ЗАЩИТНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

*Воронков М.Г., Чуппина С.В.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2*

Проблеме создания долговечных гидрофобных покрытий (Пк) посвящены многочисленные работы советских, российских и зарубежных ученых. Среди пионеров этих исследований – основатель Института химии силикатов АН СССР академик И.В. Гребенщиков (1887–1953) и сотрудники этого Института профессор Б.Н. Долгов (1894–1959), М.Г. Воронков, Н.П. Харитонов (1918–1985), А.И. Борисенко (1912–1992). Основной вклад в развитие этого направления принадлежит научной школе академика М.Г. Воронкова.

Кремнийорганические (КО) водоотталкивающие (гидрофобные) Пк прочно связываются с поверхностью разнообразных материалов (стекло, керамика, ткани, кожа, бумага, строительные материалы и др.). Высокая устойчивость этих Пк указывает на существование химических связей между КО Пк и гидрофильной поверхностью. Обычно КО Пк выдерживают воздействие температуры до 200–400 °С, морозостойки.

Для образования гидрофобных Пк используют КО мономеры, олигомеры и полимеры: алкилхлорсиланы и кубовые остатки от их ректификации, а также продукты их частичного гидролиза; алкилацилוקсисиланы и - алкоксисиланы; тетраалкоксисиланы и продукты их частичного гидролиза – полиалкоксисилоксаны; алкилсиликонаты натрия и калия; полиалкилгидросилоксаны; полиалкилсилоксанола; КО лаки и смолы; полиалкилсилазаны.

Способность твердых тел смачиваться или не смачиваться водой зависит от их химического состава и структуры твердой поверхности (шероховатость и пористость) и наличием на них загрязнений.

Степень смачиваемости твердого тела жидкостью определяют отношением между ее адгезией к твердому телу и когезией самой жидкости. Это отношение обычно характеризуют углом смачивания θ и углом скатывания ϕ .

СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ЦИРКОНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Глазнева Т.С., Каичев В.В., Паукишис Е.А., Хабибулин Д.Ф.,
Лапина О.Б., Бальжиниматов Б.С.*

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН
e-mail: glazn@catalysis.ru*

Стекловолоконистые материалы являются перспективными носителями для создания каталитических систем, в которых активный компонент стабилизирован в виде кластеров в приповерхностном слое волокон (толщина слоя 10-20 нм). По сравнению с традиционными нанесенными катализаторами, данные системы проявляют более высокую активность в различных газо- и жидкофазных каталитических процессах. Цирконий-содержащие стекловолоконистые материалы с модифицированным верхним слоем волокон используются как термостабильные (повышение температуры до 700-900°C) для дожигания органических соединений. Для разработки научных основ синтеза таких катализаторов необходимо понять устройство верхнего слоя цирконий-содержащих стекловолоконистых материалов. Стекловолоконистые материалы получают в промышленных условиях выщелачиванием исходных стекловолоконистых материалов с использованием кислот.

В данной работе были изучены промышленные исходные и выщелоченные цирконий-содержащие стекловолоконистые материалы, а также выщелоченные материалы после прокаливания. Комплексом физических методов исследования (ИКС, РФЭС, ЯМР) было показано, что поверхность ис-

ходного волокна сильно обогащена натрием и кремнием. В объеме волокон существуют области, построенные из трехмерной сетки кремнекислородных тетраэдров, часть тетраэдров связаны через цирконий с координационным числом циркония по кислороду равным 6. Пространство между областями заполнено структурами подобными силикату натрия, в котором тетраэдры SiO_4 изолированы или образуют ассоциаты из нескольких тетраэдров. При выщелачивании (т.е. при замене ионов натрия на протоны) на поверхности областей трехмерных сеток образуются SiOH группы, а силикаты натрия превращаются в кремниевую кислоту и полимеризуются и на поверхности волокна формируется слой SiO_2 , практически не содержащий циркония. При прокаливании при высоких температурах SiOH группы конденсируются с образованием воды, цирконий сохраняется в виде изолированных ионов с октаэдрическим окружением по кислороду.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ «СТЕКЛО – АМОРФНЫЙ СПЛАВ» С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРОЧНОСТИ

Гончукова Н.О., Ратушняк С.Л.

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
e-mail: ratserg@mail.ru*

Рассмотрена возможность получения композиции «стекло – аморфный сплав» с точки зрения величины остаточных напряжений, от которой зависит прочность композиции.

Промышленные аморфные сплавы получают в виде ленты толщиной 10-30 мкм путем закалки расплава со скоростями 10^5 - 10^6 К/с на поверхности вращающегося металлического диска. В процессе закалки на сплав можно разливать стекло. Для существования такой композиции остаточные напряжения должны быть крайне малыми – меньше 10 МПа.

Композиция «стекло – аморфный сплав» является спаем стекла со стеклом (так как аморфный сплав, полученный путем закалки расплава, является стеклом). В спаях стекла со стеклом напряжения легко снимать, исполь-

зую релаксационную природу свойств стекла, путем уменьшения скорости охлаждения. В данном случае технология получения (сверхбыстрая закалка) не дает такой возможности. Напряжения в композиции главным образом зависят от ТКЛР составляющих ее материалов. Интервал значений ТКЛР промышленных аморфных сплавов невелик, что накладывает ограничения на выбор подходящих стекол для получения композиции.

Таким образом, для получения композиции «стекло – аморфный сплав» необходимо выполнить целый ряд жестких требований.

Расчеты напряжений в разнообразных композициях «стекло – аморфный сплав» были проведены в вязкоупругом приближении. Установлена принципиальная возможность существования композиций. Приведены конкретные примеры. Рассмотрены области возможного практического применения таких композиций.

ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ БЫСТРОХОДНОГО РОТОРА МИНИТУРБОГЕНЕРАТОРА

*Данилевич Я.Б., Антипов В.Н., Кручинина И.Ю., Московская В.В.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
199034, Санкт-Петербург, Наб. Адм. Макарова, д. 2, литер Б
Тел./факс (812) 328-16-91 e-mail: jandan@isc.nw.ru*

1. Основные механические потери высокоскоростного минитурбогенератора- потери от трения ротора о воздух. Эти потери стремительно возрастают при увеличении окружной скорости ротора.- для модельной машины мощностью 1200 Вт (рис.1) при частоте вращения 18000 мин⁻¹ эти потери составляют 97 Вт.(рис.2).

2. Проведены исследования влияния антифрикционных покрытий, нанесенных на поверхность ротора, на уровень механических потерь синхронных машин повышенных частот вращения на экспериментальной установке для испытания и исследования высокоскоростного минитурбогенератора СГПМ-1,2-18000. В диапазоне частот вращения 6000-18000 мин⁻¹ на модель-

ном минитурбогенераторе исследованы 4 типа органосиликатных покрытий, в основе которых кремнийорганические полимеры. Использовались различные технологии изготовления покрытий, режимы термической обработки и сушки, методы их нанесения, варьировалось количество слоев покрытий.

3. На основе экспериментальных испытаний установлено, что три типа органосиликатных покрытий практически равнозначны в отношении влияния на величину потерь.

По результатам испытаний они дают эффект уменьшения потерь трения в диапазоне частот вращения генератора от 9000 до 18000 мин⁻¹ (17-42 м/с) примерно на 6%. На рис.3 показана вероятная область снижения потерь для ротора с органосиликатным покрытием. Значительная величина вероятной погрешности результатов измерений определяется относительно небольшим эффектом снижения потерь при высоком значении их общего уровня.

4. Большие перспективы открывает полученный в американской лаборатории материал ВАМ, с удивительно низким коэффициент трения (0,02), представляющий собой комбинацию металлических сплавов бора, алюминия и магния (AlMgB14) с боридом титана (TiB₂). Поэтому дальнейшие исследования целесообразно посвятить применению покрытий с боридом титана (TiB₂).

**ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ БЫСТРОХОДНОГО
РОТОРА МИНИТУРБОГЕНЕРАТОРА.**



Рис.1. Ротор базовой модели микротурбогенератора в сборе

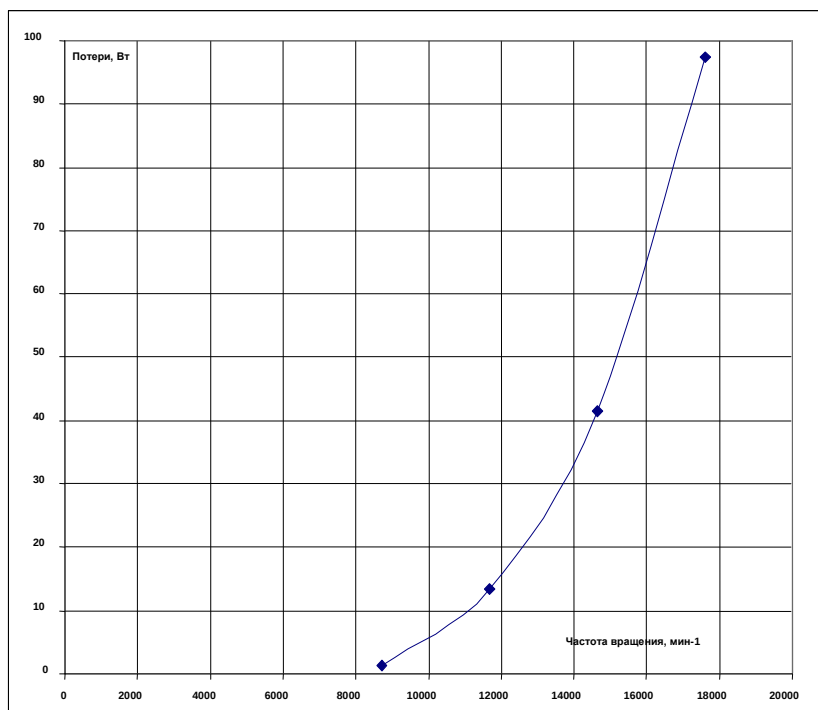


Рис.2. Потери холо-
стого хода образца в
зависимости от час-
тоты вращения

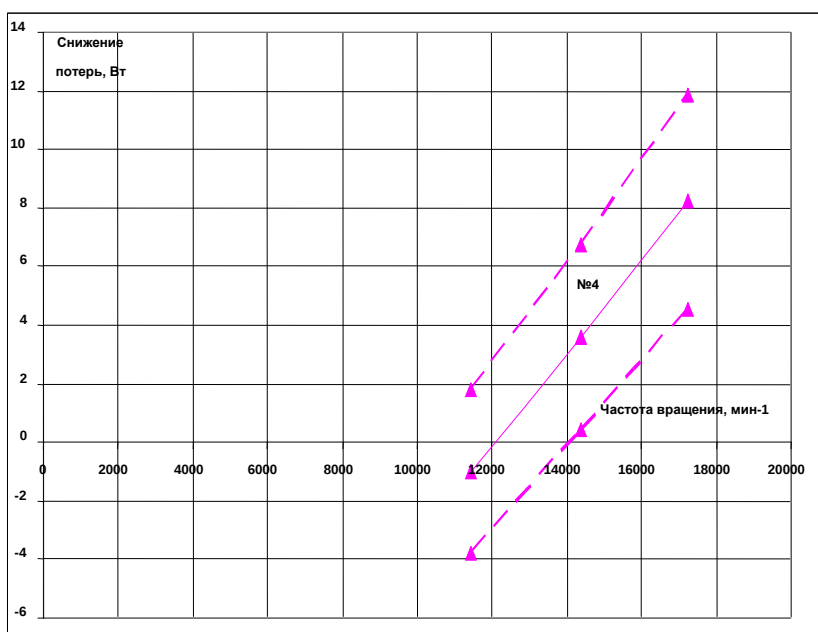


Рис.3. Снижение по-
терь трения для ро-
тора с органосили-
катным покрытием

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДЫ С ГИДРОФОБНЫМИ И СУПЕРГИДРОФОБНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

*Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н.Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский просп., 31, e-mail: ame@phychе.ac.ru*

Двумя взаимодополняющими методами – методом анализа динамики изменения угла смачивания и методом измерения удельного поверхностного сопротивления – изучалась деградация гидрофобных материалов, вызванная их взаимодействием с водными средами.

В результате наших исследований впервые выявлен целый ряд процессов, имеющих место при длительном контакте гидрофобных и супергидрофобных материалов с водными средами: переход от гетерогенного режима смачивания к гомогенному, проникновение молекул воды вглубь матрицы материала, изменение рельефа поверхности гидрофобного материала в результате набухания, и образование на его поверхности смачивающих плёнок. Предложен метод оценки толщины смачивающих/адсорбционных пленок по измеренным значениям удельного поверхностного сопротивления.

Полученные с помощью нового метода данные позволяют утверждать, что, вопреки установившемуся в литературе мнению, молекулы воды адсорбируются на гидрофобные и супергидрофобные поверхности с образованием незаполненных или заполненных слоев при высокой влажности атмосферы. При этом в условиях 100% влажности атмосферы толщины пленок на гидрофобных поверхностях могут достигать величин, соответствующих нескольким монослоям воды. Показано, что наличие в поверхностных слоях гидрофобного материала водорастворимых примесей, понижающих давление паров воды, способствует значительному утолщению смачивающих пленок. В то же время, на текстурированных супергидрофобных поверхностях в этих же условиях обнаружено образование незаполненных адсорбционных слоев. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-03-00141).

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ: РЕАКЦИОННАЯ ДИФФУЗИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Жабрев В.А.

Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

e-mail zhabrev@isc.nw.ru

Функциональные покрытия (Пк) представляет собой композицию материала, отличного по химическому составу и строению от основы и несущего функцию, не характерную для материала основы. Исходя из тех функций, которые необходимо придать материалу подложки, выбирается состав Пк и метод его формирования, для чего необходимо знание кинетики и механизма химических реакций, в том числе, и при высоких температурах.

В докладе рассмотрены реакционно связанные Пк, в формировании которых участвует жидкая фаза (раствор или расплав). Жидкая фаза способна ускорять химические реакции формирования Пк, определять равномерность протекания химических реакций по всему периметру защищаемого материала.

При окислении композиции ZrB_2-SiC образуется цирконоборосиликатная матрица, которая препятствует доступу агрессивного агента к защищаемому материалу. Окисление композиции проходит в контакте с воздушной атмосферой, скорость образования жидкой фазы лимитируется диффузионным подводом кислорода. С другой стороны, образующаяся жидкая фаза – борный ангидрид служит средой, в которой происходят химические реакции образования единой матрицы Пк.

В случае многокомпонентных органосиликатных композиций и Пк на их основе можно выделить два кинетически значимых фактора реакционной диффузии с участием жидкости:

- кинетические процессы в жидкой фазе, имея в виду сочетаемость пленкообразователей и отвердителей в растворе толуола;

- процессы седиментации твердых наполнителей и пигментов в жидкой фазе;

Важным аспектом реакционной диффузии при формировании высокотемпературных композиций являются процессы термической деструкции полиорганосилоксанов и взаимодействие продуктов термической деструкции с наполнителями.

В солевых расплавах реакционная диффузия может привести к синтезу интерметаллидных фаз на поверхности металла. Расплав солей может служить средой, в которой возможно создание наноструктурированных композиций и Пк на их основе. Знание природы химической связи на начальных стадиях химических превращений позволит управлять структурой и свойствами создаваемых Пк.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК LiNbO_3

*Иевлев В.М.¹, Сидоров Н.В.², Палатников М.Н.², Белоногов Е.К.³,
Костюченко А.В.¹, Сумец М.П.⁴*

¹Воронежский государственный университет,

²ИХТРЭМС КНЦ РАН,

³Воронежский государственный технический университет,

⁴Воронежский государственный архитектурно-строительный университет

Методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции быстрых электронов, рентгеновской дифрактометрии, резерфордского обратного рассеяния, спектроскопии комбинационного рассеяния света проведено сравнительное исследование пленок ниобата лития, полученных методами высокочастотного магнетронного и ионно-лучевого распыления монокристаллической мишени LiNbO_3 .

Установлена зависимость структуры и фазового состава от пространственной неоднородности плазмы ВЧ магнетронного разряда. Определены режимы формирования однофазных нанокристаллических пленок LiNbO_3 с од-

ноосной текстурой $\langle 0001 \rangle$ и эпитаксиальных пленок на $(111)\text{Ag}$. Ионное асистирирование в процессе роста пленок на поверхности Ag проявляется в кристаллизации однофазного ниобата лития на неподогреваемых подложках. Установлено, что зеренная и субзеренная структура пленок однородна по толщине. Концентрация элементов в объеме пленок соответствует LiNbO_3 .

Импульсная фотонная обработка излучением ксеноновых ламп на воздухе гетероструктур Si-SiO_2 -аморфная пленка приводит к кристаллизации с образованием нанокристаллической структуры LiNbO_3 .

Исследованы электрофизические свойства гетероструктур на основе нанокристаллических пленок LiNbO_3 .

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-03-00189а) и грантом Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ».

ОРИЕНТАЦИЯ И СУБСТРУКТУРА ХЕМОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК TiO_2 И ZrO_2

В.М.Иевлев¹, А.А.Синельников¹, С.А.Солдатенко², А.М.Возгорьков²

¹Воронежский государственный университет, rnileme@mail.ru

*²Воронежский государственный технический университет,
rnileme@mail.ru*

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведены исследования ориентации и субструктуры пленок оксидов Ti и Zr, полученных оксидированием ориентированных пленок металлов.

Плѐнки металлов с нанокристаллической субструктурой, образованную зернами более чем одной эпитаксиальной ориентации, толщиной 50-60 нм отжигали в атмосфере воздуха в течение 5 или 30 мин при температуре 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 и 800 °С.

Плѐнки Ti и Zr имели нанокристаллическую субструктуру, образованную зернами более чем одной эпитаксиальной ориентации.

Оксидирование пленок металлов до рутила для TiO_2 и бадделеита для ZrO_2 (моноклинная модификация) завершилось уже при 500 °С в течение 5

мин. Оксиды вследствие хемоэпитаксии наследуют нанокристаллическую субструктуру исходных пленок. С увеличением температуры дисперсность субструктуры оксидов понижается в результате рекристаллизации, преимущественная ориентация пленок оксидов задается преимущественной ориентацией металлов в соотношениях: $(1\bar{1}02)$, $[11\bar{2}0]$ Ti $\parallel$ (110), $[001]$ TiO₂ и $(1\bar{1}02)$, $[11\bar{2}0]$ Zr $\parallel$ (001), $[100]$ ZrO₂.

Методом ПЭМ высокого разрешения выявлена дислокационная структура большеугловых 90-градусных границ и малоугловых границ зерен в TiO₂, определены типы граничных дислокаций, внутризеренных дислокаций в ZrO₂.

Работа выполнена в рамках проекта НЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (ГК № 02.740.11.0126) и программы «Поддержка ведущих научных школ» (НШ №.4828.2010.3)

МЕМБРАНЫ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СЛОЯМИ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ

*Калмыков А.Г., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В.
Российский Химико-Технологический Университет
имени Д.И. Менделеева*

Использование керамических мембран в качестве фильтрационных элементов в биотехнологии имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с использованием полимерных мембран. К ним можно отнести более длительный срок эксплуатации, обусловленный высокой механической прочностью, коррозионной стойкостью и невосприимчивостью керамики к воздействию микроорганизмов.

Термическая стабильность керамических мембран позволяет осуществлять стерилизацию мембранного модуля как химическими, так и термическими методами. Наличие на поверхности керамических мембран тонкого слоя на основе неорганических бактерицидных соединений должно позволить избежать появления в по-

рах колоний микроорганизмов, образование которых существенно замедляет процесс фильтрации.

В настоящей работе предпринята попытка получить бактерицидные покрытия на пористых подложках золь-гель методом с использованием гидрозолей CuO, ZnO и Ag, синтезированных на кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

В предварительных опытах было установлено, что эти золи обладают бактерицидным действием, а коллоидно-химические свойства данных золь-гелей после введения полимерного стабилизатора позволяют получить композиции, пригодные для создания фильтрующих (селективных) слоев с заданными пористыми характеристиками.

Определены оптимальные условия для получения бездефектных термически стабильных микрофильтрационных слоев на основе гидрозоля CuO на поверхности пористых керамических подложек. В настоящее время проводятся испытания этих мембран на антибактериальную активность.

Кроме этого, ведутся исследования, направленные на оптимизацию стадий золь-гель процесса получения нанесенных слоев на основе гидрозолей ZnO и Ag.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ NiAl В УСЛОВИЯХ СВС

*Камынина О.К., Вадченко С.Г., Сычев А.Е.
Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН,
Черноголовка, 142432, kuz@ism.ac.ru*

В настоящее время известны работы, указывающие на возможность прямого получения многослойных градиентных покрытий на основе интерметаллидных соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Задачей данного исследования являлось экспериментальное определение оптимальных композиций для нанесения покрытий

на металлическую подложку, параметров СВС процесса, свойств получаемых покрытий.

В результате проведенных исследований экспериментально определены основные параметры, влияющие на формирование покрытия на основе Al-Ni-NiO на молибденовой подложке. Показано, что варьируя условия теплообмена и температуры реакции (за счет предварительного подогрева или введения энергетических добавок) в данной системе можно регулировать толщину слоя и фазовый состав покрытия на молибденовой подложке. Изменяя условия охлаждения, количество смеси или толщину молибденовой фольги можно полностью растворить ее в расплаве с образованием продукта заданного состава.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов».

АМОРФНЫЕ ПОКРЫТИЯ CR-AL-SI-B-(N) СО СТОЙКОСТЬЮ К ОКИСЛЕНИЮ ДО 1200⁰С

*Ф.В. Кирюханцев-Корнеев¹, J.F. Pierson², J.Ph. Bauer², Е.А. Левашов¹,
Д.В. Штанский¹*

*¹ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»*

*Москва 119049, Ленинский проспект, 4, kiruhancev-
korneev@yandex.ru*

*²Institut Jean Lamour (UMR CNRS 7198) - Département CP2S,
Ecole des Mines, Parc de Saurupt, CS 14 234, F-54042 Nancy cedex,
France*

Покрывтия на основе боронитридов тугоплавких металлов демонстрируют высокую твёрдость, износо- и жаростойкость, благодаря чему могут быть успешно использованы для улучшения эксплуатационных характеристик различных изделий машиностроения (режущий и штамповый инстру-

мент, волокни, подшипники и т.д.) [1]. Целью данной работы являлось исследование структуры и свойств покрытий в системе Cr-Al-Si-B-(N).

Для осаждения покрытий использовались мишени CrAlSiB, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Магнетронное распыление мишеней проводилось в среде Ar, Ar+10%N₂ и Ar+25%N₂. В качестве подложек использовались кремний КЭФ-4,5, никель Н-2, сплавы ТТ8К6 и ХН65ВМТЮ, стекло. Структура покрытий была исследована с использованием методов рентгенофазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии, Рамановской и инфракрасной-Фурье спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда. Адгезия, механические и трибологические свойства покрытий оценивались с помощью скратч-тестера Revetest, нанотвердомера Nanohardness Tester и машины трения Tribometer производства CSM Instruments (Швейцария). Были определены удельное электрическое сопротивление и оптические свойства покрытий. Для оценки жаростойкости были проведены отжиги покрытий на воздухе в диапазоне температур 500-1200⁰С.

Согласно полученным результатам все покрытия были рентгеноаморфными. С помощью спектроскопических методов в реакционных покрытиях Cr-Al-Si-B-N были выявлены связи В-N и Si-N. Покрытия Cr-Al-Si-B-N, осаждённые по оптимальным режимам, обладали твёрдостью 30-40 ГПа, коэффициентом трения в паре с шариком WC-Co 0,3-0,4 и скоростью износа меньшей, чем 10⁻⁵ мм³Н⁻¹м⁻¹. Покрытия в зависимости от химического состава были устойчивы к окислению до температур 1000-1200⁰С благодаря формированию на поверхности защитных оксидных слоёв, препятствующих диффузии кислорода вглубь покрытий.

1. Е.А. Левашов и др. Деформация и разрушение материалов №11 (2009) 19-36

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НИХРОМОВЫХ СПЛАВОВ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОВОЙ КОРРОЗИИ

Кондюрин А.М.

*Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
e-mail: kondurin@mail.ru*

В последние годы в отечественной и зарубежной практике наметилась стабильная тенденция расширения области применения и развития производства стеклокристаллических покрытий. Это связано с их уникальными свойствами, механической прочностью и химической стойкостью, а также с возросшими требованиями к металлоизделиям.

Синтезированы стеклокристаллические покрытия для защиты нихромовых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии на основе стекломатриц системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MnO}_2$ при температуре плавления шихт 1250...1300 °С с использованием мартеновского шлака в качестве одного из сырьевых материалов. Изучено влияние ионов железа на кристаллизационную способность и фазовый состав стекломатрицы. Установлено, что кристаллизация стёкол происходит при температурах 715...890 °С и протекает по ликвационному механизму. В качестве основных кристаллических фаз образуется геленит и твёрдые растворы группы мелелита. Выявлено, что ионы железа находятся в основном в трёхвалентной форме как в стекле, так и в кристаллических фазах и имеют тетраэдрическую и октаэдрическую координации. Исследованием дилатометрических характеристик стёкол с различным содержанием ионов железа установлено, что их кристаллизация существенно повышает ТКЛР и температуру начала размягчения.

На основании комплекса физико – химических исследований установлен оптимальный состав жаростойкого однослойного покрытия содержащего

27,0% мартеновского шлака, формирующегося при 1150 °С и обеспечивающего защиту нихромовых сплавов до 1000 °С. В переходном слое "нихромовый сплав - покрытие" при взаимодействии расплава с оксидной плёнкой поверхности сплава образуются геленит и хромжелезосодержащие твёрдые растворы, предопределяющие наряду с остаточной стеклофазой, прочность сцепления покрытий со сплавом.

ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

*Кособудский И. Д., Гороховский А. В., Никитина Л. В.
Саратовский государственный технический университет,
г. Саратов, e-mail: Lnikitina08@gmail.com*

Работа посвящена синтезу нанокompозиционного материала на основе полититаната калия в структуру которого интеркалированы наночастицы d – металлов (например, Ni). Полититанаты щелочных металлов, которые, как известно, обладают широким спектром физико-механических свойств, образуют волокнистые кристаллы, что позволяет рассматривать их в качестве чрезвычайно перспективного материала для производства широкого круга композитов, предназначенных для машиностроения, приборостроения, автомобильной и аэрокосмической промышленности, энергетики и химической и электротехнической промышленности.

Полукристаллические калиевые титанаты, используемые в качестве прекурсора для получения композитных материалов и покрытий, были получены при помощи термического воздействия на порошкообразный TiO_2 в расплаве смеси KNO_3 и KOH при 450°–550°С.

Порошкообразный TiO_2 (анатаз, чистота 99%+, распределение частиц по размерам до 3 мкм, Aldrich, Milwaukee, WI) был обработан с использованием Al_2O_3 в расплаве смеси KOH и KNO_3 (чистота 99%+, Aldrich). Состав смеси: 10% TiO_2 , x % KOH , (90-x)% KNO_3 ; где x=5,8,10, и 12. Синтез прово-

дился в электрической муфельной печи при температурах 450°, 500° и 550° в течение 1 часа.

В предварительно синтезированный полтитанат калия с волокнистой структурой, никель был внедрен пропиткой порошка полтитаната калия водным раствором формиата $\text{Ni}((\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ или сульфата Ni ($\text{Ni-SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Была приготовлена серия растворов этих солей различной концентрацией никеля. После предварительной обработки при температуре 300°C, осадки подвергались отжигу в атмосфере сухого воздуха при температуре 850°C. Исследование структуры композитов, размеров частиц Ni, проводилось методами РФА, СЭМ, ПЭМ. Средний размер наночастиц составляет $\approx$ от 1,5 нм до 8,35 нм при увеличении концентрации металла от 2 % масс. до 10 % масс.

Локальная структура окружения никеля характеризовались методом EXAFS. Спектры снимались на станции EXAFS спектроскопии накопителя VEPP-3 Сибирского центра синхротронного излучения (Новосибирск, Россия).

СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ

*Кривошапкина Е. Ф., Кривошапкин П. В., Дудкин Б. Н.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48*

Керамические мембраны технически важны в разделении, фильтрации и каталитических реакциях, т.к. обладают уникальными характеристиками в сравнении с полимерными мембранами (в т.ч. высокой термической и химической стабильностью). Среди различных методов создания неорганических мембран золь-гель подход рассматривается как один из наиболее практичных при изготовлении пленок на основе субмикро - и наноразмерных частиц с узким распределением размеров пор.

В данной работе получены пленки толщиной от 1 до 3 мкм из коллоидных золь-гель систем на субстрате из камфоры spin-coating методом. Процесс включает нанесение коллоидного золя на отполированную поверхность диска камфоры. Данный метод позволяет легко отсоединить пленку с поверхности камфоры. Пленки, полученные после обжига, удобны для изучения их микроструктуры. Разработана методика приготовления бесподложковых пленок золь-гель методом на основе оксида алюминия.

Также получены пленки бесподложковым способом на основе наночастиц оксида алюминия с использованием полимеров. Данные пленки – прекурсоры для получения керамических мембран. Дополнение полимеров в качестве органического связующего в раствор оказывает небольшой эффект на размер частиц и размер пор.

Нанесение композиции на микропористую керамическую подложку позволит получить мембраны с ультра- и нанопермативными свойствами. Разработанный метод позволяет получать селективные слои при относительно больших скоростях обжига, что уменьшает себестоимость конечного продукта. Керамические мембраны с селективным слоем на основе наночастиц и нановолокон могут успешно применяться для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРГАНОСИЛИКАТНЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ СООРУЖЕНИЙ

Кудина Е.Ф., Печерский Г.Г.

*ГНУ «Институт механики металлополимерных систем
имени В. А. Белого Национальной Академии Наук Беларуси»
ул. Кирова 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь,
e-mail: pechersky@yandex.ru*

В результате агрессивного воздействия факторов окружающей среды внутри пористой структуры минеральных строительных материалов образу-

ются кристаллы, рост которых приводит к появлению трещин. Как результат воздействия воды, солей и углекислого газа – коррозия бетона и разрушение строительных конструкций. Защита минеральных поверхностей – это глобальная задача при проектировании, строительстве и эксплуатации любых объектов. Данная задача особо актуальна для сооружений и конструкций, эксплуатируемых в экстремальных условиях (повышенные температура и влажность, концентрации солей и кислот).

В результате проведенной работы были разработаны гелеобразующие водоизоляционные составы на основе водного раствора силиката натрия (жидкое стекло), модифицированного органическими и минеральными реагентами. Разработанные составы растворов в результате протекающего золь-гель процесса образуют на поверхности бетона плотную полимерную пленку, заполняющую поверхностные поры, что препятствует негативному воздействию факторов окружающей среды. Установлено влияние типа модифицирующего реагента и концентрационного соотношения компонентов на структуру формируемых покрытий и их физико-механические свойства (табл.). Проведена оптимизация водоизоляционных составов.

Таблица. Результаты проведенных исследований влияния гелеобразующего состава на прочность цементного камня

Время циклического нагрева	Цементный камень исходный	Цементный камень + гелеобразующий состав	
	σ , МПа	σ , МПа	Изменение в %
7 суток	20,80	41,59	+99,95
14 суток		35,64	+71,35

Исследования максимального давления при сжатии до разрушения образцов после нанесения оптимизированных гелеобразующих составов при циклическом нагреве в течение 7 и 14 суток показали, что разработанные гелеобразующие составы не оказывают контактного разрушающего действия на цементный камень и способствуют его упрочнению в 1,5 – 2,0 раза. Со-

ставы могут быть использованы для нанесения защитных покрытий на бетонные сооружения и конструкции, эксплуатируемые в экстремальных условиях.

СИНТЕЗ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Кузнецов С.А.

*Институт химии, Кольского научного центра РАН
184209 Апатиты, Мурманская область, Россия,
e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru*

Жаростойкие покрытия на изделиях из графита

Изделия на основе графита благодаря его уникальным свойствам находят широкое применение в современной, в первую очередь, аэрокосмической технике. Однако их недостатком является низкая жаростойкость в окислительной атмосфере. Для повышения жаростойкости изделий на основе графита в настоящее время используют силицирование и боросилицирование. Изделия из боросилицированного графита работоспособны ограниченное время лишь при температуре до 1200°C.

Электрохимическим синтезом из солевого расплава NaCl-KCl-NaF-K₂HfF₆-K₂NbF₇ получены Hf-Nb покрытия $\alpha+\beta$ -состава, толщиной 20-40 мкм на изделиях из боросилицированного графита. Установлено, что ниобий в сплаве стабилизирует низкотемпературную моноклинную модификацию HfO₂, образующуюся при окислении. Вследствие этого температура эксплуатации изделий из графита с Hf-Nb жаростойкими покрытиями может быть повышена до 2100-2200°C.

Приведены результаты высокотемпературного электрохимического синтеза боридов гафния, циркония, ниобия, тантала в расплавах, которые также являются перспективными материалами для защиты от высокотемпературного окисления изделий из графита.

Защитные покрытия от газовой коррозии на молибдене

Разработаны методы синтеза в солевых расплавах Mo-Si-B покрытий для защиты от окисления микроструктурированных реакторов изготовленных из молибдена. Показано, что при борировании предварительно синтезированного соединения MoSi_2 в зависимости от условий синтеза наблюдалось образование нескольких боридных фаз, причём жаростойкость композиций $\text{Mo}_x\text{B}_y\text{-MoSi}_2/\text{Mo}$ возрастала в ряду $\text{MoB}_4 > \text{Mo}_2\text{B}_5 > \text{MoB}_2 > \text{MoB}$. Были найдены оптимальные режимы борирования, приводящие к формированию фазы MoB_4 в матрице покрытия MoSi_2 .

Исследование композиционных материалов MoB_4 (12-15 мас. %)- MoSi_2/Mo с покрытиями толщиной 5-7 мкм, полученных при катодной плотности тока 5 мА/см^2 и температуре 800°C показало, что не наблюдается «чумного» окисления испытываемых изделий в воздушно-водяной смеси (2.3 мас.% H_2O) при температуре 500°C в течение 700 часов, а убыль массы композиции составляет $6.5 \cdot 10^{-4} \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$.

ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Кузнецов С.А.¹, Дубровский А.Р.^{1,2}, Ребров Е.В.², Схоутен Я.С.²

*¹Институт химии, Кольского научного центра РАН
184209 Апатиты, Мурманская область, Россия,
e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru*

*²Лаборатория Химических Реакторов,
Технологический Университет Эйндховена
5600 Эйндховен, Нидерланды*

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа получается водород, который содержит 10-12 % объемных CO . Реакция паровой конверсии (РПК) монооксида углерода используется для то-

го, чтобы удалить монооксид углерода из богатого по водороду газа, поскольку СО является ядом для анода топливного элемента. Высокотемпературная РПК обычно проводится на феррохроме ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$) в качестве катализатора, при температуре 300-450°C, что позволяет снизить содержание СО до 2 % объемных и получить дополнительные количества водорода. Затем этот продукт подвергается низкотемпературной РПК с использованием катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 160-250°C, что снижает концентрацию СО до 0.1 % объемного. Однако низкотемпературный катализатор занимает примерно 70% объема всей каталитической системы топливного процессора, к тому же он является пиррофорным из-за окисления Cu и поэтому потенциально опасен. Строгий контроль температуры необходим для проведения низкотемпературной РПК, что делает $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор не практичным.

Разработаны методы электрохимического синтеза каталитических систем нового класса $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ для топливного процессора в комбинации с топливным элементом, размещенных непосредственно на борту транспортного средства. Показано, что данная композиция для реакции вода-газ имеет каталитическую активность, по крайней мере, на порядок выше, чем объемная фаза карбида молибдена и значительно выше промышленного катализатора. Предлагаемая каталитическая система компактна, не деградирует в течение многих циклов в отличие от известных катализаторов. Образование метана на катализаторе $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ не наблюдается в рабочем интервале температур. Данная композиция может быть использована как для катализа высокотемпературной, так и низкотемпературной РПК в топливных процессорах.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА

*Ю.В. Лахоткин, В.Л. Гончаров, В.В. Душик, В.П. Кузьмин
Институт физической химии и электрохимии РАН
имени А.Н. Фрумкина*

В работе представлены основные принципы формирования наноструктурных слоев при помощи низкотемпературного (CVD) процесса синтеза твердых композиций на основе карбидов вольфрама из газовой фазы. Эта нанотехнологическая сборка по принципу «снизу-вверх» включает в себя различные структурные схемы, основанные на двух классах CVD покрытий. Первый класс – особотвердые карбиды $WC_{гекс}$, $WC_{(1-X)}$, W_2C , W_3C , $W_{12}C$ и их смеси с размером субзерен 2-20 нм. Разработанный метод позволяет целенаправленно синтезировать тот или иной карбид в зависимости от соотношения реагентов при температуре подложки 300-700 °С и давлении 1-10 кПа. Толщина карбидных слоев – 12-24 мкм, а микротвердость – 25-42 ГПа.

Второй класс содержит слои металлического вольфрама с карбидными включениями, что решает задачу существенного повышения трещиностойкости. Карбидные включения имеют размер 2-5 нм и обладают практически теоретической прочностью. Путем регулирования размера карбидных частиц и субзерен вольфрама можно изменять микротвердость в диапазоне 10-21 ГПа, толщину покрытия (до 100 мкм) и трещиностойкость. Другие варианты конструирования наноструктурных покрытий состоят из чередующихся слоев чистого вольфрама, твердых карбидов или нанокompозитных карбидовольфрамовых смесей с различными механическими характеристиками. Предложены различные схемы создания многослойных покрытий. Обсуждаются области применения разработанных износостойких - эрозионно - и коррозионно-стойких покрытий в современном машиностроении.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-08-00192.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Левашов Е.А., Петржик М.И., Тюрина М.Я.,

Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н.
Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»
119049, Москва, Ленинский проспект, 4, levashov@shs.misis.ru

Ключевым вопросом коммерциализации изделий наноиндустрии является создание нормативно-методического обеспечения единства измерений твердости, модуля упругости, упругого восстановления, адгезионной прочности, коэффициента трения, величины приведенного износа, предела выносливости и топографии поверхности. Рассмотрены возможности и ограничения современных методов и средств измерений механических и трибологических свойств наноструктурированных (нс) – поверхностей: измерительное наноиндентирование; измерительное царапание; измерения в условиях скольжения и изнашивания. Представлен созданный метрологический комплекс, включающий в себя следующие средства измерений: нанотвердомеры (наноинденторы); адгезиметр (скретч-тестер); машину трения (трибометр); атомно-силовой микроскоп; оптический и механический профилометры; импакт-тестер. Приведены результаты исследований трех типов нс – объектов: пленок и покрытий с размером кристаллитов менее 100 нм, пленок толщиной менее 100 нм, многослойных покрытий с толщиной слоя 10-100 нм, измерения свойств которых проводили в соответствии с разработанными методиками измерений. Изучена однородность, воспроизводимость и временная стабильность механических свойств нс-пленок и покрытий. Создан и зарегистрирован государственный стандартный образец модуля упругости наноматериала с размером кристаллитов менее 100 нм.

Рассмотрены основы создания функциональных многокомпонентных наноструктурных покрытий. Получены нс-покрытия, которые по совокупности механических, трибологических и химических свойств превосходят известные аналоги. Наряду с высокой твердостью 30-45 ГПа, повышенной износостойкостью и относительно низким коэффициентом трения (до 0,17), они обладают термической стабильностью при нагреве до 1200° С в вакууме

и высокой стойкостью к высокотемпературному окислению на воздухе. Отмечена незначительная глубина окисления 200-500 нм при температуре 1000 С, обусловленная формированием барьерных слоёв на основе оксидов хрома и алюминия. Приведены примеры практического применения нс – пленок и покрытий.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ MN-CO ШПИНЕЛИ ДЛЯ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ТОТЭ

*Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, В.В. Синицын, Е.В. Коровкин,
С.И. Бредихин.*

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Россия*

В настоящее время ферритные нержавеющие стали широко используются в качестве материалов для изготовления токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в области умеренных (750-850°C) температур. Выбор ферритных нержавеющих сталей обусловлен их высокой коррозионной стойкостью в области рабочих температур ТОТЭ, совпадением величины коэффициента теплового расширения (КТР) сталей и других компонент ТОТЭ, низкой ценой и высокой технологичностью при изготовлении изделий. В то же время, в окислительной атмосфере катодной камеры на поверхности ферритных нержавеющих сталей происходит образование плохо проводящих оксидов Cr_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , приводящее к увеличению контактного сопротивления «токовый коллектор – катод» и ухудшающее характеристики ТОТЭ.

В настоящей работе модифицированный метод электростатического спрей-пиролиза применен для нанесения защитных покрытий на основе Mn-Co шпинели на детали токовых коллекторов из ферритной нержавеющей стали Crofer22APU (Thyssen Krupp) [1]. Изучено влияние температуры подложки на микроструктуру покрытий и проведены длительные ресурсные ис-

пытания электрохимических характеристик защитных покрытий, находящихся под длительной токовой нагрузкой при температуре 850°C. Проведены исследования электросопротивления переходов «ферритная сталь – катодный материал», а также сравнительные термогравиметрические (ТГ) исследования токовых коллекторов с защитными покрытиями и без покрытий. В работе проведены подробные рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования фаз и структур, возникающих в приповерхностных областях ферритных нержавеющей сталей в результате длительных высокотемпературных токовых и термогравиметрических испытаний.

1. Бредихин С.И., Жохов А.А., Фролова Е.А., Ледуховская Н.В., Курицына И.Е., Сеницын В.В., Коровкин Е.В., «Защитные покрытия на основе Mn-Co шпинели для токовых коллекторов ТОТЭ» Электрохимия, 45, №5, 555-561, (2009)

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ – НОВЫЙ МЕТОД ЗАЩИТЫ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, Г.В.Струков, Д.В.Матвеев,
С.И. Бредихин.*

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Россия*

Одной из важных нерешенных проблем препятствующей широкому использованию твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является проблема создания токовых коллекторов, обладающих малой величиной удельного поверхностного сопротивления ($ASR < 20 \text{ mOhm/cm}^2$) в течение длительного времени (более 10000 часов) работы в окислительной атмосфере при температуре 750-850°C и при постоянной токовой нагрузке около 0.5 A/cm^2 . Хорошо известно, что в окислительной атмосфере катодной камеры на поверхности ферритных нержавеющей сталей происходит образование плохо

проводящих окислов Cr_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , приводящее к увеличению контактного сопротивления «токовый коллектор – катод» и ухудшающее характеристики ТОТЭ.

В настоящей работе нами предложен и реализован новый метод создания в приповерхностных областях токовых коллекторов областей диффузионной пористости, играющих роль барьерных слоев, препятствующих диффузии Cr к поверхности нержавеющей стали и, как следствие, существенно уменьшающих образование резистивных слоев Cr_2O_3 на поверхности ферритных нержавеющих сталей. Для создания приповерхностных барьерных слоев на поверхность образцов, изготовленных из ферритной нержавеющей стали Crofer 22APU, наносились многослойные металлические покрытия на основе Ni. Показано, что последующий отжиг образцов с покрытиями в вакууме приводит к диффузии Ni из защитного металлического покрытия в сталь Crofer 22 APU, а Fe и Cr диффундируют из стали в покрытие. При этом вблизи границы покрытие – сталь возникают микропоры. Изучена микроструктура пор и начаты исследования механизма и условий формирования диффузионной пористости. Было показано, что создаваемые микропоры играют роль барьерного слоя, блокирующего диффузию Cr к поверхности исследуемой структуры, и, как следствие, препятствующего образованию резистивного окисного слоя Cr_2O_3 на поверхности образца.

В работе проведены подробные рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования фаз и структур, возникающих в приповерхностных областях ферритных нержавеющих сталей в результате длительных высокотемпературных токовых испытаний.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ ЧЕРЕЗ ОЦЕНИВАНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Лукьянов Г.Н.

*Санкт-Петербургский государственный университет
информационных технологий, механики и оптики*

Измерение комплекса физических свойств различных материалов – от металлов до диэлектриков, имеет давние традиции, хорошо проработанные методы и приборы их реализующие. К ним можно отнести тепло- и электрофизические свойства, для которых имеются выпускаемые промышленностью приборы. Например, это приборы для измерения комплекса теплофизических свойств в диапазоне температур от -100°C до $+400^{\circ}\text{C}$ ИТ-с-400, ИТ-□-400.

Промышленность выпускает приборы, которые могут измерять сопротивления в диапазоне от $1\cdot 10^{-9}$ Ом до $1\cdot 10^{18}$ Ом – от проводников до диэлектриков (Keithley Instruments, Inc.).

Таким образом, с помощью выпускаемых промышленностью приборов можно измерять комплекс тепло- и электрофизических свойств практически любых материалов.

Развитие нанотехнологий потребовало дополнительных характеристик, таких например, как геометрические свойства поверхности. Эти свойства могут быть определены по ее изображению, по результатам оптической, растровой электронной или атомно-силовой микроскопии. В частности, геометрические свойства могут быть описаны через показатель Херста и фрактальную размерность, определенные по изображению.

Изучение комплекса геометрических и физических свойств дает более полную информацию об объекте и позволяет получить взаимосвязь между его геометрической структурой и физическими свойствами.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ХРОМАТА С МЕТАЛЛАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЗРЫВНОГО НАГРУЖЕНИЯ

*В. И. Лысак, С. В. Кузьмин, А. В. Крохалев, В.О. Харламов
Волгоградский государственный технический университет
тел.: (8442)23-02-68, e-mail: lysak@vstu.ru*

Для получения практически беспористых композиционных покрытий "карбид хрома - металлическая связка" наиболее перспективным является так называемый взрывной способ, основанный на том, что слой порошка, расположенный на покрываемой поверхности или на некотором расстоянии от нее, подвергают воздействию ударной волны, в результате которого порошок прессуется и приваривается к покрываемой поверхности.

Исследование покрытий, полученных взрывной обработкой смесей порошков карбида хрома Cr_3C_2 с Cu, Ni и Ti в широком диапазоне параметров нагружения (в соответствии с проведенными расчетами температура разогрева порошка в ударных волнах изменялась в опытах от 200 до 1000 °C, а максимальное давление ударно-волнового сжатия - от 4 до 16 ГПа), показало, что порошковые смеси с Ti уплотняются существенно лучше, чем смеси с Cu или Ni, а твердость полученных из них покрытий достигает 1100 HV без использования спекания. При этом на плавный рост твердости при увеличении температуры разогрева порошка в процессе обработки при 500-600 °C накладывается скачек, свидетельствующий о формировании прочного соединения между составляющими исходной порошковой смеси.

Установленная нижняя температурная граница области режимов сварки частиц порошка друг с другом на стадии уплотнения находится в хорошем соответствии с известными положениями сварки давлением, согласно которым для образования прочного соединения в твердой фазе необходимо обеспечить возможность пластической деформации обоих свариваемых компонентов, что в нашем случае может быть достигнуто лишь после разогрева карбидной составляющей смеси до $(0,35-0,4)T_{\text{пл}}$.

ФРАКТАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, КАК НОСИТЕЛИ ИНФОРМАЦИИ

Марголин В.И.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ"*

Проанализированы эффекты дальнего действия и трансляции информации о структуре, топографии и морфологии подложек и воздействия электромагнитных полей на процессы зарождения и синтеза наноразмерных пленок различных материалов. Рассмотрены процессы передачи информации через буферные слои полупроводников, диэлектриков и металлов [1,2], воздействия электромагнитных полей лазерного излучения на процессы синтеза наноразмерных пленок и интерференционных картин, генерируемых дифракционными решетками сложной формы [2]. Проведен анализ возможности использования обсуждаемых эффектов для генерации на подложке упорядоченных самоорганизованных структур одновременно, что соответствует принципам групповой технологии в нанoeлектронике [3].

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с процессами самоорганизации в нанотехнологии и технологии наноразмерных пленок. Оцениваются перспективы применения для синтеза наноразмерных пленок дифракционных решеток типа "жалюзи", выполненных по алгоритмам "золотого сечения" и "металлических сечений" [4]. Проанализированы полученные экспериментальные данные по синтезу наноразмерных пленок меди и титана под воздействием различных факторов, инициирующих информационное воздействие на технологический процесс. Оценивается фрактальная размерность синтезированных пленок и возможная корреляция с фрактальными свойствами инициирующих воздействий.

1. Серов И.Н., Марголин В.И., Жабрев В.А., Тупик В.А., Фантиков В.С. Эффекты дальнего действия в микро- и наноразмерных структурах // Инженерная физика. – 2005. - № 1. – С. 51 – 67.
2. V.A. Zhabrev, V.I. Margolin Some Questions in Fractal Nanotechnology // Inorganic Materials, 2008, Vol. 44, No 13, pp 65-82. © Pleiades Publishing, Ltd, 2008

3. Жабрев В.А., Марголин В.И., Чуппина С.В., Аммон Л.Ю. Роль наночастиц в химии наноразмерного состояния // Все материалы. Энциклопедический справочник.- 2009.- № 12.- С. 11-19.

4. Короленко П.В., Грушина Н.В. Золотое сечение и самоподобные структуры в оптике. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2010.- 136 с.

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ЗОЛЕЙ LA-CO-O ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Мостовая У.Л., Яровая О.В., Киенская К.И., Гаврилова Н.Н.,
Назаров В.В.*

*Российский Химико-Технологический Университет
имени Д.И. Менделеева*

Перовскиты на основе LaCoO_3 проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота, что позволяет их рассматривать в качестве альтернативы металлам платиновой группы при производстве автомобильных каталитических конверторов. Одним из преимуществ перовскитов на основе LaCoO_3 является их высокая термическая стабильность, что, при достаточной каталитической активности, позволило бы обеспечить более эффективную работу конвертора и увеличить его срок эксплуатации из-за меньшей чувствительности к перегреву. Для практического использования подобных соединений необходимо разработать методику нанесения перовскитов или их предшественников на макропористую керамическую подложку, которая является основой конвертора. Одним из перспективных методов формирования нанесенных слоев на ровной поверхности является золь-гель метод, который заключается в синтезе агрегативно устойчивого золя (дисперсии наночастиц), создании композиции на его основе, нанесении тонкого слоя на поверхность носителя, его сушке и термообработке. В настоящей работе были найдены методики синтеза агрегативно устойчивых золь-гелей кислородсодержащих соединений лантана и кобальта. Установ-

лено, что при смешении этих золь в мольном соотношении $\text{La} : \text{Co} = 1 : 1$ не наблюдается потери агрегативной устойчивости системы. Сушкой смешанного золя были получены ксерогели, которые после термообработки при 900°C подвергались рентгенофазовому анализу. Показано, что они представляют собой LaCoO_3 с незначительными примесями оксидов La_2O_3 и Co_3O_4 . В настоящее время проводится оптимизация состава композиции, пригодной для нанесения, и выбор условий проведения последующих стадий золь-гель процесса получения катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (№ П273).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУРАХ В ДИАПАЗОНЕ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

*И.Б. Вендик, О.Г. Вендик, Н.Ю. Медведева, М.А. Одит,
М.Ф. Ситникова*

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»
e-mail: sitnimf@gmail.com*

Деградация органо-неорганических структур проявляется в изменении их диэлектрических свойств. Предлагается методика измерения диэлектрической проницаемости материалов на сверхвысоких частотах (СВЧ), основанная на зависимости резонансной частоты объемного СВЧ резонатора от электрических параметров встроенных в резонатор образцов исследуемых материалов. Такая методика позволяет исследовать разные по форме и размерам структуры без нанесения дополнительных измерительных электродов, требующего дополнительного нагрева, и тем самым не исказить результаты проводимых измерений.

Исследовались различные органо-неорганические структуры, содержащие полимерные компаунды с наполнителем из диоксида кремния, сфор-

мированные на металлической подложке. Структуры подвергались термоциклированию и выдерживались во влажной атмосфере (86 % влажности) при комнатной температуре в течение 14 дней. Измерения образцов проводились до и после различных воздействий. Исследуемые образцы встраивались в разрыв центрального проводника коаксиального резонатора, затем измерялась частота нагруженного резонатора с помощью цифрового анализатора цепей 37269 D фирмы Anritsu, и по уходу резонансной частоты рассчитывались емкость и соответствующая величина диэлектрической проницаемости исследуемого образца. Измерения показали существенные различия в откликах образцов, подвергшихся внешнему воздействию. Метод может быть использован для количественной оценки степени деградации сложных композиционных структур.

Работа выполнялась в рамках проекта “Nanointerface”, 7-ой рамочной программы Европейской Комиссии (NMP-2007-214371).

МИКРО- И НАНОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ, ОБРАБОТАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ СВЕТОВЫМИ ПОТОКАМИ

Палатников М.Н.¹, Щербина О.Б.¹, Фролов А.А.²

*¹Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья КНЦ РАН
184209 Мурманская обл., г. Апатиты, Россия.*

²Институт проблем материаловедения им. И.И. Францевича, Украина

Простые и сложные тугоплавкие оксиды, обладающие низким тепловым расширением, составляют основу для разработки высокостойких керамических материалов и изделий, способных противостоять без разрушения резким циклическим перепадам температуры. В настоящей работе проведено исследование влияния обработки концентрированными световыми потоками (КСП) на образование микро- и наноструктур, тепловое расширение и упругие свойства керамического пентаоксида ниобия.

Было установлено, что образцы керамического пентаоксида ниобия, подвергнутые воздействию КСП в оптической печи обладают областью отрицательного или близкого к нулевому теплового расширения благодаря образованию микро- и наноструктур фрактального типа. Обработка КСП происходит в условиях высокотемпературного, скоростного нагрева объекта при больших (до сотен градусов на миллиметр) градиентах температур по толщине поверхностного слоя. Градиенты температур в плоскостях параллельных поверхности имеют в 2 – 5 раз меньшую величину. В связи с этим при обработке КСП создаются весьма неравновесные условия, что позволяет базировать описание результатов на способности исследуемой системы к самоорганизации, так как для этого существует необходимая предпосылка в виде потока энергии, поступающего из внешнего источника и диссипируемого ею. Таким образом, при обработке КСП в пентаоксиде ниобия происходит образование сложных микро- и наноструктур («микро- и нанотрещин») фрактального типа в области масштабов $\sim 30 \text{ nm} - 50 \text{ }\mu\text{m}$. Тип и размерность таких микро- и наноструктур существеннейшим образом определяют физические характеристики твердотельных материалов. Так, в тугоплавком пентаоксиде ниобия, обработанном КСП, образовавшиеся микро- и наноструктуры («микро- и нанотрешины») демпфируют тепловое расширение.

С помощью зондового микроскопа-нанотвердомера «НАНОСКАН» контактным методом были исследованы упругие свойства керамического Nb_2O_5 , обработанного КСП. Показано, что величина модуля Юнга для керамического Nb_2O_5 с увеличением интенсивности концентрированного светового потока (КСП) воздействующего на образец, увеличивается.

ОСАЖДЕНИЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Панов В.С.

ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «Московский институт стали и сплавов»

Нитрид кремния – один из высокотемпературных материалов, к которым проявляется большой интерес в силу весьма ценных химических, физических и механических свойств.

В работе изучен процесс газофазного нанесения покрытий из нитрида кремния по реакции аммонолиза тетрахлорида кремния в проточной камере при температурах $800 \div 1200$ °С, в соотношении $\text{SiCl}_4 : \text{NH}_3 - 8:1 - 1:16$, разрежение $0,1 - 0,4$ кПа, суммарном расходе газовой смеси $100 - 400$ л/ч. Скорость осаждения покрытия оценивали по изменению веса образцов.

Исследовали тип массопереноса, кинетику процесса, скорость доставки реагентов к поверхности осаждения, что позволило установить порядок и макрокинетический закон реакции. Скорость образования нитрида кремния была максимальной при стехиометрическом соотношении $\text{SiCl}_4 : \text{NH}_3 = 3:4$.

Структура получаемого осадка зависит от состава газовой фазы. На поверхности подложки вследствие адсорбции концентрация реагирующих частиц выше, чем в объеме газовой фазы, поэтому реакция образования нитрида кремния происходила именно на подложке.

Скорость осаждения при $800 - 1200$ °С не изменяется с повышением давления в камере от $0,1$ до 4 кПа, когда порядок по NH_3 равен нулю и он сильно адсорбируется поверхностью.

Структуру полученных покрытий изучали рентгенографическим и методом инфракрасной спектроскопии, которые свидетельствовали об аморфности нитрида кремния при всех изученных условиях.

Проведенные исследования показали, что осаждением из газовой фазы нитрида кремния можно получать износостойкие покрытия на ряде материалов, при этом износостойкость детали возрастает в среднем в $2 - 4$ раза.

МЕХАНИЗМ УВЕЛИЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПРИ ВВЕДЕНИИ НАНОУГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

*Н.Н. Рожкова, С.С. Рожков
Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru*

Активность шунгитового углерода (ШУ) связана с особенностями его структурной организации на наноуровне и с графеновыми фрагментами – основными структурными элементами ШУ. При термообработке ШУ в присутствии паров воды наблюдаются два конкурирующих процесса: увеличение пористости (размер пор ~ 20-50 нм) и формирование непроницаемой углеродной пленки (толщина ~ 30 нм). Когда пористая структура ШУ сформирована (высушенная устойчивая водная дисперсия наночастиц ШУ), основным процессом является образование двумерной пленки, что подтверждает просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция [1].

Углеродные наполнители широко используются при создании композиционных материалов для узлов, работающих при повышенных температурах и в агрессивных средах, например, композиции на основе фенолформальдегидного связующего, наполненного короткими углеродными волокнами. Введение шунгитового наполнителя через водную дисперсию в такие композиции [2] приводит к увеличению термостойкости и, как следствие, эффективности эксплуатации изделий из композиций при сохранении физико-механических характеристик в условиях перегретого пара, ударных нагрузок и трения при контакте с металлическим корпусом. Такой эффект достигается, главным образом, за счет образования непроницаемой двумерной углеродной пленки из наночастиц ШУ.

Работа поддержана грантом SI-Visby-00996/2008 и ОНЗ РАН-5.

1. N.N.Rozhkova, L.E.Gorlenko, G.I.Yemel'yanova, A.Jankowska, M.V. Korobov, V.V.Lunin, E. Osawa. Pure & Appl. Chem.(2009) 81. N 11.2093-2105

2. А.с.1210441, МКИЗ С08L61/10, С08 К3/04, 1984

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛО - КЕРАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА СТАЛЯХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

*Рычков Б.А., Коцуг Е.Е., Чужко Р.К., Климов А.Д., Титова Т.К.
Институт физической химии и электрохимии РАН
Москва, Ленинский проспект 31, (495) 330-11-47*

В докладе рассмотрены особенности формирования тугоплавких цирконий (титан) – оксид - нитридных функциональных структур на конструктивных сплавах в плазме реакционных газов. Методами вакуумного электродугового и магнетронного напыления с периодическим введением реакционных газов получены металл - керамические композитные тонкослойные структуры на сталях, алюминии и алюминиевых сплавах, выдерживающие без нарушения адгезии деформирование под большими углами. Приведены результаты структурно - морфологических исследований тонкослойных структур с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа и данные по коррозионной стойкости в растворах солей, содержащих хлор - ионы. Обсуждены перспективы применения плазмохимических методов для модифицирования поверхности конструктивных материалов и армирующих углеродных элементов за счет создания композитных и многослойных структур.

ЗАЩИТНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Саркисов П.Д., Попович Н.В., Орлова Л.А., Ананьева Ю.Е.
РХТУ имени Д.И. Менделеева,
кафедра химической технологии стекла и сплавов,
г. Москва, т. 8(495)496-92-93, e-mail: glassrctu@mail.ru*

Композиты состава C/SiC, SiC/SiC отличаются высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью, малой массой, что позволяет ис-

пользовать их в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов. Существенным недостатком таких материалов при условиях эксплуатации в среде кислорода является окисление углерода уже при температурах выше 400°C. Возможным способом решения этой проблемы является разработка высокотемпературных защитных покрытий.

В последнее время возрастает интерес к новым энергосберегающим технологиям, к числу которых относится золь-гель технология. Этот перспективный метод получения высокотемпературных материалов, основанный на процессах гидролиза элементоорганических прекурсоров, позволяет регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза.

Цель настоящей работы – разработка технологии золь-гель синтеза материалов на основе составов иттрий-алюмосиликатной системы, которые могут быть использованы в качестве термозащитных покрытий композитов типа C/SiC, SiC/SiC.

На основе анализа технической и патентной литературы сформулированы требования к материалам: высокая температура плавления, устойчивость к окислительной и влажной атмосфере, низкая теплопроводность и значения ТКЛР, близкие к ТКЛР карбида кремния. В качестве объектов исследования выбраны составы в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Интерес к данной системе обусловлен тем, что основные кристаллические фазы: оксиортосиликат иттрия, пиросиликат иттрия и муллит – имеют высокие температуры плавления, а ТКЛР может меняться в широких пределах в зависимости от полиморфной модификации и соотношения фаз. В качестве основных методов исследования использовали ДТА, ДСК, РФА, атомно-силовую, оптическую и электронную микроскопию, dilatометрический метод определения ТКЛР.

Отработана методика получения многослойных покрытий и температурно-временной режим их термообработки. В зависимости от условий получения толщина покрытий варьировалась в пределах 2 -50 мкм. Проведена

сравнительная оценка потери массы образцов SiC с покрытиями после высокотемпературной термообработки вплоть до 1600°C.

ДИФФУЗИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ БОРИДНЫХ ФАЗ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

*Свиридов С.И., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

Вопросы кинетики и механизма диффузионных процессов на границе раздела фаз, сопровождаемых одновременным протеканием гетерогенных химических реакций, до сих пор остаются наименее изученными как по наличию экспериментального материала, так и по уровню теоретического осмысления. Целью настоящей работы являлось исследование процесса диффузионного формирования, состава и структуры боридных фаз на поверхности железа. Исследование проводилось на образцах железа армко. В качестве насыщающих смесей использовались расплавы тетрабората натрия, содержащие добавки карбидов бора и кремния следующего состава (вес.%): $70\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 30\text{B}_4\text{C}$, $70\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 30\text{SiC}$.

Химико-термическая обработка проводилась в воздушной атмосфере при температуре 1000 °C. Продолжительность изотермической выдержки составляла 0.5-18 часов. Определение размеров и структуры диффузионной зоны проводилось на отшлифованных и отполированных торцевых поверхностях образцов на металлографическом микроскопе МИМ-9. Химический состав определялся с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора САМЕВАХ. Установление зависимости фазового состава на различных расстояниях от поверхности осуществлялось методом последовательного сошлифовывания и съемки рентгенограмм на дифрактометре ДРОН УМ 1 с использованием CuK_α излучения. Измерение микротвердости (H_v) фаз по Виккерсу проводилось на приборе ПМТ-3.

Таким образом, в рамках проделанной работы исследована кинетика взаимодействия железа с расплавом тетрабората натрия, содержащего добавки неорганических восстановителей. Установлено, что химико-термическая обработка образцов железа в расплаве $70\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+30\text{B}_4\text{C}$ при 1000°C в течение 3 часов приводит к росту боридных фаз с ярко выраженной игольчатой структурой и формированию покрытий, состоящему из двух фаз. Поверхностный слой образован фазой FeB. Состав слоя, расположенного ниже – Fe_2B . Значения констант скорости роста при 1000°C составляет 1.9 ± 0.8 мкм/с^{0.5} для Fe_2B и 0.9 ± 0.3 мкм/с^{0.5} для FeB. При обработке в расплаве с карбидом кремния при 1000°C в течение 3 часов формируется однофазное покрытие состава Fe_2B .

ГЕРМЕТИЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ВОЛОКОННЫХ СВЕТОВОДОВ

*С.Л.Семенов
Научный центр волоконной оптики РАН
119333 г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
SLS@fo.gpi.ru*

Эффект статической усталости световодов в присутствии воды является главным фактором, снижающим механическую надежность волоконных световодов, поэтому одним из направлений развития технологии волоконных световодов явилась разработка различных видов герметизирующих покрытий, исключающих доступ влаги из атмосферы к поверхности стекла. Так как полимерные покрытия обладают относительно высокой влагопроницаемостью, в качестве герметичных покрытий использовались либо металлы, либо неорганические соединения типа SiON, SiC, TiC, а также пироуглерод.

К настоящему времени, только два метода нанесения и, соответственно, типа покрытия оказались перспективными для целей волоконной оптики: метод нанесения металлических покрытий из расплава (намораживание рас-

плавленного металла на световод) и нанесение пироуглерода за счет термического разложения углеводородов на горячей поверхности световода.

В докладе представлены результаты разработки процессов нанесения и исследования получаемых свойств для обоих типов покрытия, выполненных в НЦВО РАН. Обсуждаются преимущества и недостатки каждого из покрытий и границы их применимости не только для повышения механической надежности световодов, но и для защиты в неблагоприятных условиях окружающей среды (высокие температуры, ионизирующее излучение, присутствие водорода в атмосфере).

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВЫХ БОРОСИЛИКАТОВ $(K,Na)BSi_3O_8$ ИЗ СЕМЕЙСТВА ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

*Смирнова Д.А.¹, Бубнова Р.С.¹, Кржижановская М.Г.²,
Филатов С.К.², Уголков¹ В.Л.*

¹Институт химии силикатов РАН

²Санкт-Петербургский государственный университет

Благодаря широкому спектру коэффициентов теплового расширения, устойчивости к термошоку, химической стойкости боросиликаты применяются для изготовления различных типов покрытий. В связи с этим, активно ведется поиск новых фаз в боросиликатных системах, изучаются их строение, физические и химические свойства.

Здесь представлены результаты исследования новых боросиликатов $(K,Na)BSi_3O_8$, полученных гидротермальным синтезом: новые фазы относятся к семейству полевых шпатов, изучены замещения $K-Na$, их термическое расширение и твердофазное разложение с образованием боролейцита $KBSi_2O_6$.

Симметрию и параметры решетки определяли рентгедифракционным методом (дифрактомете Stoe Stadi P). Термическое поведение исследовали *in situ* методами терморентгенографии (Stoe Stadi P, высокотемпературная приставка), ДСК и термогравиметрии (NETZSCH STA 429) и отжига и закалки от 700 °С.

Кристаллическое строение. По данным порошковой рентгенографии новые фазы принадлежат к семейству полевых шпатов, моноклинная сингония, пр. гр. $C2/m$.

Термическое поведение. Термическое расширение обеих фаз по результатам терморентгенографии резко анизотропно. Главные значения тензора термического расширения (20–600 °С) близки между собой; они равны для KBSi_3O_8 : $\alpha_{11} = 20 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{22} = \alpha_b = 2 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, угол $(c, \alpha_{33}) = \mu = 9^\circ$ (по часовой стрелке); для твердого раствора $(\text{K}, \text{Na})\text{BSi}_3\text{O}_8$: $\alpha_{11} = 16 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 4 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\mu = 6^\circ$.

Выше 600 °С по данным терморентгенографии появляются пики боролейцита KBSi_2O_6 , т. е. фаза полевошпатовой стехиометрии разлагается в твердом состоянии с образованием стабильного боролейцита; данные отжига и закалки подтвердили это разложение. На кривых ДСК присутствуют эндотермические эффекты при 912 и 941 °С для KBSi_3O_8 и $(\text{K}, \text{Na})\text{BSi}_3\text{O}_8$, соответственно; они могут быть отнесены к этому разложению. Эффекты при более высокой температуре относятся к плавлению боролейцита и предшествующему ему твердофазному разложению с выделением газовой фазы; последнее подтверждается потерями массы на кривых термогравиметрии обеих фаз; эти процессы изучены нами ранее [Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб: Наука. 2008; и ссылки внутри].

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-03-00732).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ MoSi₂-WSi₂-АЛЮМОСИЛИКАТ

*Д.Д. Титов, Ю.Ф. Каргин, Н.А. Попова
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова
(ИМЕТ РАН)
Россия, 119991 г. Москва Ленинский пр. 49, mitytitov@gmail.com*

В настоящее время современные разработки постоянно выдвигают все более жесткие требования к материалам, стимулируя их совершенствование, что обусловлено необходимостью поднять на новый уровень характеристики изготавливаемых изделий и оборудования. Значительные усилия в науке и технике направлены на поиск и изучение материалов, способных работать в условиях окислительных сред и высоких температур, а так же новых способов получения или комбинации уже известных методов спекания силицидов.

Сегодня на основе дисилицида молибдена изготавливают нагревательные элементы для высокотемпературных печей. Ресурс данных нагревательных элементов невелик при их термоциклировании. Так же невозможно использовать их при температуре ниже 1000°C, так как MoSi₂ устойчив к окислителям только благодаря покрывающей его глазури SiO₂. Однако КТР SiO₂ и MoSi₂ сильно различаются (соответственно $0,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), в следствие этого различия защитное покрытие разрушается при термоциклировании.

MoSi₂ и WSi₂ обладают схожими кристаллографическими характеристиками и физико-химическими свойствами [1]. Хотя MoSi₂ превосходит WSi₂ по многим техническим параметрам, но WSi₂ более тугоплавко и способен увеличить прочность керамики [2]. Это позволит повысить жаростойкость и жаропрочность системы (Mo,W)Si₂.

Введение оксидной добавки Al₂O₃-MgO-SiO₂ предотвращает окисление на низких температурах и позволяет увеличить срок службы нагревательных элементов данного типа при термоциклировании, так как защитное оксидное покрытие распределено не только по поверхности, а также за счет жидкофаз-

ного спекания оксидная фаза распределяется по границам зерен $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$. При этом КТР фазы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) выше КТР SiO_2 .

В работе приведены результаты исследований в системе $\text{MoSi}_2 - \text{WSi}_2$. Характер взаимодействия при высоких температурах был исследован на высокотемпературном dilatометре фирмы Netzsch вплоть до температуры 1800°C . В матрицу MoSi_2 вводились добавки каолина и кордиерита, для повышения стойкости к окислению. В качестве второго компонента совместно с алюмосиликатом вводился WSi_2 в различных соотношениях. Была проведена серия спеканий в вакуумной печи и горячем прессе в среде Ar . Полученные образцы были исследованы на РФА, РЭМ, для каждого было определено удельное сопротивление и прочность на изгиб.

Исследования показали, что введение только WSi_2 в количестве 30 и 50 мас.% приводит к увеличению предела прочности на изгиб. В свою очередь добавление каолина в количестве 3 мас.% позволяет предотвратить низкотемпературное окисление. Использование комбинированной добавки кордиерит + дисилицид вольфрама позволяет довести предел прочности на изгиб керамической матрицы MoSi_2 до 250 МПа и остановить низкотемпературное окисление.

1 Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды, М.: Металлургия, 1979

2 Houan Zhang, Ping Chen, Jianhui Yan, Siwen Tang. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 22 (2004). 271–275

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 И CeO_2 КАК РЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ

*Тихонов П. А., Арсентьев М. Ю., Калинина М. В.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт–Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

В последние годы большой практический интерес представляют материалы на основе оксидов циркония, редкоземельных элементов, находящих применение в электронике и микроэлектронике (диэлектрики, транзисторы, элементы памяти, микропроцессоры и т. д.). Известно, что материалы на основе диоксидов циркония и церия могут представлять интерес в качестве резистивных сенсоров для контроля парциального давления кислорода в газовых средах для конструкций энергетики, металлургии, экологии.

Однако, электрофизические свойства пленок на основе диоксида циркония с добавками оксидов редкоземельных элементов, в настоящее время изучены недостаточно.

Целью данной работы является синтез оксидных пленок в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ методом электронно-лучевого испарения и исследование их морфологии, физико-химических и сенсорных свойств.

Оксидные пленки получали методом электронно-лучевого испарения в вакууме (использовали подложку из иттрий - алюминиевого граната).

В работе были использованы следующие методы исследования: атомно-силовая микроскопия, измерение электропроводности, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

По данным ИК - спектроскопии установлено, что в состав полученных пленок входит тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония и низкокристаллизованный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

С помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) получена количественная информация о морфологии оксидных наноразмерных пленок.

Полученные результаты влияния измерительной атмосферы на величину удельной электропроводности пленок оксида церия и твердых растворов, содержащих оксид церия, позволяют предложить эти пленки для использования их в качестве резистивных сенсорных чипов для определения парциального давления кислорода в газовых средах с низким значением p_{O_2} .

ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ АСМ-ИЗМЕРЕНИЯХ И ПУТИ ИХ УСТРАНЕНИЯ

*Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Белугина Н.В., Сорокина К.Л.
Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН
alla@ns.crys.ras.ru*

При регистрации топографических характеристик рельефа поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на точность результатов оказывают влияние конструктивные особенности прибора, параметры выбранного режима записи изображения и особенности взаимодействия между зондом и исследуемым объектом. Соответственно возникающие артефакты – искажения изображений – можно разделить по источнику происхождения на три группы: инструментальные, артефакты режима и артефакты состояния. Первая группа зависит от характеристик пьезоэлектрического сканера (нелинейность, гистерезис, крип, старение, термический дрейф) и зонда (форма, степень износа, загрязнение). Микроскоп необходимо регулярно калибровать с помощью тестовых структур. В качестве эталонных образцов мы предлагаем использовать (1) ступенчатые поверхности монокристалла лейкосапфира с высотой моноатомной ступеньки 0.22 нм и (2) атомарно-гладкие поверхности естественного скола кристалла триглицинсульфата с характерными округлыми элементами нанорельефа высотой/глубиной 0.63 нм. Для устранения артефактов режима разработано 5 методик выполнения измерений, зарегистрированных в ранге рекомендаций метрологического института, в которых сформулированы принципы выбора режимов микроскопа для различных задач и описаны характерные артефакты при ошибке пользователя. Наконец, для борьбы с артефактами состояния нами совместно с ИЦПЯФ Росатома разработаны и реализованы проекты чистых климатических боксов для АСМ «TRACKPORE ROOM-02» и «TRACKPORE ROOM-05». Боксы состоят из тамбура и чистой зоны, где размещены микроскопы, и выполняют функцию обеспечения и поддержания постоянных чистоты (классы 8 ИСО(100000) и 5

ИСО(100), соответственно), температуры (в диапазоне 25 ± 5 С с точностью 0.05 С) и влажности (в пределах 30-70% с точностью 1%). Воздух в рабочей зоне очищается рециркуляционным способом, блок управления вынесен за пределы зоны. Предусмотрена защита от внешних вибраций и шумов за счет локального виброзащитного фундамента под боксом и специального стола для микроскопа. Разработана технологическая процедура снятия статического электрического заряда, препятствующего исследованию диэлектрических поверхностей. В итоге удалось существенно повысить достоверность результатов измерений в воздушной среде, обеспечить воспроизводимые условия эксперимента и устранить влияние случайных факторов, что продемонстрировано на конкретных примерах исследований объектов различной природы.

РОЛЬ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР В ФОРМИРОВАНИИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Тупик¹ В.А., Жабрев² В.А.

*¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет "ЛЭТИ"*

e-mail: vatupik@eltech.ru

*²Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
e-mail: zhabrev@isc.nw.ru*

В последнее время значительное внимание уделяется проблемам, связанным с получением и исследованием металлических наноразмерных пленок, имеющих собственную структуру, а не повторяющих структуру подложки, на которую они нанесены. Особый интерес представляют металлические пленки с фрактальной структурой, свойства которых имеют свои особенности. Приводятся основные представления о фракталах, фрактальных структурах и технологиях их получения. Приводятся типы фрактальных размерностей, особенности и методики построения математических фракталов. Даны формулы

для расчета фрактальных размерностей. Описываются различные методы создания неравновесных условий для получения фрактальных структур. Показана роль удаления системы от равновесного состояния для инициации процессов самоорганизации при синтезе пленок.

Описана технологии синтеза металлических наноразмерных пленок различными способами, которые приводят к формированию фрактальной структуры пленки и инициации процессов самоорганизации. Отмечается перспективность метода магнетронного распыления для синтеза пленок с фрактальной структурой.

Рассмотрена перспектива возможности директивного управления структурой пленки, что позволило бы получать на подложке структуры, выросшие в соответствии с принципами самоорганизации и реализовать на подложке систему из упорядоченно расположенных образований одного типа или набор систем из образований различных типов, что явилось бы значительным шагом к воплощению идеи выращивания на подложке одновременно в одном технологическом цикле требуемой структуры, т.е. реализации принципов групповой обработки на наноразмерном уровне.

Показано, что для инициации процессов самоорганизации необходимым условием является получение пленок в условиях, удаленных от равновесного состояния, для чего на поверхности подложки необходимо создать такие неравновесные условия и рассмотрены методы реализации этого подхода. Рассмотрены различные методы, позволяющие получать наноразмерные пленки с фрактальной размерностью от $D=2,26$ и $D=2,35$ до $D=2,65$ и $D=2,7$ в зависимости от способа получения. Обсуждаются характеристики получаемых пленок, включая электрофизические свойства, оптические свойства, адгезионные и механические. Рассмотрены процессы дальнейшей эволюции полученных экспериментальных образцов наноразмерных пленок.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭВОЛЮЦИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ С ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Тупик В.А., Фантиков В.С.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический уни-
верситет "ЛЭТИ"*

e-mail: vatupik@eltech.ru

Фрактальные структуры синтезируют в условиях, далеких от равновесного состояния, поэтому перспективным методом получения тонких фрактальных пленок является метод магнетронного ионного распыления, использующий высокую энергию плазмы тлеющего газового разряда. Рассмотрен технологический процесс по созданию неравновесных условий в процессе получения пленочных структур, где в роли инициатора процесса самоорганизации выступает интерференционное поле, генерируемое различными способами. В качестве модельных использовались пленки меди, позволяющие потом переходить к высокотемпературным покрытиям. Описано исследование зависимости удельного сопротивления наноразмерных пленок меди от температуры. Объектом исследования стали образцы наноразмерных пленок с фрактальной структуры и без неё. Измерения электропроводности образцов проводились двухзондовым методом. Установлено, что чем сложнее внутренняя фрактальная структура пленки (больше значение фрактальной размерности), тем сильнее отклоняется ход температурной зависимости относительного удельного сопротивления $\rho(T)/\rho(\theta)$ пленки от значений для контрольного образца (гладкая пленка). Соответственно, в тонких пленках меди с фрактальной структурой наблюдается дополнительное сопротивление, обусловленное проявлением размерных эффектов в условиях, когда длина свободного пробега электронов сопоставима с характерными размерами структуры, т.е. с размерами типичного кластера.

Микрофотографии одних и тех же локальных участков пленки, полученные методами растровой электронной микроскопии и атомно-силовой

микроскопии до и после нагрева, показали, что в пленке действительно происходят эволюционные процессы изменения ее сложной структуры, которые и определяют эффект памяти, обнаруженный экспериментально. После нагрева заметно изменение структуры и увеличения значения фрактальной размерности. Пленка эволюционирует, появляются новые образования в виде куполов, пентаграмм. Эти образования не исчезают вместе со снятием теплового воздействия. В результате теплового воздействия меняется структура, и изменяются геометрические параметры пленки. Это вместе с изменением удельного сопротивления и приводит к нелинейному росту сопротивления и наличию эффекта памяти.

Обнаруженные эффекты могут в дальнейшем, при переходе от модельных пленок к высокотемпературным, быть использованы для создания одноразовых датчиков температуры на основе тугоплавких материалов.

РЕАКЦИОННОСВЯЗАННОЕ ПОКРЫТИЕ НА КОНСТРУКЦИОННУЮ СТАЛЬ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ПЕРЕГРЕТЫХ ФЕРРОСПЛАВНЫХ И ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

*Удалов Ю.П.¹, Лавров Б.А.¹, Гуськова Н.В.¹, Позняк И.В.²,
Печенков А.Ю.²*

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

*²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
udalov@lti-gti.ru*

В агрегатах, работающих при очень высокой температуре (дуговых электрических печах, ловушке расплава ядерного реактора) детали из конструкционной стали должны длительно контактировать с металлическими и оксидными расплавами с температурой более 1500 °С, содержащими химически активные компоненты (Zr, Cr, Ti и др.). Кроме того, эти же детали могут контактировать с оксидными расплавами, содержащими восстановительные

компоненты и перегретыми выше 2000 °С. Обычно защита металлических конструктивных элементов обеспечивается созданием естественного гарнисажа за счёт интенсивного охлаждения водой или другими теплоносителями. Контакт с расплавами в случае недостаточного теплоотвода за счёт внешнего охлаждения приводит к образованию легкоплавких эвтектик и потере механической устойчивости при сравнительно низких температурах.

В данной работе предлагается защитное покрытие на основе композиции оксидов железа, алюминия и циркония в сочетании с легкоплавким компонентом (метафосфатом натрия). Композиция готовится в виде порошка и наносится в виде суспензии в водном растворе поливинилового спирта на защищаемую поверхность. После сушки на воздухе покрытие готово к эксплуатации.

При контакте с расплавами, содержащими элементы-восстановители (Zr, Cr, Ti и др.) происходит окислительно-восстановительная реакция между этими элементами, оксидом железа и метафосфатом натрия с образованием тугоплавких оксидов. Элементы, образовавшиеся в результате восстановления (Fe, P), экстрагируются металлическим расплавом. В результате внешний слой покрытия повышает свою огнеупорность и плотность за счёт вновь образовавшихся оксидов циркония, хрома, титана и т.п. Внутренние слои покрытия за счёт эвтектики на основе метафосфата натрия сохраняют хорошую адгезию к конструкционной стали и достаточную пластичность для снятия термомеханических напряжений.

Исследован фазовый и элементный состав новообразований, теплопроводность покрытия в условиях погружения в расплав нержавеющей стали с температурой 1600 °С и оксидного расплава с температурой 2000 °С. Показано, что покрытие повышает эффективную теплопроводность границы расплав-сталь по сравнению с естественным гарнисажом с 2,0 до 3,5 Вт/м*К. Это обстоятельство увеличивает работоспособность защищаемой стальной детали при охлаждении наружной поверхности теплоносителем.

ЭКСТРАКЦИОННО - ПИРОЛИТИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК

*Холькин А.И., Патрушева Т.Н., Снежко Н.Ю., Полюшкевич А.В.
Сибирский федеральный университет Красноярск
Институт общей и неорганической химии РАН Москва
pat55@mail.ru*

Технологии изготовления оксидных пленочных материалов, такие как электронно-лучевое напыление, газовый транспорт, лазерное испарение связаны с использованием вакуума и высокотемпературного отжига. Менее затратными и удобными являются растворные методы, создающие более мягкие условия синтеза и включающие процессы самоорганизации при формировании мелкозернистой структуры. Кроме того, получаемые в таких условиях наноструктуры, не только могут стать ключевыми компонентами аппаратуры для информационных технологий нового типа, но и на их основе формируются материалы с новыми электрическими, механическими и оптическими свойствами. Управляя размерами и формой наноструктур, таким материалам можно придавать совершенно новые функциональные характеристики, резко отличающиеся от характеристик обычных материалов.

Экстракционно-пиролитическим методом, обеспечивающим фазовую чистоту, однородность получаемых сложных материалов, а также покрытие больших и сложных поверхностей, получены тонкие наноструктурные оксидные пленки Zr-Y-O, Eu-Y-Bi-O, обладающие термозащитными и люминесцентными свойствами соответственно. Аналогичные материалы сформированы в виде включений в поры молекулярных сит и пористого алюминия.

ТЕРМОГИДРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

*Чистякова Т.С.¹, Васильев В.Г.¹, Владимирова Е.В.¹, Журавлев В.Д.¹
Носов А.П.²*

*¹Институт химии твердого тела УрО РАН
620041, Екатеринбург, Первомайская, 91.*

*²Институт физики металлов УрО РАН
620041, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18*

Наноразмерный оксид алюминия применяют для формирования теплоизолирующих покрытия и механического упрочнения нагруженных частей аппаратов, деталей машин и механизмов для повышения стойкости к тепловым и механическим воздействиям.

Нами разработан метод получения наноразмерных оксидов металлов термогидролизом их летучих солей, в частности, хлоридов. В результате нагревания хлоридов металлов в присутствии паров воды происходит гидролиз с образованием оксида металла и хлороводорода. Создана специальная установка, позволяющая проводить термогидролиз в разных условиях и следить за глубиной протекания реакции. Применяется установка с замкнутым циклом, чтобы избежать попадания следовых количеств хлороводорода в атмосферу, что очень важно при переходе на промышленные объемы производства.

Методом термогидролиза хлорида алюминия получен нанодисперсный порошок оксида алюминия. Показано, что время и температура термогидролиза значительно влияет на морфологию продукта. Для подбора оптимальных условий синтеза проведены реакции термогидролиза при разных температурах в интервале 300 - 800°C. Показано, что при температуре термогидролиза 600°C образуется оксид алюминия с наибольшей удельной поверхностью (100 см²/г) и размером частиц около 20 нм.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОНАГРЕВОСТОЙКИХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАРЕНИЯ

Чуппина С.В.

Для формирования органосиликатных (ОС) покрытий (Пк) используют ОС композиции (ОСК) – суспензии тонкодисперсных слоистых гидросиликатов, пигментов в растворах кремнийорганических (КО) олигомеров, содержащих различные целевые модификаторы. ОСК – пример гибридного органико-неорганического композита, синтез которого происходит при совместной механохимической обработке компонентов в шаровых барабанных мельницах. Понимание физико-химического содержания этапа получения ОСК чрезвычайно важно для выявления общих закономерностей формирования и старения ОСПк.

Межфазные взаимодействия и поверхностные явления играют огромную роль в ОСК, они проявляются на стадии изготовления ОСК, на стадии формирования и отверждения ОСПк и, наконец, в ходе эксплуатации.

К числу основных направлений межфазных взаимодействий при нагревании ОСПк в интервале 300–1200 °С относятся: конкурирующие реакции деструкции и структурирования полиорганосилоксанов (ПОС), дегидроксизация слоистых гидросиликатов, образование аморфного реакционноспособного кремнезема, возникновение цепи метастабильных, а потому активных состояний, формирование новых высокотемпературных устойчивых кристаллических фаз. В процессе термостарения Пк происходит уменьшение содержания аморфной фазы, выполняющей роль связки – пленкообразователя, в материале Пк происходят твердофазные процессы и структурные изменения. Именно химическое взаимодействие между компонентами системы «ПОС – силикат – оксид» в широком интервале температур позволяет подвергать ОСПк длительной эксплуатации при температурах значительно более высоких температур их формирования.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ ДЛЯ ДЕЗАКТИВИРУЕМЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

С.В. Чуппина, А.В. Клепикова, О.В. Круглова
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, tchoup@rambler.ru

Сложность пигментирования дезактивируемых органосиликатных покрытий (Пк) определяется необходимостью придания им стабильных противокоррозионных свойств и сохранения низкоэнергетического характера их поверхности, а также требованиями эргономики [1].

Пигмент, синтезированный при соотношении исходных реагентов 1:1.25 (табл. 1), термообрабатывали при 300, 400°C и вводили в композицию. Для Пк горячего отверждения определяли энергетические характеристики поверхности, электроизоляционные, защитные свойства и теплостойкость.

Таблица 1

Влияние соотношения исходных реагентов на выход
продуктов реакции

Соотно- шение исходных реагентов	рН растворов			Цвет осадка после т/о 40°C после т/о 100°C	Масса осадков после т/о при 40°C, г т/о при 100°C
	Рас- твор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 0.05 М	Исход- ный рас- твор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Фильт- рат		
1:0.75	2.83	10.05	4.23	<u>Серо-сиреневый</u> <u>серо-зеленый</u> (сер.) зеленый	<u>3.5161</u> 2.7016
1:1	2.80	10.18	4.50	<u>Серо-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u>	<u>6.6250</u> 3.3267

				(зел.) светло-зеленый	
1:1.25	2.91	10.23	7.08	<u>Зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>7.8041</u> 3.6596
1:1.5	2.81	10.25	7.55	<u>Светло-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>6.1010</u> 3.4741
1:1.75	2.81	10.36	7.72	<u>Светло-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>5.2057</u> 3.3010
1:2	2.80	10.42	7.81	<u>Светло-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>4.9845</u> 3.0236

1.Чуппина С.В., Круглова О.В. Синтез двойных пирофосфатов натрия-хрома для пигментирования органосиликатных покрытий // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 715–724.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

В.Я.Шкловер

*000 «Системы для микроскопии и анализа»
119333, Москва, Ленинский проспект, д.59. стр.2,
тел.+7495 9334317, e-mail: microscop@microscop.ru*

Тенденция развития современного аналитического приборостроения состоит в создании средств визуализации информации о трехмерной морфологии, структуре и иных параметрах нанообъекта и их изменении во времени в результате физического, химического или биологического воздействия.

Целью настоящего доклада является рассмотрение возможностей электронно- и ионно- лучевых методов для трехмерной характеристики микро и нанообъектов как в статических высоковакуумных условиях, так и в услови-

ях меняющейся окружающей среды (температуры, давления, химического состава окружающего газа или жидкости).

В докладе будут рассмотрены следующие темы:

- краткий обзор современного состояния анализа нанобъектов;
- просвечивающая и растровая электронная микроскопия как средство визуализаций с пико- и нанометровым разрешением;
- системы со сфокусированным ионным пучком как средство анализа, моделирования и препарирования твердых, пластичных (в том числе биологических) объектов;
- трехмерная томография микрообъектов;
- проведение электро-физических измерений;
- наблюдение и моделирование химических процессов, в том числе и с нанометровым разрешением, результаты визуализации химических процессов физическими методами;
- методы элементного, фазового и структурного анализа (рентгеновская спектроскопия, методы дифракции и спектроскопии потерь энергии электронов);
- специальные методы анализа поверхности (оже-спектроскопия и фотоэлектронная, рентгеновская и масс-спектроскопия) - последние достижения.

В заключении предполагается рассмотреть современный электронный микроскоп как, продукт, созданный методами нанотехнологий.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ ТРЕНИИ В ПАРЕ МОДИФИЦИРОВАННАЯ ФУЛЛЕРЕНАМИ ОКИДОКЕРАМИКА - СТАЛЬ 65Г

Шпилевский Э.М.¹, Филатов С.А.¹, Комаров А.И.², Комарова В.И.²

*¹Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси e-
shpilevsky@rambler.ru*

²Объединенный Институт машиностроения НАН Беларуси

Цель настоящей работы: выявление структурных изменений на поверхности трения оксидокерамических покрытий, содержащих фуллерены, и обладающих, как показано ранее [1], улучшенными триботехническими характеристиками.

Оксидокерамическое покрытие формировали на сплаве Д16 на установке микроплазменного оксидирования. Модификацию покрытия осуществляли путем пропитки керамической матрицы насыщенным раствором C_{60} в толуоле. Структуру тонких слоев поверхности трения исследовали на СЭМ типа SUPRA 55 фирмы «Carl Zeiss». Элементный состав определяли методом МРСА с использованием энергодисперсионной приставки InCa 350 Cambridge Instrument GB.

Электронномикроскопические исследования обнаружили формирование тонкого слоя на поверхности трения керамического покрытия, состоящего в основном из углерода. Появление таких слоев совпадает с резким снижением коэффициента трения (с 0,13 до 0,08 при пути трения $L=300$ м) [1]. Процесс трения модифицированной фуллеренами керамики сопровождается образованием блочной структуры с микротрещинами по границам блоков. Увеличение концентрации фуллеренов способствует уменьшению протяженности и ширины микротрещин.

1. Комаров А.И., Комарова В.И., Шпилевский Э.М., Ковалева С.А. Влияние концентрации включенных в керамику фуллеренов на ее триботехнические свойства // Наночастицы в конденсированных средах: сб. научных статей.- Минск: Изд. центр БГУ, 2008. С. 30-36.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

12-00 18-00. Стендовая сессия № 1

1. Шалимов Ю.Н., Шведов Е.В., Сапина И.А. (Воронежский государственный технический университет). Влияние поверхностной температуры на условия электрокристаллизации гальванопокрытий.
2. Саликова А.П., Баньковская И.Б. (ИХС РАН). Жаростойкость покрытий на основе композиции $ZrB_2 - Si_3N_4$.
3. Гуцев Д. М. (Институт механики металлополимерных систем им В.А. Белого). Трение тонких Ni-P покрытий на медной подложке.
4. Герасимов И.Н., Акимов В.В. (Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН). Влияние химического состава и структуры минеральных подложек на образование наноразмерных неорганических покрытий.

5. Тихонов П. А., Арсентьев М. Ю., Калинина М. В. (ИХС РАН). Наноразмерные оксидные пленки на основе ZrO_2 и CeO_2 как резистивные газочувствительные сенсоры.
6. Ерузин А.А., Гавриленко И.Б. (ОАО «РТК», С.Петербург), Сычёв М.М. (С.Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Осаждение прозрачных токопроводных плёнок оксида цинка (ZnO), полученных методом реактивного распыления мишени.
7. Васильева И.А., Баньковская И.Б. (ИХС РАН). Реакционносформированные покрытия на основе композиции $Si - ZrB_2 - V$.
8. Растегаев П.В., Тихонов П.А., Калинина М.В. (ИХС РАН). Формирование и исследование морфологии тонких слоев редкоземельных оксидов и зарядовых свойств МДП структур на их основе.
9. Левашов Е.А., Еремеева Ж.В., Кудряшов А.Е., Стрелец А.В., Слуковская К.Н. (МИСиС) Структура, состав и свойства электроискровых модифицированных слоев сформированных на порошковых горячештампованных сталях
10. Д.В. Коловертнов (ИХС РАН) Химические реакции при формировании покрытий в системе $ZrB_2 -$ кремнийсодержащее соединение
11. Васильева И.А., Баньковская И.Б. (ИХС РАН) Реакционносформированные покрытия на основе композиции $Si - ZrB_2 - V$
12. Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, Г.В. Струков, Д.В. Матвеев. С.И. Бредихин. (Институт физики твердого тела РАН). Модификация поверхности нержавеющей сталей – новый метод защиты токовых коллекторов твердооксидных топливных элементов.
13. Барышников В.Г.¹, Афанасьев В.П.², Ефименко Л.П.¹, Конанчук Е.А.¹ (ИХС РАН, СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Синтез порошков титаната висмута, легированного иттрием, для создания функциональных сегнетоэлектрических покрытий
14. Сазонова М.В., Ефименко Л.П. ИХС РАН) Жаростойкие покрытия на углеродные материалы

15. Михайличенко¹ Т.В., Калинина¹ Л.А., Ушакова¹ Ю.Н., Юрлов¹ И.С., Клындюк² А.И. (Вятский гос.университет, Белорусский ГТУ) Электрохимический метод нанесения тонкослойных серосодержащих покрытий

12-00 18-00. Стендовая сессия № 2

1. Патрушева Т.Н., Полюшкевич А.В., Снежко Н.Ю. (Сибирский федеральный университет), Шелованова Г.Н., Енютина Т.А., чл.-корр. РАН Холькин А.И. (ИОНХ РАН). Формирование тонких защитных покрытий для пористых сред.

2. Снежко Н.Ю., Патрушева Т.Н. (Сибирский федеральный университет), Енютина Т.А., Холькин А.И. (Институт общей и неорганической химии РАН). Защитные пленки на основе оксидов, полученные экстракционно – пиролитическим методом.

3. Чуппина С.В., Синельников Е.В. (ИХС РАН). Зависимости «состав – свойство» для полимерных смесей – пленкообразователей органосиликатных покрытий.

4. Михайлиди М.М., Чуппина С.В., Зарубицкая Я.А. (ИХС РАН). Применение аэросилов в температуроустойчивых органосиликатных покрытиях.

5. Михайлова М.А., Кузнецова Л.А. (ИХС РАН). Оптические покрытия на основе продуктов гидролиза кремнезёма.

6. Муравьёва Ю.Ю., Кузнецова Л.А. (ИХС РАН). Функциональные наноструктурированные покрытия и композиты в системе $ZrO_2 - TiO_2 - PbO$.

7. Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, чл.-корр. РАН Николаев А.И. (ИХТРЭМС КНЦ РАН) Электрохимический метод нанесения титанооксидного нанопокрyтия на частицы слюды

8 Смирнова И.В., Шилова О.А., Лапшин А.Е., Магдысюк О.В. (ИХС РАН), Плотников В. В. Шаповалов В.И., Шутова Н. С. (ЛЭТИ). Дополнительная термообработка стекла, модифицированного пленкой диоксида титана.

9. Фахрнасова Д.Р., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В., Назаров В.В. (РХТУ). Получение каталитически активных мембран на основе MoO_3 золь-гель методом.

10. ак. Иевлев В.М.¹, Канныкин С.В.¹, Кущев С.Б.², Синельников А.А.¹, Белоногов Е.К.² (¹Воронежский ГУ, ²Воронежский ГТУ) Синтез оксидов тугоплавких металлов, активируемый импульсной фотонной обработкой излучением ксеноновых ламп.
11. ак. В.М. Иевлев¹, чл.-корр.РАН Баринов С.М.², Костюченко А.В.¹, Белоногов Е.К.³ (¹Воронежский ГУ, ²ИМЕТ РАН, ³Воронежский ГТУ) Синтез, структура и механические свойства пленок гидроксиапатита
12. Гладун В.Д.¹, Акатьева Л.В.², чл.-корр. РАН Холькин А.И.³(¹ЕТИ МГТУ «Станкин», ИОНХ РАН) Силикатные покрытия на основе синтетического волластонита
13. Аммон^{1,2} Л.Ю., Тупик² В.А., Чуппина¹ С.В. (ИХС РАН, СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)) Моделирование процессов синтеза тонкопленочных структур
14. А.А. Молодых¹, В.В. Каминский¹, А.И. Микеничев², С.В. Чуппина³ (ФТИ РАН, НПО ЦКТИ им. И.И. Ползунова, ИХС РАН) Исследование метрологических характеристик полупроводниковых тензорезисторов с применением в качестве связующего органосиликатных материалов
15. Вохидов А.С., Добровольский Л.О. Эпиламирование в общей концепции температуро-устойчивых функциональных покрытий

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР

Аммон^{1,2} Л.Ю., Тупик² В.А., Чуппина¹ С.В.

¹Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"

e-mail: luds-a@yandex.ru

Развитие нанотехнологии и переход к созданию новых материалов на основе наноразмерных структур вызывает необходимость совершенствования методов математического и компьютерного моделирования процессов зарождения и роста наночастиц и наноразмерных пленок.

В начальной стадии химической реакции при образовании самых первых частиц нового соединения проходят процессы агрегации (процесс накопления нового вещества).

На начальном этапе компьютерного моделирования рассматривается процесс агрегации случайным блужданием, без учета химической природы блуждающей частицы. Хаотическая диффузия частиц (броуновское движение) соответствует модели ограниченной диффузией агрегации (ОДА).

Вторым приближением в моделировании процессов агрегации будет придание затравочной точке функции выбора химического взаимодействия. Пусть затравочная частица представляет собой молекулу ортокремниевой кислоты $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, к которой присоединяется кремнекислородный тетраэдр, одна из связей которого заполнена, например $[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^- \text{H}^+$ или $[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^- \text{Na}^+$. Тогда число вариантов структур резко сокращается до 4.

Развитие данной работы предполагается по следующим направлениям:

1. Переход от двумерного моделирования (моделирующего процессы синтеза

нанопленок на подложке) к трехмерному моделированию (моделирующего процессы синтеза трехмерных наночастиц).

2. Разработка методик, позволяющих применять для моделирования реальные данные по структуре, химическим связям, строению атомов и молекул.

3. Разработка алгоритмов и программного обеспечения для моделирования синтеза нанопленок и наночастиц по методу молекулярной динамики.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

*Ананченко Б.А., Кошурникова Е.В., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н.,
Безденежных Л.А.*

*ГОУ ВПО Вятский государственный университет
г. Киров, Россия*

E-mail: lab230@rambler.ru

Для получения тонкослойных серосодержащих покрытий электрохимическим методом необходимы твердые электролиты с проводимостью по ионам серы.

Дефектные фазы на основе титтербиата кальция интересны как потенциальные сульфидпроводящие твердые электролиты. Синтезированные методом высокотемпературного сульфидирования из наноразмерных порошков оксидных прекурсоров, образцы со сверхстехиометрическим содержанием Yb_2S_3 в CaYb_2S_4 однофазны и кристаллизуются в ромбической структуре типа Yb_3S_4 .

Изучение транспортных свойств проводили кондуктометрическими методами: двухэлектродным на частоте 100 кГц и методом импедансной спектроскопии, методом ЭДС, а также методом потенциостатической хроноамперометрии при условии, что эффективная глубина диффузии мала по сравнению с длиной исследуемого образца.

Был определен температурный интервал преимущественно ионного переноса: 540- 670 К. Рассчитаны значения объемного и межзеренного сопротивления, причем удельное сопротивление границ зерен примерно на порядок выше, чем объемное сопротивление зерен. С увеличением температуры величины как объемного, так и межзеренного сопротивления уменьшаются.

Определены эффективные коэффициенты диффузии серы и коэффициенты самодиффузии с привлечением данных кондуктометрии и метода ЭДС в интервале температур от 573-613 К. Эффективные коэффициенты диффузии меняются в пределах 10^{-12} - 10^{-15} $\text{см}^2/\text{с}$, а коэффициенты самодиффузии от 10^{-5} до 10^{-7} в зависимости от состава. Коэффициенты самодиффузии значительно выше эффективных коэффициентов диффузии, что характеризует исследуемый ТЭ как кристаллический материал с невысокой концентрацией дефектов.

Зависимость электропроводности и коэффициентов диффузии от состава системы вблизи стехиометрического CaYb_2S_4 симбатны и хорошо описываются с позиции вакансионного механизма дефектообразования. Макси-

мальные значения транспортных свойств наблюдаются в фазе с избытком 4-6 мол.% Yb_2S_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК № П982

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТИТАНАТА ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Барышников В.Г.¹, Афанасьев В.П.², Ефименко Л.П.¹, Конанчук Е.А.¹

¹Институт химии силикатов РАН

efimenko@isc1.nw.ru;

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

VPAfanasjev@mail.ru

Разработка новых технологичных методов получения сегнетоэлектрических материалов, которые при относительно низкой температуре ($\leq 1000^\circ\text{C}$) обеспечат возможность управления дисперсностью, представляет как научный, так и практический интерес. К таким методам можно отнести отработанный в данной работе метод синтеза высокодисперсных порошков титанатов в расплавах солей.

Титанат висмута $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ проявляет высокие сегнетоэлектрические свойства и может быть применен для производства памяти с произвольным доступом, сохраняющей информацию при отключении питания (FRAM).

В данной работе получены порошки составов $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $x=0,05-0,2$; изготовлены керамические образцы, исследованы их сегнетоэлектрические свойства. Синтез проведен в интервале температур $600-900^\circ\text{C}$, время 0,25–2 ч, степень разбавления 0–10. Показано, что зависимость выхода продукта реакции от температуры и степени разбавления имеет немонотонный характер. Наблюдается максимум выхода продукта при температуре 750°C и степени разбавления, равной 7.

Установлено, что иттрий оказывает более сильное влияние на сегнето-электрические свойства титаната висмута, чем лантан [1, 2], и, следовательно, требуются меньшие концентрации редкоземельного допанта.

Работа поддержана проектом №2.1.2/2696 АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» Федерального агентства по образованию РФ.

1. Патент на изобретение RU 2356838 от 25.05.2007. Оpubл. 27.05.2009
2. Патент на изобретение RU 2374207 от 25.05.2007. Оpubл. 27.11.2009

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТА СТРОНЦИЯ $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$

Бубнова Р.С.¹, Белоусова О.Л.¹, Кржижановская М.Г.², Филатов С.К.²

¹ – *Институт химии силикатов РАН*

² – *Санкт-Петербургский государственный университет*

Боросиликатные материалы широко применяются в качестве покрытий для керамики, металлов, различных композиционных и стеклокерамических изделий. Известно, что стеклообразующие составы в системе $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с содержанием оксида стронция менее 50 мол. % подходят для этих целей. Составы с содержанием SrO более 50 мол. % менее изучены: в [1] при триангуляции системы обнаружено тройное соединение $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, в [2] обнаружена узкая область стеклообразования в этой части системы, интервал 60–70 мол. % SrO .

Здесь представлены результаты синтеза и исследования новых твердых растворов на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$: определены симметрия и параметры кристаллической решетки твердых растворов, изучены условия их образования, пределы и характер изоморфной смесимости, их термическое поведение.

Для изучения термического поведения и фазообразования материалов на основе боросиликатов в области с большим содержанием оксида стронция (более 60 мол. %) были синтезированы пять составов в разрезе $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5-$

$\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, включая крайние точки. Образцы были получены как твердофазовым методом при температурах 900 °С (72, 120 ч) и 1000 °С (24 ч), так и кристаллизацией из расплава при 1200 °С. Фазовый состав образцов и определение симметрии параметров твердых растворов изучали на дифрактометре Stoe Stadi P, излучение $\text{CuK}\alpha$.

Кристаллическая структура тройного соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ решена нами в ромбической сингонии [3]. Согласно РФА в изученном разрезе при 900 °С твердые растворы на основе тройного соединения практически не образуются. При 1000 °С состав 63.3 мол. % SrO не содержит примесных фаз и представляет собой ромбический твердый раствор на основе $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$. Закристаллизованные расплавы всех трех промежуточных составов являются твердыми растворами, температуры их плавления понижаются в сторону ортобората стронция.

1. Baylor R., Jr., Brown J.J., Jr. J. Am. Ceram. Soc. 1976. V.59. N 1-2. P.21-23
2. Тюрнина Н.Г., Белоусова О.Л., Доманский А.И., Доронина Л.А., Уголков В.Л. Физика и химия стекла. 2010. Том 36, № 3 (в печати).
3. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Belousova O.L., Filatov S.K. J Solid State Chem. 2010 (подана в печать).

РЕАКЦИОННОСФОРМИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ $\text{SI} - \text{ZRB}_2 - \text{B}$

Васильева И.А., Баньковская И.Б.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского д.24, корп.2*

Графит, будучи перспективным высокотемпературным материалом, для работы в окислительных средах нуждается в защитных покрытиях.

Нами разрабатывается направление формирования композиционных защитных покрытий, не требующее использования сложного и дорогостоящего оборудования. Материал покрытия формируется на воздухе за счёт ре-

акционного синтеза стекломатрицы, капсулирующей исходные компоненты и тормозящей диффузию кислорода внутрь образца [1].

При исследовании кинетики, фазового состава, режима нагревания использованы термический, термогравиметрический и рентгенофазовый методы анализа.

Защитные покрытия на основе бор- и кремнийсодержащих соединений синтезированы в воздушной среде с использованием шликерно-обжигового метода. Температурно-временной интервал исследований составлял 1000-1300 °С, 30-360 мин.

Исследование кинетики окисления образцов графита с покрытиями оптимального состава показало отсутствие выгорания графита, как при 1000 °С, так и при 1300 °С в течение 6 часов. В процессе формирования происходит ряд параллельных и последовательных химических реакций, приводящих к образованию стеклообразующего расплава, капсулирующего как исходные вещества, так и продукты реакций.

1. Баньковская И.Б., Сёмов М.П., Лапшин А.Е., Костырева Т.Г. Нанотехнология капсулирования борида циркония при формировании жаростойких покрытий // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. С. 581 – 588.

Работа выполнена при поддержке гранта программы ОХНМ РАН, 2009-2010.

ЭПИЛАМИРОВАНИЕ В ОБЩЕЙ КОНЦЕПЦИИ ТЕМПЕРАТУРО-УСТОЙЧИВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Вохидов А.С., Добровольский Л.О.
ООО «АВТОСТАНКОПРОМ»,
www.epilat.ru, тел/факс: (812) 495-9856*

Эпиламы относятся к составам, изучаемым органической химией, а именно к составам (жидкостям), которые, будучи нанесенными на поверхность твердого тела, образуют на ней наноразмерную молекулярную многофункциональную пленку из определенным образом ориентированных молекул поверхностно - активных веществ (ПАВ), существенно изменяющих поверхностную энергию основы (подложки).

Эпиламы представляют собой составы на основе растворителей с добавлением фторПАВ. При нанесении на поверхность растворитель испаряется, а ПАВ формирует на ней мономолекулярную пленку, которая, в свою очередь, чрезвычайно сильно меняет энергетическое состояние поверхности. Хотя растворитель играет роль носителя ПАВ, его влияние на формирование пленки столь же велико, как и действие основного компонента – ПАВ, где большую роль играет размер, строение и ориентация молекул.

Эпиламы удовлетворяют многим требованиям: негорючи, коррозионно неагрессивны, несмываемы при многократных промывках, работают в диапазоне температур от -80°C до $+460^{\circ}\text{C}$, простая технология нанесения.

Характер покрытия в среднем согласуется с теоретическими представлениями о поверхностях Ленгмюра–Блоджетт. Высота «ворса» (частокол Ленгмюра) 1–3 нм, покрытие на участке равномерное, без видимых всплесков. Шероховатость поверхности плёночного покрытия: среднеквадратичная – 2 нм, среднеарифметическая – 1,6 нм.

В общей концепции температуро-устойчивых функциональных покрытий более значительное внимание должно уделяться не столько постановке новых экспериментов по изучению других сторон технологии и свойств плёнок, сколько расширению практики использования плёнок фторПАВ.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ MOO_3 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Фахрнасова Д.Р., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В., Назаров В.В.
Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
gavrilovann@yahoo.com*

Неорганические мембраны с селективными слоями на основе соединений, обладающих каталитическими свойствами, представляют значительный интерес в высокотемпературных процессах, например, в реакциях дегидрирования низших парафинов.

Одним из распространенных методов получения керамических мембран с тонкими селективными слоями является золь-гель метод. Характеристики полученных слоев зависят как от условий нанесения, так и от основных коллоидно-химических свойств используемого золя. Однако методы синтеза золь-гелей оксидов молибдена практически отсутствуют.

Данная работа посвящена получению мембран на основе MoO_3 золь-гель методом. Золи MoO_3 были получены методом конденсации и охарактеризованы с точки зрения размера, формы, фазового состава и заряда частиц. На основе золь-гелей была приготовлена композиция для нанесения на поверхность пористой подложки. Полученную композицию наносили методом погружения, затем сушили и подвергали термообработке. Режим термообработки был выбран на основе данных рентгенофазового и термического анализов. Морфология полученных слоев изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Нанесенные слои были испытаны в каталитической реакции дегидрирования пропана.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (Г.К. № П1001).

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОДЛОЖЕК НА ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

*Герасимов И.Н., Акимов В.В.
Институт геохимии СО РАН
Иркутск, e-mail: letum1@mail.ru*

Развитие способов получения неорганических покрытий из тонких металлических плёнок металлов и сплавов является одним из приоритетных сегодня направлений в физике и химии поверхности. В связи с этим, актуален вопрос о степени влияния на состав и структуру получаемых покрытий, не только газовой фазы, но и подложки, используемой в синтезе.

Магнетронное осаждение одинарных (Fe) и двойных (Fe+Cu) тонких металлических пленок Fe и Cu на полированную поверхность монокристаллов арсенопирита (FeAsS) и халькопирита (CuFeS₂) осуществлялось на установке ВУП-4 при вакууме 5×10^{-3} торр, в среде аргона. Толщина нанесенных пленок составляла: Fe – 80 нм, Cu – 20 нм. Средний размер частиц в пленках железа и меди составил ~15 нм. Полученные образцы отжигались в запаянных кварцевых ампулах при разных минеральных буферах (элементная сера, пирит-пирротин и кристаллы арсенопирита или халькопирита, активность серы менялась от 10^{-7} до 10^{-1} атм) при температуре 550°C в течение 48 часов. Методами РФЭС, Оже-спектроскопии, РСМА и численного моделирования вынужденных равновесий [1] установлено, что фазовый состав поверхностных тонких пленок, полученных в процессе сульфидизации металлических наноструктурированных металлических пленок Fe и Fe+Cu, слабо зависит от активности серы в системе и не соответствует диаграмме состояния макрофаз. Таким образом, показано доминирующее влияние состояния поверхности минеральных подложек на термическую стабилизацию наноразмерных поверхностных фаз.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №08-05-00636.

1. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997, 500с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ТИТАНООКСИДНОГО НАНОПОКРЫТИЯ НА ЧАСТИЦЫ СЛЮДЫ

Герасимова Л.Г., Маслова М.В, Николаев А.И.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН

г. Анатум. e-mail:gerfsimova@chemy.kolasc.net.ru

В связи с огромным практическим интересом отечественные и зарубежные исследователи проводят интенсивные исследования по нанесению нанопокровов диоксида титана на различные подложки. Этот прием исполь-

зуется и при получении пигментов с перламутровым эффектом, в которых подложкой служат супертонкие чешуйки слюды. Такие материалы обладают отличными декоративными и техническими свойствами. Оптический эффект, возникающий при преломлении света на границе раздела фаз (оболочка - подложка), выражается в различных цветовых оттенках – золотистый, серебристый, радужный. Цвет зависит от толщины оксидного нанопокрывтия (10-150 нм), от состояния поверхности носителя и от соотношения длины частицы к её толщине. Подготовка таких чешуек включает её расщепления, измельчение и классификацию по фракциям. Разработан безреагентный способ расщепления слюды, протекающий под действием электрического тока, «мокрое» измельчение расщепленных слюдяных частиц в жидкой среде под действием не сил испарения, а сил трения, благодаря чему достигается эффект диспергирования по плоскостям совершенной спайкости, что позволяет получить бездефектную чешуйку с высоким энергетическим зарядом. Следующей стадией является нанесение нанопокрывтия на чешуйки. Процесс осуществляется методом электродиализа растворов солей титана(IV) при низкой плотности тока на электродах - 0.12-15 А/см². Сформировавшееся на поверхности чешуйки гидроксидное покрытие закрепляется путём термической обработки, при которой происходит удаление воды и формирование кристаллической структуры оксотитановой оболочки. Описанный способ обеспечивает возможность вести процесс направленно, регулируя функциональные характеристики конечного продукта.

СИЛИКАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛЛАСТОНИТА

Гладун В.Д.¹, Акатьева Л.В.², Холькин А.И.³

¹ *ЕТИ МГТУ «Станкин» vgladun49@mail.ru*

² *ИОНХ РАН akatieva@mail.ru*

³ *ИОНХ РАН kholkin@igic.ras.ru*

В докладе приведён обзор опубликованных работ по применению синтетического волластонита в термоустойчивых функциональных покрытиях. Структура синтетического волластонита, его высокая температура плавления, низкие теплопроводность и ТКЛР (температурный коэффициент линейного расширения), а также небольшие различия в значениях ТКЛР волластонита и псевдоволластонита открывают широкие возможности по его использованию в производстве термостойких и термоизоляционных материалов.

В Чехии и Словакии в промышленных масштабах уже производят огнеупорные материалы «Калотермекс» на волластонитовой основе.

В Индии волластонит используют для получения теплоизоляционных материалов для защиты изделий различной геометрической формы. Материал не смачивается алюминиевыми сплавами, его стойкость в несколько раз превосходит стойкость используемых в этих целях асбестосодержащих материалов.

В Японии на основе синтетического волластонита создан термостойкий листовой материал, который можно применять для теплозащиты при температурах свыше 1000°C . Подобные теплоизоляционные материалы на волластонитовой основе запатентованы и в России.

На основе проведённого анализа сделан вывод о том, что синтетический волластонит находит широкое применение при создании высокотемпературных коррозионно-стойких покрытий металлов, бетонов, пенобетонов и других функциональных материалов.

В докладе также приведён обзор работ по синтезу волластонита из природного сырья и техногенных отходов.

ТРЕНИЕ ТОНКИХ NI-P ПОКРЫТИЙ НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Д.М. Гуцев, А.Я. Григорьев

*Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси
Беларусь, 246050 Гомель, ул. Кирова 32А, Gucevd@mail.ru*

Исследовались химические и гальванические Ni-P покрытия на медной подложке, толщиной $1\pm 0,2$ и $5\pm 0,5$ мм, содержанием фосфора 5, 8 и 15%. Задачей исследований являлась выбор метода нанесения, оптимизация состава и геометрических характеристик износостойких покрытий электрических контактов и узлов трения прецизионных механизмов.

Исследование морфологии показало, что все образцы имеют сходную топографическую структуру, образованную сферическими структурами роста покрытий. Установлено, что процесс роста структур начинается на геометрических неоднородностях подложки и приводит к формированию рельефа с шероховатостью приблизительно на 25% больше шероховатости подложки. Анализ поперечных срезов позволил выявить в области покрытий, прилежащих к подложке наличие пористого слоя толщиной 0,1-0,2 мм с субмикронным размером пор. Результаты микрорентгеноспектрального анализа гальванических покрытий, свидетельствуют о диффузии никеля и фосфора в подложку на глубину 10-15 мкм. Наиболее вероятной причиной этого является проникновение рабочих растворов в дефектный слой подложки при формировании покрытий.

Установлено, что твердость исследованных покрытий с увеличением содержания фосфора уменьшается. Для осажденных покрытий микротвердость по Кнуппу на поперечных срезах, градиентно увеличивается от НК 50 = 0,66 ГПа для материала подложки, до 1,6 ГПа ее диффузной зоны и 14,8 ГПа материала покрытия.

Результаты триботехнических испытаний показали, что с увеличением концентрации фосфора с 8% до 15% коэффициент трения снижается с 0,20 до 0,14. Тонкие покрытия (1 мкм) характеризуются лучшими триботехническими свойствами по сравнению с аналогичными по составу, но более толстыми покрытиями (5 мкм). Анализ частиц износа и следов трения показал, что основной механизм изнашивания исследованной пары связан с абразивным действием неровностей Ni-P покрытий. Установлено, что существенную роль

в изнашивании играют деформационные процессы в контактной зоне. Более жесткие толстые покрытия обладают меньшей податливостью, что приводит к меньшей площади контакта с контртелом, росту локальных давлений и возрастанию абразивного действия покрытий.

Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации состава и толщины износостойких покрытий электрических контактов и деталей прецизионной техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БРФФИ №T08-211 и № 18918RG ECONET.

ОСАЖДЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ТОКОПРОВОДНЫХ ПЛЁНОК ОКСИДА ЦИНКА (ZNO), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНИ

Ерузин А.А.¹, Сычёв М.М.², Гавриленко И.Б.¹

¹ОАО «РТК», С.Петербург

*²С.Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)*

Получены прозрачные токопроводные пленки на основе ZnO большой площади на стеклянной к полимерной основе. Изучено влияние различных технологических параметров осаждения токопроводящих пленок на основе ZnO:Zn (парциальное давление кислорода, температураложки, легирующие добавки различного химического состава: фреоны, CCl₄, N₂, CO₂, CH₄) полученных методом реактивного распыления цинковой мишени на электропроводность и оптические характеристики полученных пленок. Изучено влияние температурной обработки на электропроводящие свойства полученных пленок, а также исследована их стабильность при длительной экспозиции в атмосферных условиях (более 2 лет). Найдена легирующая добавка, позволяющая фиксировать химический состав пленки ZnO_x:Zn в широком диапазоне соотношений кислорода к цинку, вплоть до стехиометрического ZnO, Представлены результаты исследования электрических, оптических и

морфологических свойств пленок ZnO, выполненных с помощью электронной, оптической и атомно-силовой микроскопии. Представлены результаты рентгеноструктурного анализа. Полученные пленки были использованы для изготовления электролюминесцентных экранов декоративной подсветки.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГИДРОКСИАПАТИТА

Иевлев В.М.¹, Баринов С.М.², Костюченко А.В.¹, Белоногов Е.К.³

¹Воронежский государственный университет

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

³Воронежский государственный технический университет

Исследованы структура, субструктура, элементный состав, морфология поверхности, твердость и адгезионная прочность пленок толщиной до 2,0 мкм, полученных методами высокочастотного магнетронного и ионно-лучевого распыления мишени гидроксиапатита (ГА).

Установлено влияние пространственной неоднородности плазмы ВЧ магнетронного разряда на фазовый состав, субструктуру и морфологию поверхности пленок. Определены режимы формирования компактных, однофазных нанокристаллических пленок [1]. Установлено, что элементный состав пленок близок к составу стехиометрического ГА; восстановление гидроксильной группы в структуре пленок происходит при контакте с атмосферой воздуха. Исследование методом ПЭМ высокого разрешения показало, что нанокристаллические пленки не содержат дислокации внутри зерен и на межзеренных границах. Высокая твердость нанокристаллических пленок (до 12 ГПа), соответствующая твердости микрокристаллов ГА [2], связывается с невозможностью реализации дислокационного механизма пластической деформации. Показана возможность увеличения адгезии пленок ГА на титане вследствие твердофазной реакции на межфазной границе, активируемой фотонной обработкой излучением ксеноновых ламп.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 09-08-12097-офи-м) и грантом Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ».

Патент RU № 2372101 C1 / Иевлев В.М., Белоногов Е.К., Костюченко А.В.
Опубл. 10.11.2009.

Viswanath B., Raghavan R., Ramamurthy U., Ravishankar N. // Scripta Materialia.
2007. V. 57. P. 361-364.

СИНТЕЗ ОКСИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ, АКТИВИРУЕМЫЙ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКОЙ ИЗЛУЧЕНИЕМ КСЕНОНОВЫХ ЛАМП

*Иевлев В.М.¹, Канныкин С.В.¹, Куцев С.Б.²,
Синельников А.А.¹, Белоногов Е.К.²*

*¹Воронежский государственный университет
rnileme@mail.ru*

*²Воронежский государственный технический университет
rnileme@mail.ru*

Методами ПЭМ, рентгеновской дифрактометрии, РЭМ, АСМ и эллипсометрии проведены исследования фазового состава, структуры и морфологии пленок оксидов Ti и Zr, образующихся при импульсной фотонной обработке (ИФО) некогерентным светом.

Исходные пленки Ti и Zr толщиной 0,5 мкм наносили на поверхность термически оксидированного кремния методом магнетронного и электронно-лучевого распыления соответственно при температуре подложки 300-500 К.

ИФО проводили излучением ксеноновых ламп (диапазоне длин волн 0,2-1,2 мкм) в атмосфере воздуха в интервале величин энергии поступающего на поверхность образца $E_{\text{и}} = 110 - 260 \text{ Дж}\cdot\text{см}^{-2}$ (время облучения соответственно 0,8 – 1,8 с).

Установлена последовательность образования оксидных фаз Ti и Zr при ИФО. Показана возможность и определены режимы формирования однофазных пленок TiO₂ (рутила) и ZrO₂ при ИФО некогерентным излучением

На примере оксидирования титана показана нелинейная зависимость скорости окисления от энергии поступающего на образец излучения: при малых дозах в диапазоне 150-190 Дж/см² процесс окисления происходит более эффективно на облучаемой, а при $E_{\text{и}} > 190$ Дж/см² - на обратной стороне.

Показано, что увеличение дозы облучения при ИФО увеличивает открытую поверхность синтезированных пленок оксидов.

Работа выполнена в рамках проекта НЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 (ГК № 02.740.11.0126) и гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ».

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ ZrB_2 – КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕЕ СОЕДИНЕНИЕ

Коловертнов Д.В.

Институт химии силикатов имени И.В.Гребенщикова РАН

Разработка новых композиционных материалов на основе ZrB_2 для защиты углеродных материалов представляет на сегодняшний момент большой интерес в мире. Для выбора оптимальных условий формирования покрытий или при определении эксплуатационной надежности изделий при работе в экстремальных условиях, необходимо знать, какие химические процессы при этом протекают.

В данной системе протекают одновременно как последовательные, так и параллельные гетерогенные химические реакции.

Общими процессами для систем ZrB_2 – КСС, кремнийсодержащее соединение КСС (SiO_2 , Si, SiC, Si_3N_4 , SiB_4) являются окисление ZrB_2 по реакции $\text{ZrB}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, образование боросиликатного стекла, кристаллизация из расплава фаз - ZrSiO_4 и α -кристобалит.

Помимо окисления КСС, привносящих свои особенности в кинетику окисления композиций, такие как разные температуры и скорости начала

окисления КСС, образование газовой фазы, которая негативно влияет на кинетику и жаростойкость покрытия в целом, также существенный вклад в кинетику окисления вносит взаимодействие КСС с компонентами боросиликатного стекла, с образованием новых фаз (SiB_4 , B_4C , BN , B_6O).

При некоторых условиях возможно восстановление ZrO_2 обратно до ZrB_2 по реакции: $\text{ZrO}_2 + \text{SiB}_4 \rightarrow \text{ZrB}_2 + \text{SiO}_2$.

Изменяя температурно-временные параметры термообработки, соотношение и дисперсность исходных компонентов, вязкость стеклорасплава, можно управлять химическими реакциями, протекающими в данной системе, и получать композиционные материалы с комплексом заданных свойств.

СТРУКТУРА, СОСТАВ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОЕВ СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОРОШКОВЫХ ГОРЯЧЕШТАМПОВАННЫХ СТАЛЯХ

*Левашов Е.А., Еремеева Ж.В., Кудряшов А.Е., Стрелец А.В.,
Слуковская К.Н.*

*Национальный исследовательский технологический университет
«Московский институт стали и сплавов»*

В промышленности электроды из графита широко применялись для обработки деталей пар трения. Обработка электроискровых покрытий графитом позволяет снизить шероховатость и коэффициент трения, а также повысить износостойкость покрытий. Современные углеродсодержащие материалы, с уникальными свойствами представляют интерес для машиностроения и при-

боростроения, и в частности, для использования в качестве расходующих электродов (анодов) в технологии электроискровой обработки деталей узлов трения, режущего и штампового инструментов.

Целью исследования являлось изучение структуры и свойств двухслойных покрытий на порошковых горячештампованных сталях, нанесенных СВС-электродными материалами и углеродсодержащим электродом (СВС-самораспространяющийся высокотемпературный синтез). В качестве углеродсодержащего электрода использовался силицированный графит марки СГ-100.

Покрытия наносили на воздухе и в среде аргона на универсальном стенде «Alier-Metal 2002» позволяющем управлять энергетическими параметрами электроискровой обработки путем изменения частоты импульсных разрядов, их длительности и силы тока в большом диапазоне.

Установлено, что обработка поверхности электроискрового покрытия электродом из графита способствует повышению сплошности и снижению твердости покрытий. Исследована структура двойных покрытий. Дополнительная обработка углеродсодержащими материалами способствует снижению скорости окисления электроискровых покрытий из СТИМ-2 (TiC- 20% Ni) (СТИМ-синтетический твердый инструментальный материал).

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ – НОВЫЙ МЕТОД ЗАЩИТЫ ТОКОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Н.В. Ледуховская, Е.А. Фролова, Г.В.Струков, Д.В.Матвеев, С.И.
Бредихин.*

*Институт физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Россия*

Одной из важных нерешенных проблем препятствующей широкому использованию твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является проблема создания токовых коллекторов, обладающих малой величиной удель-

ного поверхностного сопротивления ($ASR < 20 \text{ mOhm/cm}^2$) в течение длительного времени (более 10 000 часов) работы в окислительной атмосфере при температуре 750-850°C и при постоянной токовой нагрузке около 0.5 А/см². Хорошо известно, что в окислительной атмосфере катодной камеры на поверхности ферритных нержавеющей сталей происходит образование плохо проводящих окислов Cr_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 , приводящее к увеличению контактного сопротивления «токовый коллектор – катод» и ухудшающее характеристики ТОТЭ.

В настоящей работе нами предложен и реализован новый метод создания в приповерхностных областях токовых коллекторов областей диффузионной пористости, играющих роль барьерных слоев, препятствующих диффузии Cr к поверхности нержавеющей стали и, как следствие, существенно уменьшающих образование резистивных слоев Cr_2O_3 на поверхности ферритных нержавеющей сталей. Для создания приповерхностных барьерных слоев на поверхность образцов, изготовленных из ферритной нержавеющей стали Crofer 22 APU, наносились многослойные металлические покрытия на основе Ni. Показано, что последующий отжиг образцов с покрытиями в вакууме приводит к диффузии Ni из защитного металлического покрытия в сталь Crofer 22 APU, а Fe и Cr диффундируют из стали в покрытие. При этом вблизи границы покрытие – сталь возникают микропоры. Изучена микроструктура пор и начаты исследования механизма и условий формирования диффузионной пористости. Было показано, что создаваемые микропоры играют роль барьерного слоя, блокирующего диффузию Cr к поверхности исследуемой структуры, и, как следствие, препятствующего образованию резистивного окисного слоя Cr_2O_3 на поверхности образца.

В работе проведены подробные рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования фаз и структур, возникающих в приповерхностных областях ферритных нержавеющей сталей в результате длительных высокотемпературных токовых испытаний.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ТОНКОСЛОЙНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

*Михайличенко¹ Т.В., Калинина¹ Л.А., Ушакова¹ Ю.Н., Юрлов¹ И.С.,
Клындюк² А.И.*

*¹ ГОУ ВПО Вятский государственный университет
г. Киров, Россия*

*² Белорусский государственный технологический университет
г. Минск, Республика Беларусь
e-mail: lab230@rambler.ru*

Проблема разработки методов получения модифицированных тонкослойных покрытий на поверхности слоистых кислороддефицитных перовскитов (КДП) и исследование их влияния на свойства нестехиометрических фаз весьма актуальна. Для получения нанослоев серосодержащих оксидов на поверхности PrBaCuFeO_{5+x} и исследования их транспортных свойств использован электрохимический метод, включающий кулонометрическое титрование и метод ЭДС на базе твердоэлектролитных систем с сульфидионной проводимостью. Выбранные параметры легирования обеспечивали высокие электролитические свойства сульфидпроводящей мембраны.

Контроль за изменением электрофизических и электрохимических свойств PrBaCuFeO_{5+x} при допировании его серой осуществлялся методами РФА, высокочастотной кондуктометрии и ЭДС. Исходный PrBaCuFeO_{5+x} является проводником р-типа, в котором присутствуют вакансии по кислороду. По вагнеровской модели разупорядочения нестехиометрических кристаллов, легированных по анионной подрешетке, вводимая в оксид электрохимическим путем сера заполняет кислородные вакансии. В результате встраивания менее электроотрицательных атомов серы в подрешетку кислорода происходит замещение вакансий кислорода на частично ионизированные атомы серы и уменьшение дырочной проводимости.

Изотермическая зависимость электропроводности PrBaCuFeO_{5+x} от количества легирующей серы имеет сложный характер. Изменение парциаль-

ной мольной энергии Гиббса симбатно изменению электропроводности. Процесс растворения серы в КДП экзотермичен, а тенденцию увеличения отрицательной энтальпии можно связать с уменьшением количества кислородных вакансий в процессе заполнения их единожды ионизированной серой. Процесс растворения до $9,2 \cdot 10^{-8}$ г-ат серы на моль PrBaCuFeO_{5+x} приводит к образованию нанослоя серосодержащего оксида на поверхности КДП.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК № П982

ОПТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА КРЕМНЕЗЕМА

М.А. Михайлова, Л.А. Кузнецова
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
zhabrev@isc.nw.ru

Оптические покрытия с наполнителем из оксида цинка находят применение для отражающих покрытий, в том числе для отражателей низкоэнергетических лазеров, для эффективной работы которых особенно важен высокий коэффициент отражения в видимой области спектра.

Были проведены исследования влияния носителей кремния, используя его различные марки. В качестве исходных материалов, необходимых для получения растворов щелочных силикатов, были взяты: аэросил А-300, кремний двуокись ос. ч 12-4, Кремнезоль СН-20 и кремневая кислота. А также, промышленные гидросиликаты: растворимое стекло (силикат - глыба) и «Монасил» Н28.

Покрытия на основе ZnO и аэросила были нанесены на алюминиевые отражатели экспериментального, низкоэнергетического лазера. Испытания энергетических характеристик малогабаритных лазеров с диффузными отражателями, показали перспективность их использования. Алюминиевые отра-

жатели с цинк-силикатным покрытием, дают возможность уменьшить вес, уменьшить габариты.

С целью выбора оптимальных условий формирования покрытий проведены исследования фазового состава, фазовых превращений и реологических свойств суспензий. С помощью атомно-силовой микроскопии определена морфология поверхности покрытий..

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕНЗОРЕЗИСТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Молодых¹, В.В. Каминский¹, А.И. Микеничев², С.В. Чуппина³

¹ *Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26, 9931293@rambler.ru;*

² *НПО ЦКИ имени И.И. Позунова*

Санкт-Петербург, ул. Атаманская, д. 3/6

³ *Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, tchoup@rambler.ru*

Рассмотрена возможность применения органосиликатной композиции ОС-51-03 холодного отверждения, используемой обычно в качестве радиационностойкой защиты поверхностей оборудования и помещений АЭС, в качестве связующего для полупроводниковых тензорезисторов на основе сульфида самария (SmS) типа SmS–П–МТ–7–1.

Тензорезисторы на основе SmS – наиболее термо- и радиационностойкие из полупроводниковых аналогов, обладают высоким коэффициентом тензочувствительности (K 50÷260), для них характерны база – 0,4 мм, электросопротивление (R) 1–10 кОм, температурный коэффициент сопротивления (ТКС) 0,001–0.004 град⁻¹. Радиационная стойкость этих тензорезисторов характеризуется изменением R порядка 1% при наборе экспозиционной дозы γ -излучения до 10^{10} Р, стабильность R в магнитном поле характеризуется его изменением $\leq 0,01\%$ в поле 3 Тл.

Для сравнения на стальную балку равного сопротивления параллельно с исследуемыми тензорезисторами были наклеены такие же с помощью обычно применяемого связующего на основе цианакрилата.

Сопротивление изоляции между тензорезистором и балкой было вполне удовлетворительным и превосходило 200 МОм. В температурном интервале $20 \div 200^\circ\text{C}$ измерены также K , часовая ползучесть, степень линейности характеристик от нагрузки при нагрузке и разгрузке, ТКС наклеенного тензорезистора.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ И КОМПОЗИТЫ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$

*Ю.Ю. Муравьева, П.В. Афанасьев
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
zhabrev@isc.nw.ru*

Для создания наноразмерных пьезоэлектрических композиций в системе $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{PbO}$ проведен синтез в расплаве нитрата калия при температурах

$700 - 1000^\circ\text{C}$. В расплав KNO_3 вводились порошки нитратов циркония и свинца. Оксид титана вводился в виде метатитановой кислоты. После изотермической выдержки при заданной температуре в течение 0,5-2 часа смесь охлаждалась, остатки нитрата калия отмывались водой. Фазовый состав полученных соединений исследовался с помощью рентгенофазового анализа.

В зависимости от соотношения исходных компонент рентгенофазовый анализ показывает образование титаната свинца и цирконата свинца. Дальнейшая термообработка наноразмерных порошков по керамической технологии приводит к образованию соединения $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

Проведено исследование электрофизических свойств полученных порошков: диэлектрической постоянной и тангенса угла потерь.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ПОРИСТЫХ СРЕД

Патрушева Т.Н., Полюшкевич А.В., Снежко Н.Ю.,

Шелованова Г.Н., Енютина Т.А., Холькин А.И.

Сибирский федеральный университет Красноярск, Россия

Институт общей и неорганической химии РАН Москва, Россия

pat55@mail.ru

Проблемой полупроводниковой солнечной энергетики является довольно быстрая деградации кремния. Пористый кремний особенно подвержен окислению и деградации свойств, которая возрастает с увеличением пористости. Поэтому важной задачей является поиск методов защиты поверхности пористого кремния от деградации.

Нами предпринята попытка исследовать возможность пассивации поверхности кремния фотоактивными оксидными пленками, которые обладают также и самоочищающим эффектом. Фотоактивные оксидные пленки, выполняющие защитную функцию, были нанесены на пористый кремний экстракционно-пиролитическим методом. Формирование оксидной пленки осуществлялось в процессе пиролиза органического раствора экстрактов титана и цинка, нанесенных на поверхность пористого кремния. Было установлено, что толстая пленка оксида на поверхности пористого кремния снижает фото voltaические свойства кремния, тогда как пленка Ti_2ZnO_5 толщиной 30-50 нм не только защищает поверхность пористого кремния, но и повышает фото voltaические характеристики системы.

Усиление фотоактивности при создании гетероструктур на основе пористого кремния и фотоактивных оксидных пленок обусловлено тем, что разница ширины запрещенной зоны кремния (2,2 эВ) и оксида титана (3.2 эВ) способствует прохождению света без поглощения через широкозонное «окно» оксида.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ТОНКИХ СЛОЕВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОКСИДОВ И ЗАРЯДОВЫХ СВОЙСТВ МДП СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

*Растегаев П.В. , Тихонов П.А., Калинина М.В.
Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт–Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

Структуры металл диэлектрик полупроводник являются основной элементной базой современной микроэлектроники и сенсорики.

Направленное создание тонких пленок с прогнозируемыми свойствами возможно при условии понимания происходящих в них физико-химических процессов при их формировании, которые обуславливают в конечном счете комплекс их электрофизических свойств. Целью настоящей работы является формирование структур полупроводник-диэлектрик (кремний – оксиды РЗЭ), исследование их характеристик в составе МДП структур.

Оксидные пленки получали осаждением на поверхность кремниевой подложки методом электронно-лучевого испарения в вакууме.

Полученные пленки были исследованы с помощью эллипсометрических и вольт-фарадных измерений. Эллипсометрия как метод анализа основана на измерении изменения поляризации света, вследствие его взаимодействия с исследуемым объектом. Изменения поляризации света зависят как от объемных свойств материала, так и от структуры и свойств его поверхности. Толщина пленки TbO_x , измеренная методом эллипсометрии, на Si составляет 700Å, толщина пленки TbO_x-YO_x составляет 640Å.

Вольт-фарадные методы измерения параметров полупроводника основываются на определении зависимости емкости структуры, обусловленной наличием объемного заряда в приповерхностной области полупроводника, от приложенного к ней напряжения.

Возможность направленного формирования структуры и зарядовых характеристик диэлектрика, таких как величина, знак, пространственное рас-

пределение и кинетика накопления заряда в МДП-структуре позволяют управлять пороговым напряжением и другими характеристиками полупроводниковых приборов.

ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Сазонова М.В., Ефименко Л.П.

*Институт химии силикатов имени В.И. Гребенщикова РАН
efimenko@isc.nw.ru*

Представлены результаты систематических экспериментальных исследований химических реакций при синтезе покрытий на основе бескислородных тугоплавких соединений кремния и бора (MoSi_2 , SiC , B_4C , SiB_4 , ZrB_2 , Mo_2B_5 , Si_3N_4 и др.) для защиты углеродных материалов (графит, углерод-углеродные композиционные материалы, стеклоуглерод). Установлены физико-химические факторы, определяющие скорость формирования окисленного кислороднепроницаемого стеклокристаллического слоя (реакционная способность компонентов, соотношение твердой и жидкой фаз в слое, вязкость стеклообразующего расплава) и позволяющие осуществить направленный выбор состава композиции для получения плотных термостабильных покрытий. Определены пути интенсификации технологии путем образования пленки стеклорасплава в результате окисления исходных бескислородных компонентов кислородом воздуха, введения пленкообразующих веществ в состав исходной композиции. Покрытия формируются на воздухе в процессе термообработки при температурах от 1100 до 1400°C, или в процессе эксплуатации от комнатной температуры до 1600°C. Обладают эффектом самозалечивания дефектов.

На примере системы прекурсоров $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiO}_2$ показано влияние размера частиц кремнезема на скорость формирования защитного стеклокристаллического слоя. Установлено, что использование наноразмерных частиц кремнезема позволяет снизить температуру формирования защитных покры-

тий с 1400°C до 1100°C [1]. В случае использования микроразмерных частиц SiO₂ при температуре 1100°C формирования эффективного защитного окисленного слоя не происходит.

1. Заявка на патент на изобретение RU № 2008127936 от 08.07.2008 “Состав композиции для получения защитного покрытия” (экспертиза по существу).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ТЕРМООБРАБОТКА СТЕКЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЛЕНКОЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

¹Смирнова И.В., ¹Лапшин А.Е., ¹Магдысюк О.В., ²Плотников В. В.

²Шаповалов В.И., ¹Шилова О.А., ²Шутова Н. С.

¹ Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН
e-mail: laich@isc.nw.ru

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический
Университет имени В. И. Ульянова (Ленина) "ЛЭТИ"
e-mail: vishapovalov@mail.ru

Работа посвящена исследованию влияния дополнительной термообработки на оптические свойства стекла, поверхность которого модифицирована наноструктурированными пленками диоксида титана TiO₂. Синтез композиционного материала проведен золь-гель методом.

Оптимальные концентрации реагентов, при которых синтезируется пленка стехиометрического состава TiO₂, определены с использованием планирования эксперимента методом латинского квадрата 3×3. Для оценки химического состава пленок использованы РФА, эллипсометрия и измерение оптических спектров пропускания в диапазоне 250–900 нм.

В аморфной матрице пленок, синтезированных при оптимальных условиях, обнаружено до 10 мас. %, кристаллической фазы анатаза, которая является низкотемпературной модификацией кристаллической решетки диоксида титана. Размер кристаллов не превышает 20 нм

Дополнительная термообработка композиционного материала на воздухе при 700 °С в течение 60 мин приводит к увеличению доли анатаза в пленке

до 30–40 мас. %, росту кристаллитов до 50–80 нм и, как результат, уменьшению коэффициента пропускания материала в видимом диапазоне длин волн на 5–7 % и красному смещению края фундаментального поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (код гранта 09-03-00777-а).

ЗАЩИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Снежко Н.Ю., Патрушева Т.Н., Енютина Т.А., Холькин А.И.

Сибирский федеральный университет

Красноярск, Россия

Институт общей и неорганической химии РАН

Москва, Россия

pat55@mail.ru

Проблема обеспечения защиты изделий электронной техники от влаги и агрессивных сред выдвигается на первое место для техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях. Используемые в настоящее время лаки, полимеры и компаунды не отвечают требованиям долговечности и износостойкости и являются капиллярно пористыми. Тонкопленочные материалы на основе диоксида циркония являются диэлектриками с высокой механической и химической стойкостью, стабильностью в вакууме, в окислительной и восстановительной атмосфере. и поглощают излучение в УФ- и видимой области спектра. Введение Al, Ni, Ba в состав сложного оксида на основе диоксида циркония придаёт материалу новые свойства, например, обеспечит релаксацию напряжений в пленке, коррозионную и радиационную защиту.

С целью получения наноструктурированных гомогенных и ненапряженных пленок на различных поверхностях нами разработан экстракционно-пиролитический метод, обеспечивающий получение сложнооксидных материалов с заданной стехиометрией и очисткой исходных компонентов в едином технологическом цикле.

Полученные защитные покрытия ZrO_2 с добавками различных металлов на СВЧ микросхемах, проблема защиты которых требует особого подхода, обладают нанокристаллической структурой. Установлено, что для покрытия ZrO_2 толщиной около 60 нм потери передачи СВЧ узла снижены, по сравнению с защитными лаками АК113 и УР215, и составляют 2.3 - 3.8 %.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 И ScO_2 КАК РЕЗИСТИВНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ

*Тихонов П. А., Арсентьев М. Ю., Калинина М. В.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Россия, 199155, Санкт–Петербург, наб. Макарова, д. 2,
e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru*

В последние годы большой практический интерес представляют материалы на основе оксидов циркония, редкоземельных элементов, находящихся применение в электронике и микроэлектронике (диэлектрики, транзисторы, элементы памяти, микропроцессоры и т. д.). Известно, что материалы на основе диоксидов циркония и церия могут представлять интерес в качестве резистивных сенсоров для контроля парциального давления кислорода в газовых средах для конструкций энергетики, металлургии, экологии.

Однако, электрофизические свойства пленок на основе диоксида циркония с добавками оксидов редкоземельных элементов, в настоящее время изучены недостаточно.

Целью данной работы является синтез оксидных пленок в системе ZrO_2 - ScO_2 - Al_2O_3 - Sc_2O_3 методом электронно-лучевого испарения и исследование их морфологии, физико-химических и сенсорных свойств.

Оксидные пленки получали методом электронно-лучевого испарения в вакууме (использовали подложку из иттрий-алюминиевого граната).

В работе были использованы следующие методы исследования: атомно-силовая микроскопия, измерение электропроводности, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что в состав полученных пленок входит тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония и низкокристаллизованный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд).

С помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) получена количественная информация о морфологии оксидных наноразмерных пленок.

Полученные результаты влияния измерительной атмосферы на величину удельной электропроводности пленок оксида церия и твердых растворов, содержащих оксид церия, позволяют предложить эти пленки для использования их в качестве резистивных сенсорных чипов для определения парциального давления кислорода в газовых средах с низким значением p_{O_2} .

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\text{--K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ ДЛЯ ДЕЗАКТИВИРУЕМЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

С.В. Чуппина, А.В. Клепикова, О.В. Круглова
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, tchoup@rambler.ru

Сложность пигментирования дезактивируемых органосиликатных покрытий (Пк) определяется необходимостью придания им стабильных противокоррозионных свойств и сохранения низкоэнергетического характера их поверхности, а также требованиями эргономики [1].

Пигмент, синтезированный при соотношении исходных реагентов 1:1.25 (табл. 1), термообрабатывали при 300, 400°C и вводили в композицию. Для Пк горячего отверждения определяли энергетические характеристики поверхности, электроизоляционные, защитные свойства и теплостойкость.

Таблица 1

Влияние соотношения исходных реагентов на выход продуктов реакции

Соотношение исходных реагентов	рН растворов			Цвет осадка после т/о 40°C после т/о 100°C	Масса осадков после т/о при 40°C, г т/о при 100°C
	Раствор $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 0.05 М	Исходный раствор $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Фильтрат		

1:0.75	2.83	10.05	4.23	<u>Серо-сиреневый</u> <u>серо-зеленый (сер.)</u> зеленый	<u>3.5161</u> 2.7016
1:1	2.80	10.18	4.50	<u>Серо-зеленый</u> <u>серо-зеленый (зел.)</u> светло-зеленый	<u>6.6250</u> 3.3267
1:1.25	2.91	10.23	7.08	<u>Зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>7.8041</u> 3.6596
1:1.5	2.81	10.25	7.55	<u>Светло-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>6.1010</u> 3.4741
1:1.75	2.81	10.36	7.72	<u>Светло-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>5.2057</u> 3.3010
1:2	2.80	10.42	7.81	<u>Светло-зеленый</u> <u>серо-зеленый</u> светло-зеленый	<u>4.9845</u> 3.0236

1. Чуппина С.В., Круглова О.В. Синтез двойных пирофосфатов натрия-хрома для пигментирования органосиликатных покрытий // Физ. и хим. стекла. 2009. Т. 35. № 5. С. 715–724.

ПРИМЕНЕНИЕ АЭРОСИЛОВ В ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЯХ

*Чуппина С.В., Михайлиди М.М., Зарубицкая Я.В.
Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, tchoup@rambler.ru*

Одним из серьезных недостатков атмосферостойких органосиликатных материалов строительных марок является низкая стабильность при хранении: композиция расслаивается при хранении с образованием плотных трудно-размешиваемых осадков. Структурно-механические свойства органосиликат-

ных суспензий в ряде случаев также оказываются неудовлетворительными [1].

Известно, что для борьбы с коллоидной и фазовой нестабильностью ЛКМ, проявляющейся в виде оседания и флокуляции пигментов, коагуляции латексов и эмульсий, расслоении ЛКМ широко используется в качестве стабилизирующих добавок AEROSIL.

При применении аэросила проявляются разнообразные эффекты на различных стадиях изготовления ЛКМ, нанесения, формирования и эксплуатации покрытий (Пк). Аэросилы улучшают диспергируемость пигментов, предотвращают оседание пигментов и наполнителей; улучшают растекаемость ЛКМ и предотвращают образование потеков, фиксируют специальные эффекты Пк; позволяют регулировать оптические свойства (блеск, цвет), улучшают механические свойства (адгезия, эластичность, стойкость к царапанию), повышают водо- и коррозионную стойкость Пк.

В данной работе исследовано влияния ряда гидрофильных и гидрофобных аэросилов на свойства органосиликатных композиций и покрытий в системе «полиорганосилоксаны – слоистые гидросиликаты – диоксид титана».

1. Чуппина С.В. Исследование функциональной роли сепиолита в органосиликатных композициях // Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 34. № 2. С. 214–221.

ЗАВИСИМОСТИ «СОСТАВ – СВОЙСТВО» ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ – ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Чуппина С. В., Синельников Е. В.

*Учреждение российской академии наук Институт химии силикатов
имени И.В. Гребенщикова РАН*

Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2, tchoup@rambler.ru

В качестве пленкообразователей органосиликатных (ОС) покрытий (Пк) обычно используют промышленные кремнийорганические (КО) лаки и

смолы, синтезированные методом гидролитической сополиконденсации смесей ди- и трифункциональных алкил- и фенилхлорсиланов. Особенности строения этого класса полимеров обуславливают ряд недостатков (невысокие физико-механические свойства, неудовлетворительная стойкость в жидких агрессивных средах и растворителях, необходимость высокотемпературного отверждения, наличие токсичных ароматических растворителей) [1].

Одним из способов преодоления перечисленных выше недостатков является совмещение КО компонентов с органическими, содержащими полярные группы. В этом направлении достигнуты значительные успехи, хотя введение в КО полимеры органических смол и приводит к снижению теплостойкости Пк.

Этот технологический способ прост в аппаратном оформлении, достаточно экономичен и расширяет потенциальные области применения уже известных КО продуктов. Однако число установленных к настоящему времени общих закономерностей изменения свойств смесей полимеров крайне невелико, и процесс совмещения различных полимерных матриц, устойчивость многокомпонентных систем во времени, технологичность смесей по-прежнему до конца не изучены.

В данной работе исследованы зависимости плотности, показателя преломления, гидрофобности от состава некоторых полимерных смесей.

1. Чуппина С. В. Современное состояние материаловедения органосиликатных композиций // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 2. С. 339–351.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

*Ю.Н. Шалимов, Е.В. Шведов, И.А. Сапина
Воронежский государственный технический университет
e-mail: shalimov_yn@mail.ru*

В данной работе рассмотрены вопросы влияния эффектов тепловыделения в поверхностных слоях на кинетику электродных реакций. Процесс генерирования и переноса заряда через границу включает преодоление энергетических барьеров. Существует несколько механизмов кинетики. С точки зрения теории Р.Р. Догондзе электрохимическая реакция передачи заряда протекает следующим образом. В результате тепловых флуктуаций происходит изменение поляризации растворителя и ориентации диполей в реакционной сфере. Вероятность достижения той или иной конфигурации диполей определяется по отклонению энергии системы в этом состоянии от ее равновесного значения. При равенстве энергий начального и конечного состояний становится возможным надбарьерный переход из исходной потенциальной ямы в конечную. Поскольку на преодоление барьера требуется дополнительная трата энергии, то должно наблюдаться понижение температуры, так как энергия затрачивается на перенос заряда. Показано, что при безбарьерном переходе на границе раздела выделяется энергия, связанная с проявлением тепловых эффектов, обусловленных определенными стадиями реакций.

Характер изменения температуры в зоне реакции зависит, прежде всего, от соотношения кинетических параметров суммарного процесса, коэффициентов участия каждого типа реакции, а также выхода по току восстанавливаемого (окисляемого) элемента. Возникающие в процессе электролиза температурные эффекты в зоне катодных реакций создают дополнительный энергетический барьер, который необходимо преодолеть для осуществления процесса восстановления катиона металла. Установлено, что соотношение токов восстановления ионов на катоде и окисления атомов металла зависит от точки временного интервала.

В результате, одной из главных причин нарушения процессов электрокристаллизации металла на катоде является повышение температуры на границе раздела металл - раствор электролита, вследствие которого изменяется кинетика электродных реакций.